



HAL
open science

Composites aluminium - nanotubes de carbone pour application électrique : élaboration par métallurgie liquide, mise en forme et caractérisation

Paul Timothée Louis Royes

► **To cite this version:**

Paul Timothée Louis Royes. Composites aluminium - nanotubes de carbone pour application électrique : élaboration par métallurgie liquide, mise en forme et caractérisation. Matériaux. Ecole Centrale de Lille, 2015. Français. NNT : 2015ECLI0015 . tel-03229426

HAL Id: tel-03229426

<https://theses.hal.science/tel-03229426>

Submitted on 19 May 2021

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.

N° d'ordre : 270

ECOLE CENTRALE DE LILLE

THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Mécanique, Génie Civil, Energétique, Matériaux

par

Paul ROYES

DOCTORAT DELIVRE PAR L'ECOLE CENTRALE DE LILLE

Titre de la thèse :

« Composites aluminium - nanotubes de carbone pour application électrique :
élaboration par métallurgie liquide, mise en forme et caractérisation. »

Soutenue le 10 juillet 2015 devant le jury d'examen composé de :

Président	M. Jean-François Silvain, Directeur de recherche CNRS, Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux
Rapporteur	<i>M. Yannick Champion, Directeur de recherche CNRS et Directeur du laboratoire ICMPE-CNRS Paris-Est Créteil</i>
Rapporteur	<i>M. Hervé Combeau, Professeur des Universités, Institut Jean Lamour</i>
Examineur	M. Guillaume Lacombe, Docteur et ingénieur de recherche, Novapack SAS
Examineur	M. Nicolas Masquelier, Docteur et ingénieur de recherche, Responsable du pôle coulée au Nexans Research Center Lens
Membre invité	M. Francis Debladis, Directeur du Nexans Research Centre Lens
Directeur de thèse	M. David Balloy, Professeur des Universités, UMET UMR- CNRS 8207 Université de Lille 1

Thèse préparée dans le Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR-CNRS 8107)
Ecole Doctorale SPI 072 Lille Nord-de-France
PRES Université Lille Nord-de-France

« *All you need is love* »

John Lennon.

1. INTRODUCTION

1.1. TABLE DES MATIERES

1.	Introduction.....	3
1.1.	Table des matières.....	4
1.2.	Remerciements.....	7
1.3.	Introduction générale.....	9
2.	Etude bibliographique.....	12
2.1.	Introduction.....	13
2.2.	Principes métallurgiques de l'élaboration.....	14
2.2.1.	Thermodynamique et cinétique de l'élaboration.....	14
2.2.2.	La solidification des métaux.....	21
2.2.3.	Conclusions.....	39
2.3.	Les nanotubes de carbone et leurs composites à matrice aluminium.....	40
2.3.1.	Les nanotubes de carbone.....	40
2.3.2.	L'aluminium.....	44
2.3.3.	Quelques composites remarquables.....	45
2.4.	Procédés d'élaboration des MMC-NTC massifs.....	47
2.4.1.	présentation générale.....	47
2.4.2.	Principaux procédés d'élaboration de composites Al – NTC massifs.....	48
2.4.3.	Comparaison des résultats obtenus par métallurgie des poudres / liquide.....	50
2.4.4.	Conclusions.....	51
2.5.	Elaboration des MMC-NTC par les procédés de fonderie et leurs propriétés physiques.....	52
2.5.1.	Challenges à relever pour l'élaboration des composites Al-NTC par voie liquide.....	52
2.5.2.	Etat de l'art des AMC à renfort nanométriques élaborés par voie de fonderie.....	57
2.5.3.	Conclusions sur l'élaboration par voie liquide.....	61
2.6.	Conclusions de l'étude bibliographique et choix pour la suite de l'étude.....	62
3.	Travaux exploratoires et réalisation des moyens d'essais.....	64
3.1.	Introduction.....	65
3.2.	Approche expérimentale avec fibres de carbone.....	66
3.2.1.	Introduction.....	66
3.2.2.	Moyens de caractérisation.....	66
3.2.3.	Protocole expérimental.....	67
3.2.4.	Résultats & discussions.....	73
3.2.5.	Conclusions des essais préliminaires avec fibres de carbone.....	91
3.3.	Conception des moyens expérimentaux.....	92
3.3.1.	Introduction.....	92
3.3.2.	Le choix de la fusion par induction et du brassage mécanique.....	94
3.3.3.	Fours d'élaboration.....	97

3.3.4.	Conclusions.....	103
3.4.	Mise au point du protocole d'élaboration de composites à matrice Aluminium.....	104
3.4.1.	Introduction.....	104
3.4.2.	Protocole expérimental.....	104
3.4.3.	Résultats & Discussions.....	108
3.4.4.	Conclusions des travaux de mise au point du protocole expérimental.....	130
3.5.	Conclusions des travaux exploratoires et sur les moyens d'essais mis en œuvre.....	131
4.	Elaboration de composites Al – NTC.....	132
4.1.	Introduction.....	133
4.2.	Propriétés physiques des composites élaborés.....	134
4.2.1.	Introduction.....	134
4.2.2.	Protocole expérimental.....	134
4.2.3.	Résultats & Discussions.....	136
4.2.4.	Discussions sur les propriétés obtenues.....	147
4.2.5.	Conclusion.....	150
4.3.	Thermodynamique et cinétique d'élaboration des composites Al – NTC par voie liquide ..	151
4.3.1.	Introduction.....	151
4.3.2.	Thermodynamique et dissolution du cuivre déposé sur les NTC.....	152
4.3.3.	Thermodynamique et cinétique des NTC dans l'aluminium liquide.....	167
4.3.4.	Conclusions.....	181
4.4.	Contribution à l'étude de la solidification du composite Al – NTC.....	182
4.4.1.	Introduction.....	182
4.4.2.	Influence des NTC sur la germination.....	183
4.4.3.	Obtention d'une structure de coulée a dispersion de NTC optimisée.....	190
4.4.4.	Conclusion.....	210
4.5.	Conclusions concernant l'élaboration des composites Al – NTC.....	211
5.	Conclusion générale & perspectives.....	213
5.1.	Bilan de la thèse et résultats marquants.....	214
5.1.1.	Etude bibliographique.....	214
5.1.2.	Travaux exploratoires et réalisation des moyens d'essais.....	214
5.1.3.	Elaboration de composites Al – NTC.....	215
5.2.	Analyse de l'environnement et perspectives d'études.....	216
6.	Annexes.....	219
6.1.	Conductivité électrique des câbles.....	220
6.1.1.	Lien entre résistance et conductivité.....	220
6.1.2.	Conductivité IACS.....	221
6.2.	Classification des alliages d'aluminium.....	222
6.3.	Méthode de dépôt de cuivre utilisé durant la thèse.....	223
6.4.	Notions sur la pratique de l'induction.....	225

6.4.1.	La fusion par induction	225
6.4.2.	L'induction comme moyen de brassage	226
6.4.3.	L'induction pour l'élaboration de nos composites.....	227
6.5.	Flux et profils de diffusion.....	228
6.6.	Cinétique de croissance des précipités dans les matrices solides.....	230
6.6.1.	Modèle général.....	230
6.6.2.	Hypothèse 1 : croissance par réaction interfaciale	230
6.6.3.	Hypothèse 2 : croissance par diffusion	231
6.7.	Tables des figures	232
6.8.	Index des tableaux.....	237
6.9.	Références bibliographiques.....	238

1.2. REMERCIEMENTS

Une thèse dure trois ans, c'est long et trop court à la fois. Mais surtout une thèse, ça ne se fait pas seul. Une thèse se mène entouré de collègues, confrères, collaborateurs, amis et famille. Qu'il me soit permis de les remercier ici librement pour leur rendre l'hommage qu'ils méritent tous.

Un grand merci à David Balloy d'avoir encadré ma thèse. Tu étais Maître de conférences en début de thèse à l'Ecole Centrale puis tu es devenu Professeur des Universités à l'Université de Lille durant la thèse. Bravo à toi, tu le mérites. Surtout, ton éloignement nous a permis d'apprendre à travailler ensemble en planifiant de vraies sessions de travail. Tu m'avais recruté en 2010 pour devenir ingénieur d'études fonderie à tes côtés durant deux ans, tu as encadré ma thèse ensuite. Tu m'as fait confiance, tu m'as beaucoup soutenu ; je t'en remercie vraiment du fond du cœur.

Merci à Francis Deblabis, directeur du NRC Lens de m'avoir accueilli dans son centre de recherche pour que j'y mène mes travaux de thèse dans le cadre du contrat CIFRE. Merci à vous Francis pour votre soutien indéfectible dans les moments les plus durs. Vous m'avez impressionné durant ces trois ans.

Merci à Hervé Combeau et Yannick Champion d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit. Je l'ai ressenti comme un honneur.

Merci à Jean-François Silvain d'avoir présidé le jury de thèse après nos trois ans de collaboration dans le cadre du projet MC+. Jean-François, je n'oublierai jamais nos longues discussions en réunion sur le mouillage du carbone par l'aluminium. Merci à Guillaume Lacombe d'avoir fait partie du jury également. Merci à toi Guillaume pour le travail que tu as fourni durant MC+ également, produire toutes ces poudres dans le planning que je t'imposais était un défi que tu as relevé.

Merci aux financeurs du projet MC+ et notamment l'ex région Nord-Pas-de-Calais. Merci aux collaborateurs du projet, nos échanges scientifiques ont toujours été très productifs et enrichissant pour moi qui débutais comme ingénieur de recherche.

Merci à toi, Thierry Bréville, pour ton accompagnement à travers les champs électromagnétiques, tout le matériel que tu as mis à ma disposition et ta patience quand je t'appelais pour te dire qu'un générateur était (encore !) cassé.

Merci à ceux qui m'ont soutenu dans mon projet de me lancer dans le monde de la Recherche, je pense notamment à Benoît Trouillet, maître de conférences à l'Ecole Centrale de Lille en informatique, avec qui j'ai échangé de longues heures bien avant de me lancer. Ton enthousiasme, Benoît, m'a convaincu. Merci également à Jean-Charles Tissier, maître de conférences aujourd'hui retraité de l'Ecole Centrale de Lille, qui m'avait soutenu dans mon projet d'intégrer l'Ecole Supérieure de Fonderie de Forge à l'issue de ma formation d'ingénieur et soutenu également dans ce projet et m'a aidé à trouver un sujet et un financement, me permettant ainsi de réaliser cette thèse CIFRE au NRC Lens.

Merci à tous ceux avec qui j'ai travaillé directement et indirectement, de près ou de moins près. Je pense notamment à Emilien Comoret pour sa franchise et les générateurs cassés en mon absence ; merci à Nicolas Ronaldo Masquelier, mon mentor durant mon séjour au NRC Lens qui m'a soutenu et fait progresser tant scientifiquement que managérialement ; merci à Thomas Hiouani qui a été mes mains pour de nombreuses manip ; merci à Bruno Haubreux pour son investissement et son sens du conseil ; merci à Denis Leroux pour tous ses conseils de préparation d'échantillons ; merci à Stéphane Morice et Alexandre Mège-Revil pour nos discussions qui étaient de véritables bols d'air ; merci à vous les techniciens du NRC Lens pour ces moments de franches rigolades aux cafés et sur la plateforme. Merci à toi Patricia pour ta bienveillance. Merci enfin à tous les personnels du site de Lens de s'être pliés aux évacuations dans le calme à chaque fois (4 fois en tout) que j'ai déclenché l'alarme incendie pendant mes manip.

Merci à vous tous, ensemble on a fait du bon boulot et c'était un vrai plaisir de le faire avec vous.

Je voudrais également remercier les inventeurs du web et Bill Gates parce qu'honnêtement, sans eux, travailler serait quand même sacrément plus galère. Merci à quelques copains sympas de m'avoir accompagné au quotidien, je pense notamment à Neil Young, David Bowie (RIP David), Stephen Stills, Paul McCartney, George, Ringo, John et plein d'autres que j'oublie sûrement. Merci. Merci à mon ophtalmo et mon opticien sans qui je serais définitivement aveugle.

Je voudrais remercier également mes proches. Merci à mes parents de m'avoir permis de faire des études d'ingénieur qui m'ont permis d'arriver à la thèse, bien que je l'ai commencée après être entré dans la vie active.

Merci à mes deux potes devant l'Éternel : Julien et Fabien. Les gars, merci d'avoir su m'écouter durant les coups durs. Votre soutien m'a été vital également.

Enfin, s'il est une personne qui mérite tous mes remerciements et ma gratitude, c'est ma conjointe, Sophie. Accompagnée de tes deux filles, tu m'as supporté durant ces trois années de sacrifice pour notre vie de famille, tu m'as toujours soutenu même quand le doute était au plus haut, tu m'as réconforté, tu as été ma Lumière durant ces trois et ton Amour m'a donné des ailes. Tu m'as également offert le plus beau cadeau qui soit : notre petite Lucille (et une guitare aussi). Merci ma Libellule.

1.3. INTRODUCTION GENERALE

Dans le contexte actuel, les préoccupations écologiques et économiques sont au cœur des réflexions sur les enjeux futurs et guident les innovations à venir. C'est pourquoi l'allègement des structures est un challenge majeur pour les industries aéronautique et ferroviaire, grandes consommatrices en ressources énergétiques. Un avion ou un train plus léger pourront transporter plus de passagers à émission de CO₂ constante, augmentant ainsi la compétitivité des transporteurs.

De formidables avancées ont déjà été réalisées concernant le fuselage des avions et des trains, par l'utilisation d'alliages innovants légers (tels que les Al – Li) ou par l'utilisation de matériaux composites alliant rigidité et légèreté. Seuls les matériaux conducteurs (transmission de puissance et de données) n'ont pas encore évolué et le cuivre (métal lourd de densité 8,9) est encore très présent. Les grands donneurs d'ordre de ces secteurs comme Airbus, Alstom et Safran l'ont bien compris, c'est pourquoi un consortium devant proposer des solutions innovantes de câble à conductivité électrique améliorée a vu le jour.

Ce consortium, appelé MC+, est composé de trois types d'organismes :

- des grands groupes industriels : Safran (par sa filiale LABINAL Power Systems), Alstom, Nexans ;
- des laboratoires publics : l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), le département Fluides & Transfert de l'Institut d'Ingénierie et de Mécanique de Bordeaux (I2M – TRELFLÉ) et l'Ecole Centrale de Lille (ECL) ;
- des PME : AtyS Consulting Group, Novapack SAS, Marion Technologie et Serma.

Les pouvoirs publics français ont également saisi l'enjeu que représente cette étude pour la compétitivité de l'industrie française qui en résulte. C'est ainsi que le consortium a fait l'objet d'un financement via le Fond Public d'Investissement (FUI). La solution retenue par le consortium pour gagner en conductivité électrique est l'ajout de nanotubes de carbone à une matrice métallique habituellement utilisée pour les applications électriques (cuivre et aluminium).

En plus de l'étape en amont consistant à produire ou sélectionner les « bons » nanotubes de carbone, deux approches d'élaboration ont été abordées par le consortium :

- métallurgie des poudres : une thèse a été réalisée par Guy-Marie Vallet en parallèle de celle-ci à l'ICMCB qui possède un savoir-faire sur l'élaboration de composites à matrice métallique par métallurgie des poudres ; cette méthode a permis l'obtention d'un cuivre composite ayant une conductivité de 104,6% par rapport à la conductivité référence du cuivre (le cuivre pur industriel moderne atteint 101,4%) ;
- métallurgie liquide : c'est le sujet de cette thèse. L'élaboration d'un composite aluminium et nanotubes de carbone a tout particulièrement été étudié car l'aluminium possède une conductivité spécifique (rapport conductivité / masse volumique) supérieure à celle du cuivre.

Le consortium a également travaillé à anticiper les étapes futures de mise en forme des câbles et de leur assemblage.

La partie du projet concernant l'élaboration par métallurgie liquide a été pilotée par Nexans et tout particulièrement par son centre de recherche en métallurgie basé à Lens (62), le NRC Lens (*Nexans Research Centre* Lens). La volonté était de mettre au point une solution implémentable rapidement et à moindre coût sur les installations industrielles déjà existantes d'élaboration par coulée continue, et d'obtenir un prototype préindustriel à l'issue des trois ans de la thèse. Cette volonté a guidé les choix qui ont été faits pour les travaux que nous présentons dans ce mémoire.

Pour y parvenir, le NRC Lens a collaboré étroitement avec AtyS Consulting Group et l'Ecole Centrale de Lille pour mettre au point une stratégie d'élaboration adéquate en termes de procédés et de

métallurgie. C'était un sujet totalement nouveau pour ces trois partenaires qui ne disposaient d'aucun savoir-faire préalable en élaboration de composites sur lequel s'appuyer. C'est pourquoi nous avons mené l'étude avec une démarche par intégration d'échelles (échelle de renforts décroissante).

L'étude des nanocomposites est aussi riche en publications que vaste en résultats et domaines d'application. L'étude bibliographique du sujet nous montrera à quel point c'est un sujet qui a le vent en poupe et qui mobilise la communauté internationale, en témoigne le nombre impressionnant de publications chaque semaine et leur croissance exponentielle en 10 ans.

Un nombre incalculable de résultats sont publiés chaque semaine, qui traitent des nanocomposites à matrices métalliques, quelque soit la matrice pure ou alliée (aluminium, cuivre, titane, zinc, magnésium, etc.). Les résultats concernent principalement l'amélioration des propriétés mécaniques avec l'ajout de nano renforts par rapport à un matériau de référence (augmentation des résistances élastique et maximale à la traction, meilleure tenue en fatigue, en température, etc.) pour l'allègement des structures ou des matériaux pour applications thermiques (meilleure dissipation de la chaleur).

Concernant les matrices d'aluminium pur, les principales publications concernent l'élaboration par métallurgie des poudres ou la projection thermique car la mise en œuvre de l'élaboration est plus aisée avec de telles approches que par métallurgie liquide. En métallurgie liquide, ce sont les nuances de fonderie qui se taillent la plus belle part du gâteau puisqu'une seule référence en aluminium pur industriel a pu être répertoriée

L'abondante littérature est, de premier abord, quelque peu désarmante, tant par l'amplitude de son étendue que par la dispersion des résultats obtenus en fonction du procédé considéré (métallurgie liquide, des poudres, dépôts par projection, etc.). La recherche d'économie d'énergie anime la recherche. C'est pourquoi l'amélioration de la conductivité électrique représente un potentiel certain de recherche. Cependant, aucun résultat majeur n'a été découvert (dévoilé ?) à ce jour. Ce n'est d'ailleurs pas pour rien que les USA ont lancé un programme de recherche sur le même sujet que nous et y investissent 40 millions de dollars. Les Japonais, grands fabricants de nanotubes, sont aussi très actifs dans cette recherche.

Ce mémoire détaillera les résultats issus aussi bien de l'étude expérimentale que de l'étude bibliographique en les mettant en perspective par rapport aux considérations industrielles qui en découlent.

L'étude bibliographique qui constitue le premier chapitre de ce mémoire explore les possibilités en termes d'améliorations mécaniques des matériaux composites ainsi les propriétés électriques connues à ce jour. L'analyse des procédés d'élaboration utilisés dans la littérature s'attachera à mettre en évidence les verrous techniques qu'il faudra lever pour démarrer le travail expérimental de thèse.

La démarche expérimentale par intégration d'échelle se déroulera en trois étapes successives, chacune des étapes permettant d'aborder la suivante :

- élaboration de composites aluminium – fibres de carbone (Al – FC),
- élaboration de composites aluminium – nanofibres de carbone (Al – NFC),
- élaboration de composites aluminium – nanotubes de carbone (Al – NTC).

Les deux premières étapes, décrites dans le chapitre « travaux exploratoires et réalisation des moyens d'essais » permettront de constater les verrous identifiés dans l'étude bibliographique et de mettre en œuvre les solutions identifiées.

Tout d'abord, l'étude sur l'élaboration des composites Al – FC mettra en évidence les problèmes liés au non mouillage du carbone par l'aluminium liquide. Différents dépôts seront étudiés comme solutions favorisant le mouillage et permettant ainsi d'intégrer les renforts à l'aluminium liquide. Le rôle du brassage sur l'intégration des FC sera étudié. L'effet de la matrice sera également abordé. A

chaque étape de la démarche, la caractérisation des interfaces par microscopie électronique à balayage permettra d'établir la qualité de l'interface.

Ensuite, nous présenterons les moyens d'essais développés pour élaborer les nanocomposites. Ces moyens d'essais intègrent tous les facteurs que nous aurons pu identifier et qui permettent a priori d'élaborer des composites Al – NFC et Al – NTC dans de bonnes conditions. Ces moyens d'élaboration ont été mis au point avec le soutien actif du partenaire Atys Consulting Group qui a dimensionné et implémenté toute la partie chauffage par induction. Son expérience et son savoir-faire ont également été déterminant pour la réalisation mécanique des moyens d'essais.

L'étude sur l'élaboration des composites Al – NFC constitue la deuxième étape de notre démarche par intégration d'échelle et sera présentée en deuxième partie de chapitre. Des composites Al – NFC à caractéristiques mécaniques améliorées ont été élaborés et ont permis de valider les moyens d'essais. Une étude spécifique s'attardera sur les différents mécanismes de contribution menant à l'obtention de caractéristiques mécaniques améliorées. L'amélioration nette issue des NFC sera ainsi mise en lumière et rapprochée des résultats issus de la bibliographie.

Enfin, le dernier chapitre de ce mémoire présentera nos travaux sur l'élaboration des composites Al – NTC. Dans un premier temps, nous présenterons les propriétés physiques obtenues sur les composites élaborés. La conductivité électrique et la résistance mécanique seront les deux propriétés regardées. Le dosage carbone des échantillons et la nature des NTC permettront d'expliquer en partie les résultats obtenus. Nous étudierons le rôle du conditionnement des NTC sur la conduction électrique et nous émettrons des recommandations sur le choix des NTC. Une réflexion critique de notre procédé d'élaboration sera développée. Ce point sera discuté avec des simulations numériques à l'appui.

Dans un deuxième temps, nous aborderons l'étude du comportement des poudres composites cuivre – NTC (Cu – NTC) dans l'aluminium liquide. Les considérations thermodynamiques et le calcul des cinétiques de réaction nous permettront de déterminer l'évolution du cuivre déposé et des NTC dans l'aluminium liquide au cours du temps.

Et puis, pour clore ce dernier chapitre, nous verrons les moyens à notre disposition pour obtenir un composite ayant une structure équiaxe la plus fine possible, seul garantie d'une bonne dispersion homogène des NTC dans le solide. Le pouvoir germinant des poudres composites sera étudié en se basant sur la théorie classique de la germination. Le but est de voir si les NTC peuvent se comporter comme des germes stables et activer la solidification de l'aluminium solide pour obtenir une structure fine et équiaxe. Enfin, avec des simulations numériques de remplissage et de solidification à l'appui, nous présenterons les possibilités de refroidissement avec un moule de barreaux développé pour l'occasion. Nous établirons la carte des microstructures obtenues en fonction des paramètres de refroidissement simulés et mis en œuvre expérimentalement.

La conclusion générale récapitulera les résultats marquants qui ont été obtenus en les recontextualisant et ouvrira le débat pour les études futures.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. INTRODUCTION

Cette étude bibliographique va porter sur l'élaboration de composites nanotubes de carbone (NTC) à matrices aluminium obtenus par métallurgie liquide.

L'élaboration par voie liquide fait intervenir des réactions physico-chimiques à hautes températures et la solidification du métal. Dans un premier temps, nous exposerons comment la thermodynamique peut prédire les réactions chimiques et, ainsi, choisir celles que l'on souhaite mettre en œuvre. Nous verrons également comment calculer la cinétique de ces réactions pour les piloter durant l'élaboration.

Dans un deuxième temps, la théorie classique de la germination sera également rappelée, et nous étudierons notamment comment les paramètres d'élaboration (inoculation, température, etc.) peuvent influencer la germination et la croissance de germes ainsi obtenus. Le lien sera fait avec les structures de solidification habituellement obtenues industriellement et l'accent sera mis sur les moyens à la disposition de l'expérimentateur pour contrôler ces structures.

Après une présentation des nanotubes de carbone et de l'aluminium qui démontrera leurs potentiels respectifs pour élaborer des câbles à conductivité électrique améliorée, nous aborderons le cœur du sujet : les composites à matrices métalliques. L'étude bibliographique permettra d'établir un état de l'art des procédés et des propriétés physiques obtenues. Nous nous focaliserons sur les composites à matrices aluminium et nous essaierons d'identifier les verrous à lever pour l'élaboration de ces composites.

Enfin, nous étudierons les challenges à relever spécifiquement pour l'élaboration d'un composite Al-NTC par voie de fonderie qui possède les meilleures propriétés physiques qui soient. Nous recherchons l'amélioration de la conductivité électrique. Un état de l'art critique des procédés et propriétés physiques, spécifiquement consacré aux composites Al-NTC élaborés par voie de fonderie, permettra d'identifier comment ces challenges ont été relevés dans la littérature et où en est la communauté scientifique sur la recherche de propriétés physiques améliorées.

Les points importants de cette étude bibliographique et nos analyses seront synthétisés dans une conclusion qui dégagera des pistes à suivre pour notre étude expérimentale ainsi que pour d'autres études expérimentales à venir, le cas échéant.

2.2. PRINCIPES METALLURGIQUES DE L'ELABORATION

Dans cette section, nous allons aborder quelques notions fondamentales concernant l'élaboration par métallurgie liquide. En ce qui concerne l'élaboration de matériaux composites, les interactions entre les renforts et le métal liquide vont conditionner la réussite depuis l'intégration des renforts dans le liquide jusqu'à la solidification du métal. C'est pourquoi nous introduirons quelques éléments de théorie sur le mouillage des solides avant d'appréhender la prévision des réactions physicochimiques grâce au diagramme d'Ellingham ainsi que les cinétiques de réactions.

La théorie de la solidification des métaux sera également introduite. Les aspects permettant la germination et la croissance seront passés en revue. Nous finirons cette section par un focus sur les structures de coulée obtenues en coulée continue et les moyens de les piloter.

2.2.1. THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE L'ELABORATION

Eléments de théorie du mouillage

Le mouillage est l'aptitude d'un élément liquide à s'étaler sur un solide. Le mouillage est caractérisé par un paramètre d'étalement noté S qui dépend des énergies de surface γ mises en jeu et qui s'exprime selon la relation présentée équation (2.7) (1) :

$$S = \vec{\gamma}_{SV} - (\vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{LV}) \quad (2.1)$$

Avec :

- $\vec{\gamma}_{SV}$ l'énergie de surface solide – vapeur (J.m^{-1}),
- $\vec{\gamma}_{SL}$ l'énergie de surface solide – liquide (J.m^{-1}),
- $\vec{\gamma}_{LV}$ l'énergie de surface liquide – vapeur (J.m^{-1}).

Ces composantes vectorielles sont représentées graphiquement Figure 2-1.

Comme dans tout système, les éléments mis en jeu vont chercher à minimiser leurs énergies, ici les énergies d'interface. Le paramètre d'étalement permet de caractériser deux comportements en faisant le bilan des énergies :

- $(\vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{LV}) < \vec{\gamma}_{SV} \Rightarrow S > 0$ caractérise un mouillage total,
- $(\vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{LV}) > \vec{\gamma}_{SV} \Rightarrow S < 0$ caractérise un mouillage partiel.

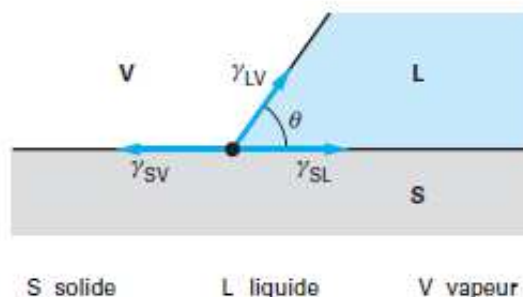


Figure 2-1 : Schématisation du mouillage (2)

Dans le cas d'un mouillage partiel, un angle θ se forme entre le liquide et le solide (Figure 2-1). La projection des vecteurs sur l'axe horizontal permet de relier θ aux valeurs des énergies de surface quand l'équilibre est atteint (somme des vecteurs force nulle):

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{LV} \times \cos \theta + \gamma_{SL} = 0 \quad (2.2)$$

Qui permet d'obtenir la relation de Young-Dupré (2) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.3)$$

La lecture de cet angle permet de mesurer le caractère mouillant du liquide considéré. Par convention, il est reconnu qu'un liquide ayant un caractère mouillant sur un solide présentera un angle de contact θ inférieur à 90° ; un mouillage parfait donnera un angle de 0° . A contrario, un liquide non mouillant présentera un angle de contact supérieur à 90° .

Ces équations sont définies pour des corps idéaux à l'équilibre. De plus, la surface du solide est supposée idéale, c'est-à-dire parfaitement lisse et plate. Dans la pratique, ce n'est jamais le cas car les surfaces sont toujours rugueuses ce qui va entraîner une dégradation du mouillage. Deux modèles expliquent ce phénomène (1) et sont représentés Figure 2-2 :

- Le modèle de Wenzel, qui considère que le liquide pénètre dans les rugosités de surface (la rugosité étant quantifiée par r). Un angle θ^* est exprimé pour corriger l'angle θ en fonction de la rugosité (Figure 2-2a).
- Le modèle de Cassie, relatif à l'effet « Fakir », qui considère au contraire que le liquide ne rentre pas dans les rugosités mais repose sur leur sommet. L'angle θ^* ainsi exprimé tient compte de la fraction de surface ϕ_s des sommets de crêteaux sur lesquels reposent la goutte.

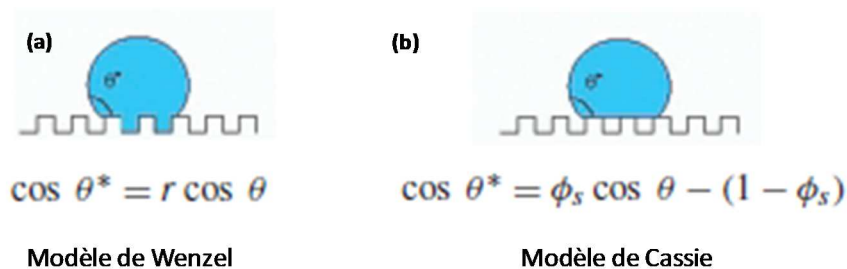


Figure 2-2 : Angle de mouillage et surface rugueuse, modèles de Wenzel et Cassie

Le facteur temps influe sur cet angle de contact. En effet, pour atteindre l'équilibre, des échanges chimiques ont lieu entre le liquide et le solide, ce qui change la nature de l'interface liquide / solide, jusqu'à l'équilibre thermodynamique qui peut être considéré comme stable et qui fixe l'« angle de contact final ». Le temps pour atteindre cet angle est parfois de l'ordre de l'heure, ce qui est considéré infiniment long en élaboration par métallurgie liquide.

Prévision des réactions physicochimiques (3)

La thermodynamique définit le champ des réactions chimiques possibles dans le cadre, entre autres, de l'élaboration des métaux. Tout système cherchant à minimiser son énergie, pour qu'une réaction chimique entre deux éléments A et B soit possible, il faut que cette réaction libère une partie de l'énergie du système. Autrement dit, il faut que la variation d'enthalpie libre (l'enthalpie libérée), également appelée énergie libre de Gibbs, de cette réaction soit négative (règle comptable : l'énergie reçue est notée positive, l'énergie libérée est négative). Si une réaction a une enthalpie libre positive ($\Delta G > 0$), elle ne peut pas avoir lieu. Si une réaction a une enthalpie libre négative ($\Delta G < 0$), elle peut avoir lieu. Toutes les réactions n'ont pas la même enthalpie libre et, dans un système avec plusieurs éléments chimiques, certaines réactions sont plus susceptibles que d'autres d'avoir lieu. Celles ayant l'enthalpie libre la plus faible auront plus de chances d'avoir lieu.

Dans le cas des réactions métal-oxygène, les variations d'énergie libre ΔG_c de réaction sont exprimées par :

$$-\Delta G_c = -\Delta G^0 - RT \times \ln\left(\frac{p_0}{p(O_2)}\right) \quad (2.4)$$

Avec :

- ΔG^0 la variation d'enthalpie libre standard à l'équilibre ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),
- R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- T la température (K),
- p_0 la pression du système (atm),
- $p(O_2)$ la pression d'oxygène (atm).

A l'équilibre thermodynamique, la variation d'enthalpie libre est nulle (aucune force motrice pour démarrer une réaction), $\Delta G_c = 0$, cela équivaut à :

$$\Delta G^0 = -RT \times \ln\left(\frac{p_0}{p(O_2)}\right) \quad (2.5)$$

Que l'on écrit également, à pression atmosphérique ($p_0 = 1$) :

$$\Delta G^0 = RT \times \ln(p(O_2)) \quad (2.6)$$

Le diagramme d'Ellingham des oxydes métalliques Figure 2-3 représente graphiquement l'évolution de ΔG^0 en fonction de la température. Le domaine au-dessus de la courbe d'équation (2.6) est le domaine où la pression partielle d'oxygène est plus importante que la pression partielle d'équilibre du système. C'est donc le domaine où l'espèce oxydée sera plus stable. A l'inverse, le domaine sous la courbe sera le domaine de stabilité de l'espèce non oxydée.

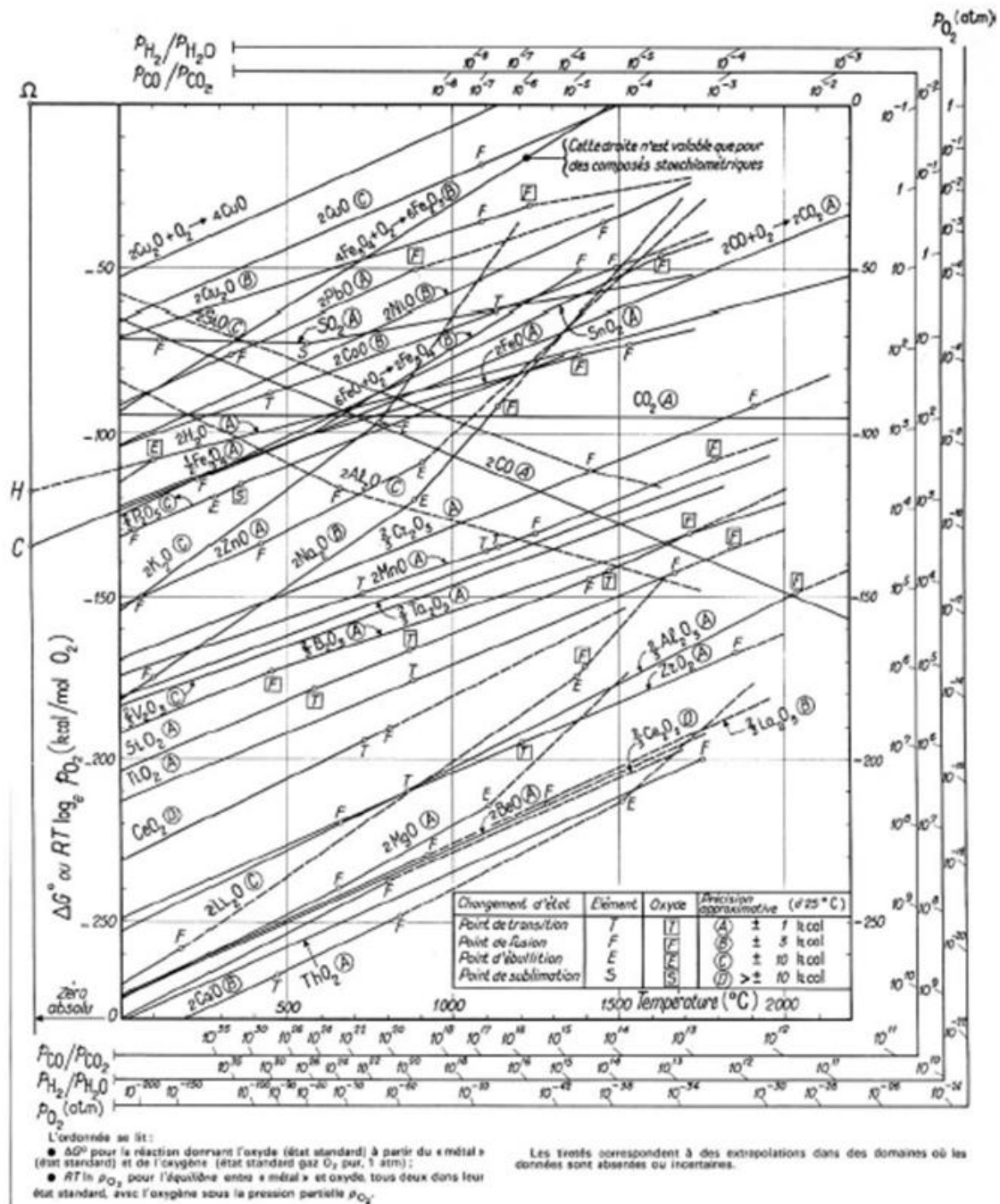


Figure 2-3 : Diagramme d'Ellingham des oxydes (4)

Le diagramme d'Ellingham permet ainsi de lire rapidement quels sont les oxydes les plus susceptibles de se former à une température donnée, quels sont les éléments les plus avides d'oxygène. Par exemple, si l'on met du cuivre et de l'aluminium en contact avec une quantité limitée d'oxygène, le diagramme nous permet de dire que l'aluminium réagira préférentiellement avec l'oxygène que le cuivre car la formation de l'oxyde d'aluminium Al₂O₃ entraîne une variation d'enthalpie libre bien plus faible que l'oxyde de cuivre Cu₂O ($\Delta G_{Al_2O_3}^0 < \Delta G_{Cu_2O}^0$).

Il permet également de voir le pouvoir réducteur des éléments sur l'oxyde d'autres éléments. En effet, lorsque deux courbes d'enthalpie libre se croisent, l'oxyde stable est celui ayant l'enthalpie libre la plus faible. Par exemple, sur le diagramme, les courbes d'enthalpie libre de la formation de la magnétite Fe₃O₄ et du monoxyde de carbone CO se croisent à une température d'environ 300°C, la seconde passant « sous » la première aux températures supérieures. Cela signifie qu'en dessous de 300°C, si l'on met de la magnétite et du carbone pur ensemble, rien ne se passera. Par contre, au-delà

de 300°C, le CO étant plus stable que Fe₃O₄ ($\Delta G_{CO}^0 < \Delta G_{Fe_3O_4}^0$), l'oxygène quittera « en partie » Fe₃O₄ pour former CO d'une part et l'oxyde de fer inférieur, l'hématite Fe₂O₃ d'autre part.

Le diagramme d'Ellingham permet également de lire les pressions partielles d'oxygène à mettre en œuvre pour décaler les équilibres chimiques. Des diagrammes d'Ellingham existent également pour les carbures, les nitrures et les sulfures. Pour prédire les réactions d'un système, on peut tracer toutes les enthalpies libres et voir ainsi quelles réactions auront lieu dans la plage de température qui nous intéresse.

La thermodynamique ne se résume pas à l'étude du diagramme d'Ellingham, mais elle fournit cet outil très simple à lire qui permet de définir les réactions chimiques possibles. En revanche, si la thermodynamique prédit qu'une réaction chimique peut avoir lieu ou non, elle ne prédit en aucun cas la cinétique de cette réaction. Dans notre cas, c'est la diffusion des atomes dans la matière qui va nous donner cette information.

La cinétique est régie par la diffusion dans les métaux

Les cinétiques de transformations structurales sont régies par la diffusion des atomes dans leur matrice. C'est le déplacement de ces atomes qui va les faire se « rencontrer » et leur permettre de réagir ensemble si la thermodynamique prévoit que cela est possible. Dans le cas des alliages, la diffusion a lieu pour former une nouvelle phase si cette phase abaisse l'énergie totale du système.

Coefficients de diffusion

Lorsqu'un métal est liquide, bien qu'il existe un ordre cristallin à grande distance, on comprend que les atomes soient très mobiles car il n'y a pas de liaisons entre atomes. A l'inverse, quand le métal est solide, les atomes diffusent plus difficilement. La diffusion peut alors être :

- lacunaire : les atomes se déplacent de lacune cristalline (sites vacants) en lacune, cette diffusion est possible pour les métaux purs et les alliages,
- interstitielle : les atomes petits se déplacent le long de sites interstitiels, ils se « fauillent » dans le réseau entre deux sites. Cette diffusion est possible pour les alliages.

On définit le coefficient de diffusion des métaux par la combinaison de la fraction molaire de lacunes et par la probabilité que l'agitation thermique permette le saut de l'atome au site voisin vacant. Son expression générale est donnée par :

$$D = \beta \times \nu \times \alpha^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B \times T}\right) \quad (2.7)$$

Que l'on écrit sous la forme :

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B \times T}\right) \quad (2.8)$$

Avec :

- β le nombre de directions de sauts possibles,
- ν la fréquence de saut de Debye (10^{13} s^{-1}),
- α^2 la distance interatomique dans la maille (m),
- ΔS et ΔH respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation de diffusion (J.mol^{-1}),
- k_B et T respectivement la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et la température (K).

Le coefficient de diffusion s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La diffusion est un processus qui s'active thermiquement (l'énergie d'activation est donnée par ΔH) et qui suit une loi d'Arrhenius. On représente alors graphiquement le coefficient de diffusion en fonction de la température par une droite d'équation :

$$\log D = \log D_0 - \frac{\Delta H}{k_B \times T} \quad (2.9)$$

Nous avons compilé et représenté Figure 2-4 les coefficients de diffusion du cuivre, du nickel, du fer et du titane dans l'aluminium d'après (5), (6) et (7). On constate bien qu'à l'état liquide, les atomes diffusent vite, alors qu'à l'état solide, la diffusion est plus lente.

La taille des atomes joue parfois un rôle dans la « facilité » de diffusion : un atome gros dans un réseau d'atomes petits aura plus de mal à diffuser qu'un petit atome dans un réseau de gros atomes. Si le réseau cristallographique est très compact, ce n'est plus vrai et un atome, même de petite taille, aura du mal à diffuser. La distance interatomique dans le réseau influe également en ce sens de même que la structure du réseau : il est plus facile de diffuser quand il y a plus de « place » et plus de sites possibles pour diffuser.

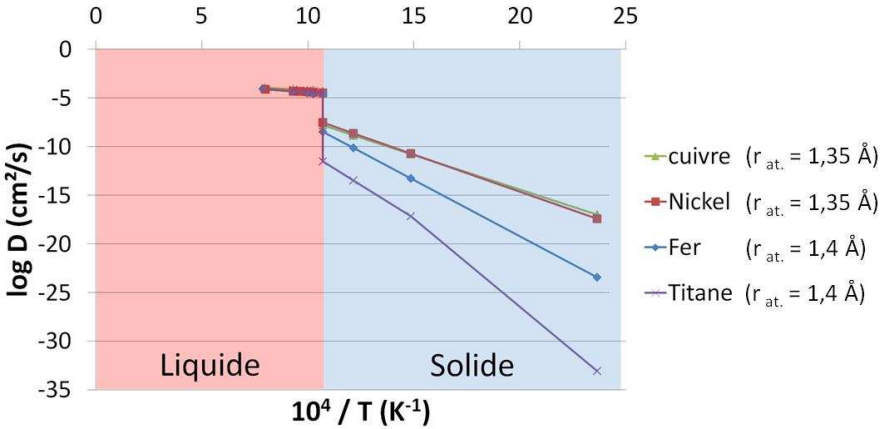


Figure 2-4 : Coefficients de diffusion des métaux dans l'aluminium

2.2.2. LA SOLIDIFICATION DES METAUX

La problématique posée étant l'obtention d'un alliage composite élaboré à partir d'un bain de métal liquide, nous abordons ici les mécanismes de solidification. La solidification est un changement d'état de la matière : les atomes se réarrangent. Autrement dit, c'est une transformation structurale. Pour tout changement d'état de la matière, une force motrice est nécessaire pour la « déclencher ».

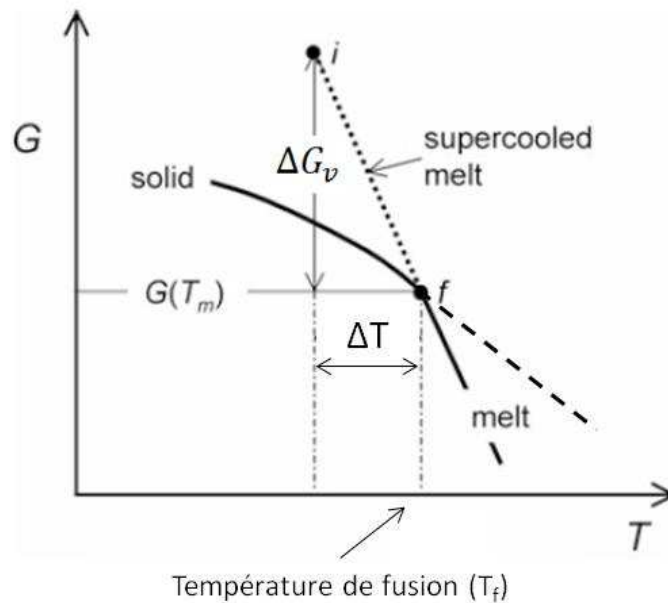


Figure 2-5 : Variation d'énergie libre des phases liquide et solide en fonction de la température (d'après (8))

La Figure 2-5 montre l'énergie libre des phases solide et liquide en fonction de la température. Au-dessus de la température de fusion, le liquide est plus stable car son énergie est plus faible. En dessous de la température de fusion, c'est le solide qui sera plus stable. On voit que le liquide peut être encore constaté à une température inférieure à la température de fusion. Le liquide est alors dans un état appelé surfondu (*supercooled* en anglais). De l'ampleur ($\Delta T = T_f - T$) de cette surfusion dépend une variation d'énergie libre en volume ΔG_v qui va donner la force motrice nécessaire à la solidification. Plus la surfusion sera grande, plus l'énergie motrice le sera également.

La théorie classique bien connue explique la solidification. Elle propose deux étapes : la germination et la croissance. La germination correspond à la formation de noyaux d'atomes qui, lorsqu'ils sont thermodynamiquement stables, vont permettre la croissance des grains. En général, deux cas de germination sont étudiés :

- la germination homogène,
- la germination hétérogène, qui rend « mieux » compte de ce qui est réellement observé.

1^{ère} étape : la germination (9) (10)

Germination homogène

On appelle noyau ou embryon, un amas d'atomes supposé sphérique et de rayon r (Figure 2-6). On note $\Delta g(r)$ la variation d'énergie provoquée par la formation de cet embryon.

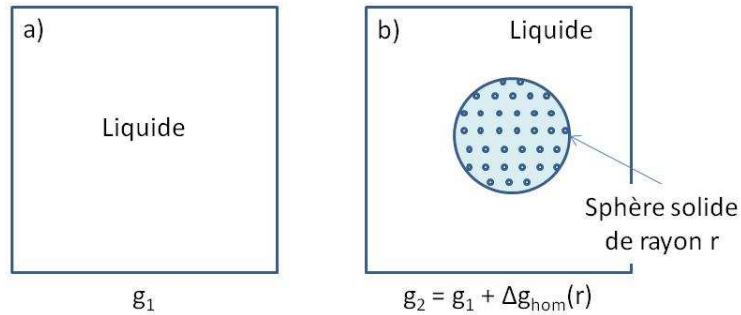


Figure 2-6 : Evolution énergétique lors de la solidification d'un embryon

Lorsque le liquide refroidi et entre en surfusion, les amas se forment de façon aléatoire. La Figure 2-6 montre un volume de liquide suffisamment petit, d'énergie g_1 . L'énergie g_2 , après formation d'un embryon, vaut $g_1 + \Delta g(r)$.

La variation d'énergie $\Delta g_{hom}(r)$ résulte du bilan énergétique entre l'énergie pour créer l'interface solide / liquide et l'énergie volumique libérée par la formation de la sphère :

$$g_2 = V_S \times G_v^S + V_L \times G_v^L + A_{s/l} \times \gamma_{s/l} \quad (2.10)$$

$$g_1 = (V_S + V_L) \times G_v^L \quad (2.11)$$

Avec :

- V_S et V_L respectivement les volumes de solide et de liquide (m^3),
- G_v^S et G_v^L respectivement l'énergie libre volumique du solide et du liquide ($J.m^{-3}$),
- $A_{s/l}$ et $\gamma_{s/l}$ respectivement l'aire d'interface solide liquide (m^2) et l'énergie associée ($J.m^{-2}$).

La variation d'énergie associée aux deux états vaut :

$$\Delta g_{hom}(r) = g_2 - g_1 = V_S \times (G_v^S - G_v^L) \quad (2.12)$$

$$\Delta g_{hom}(r) = -V_S \times \Delta G_v \quad (2.13)$$

Où ΔG_v est la variation d'énergie volumique liquide solide en fonction de la surfusion vue Figure 2-5.

Pratiquement, en fonction de r le rayon de la sphère, $\Delta g_{hom}(r)$ s'exprime :

$$\Delta g_{hom}(r) = -\frac{4}{3} \times \pi \times r^3 \times \Delta G_v + 4 \times \pi \times r^2 \times \gamma_{s/l} \quad (2.14)$$

ΔG_v est donnée par (10):

$$\Delta G_v = \rho \Delta s_f \times \Delta T \quad (2.15)$$

Avec :

- $\rho \Delta s_f = \frac{L_v}{T_f}$ l'entropie spécifique de fusion ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$),
- ΔT est la surfusion (K).

La Figure 2-7 montre les contributions de chaque terme, surfacique et volumique sur la variation d'énergie ΔG_v .

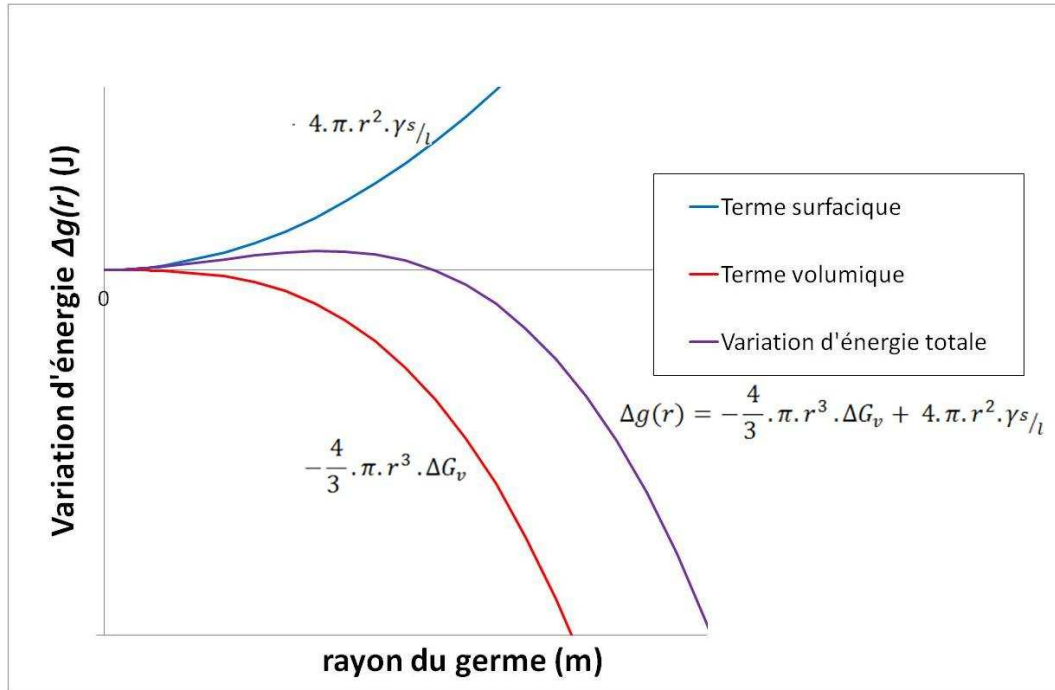


Figure 2-7 : Contribution des termes surfacique et volumique sur la variation d'énergie volumique

La courbe bleue représente l'énergie surfacique qui prime au début sur l'énergie globale positive et croissante. Passé un certain rayon, c'est l'énergie volumique qui devient prédominante sur l'énergie globale. La variation d'énergie totale décroît alors pour ensuite devenir négative. Cette valeur de r , à partir de laquelle l'énergie globale diminue est très, importante.

La dérivée $\frac{d\Delta g(r)}{dr}$ s'annule en cette valeur, notée r^* et appelée rayon critique. Numériquement, on a :

$$r^* \Leftrightarrow \frac{d\Delta g_{hom}(r^*)}{dr} = 0 \Leftrightarrow r^* = \frac{2 \times \gamma_{s/l}}{\Delta g_v} = \frac{2 \times \gamma_{s/l} \times T_m}{L_v \times \Delta T} \quad (2.16)$$

$$\Delta g_{hom}(r^*) = \Delta g_{hom}^* = \frac{16 \times \pi \times \gamma_{s/l}^3}{3 \times \Delta g_v^2} = \frac{16 \times \pi \times \gamma_{s/l}^3 \times T_m^2}{3 \times L_v^2 \times \Delta T^2} \quad (2.17)$$

Physiquement, la valeur de $g(r)$ en laquelle s'annule sa dérivée correspond à la barrière énergétique à franchir pour que le germe soit énergétiquement stable et puisse croître. Tous les germes qui n'atteignent pas la taille critique, donnée par r^* , sont « re-dissous » dans le liquide. Les germes qui atteignent cette taille croissent pour former le solide (Figure 2-8).

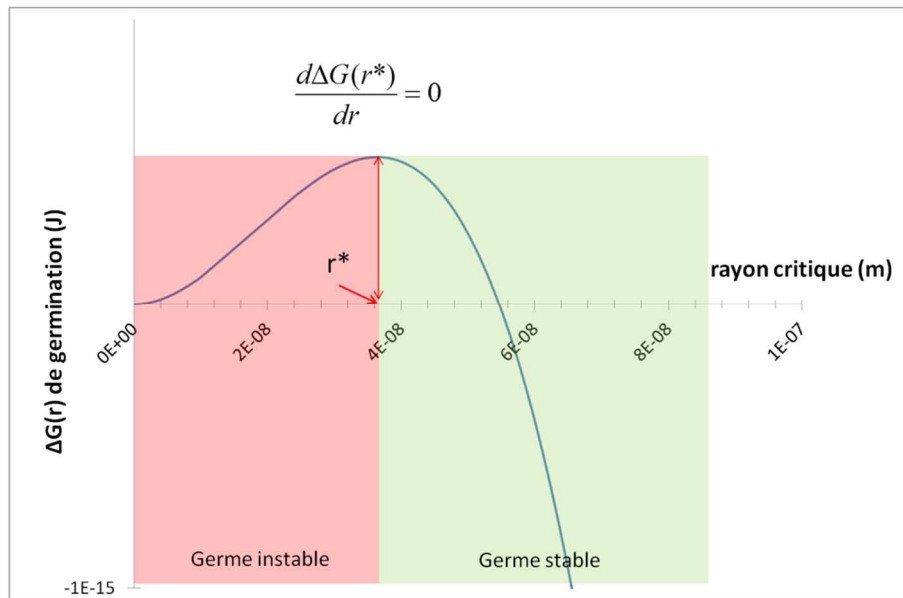


Figure 2-8 : Energie de germination homogène de l'aluminium en fonction de la taille du germe

La question que l'on se pose maintenant est de savoir combien de germes atteignent cette taille critique pour donner l'intensité de germination (le nombre de germes stables par unité de volume) en fonction de la surfusion (donc de la température).

C'est la distribution de Maxwell-Boltzmann des fluctuations d'énergie Δg qui donne le nombre de germes stables à la température T par la formule :

$$\frac{N_r}{N_l} = e^{-\Delta g(r)/k_B \times T} \quad (2.18)$$

Donc pour les germes stables :

$$\frac{N_r}{N_l} = \exp\left(-\frac{16 \times \pi \times \gamma_s/l^3 \times T_f^2}{3 \times L_v^2 \times \Delta T^2 \times k_B \times T}\right) \quad (2.19)$$

Où :

- N_r est le nombre d'embryons de rayon r à l'état solide,
- N_l est le nombre d'atomes du liquide dans un état désordonné,
- $\Delta g(r)$ est la variation d'énergie volumique d'un embryon de rayon r calculée plus haut ($J.m^{-3}$),
- k_B et T respectivement la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} J.K^{-1}$) et la température (K).

Cette distribution permet de calculer une intensité de germination (de germes stables) en fonction de la température, encore appelée la vitesse de germination. L'intensité est donnée par (10) :

$$I^{homo} (m^{-3}.s^{-1}) = I_0^{homo} \cdot \exp\left(-\frac{16 \times \pi \times \gamma_s/l^3 \times T_m^2}{3 \times L_v^2 \times \Delta T^2}\right) \quad (2.20)$$

Avec

$$I_0^{homo} = v_0 \cdot p_c \cdot n_l = 6 \times 10^{41} m^{-3}.s^{-1} \quad (2.21)$$

Où :

- ν_0 est la fréquence de vibration des atomes (10^{13} s^{-1}),
- p_c est la probabilité qu'un atome se fixe à la surface du germe (≈ 1),
- $n_l = 6 \times 10^{28}$ atomes par m^3 (10).

Pour une intensité de germination réputée raisonnable de 1 germe par cm^3 , soit 10^6 germes par m^3 , on obtient le temps de germination t_n en fonction de la température :

$$t_n (\text{secondes}) = \frac{10^6 \text{germes} \cdot \text{m}^{-3}}{I^{\text{homo}} (\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})} \quad (2.22)$$

Sur la Figure 2-9, on constate que l'intensité de germination homogène de 1 germe par cm^3 n'est possible qu'à la température d'environ 800 K, soit une surfusion de plus de 130°C . De telles surfusions ne sont jamais observées expérimentalement, sauf dans le cas d'élaboration en laboratoire de nuances très pures et sur des surfaces très lisses. Il faut donc intégrer une autre composante pour que la théorie de la germination rende mieux compte des surfusions normalement rencontrées. C'est ce que propose la germination hétérogène.

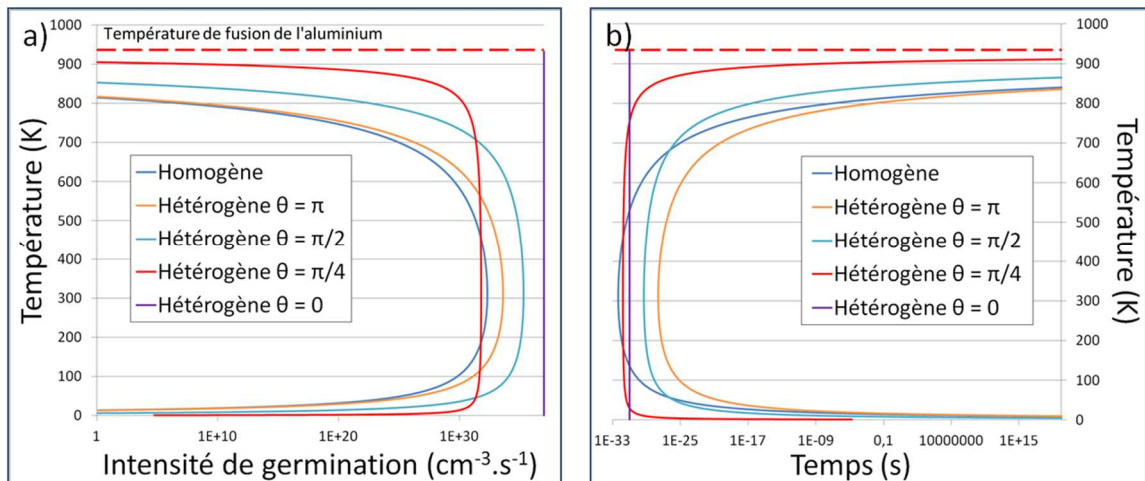


Figure 2-9 : Intensité de germination et temps d'incubation dans l'aluminium en fonction de la température, germination homogène et hétérogène

Germination hétérogène

La théorie de la germination hétérogène repose essentiellement sur le même raisonnement que la germination homogène en ce qui concerne les bilans d'énergie. On considère cependant, ici, que le métal ne forme pas d'embryon sphérique mais qu'il va solidifier sur des particules étrangères (substrat de nature différente du métal) en formant une calotte sphérique sur cette particule, que l'on considère plane pour simplifier les calculs. L'angle de mouillage entre le métal et le substrat va alors contrôler le volume et la surface de cette calotte, donc les énergies mises en jeu pour germer.

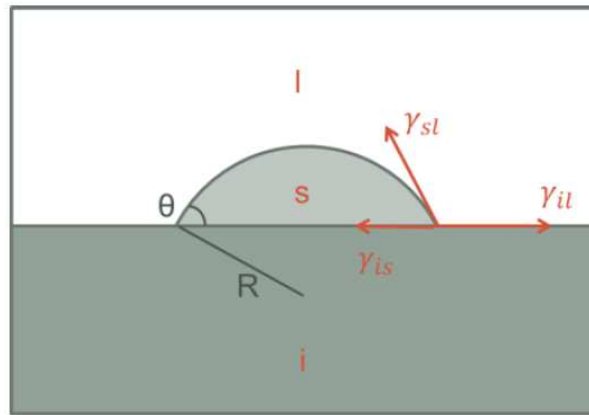


Figure 2-10 : Calotte sphérique pour la germination hétérogène, issu de (11)

Le bilan des énergies est le même que précédemment, mais comme on considère dorénavant une calotte sphérique et non plus une sphère, la variation d'énergie $\Delta g(r)$ devient :

$$\Delta g_{hét}(r) == -V_S \times \Delta G_v + A_{s/l} \times \gamma_{s/l} + A_{i/l} \times \gamma_{i/l} \quad (2.23)$$

Avec :

- ΔG_v (J.m⁻³),
- θ l'angle de mouillage du liquide sur le substrat (noté i),
- r le rayon du germe (m),
- $V_S = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$ le volume de la calotte en fonction de l'angle de mouillage (m³),
- $A_{s/l} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$ la surface de contact de la calotte avec le liquide (m²),
- $A_{i/l} = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$ la surface de contact de la calotte avec le substrat (m²).

En fait, l'énergie de germination hétérogène est égale à l'énergie de germination homogène pondérée d'un facteur qui dépend de l'angle de mouillage :

$$\Delta g_{hét}(r) = \Delta g_{homo}(r) \cdot f(\theta) \quad (2.24)$$

Avec :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.25)$$

Un point intéressant issu de ces considérations : le rayon critique ne change pas entre le modèle homogène et hétérogène. Par contre, le volume lié à ce même rayon critique étant plus faible avec le modèle hétérogène (une calotte au lieu d'une sphère entière), la barrière énergétique à franchir pour que le germe soit stable est plus faible. La germination hétérogène est plus « facile » que la germination homogène, car énergétiquement plus favorable.

La Figure 2-11 montre, pour un même rayon critique, les énergies de germination homogène et hétérogènes en fonction de θ . On remarque qu'un angle de mouillage $\theta=\pi$, donc parfaitement non mouillant, équivaut à une germination homogène selon ce modèle. De la même façon, si le métal est parfaitement mouillant ($\theta=0$), il n'y a aucune barrière de germination à franchir et la solidification est alors uniquement pilotée par la croissance. L'épitaxie entre le liquide et le solide est donc un élément qui va favoriser ou non la solidification.

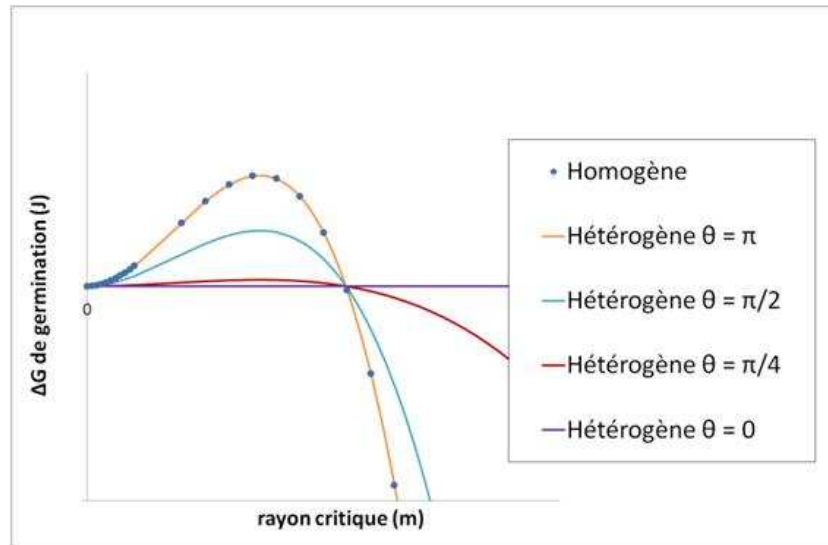


Figure 2-11 : Energies de germination en fonction de l'angle de mouillage

Les intensités de germination sont également favorablement affectées par un angle de mouillage décroissant. La Figure 2-12 montre que plus l'angle de mouillage est grand, plus la surfusion nécessaire pour avoir une intensité de germination voulue est grande. La même chose est vraie avec le temps d'incubation des germes.

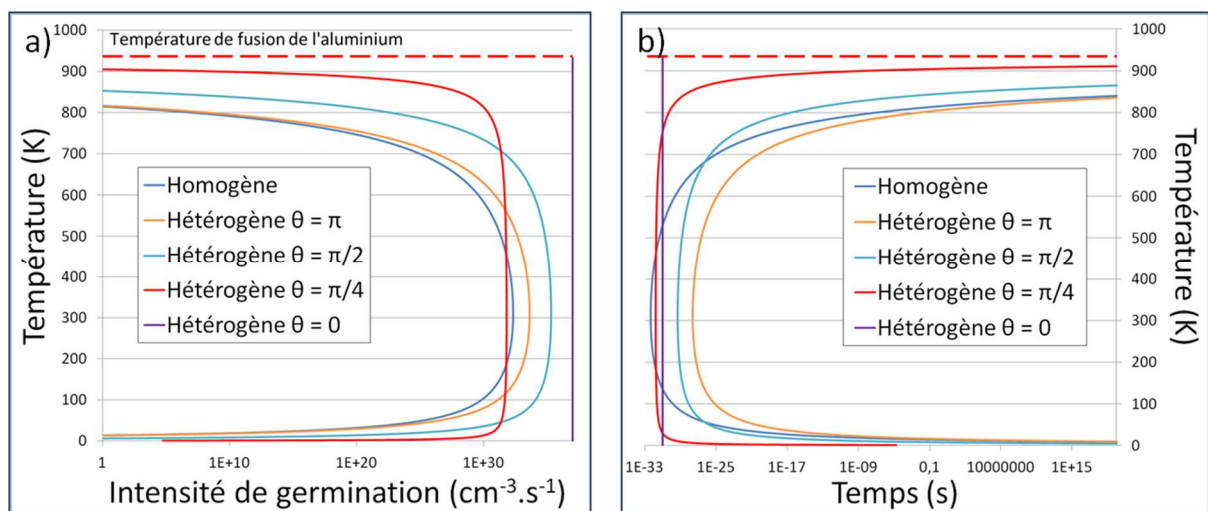


Figure 2-12 : Effet de l'angle de mouillage sur (a) l'intensité de germination, et sur (b) le temps de germination de 1 germe/cm³

Germination athermique (10)

Nous présentons ici un cas où les sites de germination ne sont pas activés par la température, mais plutôt par des considérations géométriques.

C'est la géométrie de la cavité qui active l'embryon (que nous appelons ainsi car T étant supérieure à T_f , il ne peut pas être un germe qui croit). Considérons une cavité comme étant un cône d'indentation d'angle au 2α tel que cela est représenté Figure 2-13.

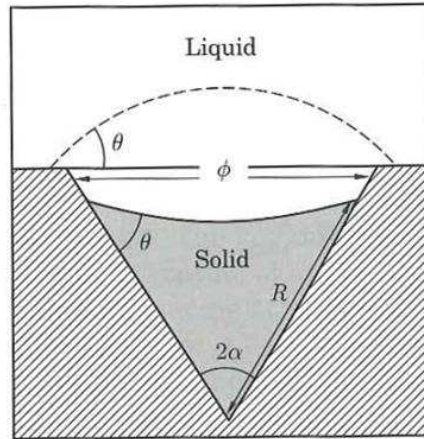


Figure 2-13 : Représentation d'une cavité sous forme de cône (10).

Si l'angle de mouillage θ est inférieur à $\frac{\pi}{2} - \alpha$, le liquide qui inonde la cavité forme un ménisque de courbure négative. Cette courbure augmente la température d'équilibre solide liquide de T_f à $T_f + \Delta T_R$ de par l'effet Gibbs-Thomson :

$$\Delta T_R = 2 \times \Gamma_{s/l} \times \bar{\kappa} \quad (2.26)$$

Avec :

- $\Gamma_{s/l} = \frac{\gamma_{s/l}}{\rho \Delta s_f}$ le coefficient de Gibbs (m.K)
- $\bar{\kappa}$ la courbure moyenne (m^{-1})

De ce fait, on démontre qu'il existe des cavités où le métal est solide. La variation d'énergie liée à la formation du cône solide dans la cavité vaut :

$$\Delta G^{c\hat{o}ne} = \frac{4 \times \pi \times R^3}{3} \times \rho \times (g_s - g_l) \times f_V^g + \pi \times R^2 \times \gamma_{s/l} \times f_A^g \quad (2.27)$$

Où f_V^g et f_A^g sont des fonctions relatives aux énergies volumique et surfacique, respectivement définies par :

$$f_V^g(\alpha, \theta) = \sin^3 \alpha \times \left(\frac{1}{4 \times \tan \alpha} - \frac{f(\alpha + \theta - \pi/2)}{\cos^3(\alpha + \theta)} \right) \quad (2.28)$$

$$f_A^g(\alpha, \theta) = \frac{2 \times \sin^2 \alpha}{1 + \sin(\alpha + \theta)} - \sin \alpha \times \cos \theta \quad (2.29)$$

La fonction f introduite dans l'équation (2.3) est la même que pour la germination hétérogène vue avec l'équation (2.25).

Maintenant, quand la température descend graduellement jusqu'à la température de fusion T_f , la cavité se remplit de métal solide et si le diamètre \emptyset de la cavité est supérieur à $2r^*$, alors cette cavité produit un germe stable de ce rayon critique qui peut croître librement. Le rayon critique géométrique, qui dépend du diamètre de l'ouverture du cône, et la surfusion géométrique liée à la courbure sont donnés par :

$$r^* = \frac{\emptyset}{2 \times \sin\theta} \quad (2.30)$$

$$\Delta T_G = \frac{4 \cdot \Gamma_{sl}}{\emptyset} \quad (2.31)$$

On voit bien que c'est la géométrie qui conditionne le rayon critique et la température à partir de laquelle le germe, embryon devenu stable, peut croître. C'est une différence majeure par rapport à la théorie hétérogène dans laquelle c'était la température qui dictait la taille du rayon des germes actifs.

Deuxième étape : la croissance

Origine et morphologie du front de solidification

Lorsque la surfusion est faible, les grains germent surtout à la paroi. Ceux qui sont orientés dans le sens d'évacuation de la chaleur (perpendiculaires à la paroi) vont croître en longueur et former une zone colonnaire. La chaleur du liquide sera extraite par la paroi via ces grains colonnaires.

La Figure 2-14 montre les profils d'analyse thermique caractéristiques obtenus (b et d) selon que la solidification est respectivement colonnaire (a) ou équiaxe (c).

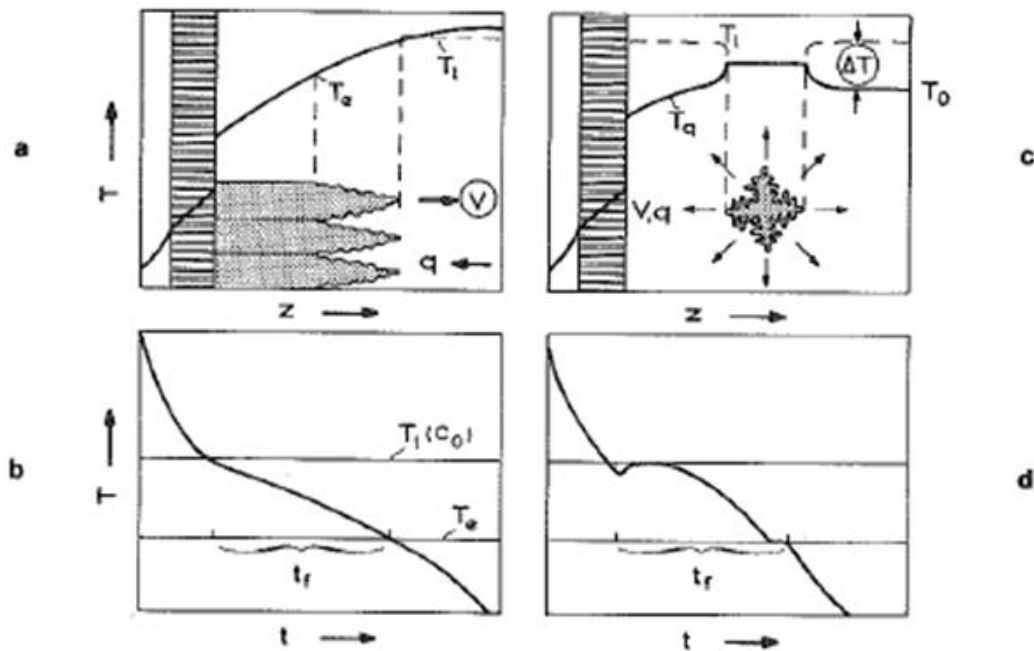


Figure 2-14 : Macrostructure et courbes d'analyse thermique correspondantes (12)

Si la croissance du solide est colonnaire (a), comme la chaleur q est évacuée par la paroi via les grains dont le front de solidification v avance selon l'axe z . La température T représentée en fonction du temps (b) montre que la température du liquide chute jusqu'à la température de liquidus (T_l) et décroît moins fortement jusqu'à la température de solidus (T_e). La chaleur s'évacue ensuite plus vite (chute de température plus rapide) une fois la température de solidus atteinte. Le temps de solidification local (t_f) correspondant un temps nécessaire au métal solidifiant pour refroidir de la température T_l à la température T_e .

Si la surfusion ΔT est suffisante, la croissance est équiaxe (c) et une recalescence du liquide est visible sur l'analyse thermique (d). En effet, le grain qui croît dans le liquide évacue sa chaleur de solidification (l'énergie libérée par la solidification) dans le liquide dont la température remonte. Un palier de solidification est observé à la température de liquidus. Quand les grains touchent la paroi, la chaleur peut alors s'évacuer du liquide et l'on voit que la température chute à nouveau.

L'analyse thermique est donc un outil qui nous permettrait de prédire la structure du métal coulé.

La vitesse de solidification est relative à la vitesse d'avancée du front de solidification (qui s'exprime en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) lorsque l'on considère une solidification unidirectionnelle (évacuation de la chaleur par la paroi du moule). Ce front de solidification est très rarement plan. Dans les conditions de surfusion permettant la solidification, il est déstabilisé par des aspects thermiques (gradient de composition) et chimiques (surfusion chimique ou de constitution par le rejet de soluté pendant la solidification).

La vitesse d'avancée du front et le gradient thermique conditionnent la morphologie obtenue.

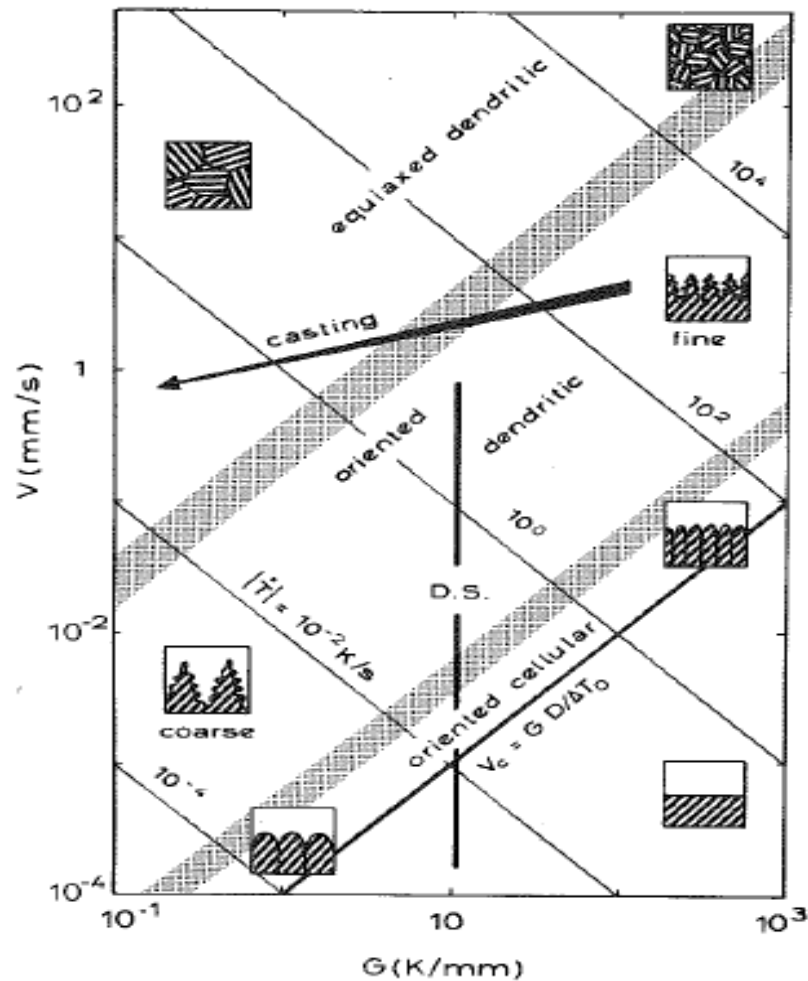


Figure 2-15 : Représentation schématique des structures de solidification d'alliage monophasé en fonction des grandeurs v (mm.s⁻¹) et G (°C.mm⁻¹) (12)

La Figure 2-15, établie par Kurz, donne les morphologies associées à un gradient thermique et une vitesse de front donnée. On voit qu'à gradient thermique constant, une vitesse d'avance très faible donnera un front plan. Plus la vitesse est grande, plus le front est déstabilisé au point de former une structure équiaxe. La vitesse de front et le gradient thermique sont liés par la vitesse de refroidissement \dot{T} représentée sur le graphique de Kurz. Plus elle est grande, plus la structure est fine.

La flèche noire *casting* illustre le fait qu'au cours d'une coulée en fonderie, le gradient thermique et la vitesse de front changent au cours du refroidissement. C'est pourquoi des structures comme celle que nous verrons Figure 2-17 (coexistence de grains colonnaires et équiaxes) sont observées en pratique.

En résumé, un refroidissement important et un fort gradient de température conduisent à une structure équiaxe fine, tandis qu'un faible refroidissement et un gradient faible conduisent à une structure colonnaire grossière.

Pour les applications électriques, nous travaillons avec des alliages « purs ». Les considérations de surfusion chimique peuvent être négligées. Les variations de gradient de température liées à la convection dans le moule pourront être des facteurs de déstabilisation. On peut se poser la question de savoir si un NTC peut déstabiliser un front de solidification et s'ils peuvent être engouffrés à l'intérieur des grains d'aluminium.

Quelles vitesses pour capturer des particules dans les grains ?

Dans l'élaboration des matériaux composites renforcés par des particules, la perturbation du front de solidification peut être avantageusement initiée ou utilisée pour capturer des particules dans les

dendrites, plutôt qu'elles ne soient repoussées aux joints de grains. De nombreux modèles ont été développés pour l'élaboration de composites à particules de taille micrométrique et sont synthétisés dans (13). Les auteurs précisent que ces modèles sont non valides pour les renforts de taille nanométrique car ils sont sensibles au mouvement Brownien (mouvement aléatoire dus aux chocs entre atomes) qui est négligé dans les modèles. Ils proposent une représentation graphique de la vitesse de sédimentation de la particule considérée par rapport à son rayon, ces deux grandeurs étant normalisées par un rayon « critique » qui est le rayon à partir duquel la particule n'est plus sensible au mouvement Brownien. Alors, en fonction de la vitesse de solidification, les auteurs distinguent trois zones théoriques de comportement Figure 2-16.

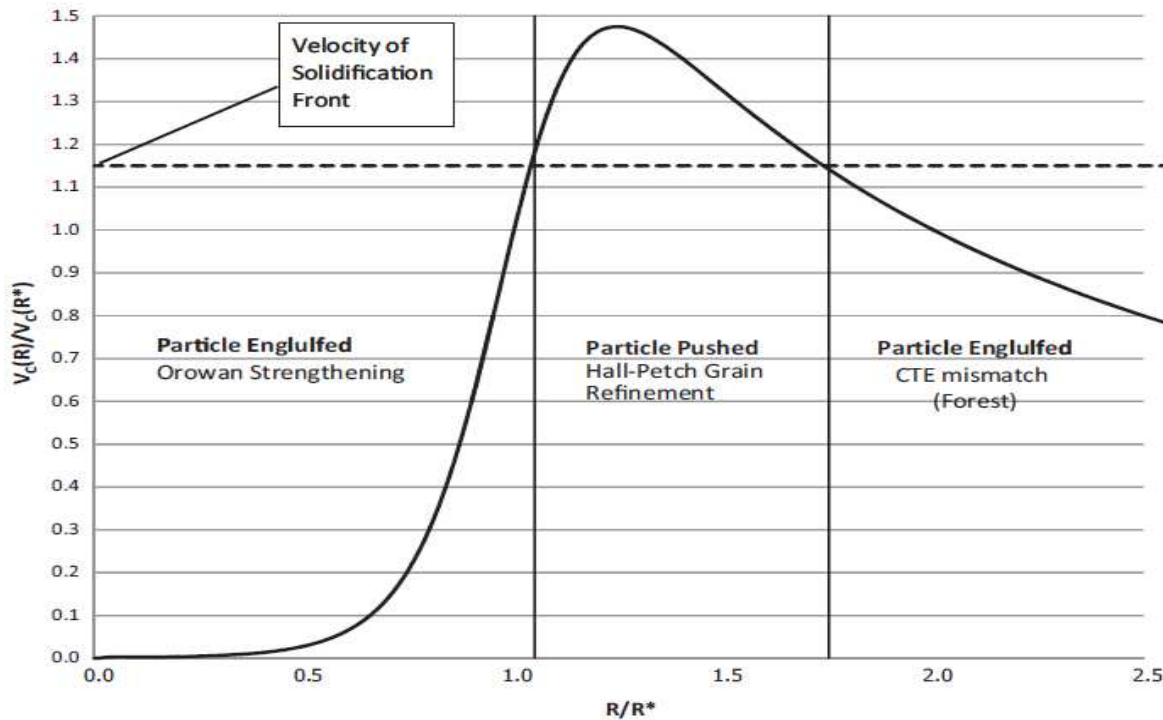


Figure 2-16 : Sédimentation d'une particule en fonction de sa taille et comportements possibles à la solidification pour une vitesse de solidification donnée

Pour une vitesse de front de solidification donnée (en tirets sur la Figure 2-16), les particules sensibles au mouvement Brownien qui sédimentent faiblement seraient engouffrées par le front. Plus la vitesse du front est faible, moins il y a de particules engouffrées (*Particle Engulfed* à gauche). Les particules qui ne sont pas sensibles au mouvement Brownien seraient rejetées aux joints de grains (*Particle Pushed* au centre) jusqu'à une limite où elles seraient à nouveau engouffrées (*Particle Engulfed* à droite). La Figure 2-16 se veut être une représentation qualitative et aucunement quantitative.

Ce modèle ne prévoit pas ce que devient la particule pour des vitesses de front de solidification grande et, expérimentalement, la communauté scientifique (14) (15) (16) admet que capturer des particules de taille nanométrique est compliqué dans les matériaux métalliques cristallins. C'est pourquoi les auteurs (17) ont démarré une étude théorique sur la capture des nanoparticules de TiB_2 et d' Al_2O_3 durant la solidification de l'aluminium.

Les modèles discutés dans leur article et celui que les auteurs proposent montrent tous la même tendance : plus la taille de la particule est petite, plus la vitesse de refroidissement (\dot{T}) à mettre en œuvre doit être grande pour engouffrer les particules. Les auteurs ont trouvé que les vitesses de front critiques (v) pour capturer des nanoparticules de 10 nm sont respectivement de $220\mu m.s^{-1}$ et $3200\mu m.s^{-1}$ pour TiB_2 et Al_2O_3 . Pour un gradient thermique (G) raisonnable de $20^\circ C.mm^{-1}$, les vitesses de refroidissement ($\dot{T} = G.v$) associées sont respectivement $4,4^\circ C.s^{-1}$ ($264^\circ C.min^{-1}$) et $64^\circ C.s^{-1}$ ($3840^\circ C.min^{-1}$).

Les auteurs précisent que de telles vitesses de refroidissement sont difficiles, voire impossibles, à mettre en œuvre. Alors selon les auteurs, il faut augmenter la viscosité du métal liquide pour mieux capturer les nanoparticules. Augmenter la viscosité se fait notamment en ajoutant un élément d'alliage (intervalle liquidus – solidus important). Dans le cas des matériaux pour applications électriques où la pureté de l'aluminium ou du cuivre est un facteur déterminant, ce n'est pas une solution envisageable. De l'étude de cet article, on peut donc dire que des nanotubes de carbone de diamètre 10 nm et de longueur 2 μm seraient a priori rejetés aux joints de grains.

Les résultats présentés sont extrêmement intéressants mais les données expérimentales manquent encore pour valider ces modèles. En outre, ces modèles sont établis pour des nanoparticules de forme sphérique. La forme des nanotubes de carbone complique encore l'établissement d'un modèle.

Les structures de solidification en fonction des procédés.

Dans cette partie, nous allons regarder les macrostructures usuelles obtenues par coulée en lingotière (moule) et par coulée continue. Nous verrons également comment on peut modifier cette structure pour obtenir une structure différente, si cela nous semble judicieux pour l'étude expérimentale.

La coulée en lingot

Une structure de solidification de lingot coulé en lingotière comporte typiquement trois zones, telles que présentées dans la Figure 2-17 :

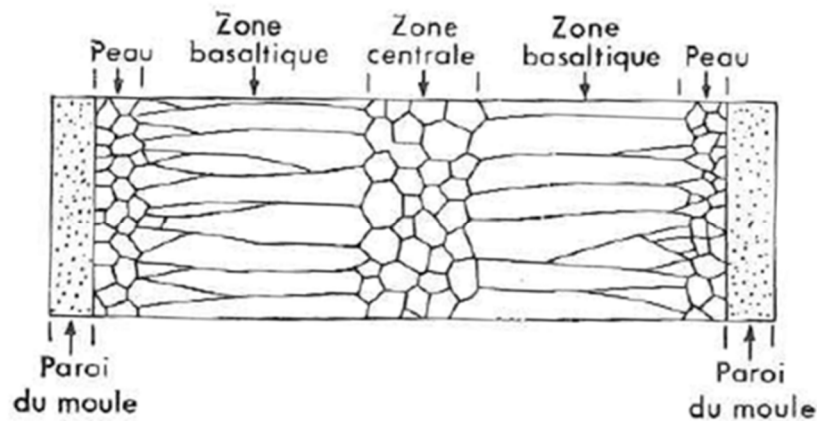


Figure 2-17 : Structure usuelle de solidification en lingot (18)

La zone de peau près de la paroi correspond à tous les grains qui ont germé aux rugosités de parois, par germination athermique comme cela a été décrit à la page 28.

Si la surfusion est faible, alors la germination est peu favorisée dans le liquide et une compétition a ensuite lieu entre les grains de peau pour former la zone basaltique (ou colonnaire) : seuls ceux qui sont orientés perpendiculairement à la paroi (sens préférentiel d'évacuation de la chaleur) croissent en forme allongée.

Enfin, la zone centrale équiaxe est le résultat de la germination libre ou homogène, et de la recroissance de pointes de dendrites qui s'étaient détachées par fusion du fait de la convection dans le liquide (12). Ohno affirme que les grains germent tous aux parois du moule ou à la surface du liquide et qu'ils s'en détachent (19). Si les grains détachés n'ont pas fondu sous la taille du rayon critique, de même que les pointes de dendrites qui s'étaient cassées, alors ils peuvent recroître et tous ces nouveaux grains forment la zone équiaxe.

La « taille » de ces zones dépend principalement de la surchauffe, de la rugosité de la paroi et de l'intensité du refroidissement. Par ces trois paramètres, on peut piloter la macrostructure du lingot.

La Figure 2-18 montre en (a) et (b) la structure de solidification obtenue dans un creuset métallique dont une surface était parfaitement lisse tandis que l'autre face était rugueuse. On voit bien qu'une paroi lisse ne favorise pas de germination à la paroi car on constate l'absence de zone de peau clairement visible. Une surface plus rugueuse favorisant la germination, une zone de peau équiaxe plus importante dans le lingot est observée.

La Figure 2-18 montre en (c) le nombre de grains équiaxes (exprimés en pourcentage de grains totaux contenus dans une section) obtenus dans aluminium coulé à 680°C en fonction de la rugosité du moule et de la hauteur de chute à la coulée. L'effet de la rugosité est à nouveau mis en évidence. On constate en outre qu'une hauteur de coulée plus importante conduit à une structure plus équiaxe.

D'après Ohno, les turbulences induites par la chute brassent le bain et « détachent » les grains qui germent à la paroi du moule. Ces petits grains sont alors essaimés dans le liquide et peuvent croître si la surfusion est suffisante. La structure finale est ainsi affinée (19):

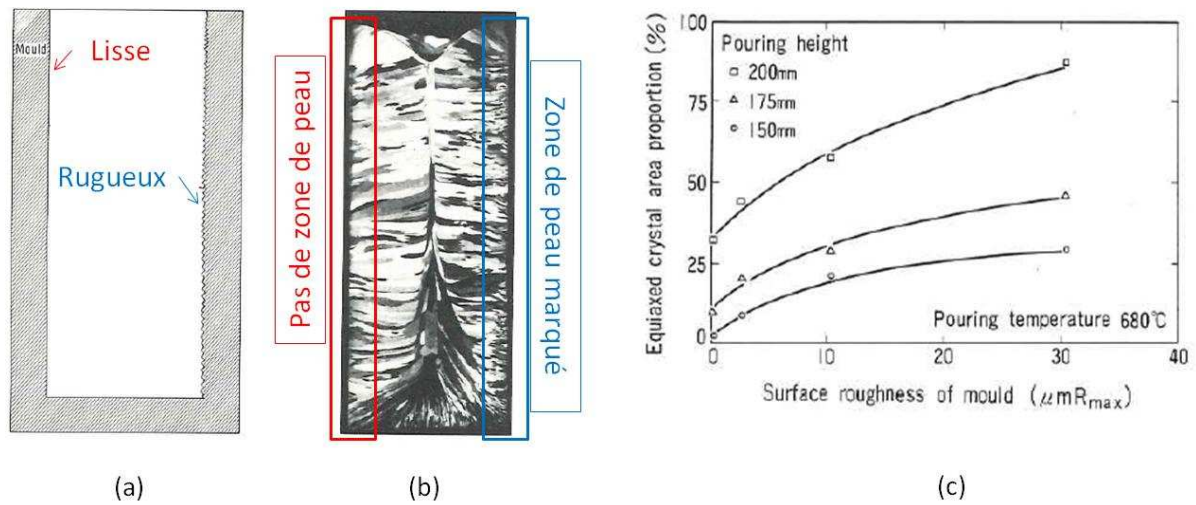


Figure 2-18 : (a) et (b) Mise en évidence d'une structure plus fine par la rugosité du moule (a) et (b); (c) Augmentation de la proportion de grains équiaxes (en %) avec une hauteur de coulée plus importante.

Trois paramètres supplémentaires permettent de jouer sur la finesse des grains de l'alliage solidifié :

- l'inoculation ou affinage : apport d'impuretés pour « forcer » la germination hétérogène,
- le remplissage (un jet de coulée « divisé » ou déporté donne une structure plus fine qu'un remplissage lent et non perturbé), l'inconvénient des remplissages turbulents étant l'entraînement d'inclusions,
- le brassage : il casse les dendrites et forme des grains plus petits.

La coulée continue

La Figure 2-19 montre comment la solidification est initiée dans une coulée continue.

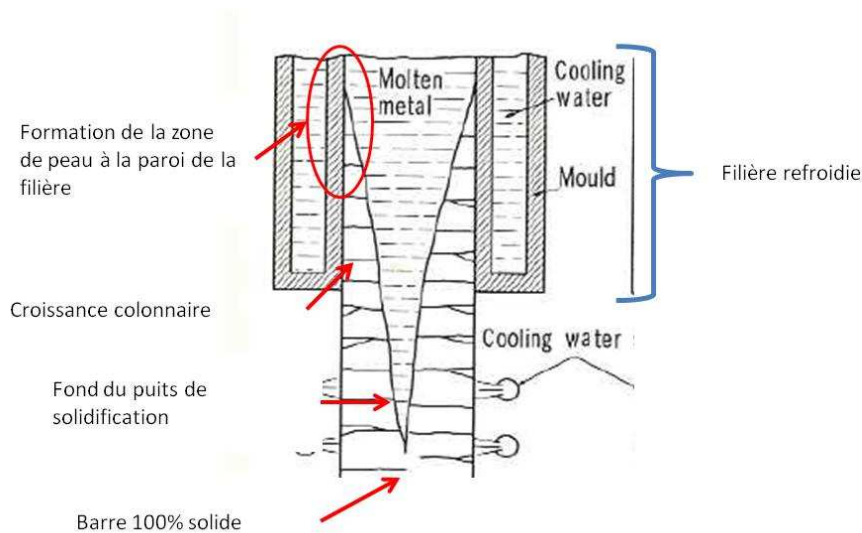


Figure 2-19 : Solidification dans une coulée continue (d'après (20))

Le métal est coulé dans une lingotière sans fond (filière) qui est refroidie à l'eau pour extraire les calories. Une peau solide se forme aux parois. En dehors de la filière, il y a coexistence de métal solide aux parois, qui forme une coquille, avec du métal liquide, cette coquille contenant le métal encore liquide.

Dans le cas de la filière en ligne droite verticale comme présentée Figure 2-19, cette zone de coexistence entre liquide et solide est appelée « puits de solidification ». La profondeur de ce puits de solidification est pilotée par l'intensité du refroidissement opéré, mais également par la vitesse de tirage du barreau. Plus le refroidissement sera rapide et la vitesse de tirage faible, moins profond sera le puits de solidification et inversement.

Sur le site industriel de Nexans Lens, la coulée continue de cuivre s'effectue dans une roue de coulée. Le schéma de fonctionnement est illustré Figure 2-20. Dans ce cas, le métal est acheminé à la roue, depuis le four de maintien, par un pot de coulée dont la hauteur contrôle le débit d'entrée dans la roue. Le métal est coulé dans la roue en mouvement et solidifie selon le profil vu Figure 2-19. Une bande d'acier permet de contenir le métal liquide dans la roue en comprimant la barre solidifiée afin de combler les retassures qui se formeraient. La barre est ensuite acheminée en continue au laminoir à chaud qui débite du fil ébauche de diamètre 8mm en sortie.

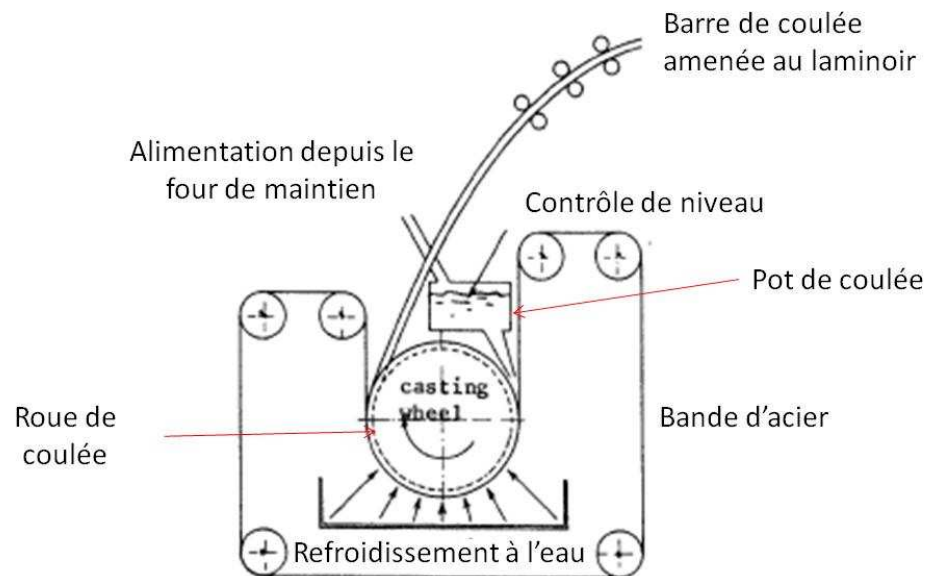


Figure 2-20 : Schéma de coulée continue sur roue (procédé Southwire), procédé industriel utilisé à Nexans Lens.

Il est possible de piloter la structure de coulée en continue. La Figure 2-21 montre un exemple de ce qu'il est possible de faire en changeant le seul paramètre procédé qu'est la vitesse de coulée de la barre de coulée. L'intensité du refroidissement joue également sur la finesse de la structure.

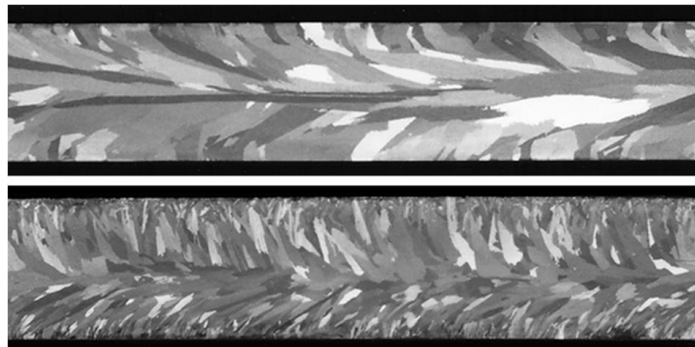


Figure 2-21 : Structures de solidification obtenues par coulée continue de cuivre avec (haut) une vitesse de coulée lente et (bas) une vitesse rapide.

Pour obtenir une structure très fine en coulée continue, il est courant, en sidérurgie notamment, de mettre en place des éléments faisant vibrer la zone du puits de solidification ou de mettre en place un brasseur électromagnétique.

Atsumi Ohno a développé et breveté une coulée continue qui permet d'obtenir une structure colonnaire dans le sens de tirage de la barre de coulée : la coulée continue OCC (*Ohno Continuous Casting*). Cela est possible sur des sections très petites (20mm de diamètre et moins). L'astuce réside dans le fait d'évacuer les calories par la partie solidifiée en dehors de la filière par aspersion d'eau (20).

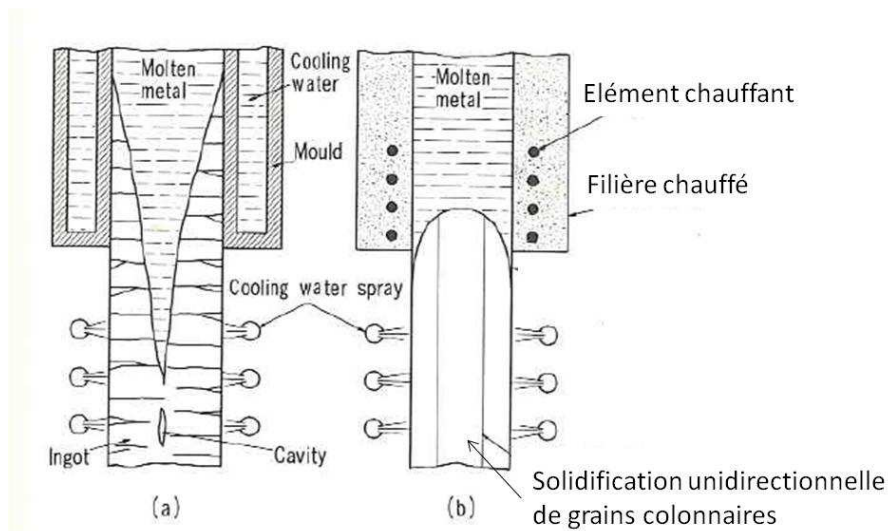


Figure 2-22 : (a) Coulée continue traditionnelle avec puits de solidification; (b) principe de la coulée continue OCC

La Figure 2-22 montre, après un rappel de la solidification par coulée continue classique, le profil de solidification obtenue avec la coulée continue OCC. On voit que, dans ce cas, l'interface solide / liquide est convexe et qu'il n'y a plus de liquide en dehors de la filière de solidification.

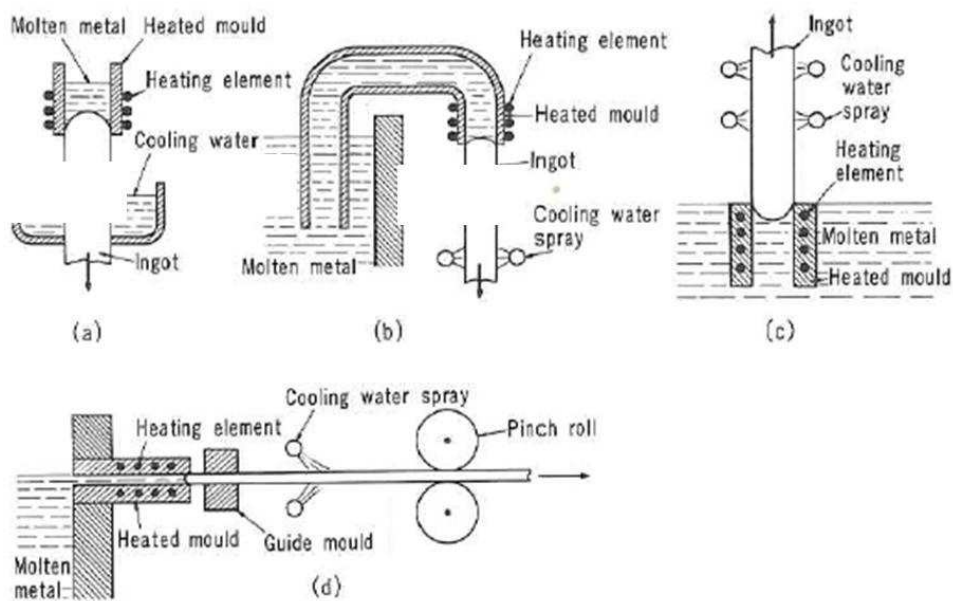


Figure 2-23 : Différents procédés possibles avec la coulée OCC (a) par le bas, (b) par le bas après un col de cygne, (c) par le haut, (d) horizontale

La Figure 2-23 montre les différentes possibilités d'utilisation de la coulée continue OCC. Nous le verrons, les nanotubes de carbone sont plus légers que l'aluminium et ont tendance à flotter. La coulée continue par le haut, qui existe également avec une solidification plus « conventionnelle », peut être un procédé intéressant pour élaborer des composites à matrice métalliques ayant des renforts plus légers que la matrice.

2.2.3. CONCLUSIONS

Nous avons vu dans cette partie théorique comment la thermodynamique nous permet de prévoir les réactions chimiques et comment l'étude des coefficients de diffusion nous permet d'établir des cinétiques de réaction. Ces outils nous permettront par la suite de dégager des pistes d'études expérimentales et de définir une stratégie efficace d'élaboration.

La solidification du métal a également été abordée, depuis la germination du solide jusqu'à la croissance. L'influence des impuretés et des rugosités a été étudiée et nous avons vu qu'elles favorisent largement la germination dans le métal liquide en abaissant la barrière énergétique de germination. Les vitesses de front de solidification ont permis de montrer pourquoi l'aluminium croît sous forme de dendrites et nous avons vu comment il était possible de piéger / capturer des particules de différentes tailles dans ces dendrites ou les rejeter aux joints de grains.

Enfin, les procédés de coulée et macrostructures obtenues en coulée lingotière et en coulée continue ont été passés en revue. Nous avons montré comment modifier ces structures en modifiant au besoin : la rugosité des surfaces, l'intensité du refroidissement, l'inoculation, le brassage et le remplissage.

Avec ces notions à l'esprit, nous pouvons passer à la suite de l'étude en ayant un regard critique sur les procédés utilisés dans la littérature et les résultats obtenus par les auteurs.

2.3. LES NANOTUBES DE CARBONE ET LEURS COMPOSITES

A MATRICE ALUMINIUM

2.3.1. LES NANOTUBES DE CARBONE

Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) sont les fibres de carbone ultimes. Ils auraient été observés pour la première fois en 1952 par une équipe de chercheurs russes. Depuis lors, leur existence a été confirmée dans les années 1970. Ils étaient présentés comme étant des fibres de carbone creuses. Mais c'est depuis les publications de S. Iijima en 1991 que les NTC exercent un véritable engouement auprès de la communauté scientifique (21). Dès lors, le nombre de publications scientifiques traitant des composites NTC à matrices métalliques (MMC – NTC) a augmenté de manière exponentielle (Figure 2-24).

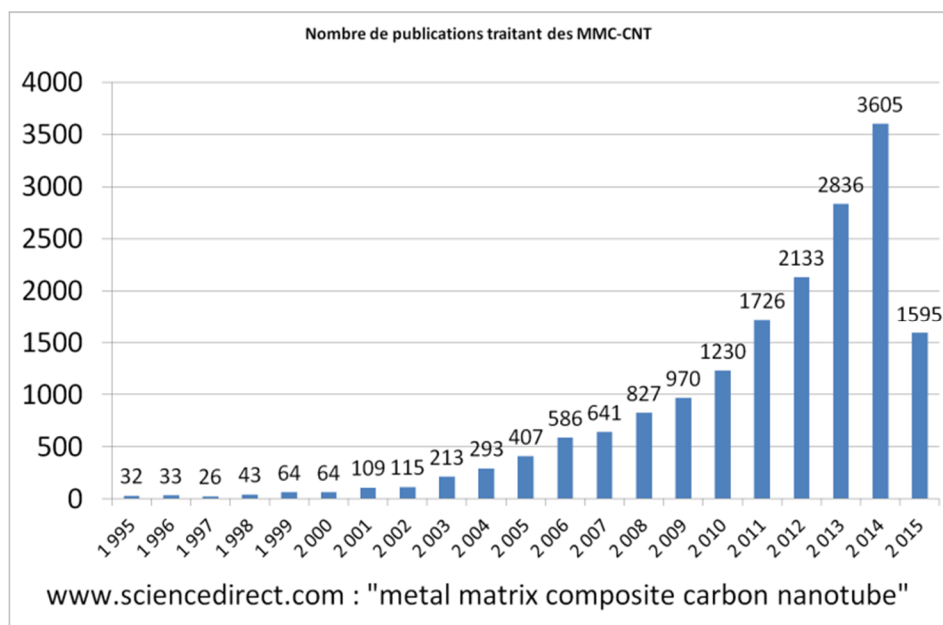


Figure 2-24: Evolution des publications parues traitant des MMC-NTC au 25.02.2015

Les NTC peuvent être produits par ablation à hautes températures de sources de graphite (par arc électrique, laser ou four solaire). Ces procédés permettent d'obtenir des nanotubes de carbone monoparois très purs mais ne permettent aucun contrôle sur la croissance des NTC qui se présentent, en fin de processus, sous la forme d'amas qui nécessitent des post-traitements pour pouvoir être utilisés.

Les procédés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) semblent devenir incontournables. La source de carbone est un liquide ou un gaz hydrocarbure contenant un précurseur métallique. Ce gaz est transporté par de l'argon dans un four contenant un catalyseur. Le gaz carboné se décompose et est catalysé sur un support, c'est ainsi que « poussent » les NTC qui sont ensuite récupérés. Ces procédés ont l'avantage de pouvoir contrôler la croissance (taille) des NTC mais pas leur chiralité ou leur diamètre. De plus, le précurseur métallique se retrouve comme impureté dans les NTC qui doivent alors être traités (purifiés).

Structure et propriétés physiques

La connaissance des NTC n'est pas encore parfaite, et le contrôle de leur chiralité pendant leur production encore moins, mais il est reconnu dans la communauté scientifique que statistiquement, 1/3 des monoparois (SWNTC, *Single Wall Carbon Nanotubes*) auraient un comportement métallique. Les 2/3 restants auraient un comportement semi-conducteur (22).

Les SWTNC sont en fait une feuille de graphène enroulée. Le graphène est un plan d'atomes de carbone organisé en nid d'abeilles (structure hexagonale) et d'épaisseur un atome. Le mode d'enroulement de la feuille de graphène définit sa chiralité.

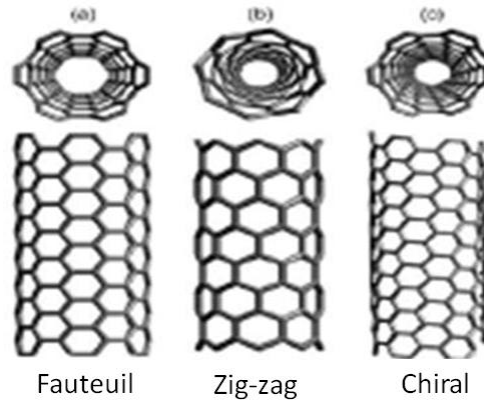


Figure 2-25 : Figure 2 25 : Chiralité des NTC

Les NTC peuvent être alors classés selon trois catégories qui conditionnent leur comportement électrique (14) :

- les NTC à structure fauteuil : comportement métallique,
- les NTC à structure zig-zag : comportement métallique ou semi-conducteur,
- les autres NTC, rassemblés sous la dénomination « chiral » : comportement semi-métallique ou conducteur.

Les NTC peuvent être bi ou multiparois (DWNTC et MWNTC, respectivement *Double Wall* NTC et *Multi Wall* NTC). Ce sont en fait des SWNTC concentriques, ayant chacun leur propre chiralité indépendante. Les MWNTC sont réputés métalliques.

La conduction électrique des NTC peut être définie par la distance moyenne parcourue par un électron avant de rencontrer un obstacle (EMFP, *Electron Mean Free Path*). Plus la distance est grande, plus la conduction est grande. J. Diboine, dans sa synthèse bibliographique (23), a rassemblé quelques EMFP dans un tableau pour illustrer la grande variété des propriétés de conduction des NTC (Tableau 1).

Tableau 1 : Libre parcours moyen des électrons (EMFP) dans des NTC (Diboine, 2012)

Matériau	EMFP	Référence
Cuivre	40 nm	(Hjortstam, et al. 2004)
CNT	~ 10 μm	(Hjortstam, et al. 2004)
MWCNT	0.5 μm	(Peng et Chen 2012)
SWCNT	> 10 μm	(White et Todorov 1998)
SWCNT	> 1 μm	(Buitelaar 2004)
MWCNT	1-2 μm	(Kordrostami, Sheikhi et Mohammadzadegan 2008)
MWCNT	25-30 μm (citation)	(Kordrostami, Sheikhi et Mohammadzadegan 2008)
MWCNT	30 μm	(Berger, et al. 2002)

Il apparait clairement que le NTC, qu'il soit monoparoi ou multiparois, présente une conductivité nettement meilleure que le cuivre pur. C'est donc un matériau à fort potentiel pour élaborer un composite à matrice métallique pour des applications de conduction électrique.

Bien qu'étant grandes et supérieures au cuivre pur, les propriétés de conduction électrique des NTC sont néanmoins très variables car le nombre de parois est difficilement contrôlable : les couches peuvent interagir entre elles, et des impuretés (inclusions de précurseur) ou encore des défauts structurels (réseau désordonné) ont un impact négatif sur la conduction. C'est pourquoi les NTC sont surtout utilisés actuellement comme renforts mécaniques car ils présentent des caractéristiques mécaniques tout à fait exceptionnelles : 150 GPa de résistance en traction. Le Tableau 2 récapitule les propriétés habituellement reconnues des NTC.

Tableau 2: propriétés thermiques mécaniques des NTC (extrait de (23))

Attribut	Valeur	Observation
Conductivité thermique :	$\sim 6000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	> Diamant
Module d'Young :	$\sim 1 \text{ TPa}$	> tout autre matériau
Résistance à la traction :	150 GPa	~ 100 fois celle de l'acier
Courant maximum supporté :	$> 10^9 \text{ A/cm}^2$	~ 100 fois celle de fils de cuivre
Mobilité des porteurs de charges :	$\sim 105 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	> mobilité des vacances dans Si

Le Tableau 3 présente quelques caractéristiques choisies des NTC et établit un parallèle avec les propriétés de l'aluminium pur et du cuivre pur. Ce tableau illustre, une fois de plus, le potentiel des NTC comme renforts dans les composites à matrice métallique usuellement utilisée dans les applications électriques. Les NTC sont en tous points supérieurs, et plus légers.

Tableau 3 : Comparaison des propriétés physiques entre NTC et les métaux (Al et Cu)

	NTC	Aluminium pur	Cuivre pur
Module d'Young	1 TPa	60 GPa	124 GPa
Résistance à la traction	1 GPa	75 MPa	230 MPa
Conductivité thermique	$6000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$237 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$401 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Conductivité électrique	Variable (> Cu)	$37,7 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$	$59,6 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
Masse volumique	$1,3 \sim 2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$8,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Oxydation des NTC

Les NTC sont sensibles à l'oxydation aux hautes températures. La Figure 2-26 montre une analyse thermogravimétrique (ATG) des NTC à l'air libre. Les NTC chauffés à plus de 600°C en présence d'oxygène brûlent entièrement (perte de masse pendant l'ATG). C'est là un « défaut » des NTC qu'il nous faudra prendre en compte. En effet, l'élaboration de l'aluminium liquide s'effectue à plus de 700°C.

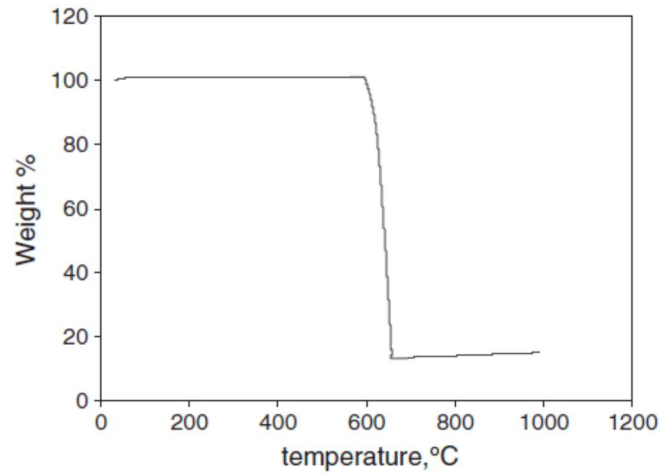


Figure 2-26 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de nanotubes de carbone (24)

2.3.2. L'ALUMINIUM

Extrait de la bauxite par électrolyse, l'aluminium métal est utilisé depuis la fin du 19^{ème} siècle dans l'industrie. C'est aujourd'hui le métal non-ferreux le plus utilisé. C'est un métal léger (masse volumique = 2700 kg.m^{-3} à 20°C) qui fond à 660°C . Pur, il a une conductivité électrique égale à 65% IACS (International Annealed Copper Standard, cf. annexe 6.1.2).

Propriétés de fonderie

Comme la plupart des métaux purs, l'aluminium pur se coule difficilement. L'ajout d'éléments d'alliages va permettre de modifier les propriétés de fonderie, notamment la coulabilité. L'avantage des éléments d'alliages est d'abaisser le point de fusion de l'aluminium en créant un intervalle de solidification où des cristaux solides riches en aluminium cohabitent avec du liquide enrichi en éléments d'alliages. Cela peut être utilisé avantageusement pour réaliser un composite à l'état liquide.

Propriétés mécaniques et électriques d'alliages pour application électrique

Dans la série des A1xxx, on retrouve deux alliages conducteurs, A1350 et A1370, qui ont une conductivité électrique comprise entre 62% et 63% IACS selon les teneurs en éléments d'alliage. L'alliage A1120 (avec une petite addition de cuivre et de fer) possède une résistance mécanique de 150 MPa s'il est écroui, avec une conductivité de 59% IACS.

Un autre alliage conducteur est l'alliage A6201 (alliage avec du silicium et du magnésium) dont la résistance mécanique peut atteindre 200 MPa tout en maintenant une conductivité de 53% IACS.

La Figure 2-27 montre l'impact des éléments d'alliage sur la conductivité électrique de l'aluminium pur, en fonction de leur teneur. On voit que l'inconvénient des éléments d'alliages est de faire baisser la conductivité électrique de l'aluminium.

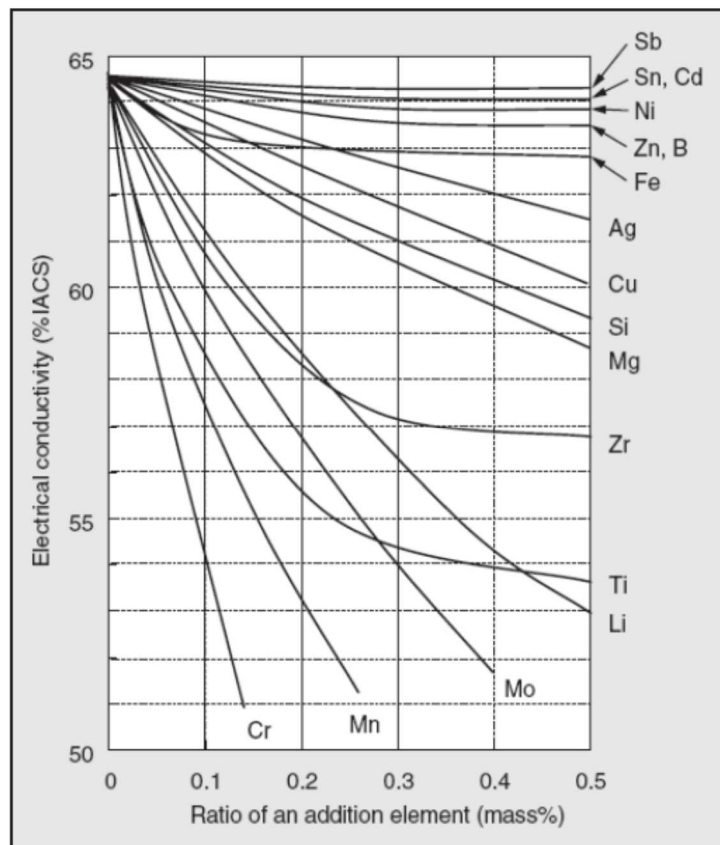


Figure 2-27: Influence des éléments d'alliages sur la conductivité de l'aluminium (issu de (25))

L'aluminium est donc un matériau léger et ayant de remarquables propriétés mécaniques lorsqu'il est allié à d'autres éléments comme le Cu, le Si et le Mg. Cela fait de l'aluminium un excellent candidat de matrice pour un composite à renfort de NTC. Egalement utilisé comme matériau conducteur, l'utilisation de NTC comme renfort permettrait d'obtenir un composite léger à conductivité électrique et propriétés mécaniques grandement améliorées.

2.3.3. QUELQUES COMPOSITES REMARQUABLES

Matériau à fort potentiel, les NTC trouvent leur place dans l'élaboration de matériaux composites nouveaux, notamment ceux à matrices métalliques. Au niveau du laboratoire, quelques composites à propriétés améliorées ont été obtenus et encouragent la communauté à poursuivre la recherche. Les résultats de ces recherches intéressent les industriels au plus haut point, quelque soit leur secteur d'activité.

Si l'on considère que la connaissance des NTC et la répétabilité de leurs caractéristiques est acquise et contrôlée (ce qui est loin d'être le cas en conduction électrique), les points clés pour élaborer avec succès un composite Al – NTC et/ou Cu – NTC¹ qui guideront les travaux bibliographiques et expérimentaux à venir, sont :

- la répartition homogène des NTC dans la matrice et leur orientation,
- les interfaces à mettre en œuvre pour assurer une bonne liaison matrice / NTC.

Peu de publications traitant de composites pour applications électriques (câble à conductibilité électrique améliorée) sont disponibles dans la littérature. Parmi les publications disponibles, rares sont celles qui rapportent une amélioration des conductivités électriques. Seuls quelques auteurs relatent des caractérisations électriques ou thermiques de composites MMC-NTC que nous avons synthétisées dans le Tableau 4 (page suivante).

Les résultats de Munroe *et al.* (26), (27) présentés en 1 dans le tableau, semblent très prometteurs pour les fabricants de câbles électriques (jusque 155% IACS) mais la taille des échantillons caractérisés nous permet de penser que les résultats sont vraisemblablement exagérés.

Uddin *et al.* (28), présenté en 2, nous confirment une information très intéressante : les tubes monoparois sont plus conducteurs que les multiparois. S'ils n'ont pas réussi à augmenter la conductivité électrique du cuivre pur, la conductivité d'un bronze a été singulièrement améliorée grâce aux tubes monoparois (+20%), quand les tubes multiparois ont permis une augmentation de 10%.

Dans le cadre du projet MC+, Guy-Marie Vallet (29) a réalisé une thèse de doctorat au cours de laquelle un composite cuivre pur – NTC ayant une conductivité de 104.6% IACS a pu être élaboré par métallurgie des poudres. Le cuivre pur industriel Nexans a une conductivité électrique de 101.4% IACS.

Concernant les bases cuivre, ces résultats sont prometteurs. Tous sont élaborés en métallurgie des poudres et aucun résultat en métallurgie liquide n'a pu être référencé.

Les bases aluminium sont elles aussi étudiées et les seuls résultats de conduction référencés (3 à 5 dans le tableau) concernent des composites élaborés en métallurgie des poudres. Aucun auteur n'a pu améliorer la conduction électrique (17), (30), ou thermique au delà de l'aluminium élaboré par voie de fonderie, même si un effet composite est remarqué par Wu *et al.* (31). Il semble donc a priori que la métallurgie des poudres ne soit pas adaptée pour réaliser un composite Al – NTC à conductivité électrique améliorée.

¹ Respectivement aluminium – nanotubes de carbone et cuivre – nanotubes de carbone.

2.3. - Les nanotubes de carbone et leurs composites à matrice aluminium

Ainsi, il reste beaucoup à faire dans ce domaine pour atteindre et pérenniser la réalisation de composites Al-NTC ou Cu-NTC ayant une conductivité électrique améliorée. La voie métallurgie liquide est encore à explorer pour les deux matrices

Tableau 4 : Propriétés de conceptions de composites NTC

Matrice Mode d'élaboration	Procédé	Propriétés physiques
1°) Base cuivre Métallurgie des poudres	Broyage des poudres (5min avec MWNTC) + frittage 2h $\approx 900^{\circ}\text{C}$ (840MPa) Pastille de 0,7g	<ul style="list-style-type: none"> • 155% IACS en matrice CuAg3Ni1 (27) • 1200% IACS en matrice CuCr10 (coquille probable des auteurs \rightarrow 120% IACS) (26)
2°) Base cuivre Métallurgie des poudres	Broyage des poudres + frittage à 750°C (40MPa) Taille échantillon inconnue	<ul style="list-style-type: none"> • Conductivité cuivre pur baissée. • 0.1%wt SWNTC augmente Conductivité CuSn10 augmentée à 107%IACS (+20%) • 0.1%wt MWNTC augmente Conductivité CuSn10 augmentée à 98% IACS (+10%) (28)
3°) Base aluminium Métallurgie des poudres	Broyage des poudres (35g Al) + frittage à 520°C (25MPa). Pastille : $\varnothing = 40\text{mm}$, h = 6mm	<ul style="list-style-type: none"> • Conductivité franchement décroissante avec %NTC croissant sur échantillon $10 \times 5 \times 0,5\text{mm}^3$. (32)
4°) Base aluminium NTC revêtus Mo	Broyage des poudres + frittage SPS (580°C , 5min, 40MPa)	<ul style="list-style-type: none"> • Baisse de 7% de la conductivité électrique avec 0,5%wt MWNTC • Résistance en traction = +30% (30)
5°) Base aluminium	Mélange des poudres (0.5%wt NTC) en voie humide (éthanol) puis séchage + Frittage SPS	<ul style="list-style-type: none"> • Effet composite : conductivité électrique du composite meilleure de 7,5% que non composite fritté • Mais valeur inférieure à aluminium élaboré par voie de fonderie (31)

2.4. PROCÉDES D'ÉLABORATION DES MMC-NTC MASSIFS

2.4.1. PRESENTATION GENERALE

Les NTC sont des composés nanométriques, leur manipulation n'est pas aisée ni leur intégration dans une matrice, qu'elle soit métallique ou non. D'après (15) et (16), les principaux challenges liés à l'élaboration des MMC-NTC (*Metal Matrix Composite with Carbon Nanotubes*) sont (Figure 2-28) :

- le choix et la caractérisation des NTC afin de connaître leurs propriétés intrinsèques,
- la dispersion homogène des NTC dans la matrice, liquide ou solide pendant l'élaboration, afin d'éviter des contraintes localisées nuisant aux propriétés macroscopiques du matériau,
- la densification du matériau composite et l'obtention d'une interface forte entre la matrice et les NTC pour permettre un transfert réciproque des propriétés électriques, thermiques ou mécaniques. Les NTC ayant un caractère fortement anisotropique, l'alignement des NTC dans la matrice métalliques est un challenge supplémentaire durant l'étape de densification du composite.

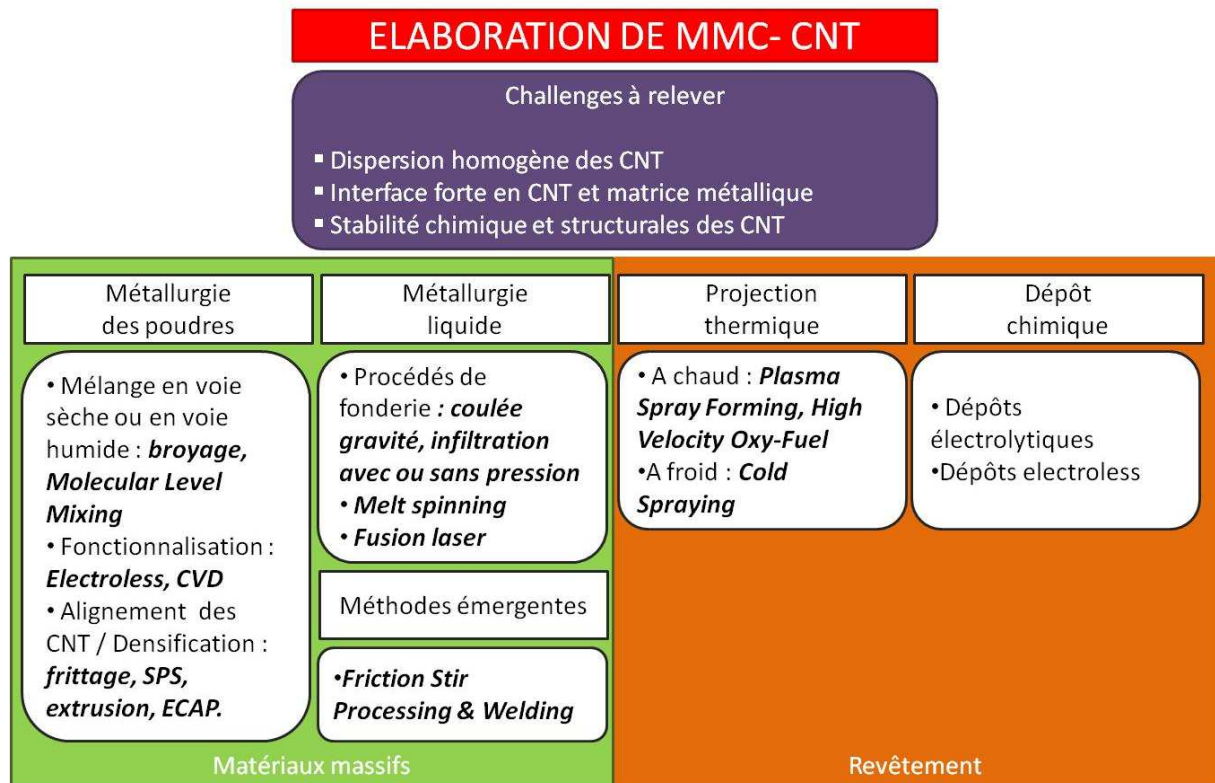


Figure 2-28 : Challenges à relever pour élaborer des MMC-NTC, familles et exemples de procédés

Les modes d'élaboration de MMC-NTC doivent relever tous ces challenges scientifiques et techniques, dont certains sont des verrous à lever. Quatre grandes familles d'élaboration sont identifiables :

- la métallurgie des poudres,
- la métallurgie liquide,
- la projection thermique,
- les dépôts chimiques.

En élaboration de matériaux massifs, d'autres méthodes comme le *friction stir processing* ou le *friction stir welding* (soudage par friction malaxage) permettent également d'obtenir des MMC – NTC. Ce sont deux méthodes d'assemblage où le renfort composite intégré pendant l'opération vient renforcer la

soudure. Ces techniques sont encore marginales car coûteuses et, bien que très étudiées dans la littérature (14), ne sont pas encore sorties du laboratoire.

Nous n'aborderons pas l'élaboration en revêtement (couches minces) car les problématiques d'élaboration ne sont pas les mêmes.

2.4.2. PRINCIPAUX PROCÉDES D'ÉLABORATION DE COMPOSITES AL – NTC MASSIFS

La métallurgie des poudres

A ce jour, ce sont principalement la microstructure et les caractéristiques mécaniques des composites qui ont été détaillées dans la littérature, en les rapprochant des effets induits (bénéfiques ou non) par les NTC. Nous citons ici quelques exemples marquants des caractéristiques publiées à ce jour :

- (33), grâce à un frittage sous vide, obtient un composite dont R_M est presque triplé avec 5%wt de NTC produits in-situ ;
- (30) a augmenté le R_M de l'Al pur de 30% avec 0,55%wt de NTC revêtus de Mo tout en obtenant un niveau de conductibilité électrique à 50% IACS (perte de 7% par rapport à Al pur).

Concernant l'amélioration des propriétés mécaniques d'une part et de la conduction en métallurgie des poudres d'autre part, l'important est d'atteindre le taux de percolation des NTC dans la matrice pour tirer le meilleur bénéfice des NTC. Le taux de percolation représente la teneur (massique ou volumique) en NTC nécessaire pour établir un chemin continu de NTC d'une extrémité à l'autre de la matrice. Ainsi, la propriété de conduction est optimale. Cette percolation s'obtient en optimisant le mélange des poudres (recherche d'un mélange homogène). L'orientation des NTC dans la matrice, du fait de leur caractère anisotrope, est un facteur à considérer pour obtenir une percolation optimale (34).

L'interface matrice / NTC est également critique comme le suggèrent les publications précédemment citées. La présence de carbure Al_4C_3 (composé fragile et sensible à l'hygrométrie), qui modifie les propriétés mécaniques et la conduction, est souvent rapportée (35), (36), (37). Afin de limiter le contact entre l'aluminium et les NTC tout en mettant en œuvre une bonne interface, des dépôts métalliques (Mo, Cu, Ti) à la surface des NTC sont pratiqués par dépôt chimique ou CVD ((30), (14)).

Concernant les propriétés de conduction des composites Al – NTC élaborés par métallurgie des poudres, aucune conductivité électrique améliorée n'a pu être obtenue à ce jour. La couche d'alumine superficielle des poudres d'aluminium dégradent fortement la conduction. L'ajout de NTC apporte un effet composite bénéfique mais les valeurs rapportées sont toujours inférieures à l'aluminium pur élaboré par voie liquide (31).

La voie métallurgie liquide

Les procédés de fonderie

Les méthodes d'élaboration par fusion puis solidification d'un alliage permettent l'obtention de pièces massives aux formes complexes à moindre coût, surtout en ce qui concerne les procédés de fonderie (38). Ces procédés permettent déjà l'élaboration de matériaux composites, notamment à matrice aluminium avec des particules de céramiques (39) (40). Plus récemment et à l'échelle du laboratoire uniquement, des composites à matrice aluminium et à renfort de fibres de carbone (41) ou de NTC (42) ont été élaborés. L'effet indispensable d'un dépôt de Cu améliorant le mouillage ou l'injection d'une poudre composite Al – NTC favorisant la dispersion a été respectivement démontré.

Les principaux défis que doivent relever les procédés d'élaboration par la voie métallurgie sont :

- le mouillage des NTC par la matrice liquide (tensions de surface fortes),
- la dispersion des NTC dans le bain liquide (tendance des NTC à s'agglomérer),
- l'obtention d'une structure homogène après solidification,
- le contrôle des réactions interfaciales.

Parmi les procédés de fonderie, on peut distinguer :

- des procédés d'élaboration « classiques » : le renfort est dispersé dans le métal puis l'ensemble est coulé,
- des procédés d'infiltration (avec ou sans pression extérieure) : le métal liquide infiltre une préforme.

Les procédés d'élaboration par voie de fonderie et les défis qui en découlent seront étudiés plus en détail au paragraphe 2.5 intitulé : Elaboration des MMC-NTC par les procédés de fonderie et leurs propriétés physiques.

Autres procédés

Concernant la métallurgie liquide, nous détaillons les procédés de fonderie. Notons que d'autres procédés ont été étudiés pour l'élaboration en voie métallurgie liquide. On peut citer :

- l'élaboration pulvérente (*melt spinning*) : un alliage est solidifié, goutte à goutte, et à très grande vitesse sur une roue rotative en cuivre. De par la vitesse de solidification et le mouvement rotatif de la roue, des rubans de verre métallique composite sont obtenus. Cela a été testé pour élaborer un composite NTC-Fe-P et il est rapporté que les NTC sont intacts. Toutefois, aucune donnée n'est disponible sur la dispersion des NTC et les interfaces mises en jeu (43).
- le dépôt laser : une poudre composite de métal et de NTC est déposée sur un substrat puis fondue par laser (44). Ce process s'apparente plus à une méthode de dépôt en surface.

2.4.3. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR METALLURGIE DES POUDRES / LIQUIDE

La Figure 2-29 présente et compare les améliorations obtenues sur des composites élaborés selon la métallurgie des poudres d'après (45) et les procédés de fonderie qui seront vus section suivante.

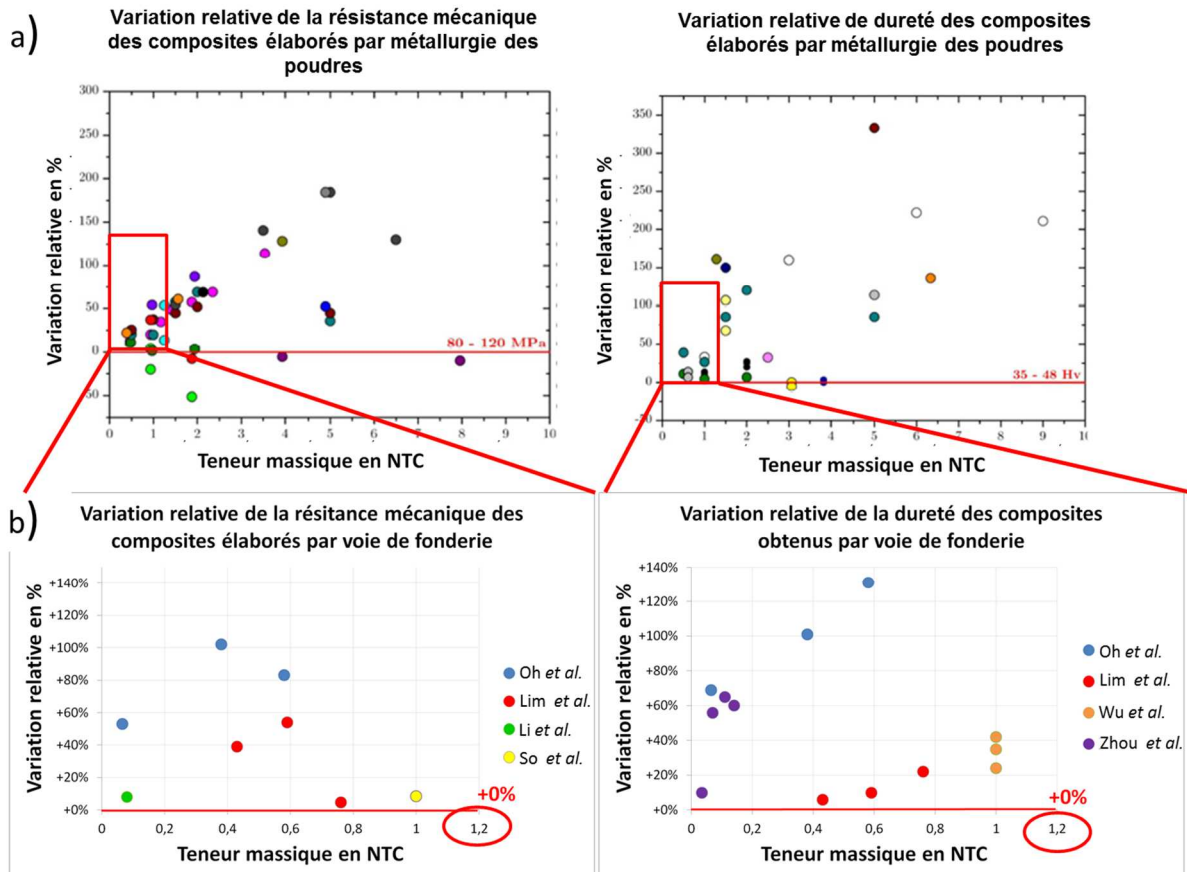


Figure 2-29 : Comparatif des améliorations relatives en R_M et dureté obtenues par (a) métallurgie des poudres (issu de (45)) et (b) par voie de fonderie (détail page 56)

Une valeur remarquable est la teneur en NTC introduisible dans la matrice durant l'élaboration : 1%wt max rapporté par notre étude bibliographique contre 9%wt max rapporté par F. Housaer dans sa thèse sur l'élaboration de composites Al - NTC (la partie a de la Figure 2-29 est issue de son étude bibliographique). Les améliorations de résistance mécanique sont équivalentes en métallurgie des poudres et en métallurgie liquide. Les augmentations de dureté en procédés de fonderie semblent également correspondre à ce qui peut être observé en métallurgie des poudres.

On remarque également qu'en élaboration par métallurgie liquide de composites Al - NTC, peu de données sont disponibles dans la littérature

Si ces résultats sont à prendre avec précautions, il semble que les procédés de fonderie soient en mesure de concurrencer les procédés de métallurgie des poudres, ce qui les rend particulièrement attrayants.

2.4.4. CONCLUSIONS

Les différentes méthodes d'élaboration de MMC-NTC ont été passées en revue, ainsi que les points clés relatifs à celles-ci.

L'élaboration de composites Al – NTC par des procédés de fonderie, qui est le cœur de notre sujet, est encore à approfondir. L'intérêt est fort car cette voie permettrait de produire des composites massifs à grande échelle. Toutefois, peu de publications sont disponibles et celles-ci traitent surtout d'infiltration de préformes poreuses de NTC sans pression extérieure (46) ou (47). Des procédés d'élaboration à bas coût de production, proches des procédés de fonderie classique type coulée continue sont en passe de voir le jour (48) (42), (49), (50).

2.5. ELABORATION DES MMC-NTC PAR LES PROCÉDES DE FONDERIE ET LEURS PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ce chapitre porte sur l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique par la voie métallurgie liquide. Concernant les composites à matrice aluminium sans précision sur la nature des renforts (NTC ou NFC ou céramiques), nous les nommerons AMC pour *Aluminium Matrix Composite*.

Dans un premier temps, nous analyserons les challenges à relever pour élaborer un composite aluminium – nanotubes de carbone (Al – NTC). Ces challenges concernent le mouillage des NTC par l'aluminium, les moyens de disperser les NTC dans le liquide et leur alignement dans la matrice solide.

Dans un deuxième temps, nous détaillerons l'état de l'art des composites Al – NTC. L'état de l'art référence toutes les nuances d'aluminium avec un intérêt tout particulier pour les nuances d'aluminium pur. Les procédés utilisés dans la littérature seront discutés en pointant les conditions d'élaboration en voie liquide et les propriétés remarquables obtenues lorsqu'elles sont décrites dans l'article correspondant. Nous nous intéresserons à toutes les propriétés physiques publiées car elles sont, selon nous, révélatrices de la bonne intégration des NTC dans la matrice solidifiée. D'autres matrices seront également présentées quand les procédés d'élaboration et/ou les propriétés remarquables obtenues sont jugées intéressantes.

2.5.1. CHALLENGES A RELEVER POUR L'ÉLABORATION DES COMPOSITES AL-NTC PAR VOIE LIQUIDE

Intégrer les NTC dans le métal liquide

Le mouillage du carbone par l'aluminium est long

La Figure 2-30 montre, en fonction du temps, l'évolution de l'angle de mouillage de l'aluminium liquide sur des substrats carbone de nature différente : carbone vitreux, carbone pyrolytique et graphite pseudo monocristallin.

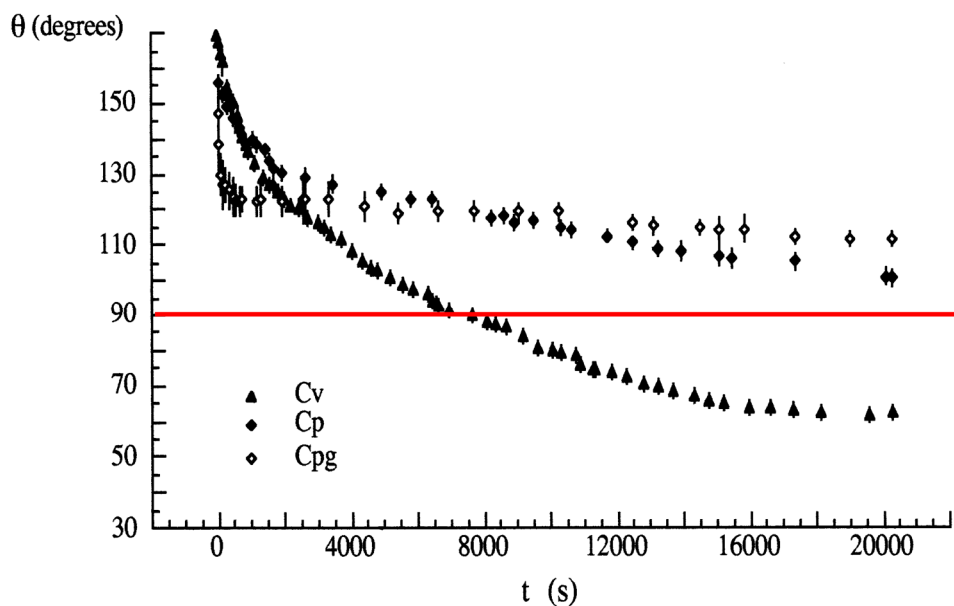


Figure 2-30 Cinétique de mouillage d'Al pur liquide sur (Cv) carbone vitreux, (Cp) carbone pyrolytique, (Cpg) graphite pseudo monocristallin (51)

La courbe obtenue est la cinétique de mouillage. Le carbone pyrolytique présente un caractère mouillant ($\theta < 90^\circ$) après 8000 secondes. Le graphite et le carbone vitreux sont non mouillants : l'angle de contact final rapporté dans la littérature est de 139° sur carbone vitreux et de 123° sur carbone pseudo monocristallin (51). Ce non-mouillage du carbone par l'aluminium liquide n'est pas opportun pour conserver des NTC dans l'aluminium liquide car ils auront tendance à être rejetés en dehors du liquide. Il semble a priori nécessaire de mettre en œuvre des mécanismes favorisant le mouillage.

Comme vu précédemment, les énergies mises en jeu lors du mouillage sont les énergies de surface γ_{SV} , γ_{SL} et $\nu\gamma_{LV}$. Ainsi, le paramètre d'étalement S présenté dans l'équation (2.1) montre qu'il est possible de piloter le mouillage en influant sur chaque énergie de surface, c'est-à-dire en modifiant un ou plusieurs des composants du système : l'atmosphère, le solide ou le liquide.

D'une façon générale, si l'aluminium liquide mouille mal les solides dans les essais de mouillabilité c'est parce qu'il est toujours entouré d'une pellicule d'alumine Al_2O_3 et que Al liquide est très difficilement en contact direct avec le substrat étudié (51).

K. Landry *et al.* proposent (52), afin que l'aluminium puisse malgré tout mouiller un solide, qu'une réaction de réduction entre Al et Al_2O_3 doit d'abord avoir lieu. Cette réaction se fait naturellement et le produit de cette réaction est le sous-oxyde Al_2O qui est volatile. La cinétique de mouillage d' Al_2O_3 par Al est déjà non négligeable (10 minutes) et ne conduit pas à un angle de mouillage considéré comme satisfaisant d'après les critères évoqués car supérieur à 90° .

Néanmoins, de l'aluminium est ainsi libéré localement et peut ensuite mouiller le solide avec lequel il est en contact.

Amélioration du mouillage

Mouillage réactif par dépôt sur le substrat

Comme dit en introduction, l'aluminium pur liquide ne mouille pas le graphite. Si l'aluminium liquide présente un angle de mouillage décroissant dans le temps, c'est d'abord par la désoxydation à l'interface de la pellicule d'alumine (15 minutes, Figure 2-30). Seulement ensuite apparaît l'angle de mouillage réel entre Al et le carbone ($\approx 120^\circ$). Cet angle diminue ensuite par la formation de carbure Al_4C_3 à l'interface jusqu'à une valeur stable qui est toujours supérieure à 90° pour le graphite, donc non mouillant.

Une solution pour s'affranchir du temps de désoxydation de la couche d'alumine est de déchirer cette couche. En l'absence d'éléments oxydants, l'aluminium liquide se trouverait ainsi directement en contact avec le solide. Etant donné la cinétique de désoxydation de l'alumine, on comprend la nécessité de mettre en contact le solide directement avec l'aluminium liquide.

L'application d'un revêtement métallique ou céramique à la surface du carbone peut permettre un meilleur mouillage par l'aluminium liquide. Un revêtement aluminium à la surface du carbone serait inopportun car il s'oxyderait et le problème discuté précédemment se poserait à nouveau. Un revêtement cuivre est une solution qui est couramment étudiée dans la littérature pour l'élaboration de composites Al – (16) (50) (41), il est nécessaire d'en étudier le mouillage par Al pour déterminer le bien fondé de son utilisation en métallurgie liquide.

Bien qu'aucune cinétique de mouillage du cuivre par l'aluminium liquide n'ait pu être référencée, le mouillage de Cu par Al liquide a été observé expérimentalement par Oh *et al* (50). La Figure 2-31 présente les angles de mouillage obtenus sur graphite pur et sur graphite avec dépôt cuivre.

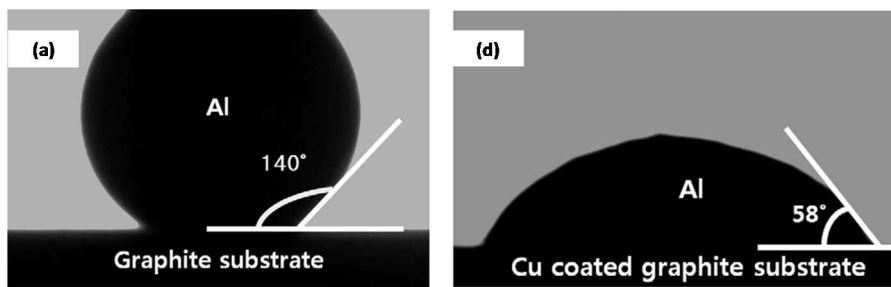


Figure 2-31 : angle de mouillage à 700°C sous hydrogène entre (a) Al et graphite, (b) Al et graphite revêtu de cuivre (50)

Cela montre clairement l'effet bénéfique du revêtement de cuivre sur le mouillage d'un substrat graphite. **L'angle de mouillage de l'aluminium sur le graphite, de 140°, a été considérablement abaissé à 58° grâce à un dépôt de cuivre intermédiaire.** Le cuivre peut être déposé par des procédés *electroless* ou *Molecular Level Mixing*. C'est ce dernier qui a été retenu pour MC+, son principe est décrit en annexe 6.3.

Un autre dépôt métallique référencé pour l'élaboration de composite NTC est le titane, mais aucune cinétique de mouillage du titane par l'aluminium ou angle de mouillage n'a pu être référencé. Des informations sont disponibles sur le mouillage du carbure de titane TiC dans (51) et montrent qu'Al présente un angle de mouillage inférieur à 90° sur TiC pour $T > 750^{\circ}\text{C}$ après 30 minutes de contact. L'angle de mouillage minimum rapporté est de 67° pour une température de 785°C sous vide (2×10^{-7} mbar), ce qui est plus que l'angle observé Figure 2-31. Le titane est moins mouillé par Al que le cuivre.

Le mouillage de la céramique SiC par l'aluminium est mieux étudié dans la littérature. La cinétique de mouillage est également longue et sensible à la température. Une augmentation de la température de 50°C favorise le mouillage de façon non négligeable. Le carbure d'aluminium est observé localement à l'interface. Il se forme par dissolution du carbone de SiC qui précipite en Al_4C_3 . Le silicium libéré entre en solution dans l'aluminium liquide. La formation d' Al_4C_3 est grandement accélérée à des températures supérieures à 1000°C.

So *et al* (53) ont étudié le mouillage de pellets de NTC, recouverts ou non de SiC, par de l'aluminium liquide à 800°C sous vide (1.2×10^{-2} mbar). Les angles de mouillage finaux sont présentés Figure 2-32. Un meilleur mouillage est constaté même si l'angle final obtenu est toujours largement supérieur à 90°. L'intégration de NTC recouverts de SiC mérite donc d'être essayé.

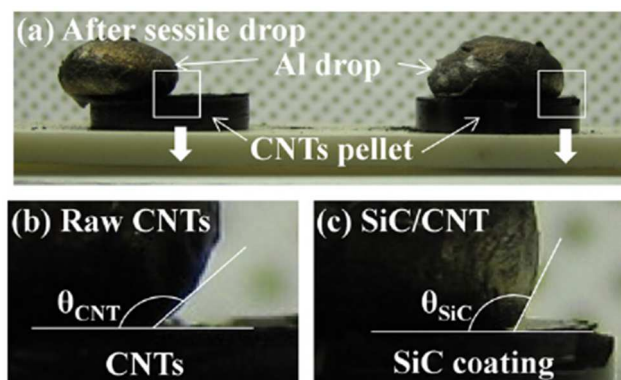


Figure 2-32 : Angle de mouillage entre des pellets (b) de NTC bruts et (c) de NTC recouverts de SiC (53)

Mouillage réactif par ajout d'un élément d'alliage

Durant la phase liquide du métal composite (chargé en renforts), il est possible de favoriser le mouillage en ajoutant un élément d'alliage qui va réagir avec le renfort. Concernant l'aluminium liquide, les éléments d'alliage étudiés dans la littérature sont le silicium et le titane. Les cinétiques de mouillage de carbone vitreux par des alliages Al – Si montrent une sensible amélioration par l'ajout de

Si. Toutefois, les teneurs en Si requises (jusqu'à 20%at. Si) sont inacceptables pour des conducteurs électriques car la conductivité électrique résultante est fortement dégradée. (52).

Les éléments typiquement mis en œuvre sont le silicium, le magnésium et le cuivre, respectivement à des teneurs allant jusqu'à 12wt% (47), 10wt% (54) et 4wt% (46). Les intervalles de solidification obtenus sont de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius.

Pour l'application câble électrique, de telles additions en éléments d'alliages sont également inacceptables (cf. Figure 2-27). C'est certainement la raison pour laquelle les nuances AA6xxx, avec des teneurs en Mg et Si – atteignant respectivement 1wt% et 0,50wt% - sont très étudiées dans la littérature (41), (55), (56). L'intervalle de solidification est alors de quelques degrés seulement.

Disperser les NTC dans le métal liquide

Les NTC et l'aluminium liquide ont des densités apparentes relatives respectivement de 1,3 à 2 et de 2,7. Le non-mouillage déjà évoqué et la différence de densité font que les NTC auront spontanément tendance à flotter à la surface de l'aluminium liquide. Il est nécessaire de les maintenir en suspension pour avoir un liquide composite homogène qui pourra ensuite être coulé (dans un moule ou en continu dans une filière) afin d'obtenir, on l'espère, un solide homogène. Des auteurs rapportent des propriétés physiques dégradées à cause d'amas de NTC quand ils obtiennent de bons résultats avec une dispersion homogène (48).

Le moyen le plus simple pour réaliser une suspension homogène est d'appliquer une agitation mécanique au liquide. Deux moyens de brassage sont possibles : par hélice qui crée un vortex (*stir-casting*) (50) ou par ultrasons (57). Chaque auteur défend sa méthode et il n'a pas été possible de conclure si l'une ou l'autre des méthodes était meilleure. En effet, chacune comporte des avantages et des inconvénients. Le *stir-casting* est facile à mettre en œuvre mais est une solution encombrante en pratique. Les ultrasons sont compliqués à mettre en place (tenue en température et placement de la sonde).

La présence d'un intervalle de solidification est une bonne opportunité pour obtenir une dispersion homogène. Les renforts carbone, revêtus ou non d'un dépôt métallique ou céramique pour un meilleur mouillage, sont alors poussés par le front de solidification et se retrouvent comme « piégés » aux joints de grain dans la matrice.

En outre, un brassage mécanique, ultrasons ou électromagnétique, peut apporter des forces de cisaillement pour dissoudre les grosses dendrites solides qui se forment en coexistence avec la phase liquide dans laquelle baignent les renforts. Des dendrites plus fines sont alors créées et le métal solidifié présente une microstructure très fine qui permet une bonne dispersion des renforts dans le solide. Les propriétés thixotropes de certains alliages sont judicieusement utilisées dans cette situation via des procédés comme le *Compocasting* (58) ou le *thixocasting* (59).

Pour finir avec une technique originale de dispersion des NTC dans le liquide solidifié, nous citons les auteurs de (48) qui ont utilisé les turbulences du remplissage du moule lors de la coulée sous pression de leur échantillon composite, par analogie avec la post-inoculation pratiquée en fonderie de fonte. Ils ont rapporté qu'une « papillote » de NTC enveloppée dans une feuille d'aluminium, et placée entre à l'entrée du moule, permet de disperser efficacement les NTC dans l'aluminium pendant le remplissage du moule.

Orienter les NTC pour en tirer le meilleur

Du fait de leur caractère très anisotrope, l'orientation des NTC aura un rôle certain sur les propriétés physiques finales du solide composite. Selon l'application voulue et les propriétés recherchées, il sera souhaitable de les orienter tous dans la même direction (câbles mécaniques ou conducteurs), selon

deux directions (tôles à propriétés renforcées) ou dans toutes les directions de l'espace (cas des pièces massives soumises à des contraintes triaxiales).

En métallurgie des poudres, la pression appliquée lors du frittage de la poudre composite oriente naturellement les NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression (34), même si certains auteurs pratiquent systématiquement une extrusion à chaud sur leur composite pour orienter ensuite les NTC selon une seule direction (60).

En métallurgie liquide, deux cas principaux sont rencontrés pour orienter les NTC :

- l'infiltration d'une préforme poreuse formée de NTC alignés aléatoirement. Une pression est éventuellement appliquée pour « forcer » le contact entre la matrice et les NTC. C'est souvent la résistance en compression qui est étudiée sur ces échantillons.
- la coulée d'une billette qui est ensuite extrudée à chaud pour orienter les NTC selon une direction afin d'étudier la résistance mécanique en traction.

2.5.2. ETAT DE L'ART DES AMC A RENFORT NANOMETRIQUES ELABORES PAR VOIE DE FONDERIE

Les renforts étudiés dans la littérature sont de deux natures : les renforts continus et les renforts discontinus. Parmi les renforts continus, on trouvera par exemple de longues fibres de nanotubes de carbone. Leur rapport de forme, défini par le rapport de leur longueur et de leur diamètre, tend vers l'infini avec des longueurs de l'ordre de quelques centimètres à plusieurs dizaines de mètres. Les renforts discontinus se caractérisent par des rapports de forme finis, avec des longueurs, largement inférieures à un centimètre quelques micromètres.

Les renforts discontinus comportent deux sous-catégories : les renforts tubulaires (NTC, whiskers, etc.) et les renforts particuliers (type alumine, SiC, etc.). La différence entre les renforts tubulaires et particuliers s'identifie par leur rapport de forme, défini par le rapport : longueur / diamètre, respectivement supérieurs à 10 et proches de l'unité. Il existe également des renforts dits hybrides, qui sont des renforts continus contenant des renforts discontinus.

Le consortium MC+ a retenu les nanotubes de carbone comme voie à l'élaboration de matériaux nouveaux. Les nanotubes de carbone sont des renforts discontinus tubulaires ayant un très grand rapport de forme. Ce paragraphe abordera donc l'élaboration de composites à matrice métallique contenant des renforts discontinus.

Les procédés d'élaboration de composites à matrice métallique par la voie métallurgie liquide présentés ci-après concernent les nanofibres de carbone (NFC), car elles peuvent être considérées comme des nanotubes de carbone de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Les nanoparticules ne sont ici pas abordées, même si la littérature est abondante sur le sujet, car les problématiques d'élaboration ne sont pas tout à fait les mêmes (réactivité avec la matrice, pelottage, etc.). Des exemples d'études avec matrices aluminium alliées, cuivre et magnésium sont présentées quand elles apportent un intérêt sur le procédé de fabrication et / ou les propriétés physiques. En effet, ce sont deux points fondamentaux qui sont détaillés dans les tableaux synthétiques Tableau 5, Tableau 6, Tableau 7 et Tableau 8.

Le Tableau 5 présente le procédé d'élaboration d'un composite aluminium A1050 – NTC et les propriétés mécaniques obtenues.

Tableau 5 : Procédé d'élaboration d'Al-NFC et ses propriétés physiques (50)

Nanofibres de carbone		Référence						
PROCESS	MATRICE	PARAMETRES BAIN LIQUIDE		INTEGRATION RENFORT		DISPERSION RENFORT		
Nom & Détails	Dim. Renfort	Atmosphère / T (°C)		Mode	Détails	Mode	Détails	
STIR CASTING NFC : Vibration milling+dispersion dans eau distillée avec agent dispersant+traitement SnCl ₂ /PdCl ₂ (20°C)+filtrage+lavage+dépôt Cu dans CuSO ₄ à 45°C. Incorporation d'un sucre 95wt%Al +5wt%NFC dans Al liquide puis coulée. Extrudé à 400°C, ratio 15:1, 110 tonnes.	500g A1050 Ø=120-150nm (99,5%Al)	N ₂ bain=700°C Moule refroidi		Sucre (Ø20mm h=15mm) fritté (560°C, 25MPa) sous vide secondaire		Stir casting 700°C 2min 1000rpm		
	DEPOT		PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSITE					
	Méthode	El.	Dim. Éch.	% renfort	Rm	Re	A%	Dureté
	electroless Cu	éprouvette : 102mm *11mm	0,065wt 0,38wt 0,58wt	↗+53% ↗+102% ↗+83%	↘-9% ↗+52% ↗+44%	↘-4% ↘-62% ↘-61%	HV ↗+69% HV ↗+102% HV ↗+131%	

2.5. - Elaboration des MMC-NTC par les procédés de fonderie et leurs propriétés physiques

Un dépôt de cuivre (épaisseur 70 nm) a été réalisé sur les NTC. Les auteurs rapportent une nette amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau composite comparativement à un matériau de référence élaboré dans les mêmes conditions : Rm doublé avec 0,38%wt de NFC (50).

Le procédé présenté Tableau 6 est intéressant car il présente une méthode originale pour la dispersion des NTC dans le composite : le *semi-powder processing* (61).

Tableau 6 : Elaboration d'un composite Al-NTC et ses propriétés physiques (61)

Nanotubes de carbone		Référence						
PROCESS	MATRICE	PARAMETRES BAIN LIQUIDE		INTEGRATION RENFORT		DISPERSION RENFORT		
Nom & Détail	Dim. Renfort	Atmosphère / T (°C)		Mode	Détails	Mode Paramètres		
SEMI POWDER PROCESSING Mechanical alloying de poudre Al+ MWCNT 3h Compaction à 100MPa puis chauffe à diverses températures (600, 620, 640°C) avec pression uniaxiale 50MPa quand T > 580°C	AA6061 (1% Mg + 0,5%Si + 0,28% Cu + 0,27%Fe) Ø=20-50nm L=1µm	50MPa après 42min de fusion 620°C		Infiltration 50MPa		Mechanical alloying SPEX800M 3heures Compact. 100MPa		
	DEPOT	PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSITE						
	Méthode	El.	taille	% renfort	Rm	Re	A%	Dureté
	-	-	Ø = 9,5mm h = ?	+ 1% 600°C 620°C 640°C	-	-	-	↗ 35% ↗ 42% ↗ 24%

Afin de s'affranchir des problèmes de flottaison des NTC à l'état liquide (dus à la somme des différences des densités et des tensions de surface), les auteurs de (61) mélangent les éléments à l'état poudre puis fondent partiellement l'aluminium tout en appliquant une pression. Cette fusion partielle est possible grâce à l'existence d'un intervalle de solidification entre 580°C et 650°C dans le cas de l'aluminium AA6061. Les auteurs rapportent une augmentation de la dureté avec 1%wt. NTC.

Dans (46) présentée Tableau 7, une préforme composite est infiltrée sans pression extérieure par un alliage Al 2024 (~ 4% Cu et 1,5% Mg massiques).

Tableau 7 : Procédé d'élaboration d'un composite Al-NTC et ses propriétés physiques [46]

Nanotubes de carbone		Référence						
PROCESS	MATRICE	PARAMETRES BAIN LIQUIDE		INTEGRATION RENFORT		DISPERSION RENFORT		
Nom & Détail	Dim. Renfort	Atmosphère / T (°C)		Mode	Détails	Mode Paramètres		
GRAVITY CASTING Réalisation d'une préforme CNT/Al/Mg par la voie des poudres (avec ≠ proportions de chaque élément) + infiltration de la préforme avec LY12 Al à 800°C pendant 5h sous N2 (ou Ar)	AA2024 Ø=20-40nm	N2 / Ar 800°C		Infiltration 5h		Préforme		
	ALLIAGE /	PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSITE						
	Méthode	El.	taille	% renfort	Rm	Re	A%	Dureté
	-	-	0-20% CNT	-	-	-	-	↗ jusque 15%vol CNT puis ↘ à 20%

Une augmentation de la dureté est constatée jusqu'à une fraction volumique de 15% NTC. L'information la plus intéressante de cette publication concerne l'atmosphère mise en œuvre : les auteurs rapportent qu'avec une atmosphère argon (Ar), la préforme était difficilement infiltrée alors qu'en présence de N₂, l'infiltration ne posait aucun problème. Les auteurs pensent qu'en présence de N₂, un composé Mg₃N₂ favorise le mouillage de la préforme par le métal liquide.

Le Tableau 8 présente trois procédés d'élaboration différents qui utilisent sensiblement la même nuance : un aluminium allié avec 7% Si et 0.3% Mg. Des additions ont été réalisées par les auteurs dans le cadre de leur étude pour favoriser le mouillage (sinon l'intégration des NTC dans le métal liquide). Ce qui nous intéresse ici, ce sont les paramètres d'élaboration des composites.

Tableau 8 : Procédés d'élaboration Al fortement alliés - NTC et leurs propriétés physiques (respectivement : (42), (48), (53))

Nanotubes de carbone		Référence						
PROCESS	MATRICE	PARAMETRES BAIN LIQUIDE		INTEGRATION RENFORT		DISPERSION RENFORT		
Nom & Détail	Dim. Renfort	Atmosphère / T (°C)		Mode	Détails	Mode	Paramètres	
COMPOCASTING 1°) Electrolyse Ni-P à 80°C 1h 500rpm pH=5,5 2°) Four à résistance avec quenouille+mélangeur 500rpm+injecteur pour poudre	A356+1% Mg Ø=10-30nm < 100µm	Air		Injection gaz porteur Argon		Stir casting 500rpm		
		601°C 610°C 700°C						
	ALLIAGE /		PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSITE					
	Méthode	El.	taille	% renfort	Rm	Re	A%	Dureté
electroless Ni-P-CNT 1/6 Poudre Al		Moule : h=11cm Ø 10cm	30%sol 0% / 2% 15%sol 0% / 2% 0%sol 0% / 2%	-	-	-	↗+15% ↗+30% ↗+20%)	
Nanotubes de carbone		Référence						
PROCESS	MATRICE	PARAMETRES BAIN LIQUIDE		INTEGRATION RENFORT		DISPERSION RENFORT		
Nom & Détail	Dim. Renfort	Atmosphère / T (°C)		Mode	Détails	Mode	Paramètres	
HIGH PRESSURE DIE CASTING Fonderie sous haute pression classique, vitesse piston = 250m/s	AlSi10Mg	Air bain=? moule=200°C		Papillote feuille aluminium		Natural flow 250m/s		
	ALLIAGE /		PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSITE					
	Méthode	El.	taille	% renfort	Rm	Re	A%	Dureté
-		L > 100mm	0,05wt% MWCNT	↗+8%	-	↗+27%	-	
Nanotubes de carbone		Référence						
PROCESS	MATRICE	PARAMETRES BAIN LIQUIDE		INTEGRATION RENFORT		DISPERSION RENFORT		
Nom & Détail	Dim. Renfort	Atmosphère / T (°C)		Mode	Détails	Mode	Paramètres	
STIR CASTING Broyage CNT.SiC + poudre A356.2 pendant 5h. Fusion 650°C sous vide (1.2x10 ⁻³ mbar) Intégration renfort sous forme de granulats Al+CNT.SiC Stirring 500rpm (tige graphite) + die casting	A356.2 Ø10-30nm L≈40µm	10 ⁻³ mbar bain=650°C		Granulat		Stir Casting impeller graphite 500rpm		
	ALLIAGE /		PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSITE					
	Méthode	El.	taille	% renfort	Rm	Re	A%	Dureté
TTh diffusion SiC		-	+ 1% CNT Ratios SiC:CNT 3:5 / 6:5 / 12:5 / 20:5	↗ + 16%	↗ + 25%	↘-40%	-	

En premier, Abbasipour *et al.* ont utilisé la technique du *compoasting* (42). C'est une technique qui consiste à brasser un métal dans son intervalle de solidification (coexistence d'une phase liquide et d'une phase solide à proportions variables selon la température). Le brassage, ici à 500 tours.min⁻¹, casse les dendrites de solide qui se forment : une structure fine est ainsi obtenue. Les auteurs espèrent ainsi disperser les NTC injectés dans le mélange {poudre d'aluminium + NTC} avec un gaz porteur neutre. Une augmentation de la dureté est obtenue avec 2%wt NTC par rapport à une

référence sans NTC, élaborée dans les mêmes conditions. Le rôle des NTC sur la diminution de la taille des grains est discuté : ils semblent gêner la croissance des dendrites. Une diminution de la taille des grains étant observée, l'augmentation de la dureté est en partie due à l'effet Hall-Petch. Cependant, le débat concernant la contribution des NTC sur la germination reste ouvert.

En second, Li *et al.* ont utilisé la fonderie sous pression pour élaborer leur composite avec 0,05%wt NTC (48). Pour intégrer les NTC : une papillote est placée à l'entrée du moule. Une légère amélioration de la résistance mécanique est obtenue (+8%) et l'allongement est augmenté de 4,6% (alliage pur) à 5,9% (alliage + 0,05%wt NTC). C'est un résultat étonnant car une augmentation de R_M est souvent accompagnée d'une baisse de l'allongement dans les matériaux conventionnels (62) (63). Les auteurs rapportent également que les vitesses de remplissage et de solidification du procédé permettent de disperser les NTC efficacement et évitent la formation de carbure d'aluminium. Néanmoins, il faut noter que les résultats présentés ont une grande incertitude qui peut gommer la tendance.

En troisième, So *et al.* ont réalisé un granulats composite qui permet la formation de carbure de silicium à la surface des NTC (selon des ratios définis par les rapports massiques Si – NTC) et les NTC sont enrobés d'aluminium grâce à un broyage qui ne détériore pas les NTC selon les auteurs. Cette poudre est ensuite fondue à 650°C et brassée à 500 tours.min⁻¹ avant d'être coulée dans un moule métallique. Des tests de tractions sont pratiqués mais aucune information n'est donnée sur leur mode de préparation. Une augmentation de la résistance mécanique accompagnée d'une baisse d'allongement est constatée par rapport à des références élaborées dans les mêmes conditions. Les auteurs imputent cela à un transfert de charge mécanique sur les NTC via le carbure de silicium, ce dernier favorisant également le mouillage de l'aluminium liquide.

2.5.3. CONCLUSIONS SUR L'ÉLABORATION PAR VOIE LIQUIDE

L'étude bibliographique des composites élaborés par métallurgie liquide a permis de prendre conscience des notions de mouillage et de leur importance pour l'intégration des renforts dans le liquide. Sans agent mouillant (dépôt ou élément d'alliage), il sera difficile d'intégrer les NTC dans le liquide pour couler un composite. Un dépôt sur les NTC semble être une bonne solution car les éléments d'alliages nuisent à la conductivité électrique de l'aluminium.

La dispersion des renforts pour obtenir un liquide composite homogène, donc un composite solidifié homogène, est également importante. La méthode la plus simple à mettre en œuvre est le brassage mécanique qui semble montrer de bons résultats dans la littérature. Les vitesses de brassage vont de 500 tours.min⁻¹ à 1000 tours.min⁻¹. Les ultrasons pourront également être mis en œuvre. L'élaboration en *compocasting* a l'air très prometteur comme technique mais nécessite un appareillage difficile à mettre en œuvre et dont ne dispose pas les membres du consortium MC+.

La littérature présente souvent des résultats après extrusion à chaud d'échantillons élaborés en coulée *batch* (par opposition à la coulée continue). L'influence de l'orientation des NTC a ainsi été mise en évidence.

L'état de l'art des composites NTC à matrices aluminium élaborés par voie de fonderie a permis de mettre en évidence plusieurs points :

- Peu de publications existent. Nous n'en avons pu en référencer qu'une dizaine. Nous avons présenté les six plus intéressantes concernant les MMC – NTC à matrices aluminium.
- Aucune publication traitant de coulée continue n'a pu être référencée.
- Aucun auteur ne présente l'analyse élémentaire des composites élaborés concernant le dosage du carbone, ni des autres éléments.
- Aucun auteur n'utilise de procédé de fusion par induction.
- Aucun auteur ne caractérise les propriétés de conduction, électrique ou thermique, des composites élaborés. Un grand flou existe donc de côté-là et nous tâcherons d'apporter des éléments de réponse avec notre étude expérimentale.
- La question de la germination hétérogène sur les NTC a également été soulevée.

2.6. CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CHOIX POUR LA SUITE DE L'ETUDE

La prévision des réactions physicochimiques par des considérations thermodynamiques a été abordée. En particulier, il a été établi que l'aluminium est très réactif avec l'oxygène et comment prédire les pouvoirs réducteurs des espèces. Le diagramme d'Ellingham a été introduit comme outil d'aide à ces prévisions. Les mécanismes de la diffusion ont également été rappelés, et en particulier, le calcul des coefficients de diffusion. Les cinétiques de réaction, que la thermodynamique ne renseigne pas, pourront ainsi être établies.

Nous avons également rappelé les différents mécanismes qui permettent la germination du solide dans le liquide. Le rôle de la température comme force motrice pour la germination hétérogène a été décrit, ainsi que le rôle de la géométrie des surfaces. La question de la germination éventuelle de l'aluminium sur les NTC a été soulevée et nous tenterons d'y répondre par la suite.

Nous avons montré comment les paramètres thermiques (gradient thermique et vitesse de refroidissement) conditionnent le front de solidification et la structure de coulée obtenue. Nous avons vu que les NTC seraient rejetés aux joints de grain dans des conditions de coulée standard. Pour obtenir une structure de coulée équiaxe fine, seul moyen de garantir une dispersion homogène des NTC dans le solide, il nous faudra mettre en œuvre un fort gradient thermique associé à une vitesse de refroidissement élevée.

La coulée continue a été expliquée. En effet, d'un point de vue industriel, l'élaboration de câbles composites à conductivité électrique améliorée par coulée continue est le cas idéal : outil industriel déjà existant permettant une production de masse à moindre coût. Nous avons insisté sur les moyens de piloter la structure de solidification en coulée continue. En particulier, le rôle de la thermique est encore primordial pour obtenir une structure fine mais nous avons précisé qu'un brassage électromagnétique de la zone de solidification pouvait être mis en œuvre. Il a été dit que, pour aller dans le sens naturel des NTC immergés dans un métal liquide, une coulée continue par le haut peut être envisagée.

Les NTC ont été introduits et leurs propriétés physiques rappelées et nous avons montré qu'ils surpassent largement le cuivre et l'aluminium dans tous les domaines. C'est pourquoi l'intérêt est fort, tout particulièrement pour élaborer un câble composite Al – NTC, léger et robuste, qui ait une conductivité électrique améliorée.

Nous avons présenté les méthodes usuelles d'élaboration des composites à matrice métalliques renforcées de NTC. La métallurgie des poudres est largement dominante car elle permet « facilement » d'obtenir une dispersion homogène de poudres composites qui est ensuite densifiée. D'excellentes propriétés mécaniques à partir de poudres homogènes ont été obtenues à l'échelle du laboratoire (résistance mécanique parfois doublée).

Nous avons abordé la notion de seuil de percolation qui permet d'atteindre les propriétés maximum en théorie. Les composites à matrices aluminium élaborés par métallurgie des poudres ont montré leurs limites au niveau de la conduction électrique car la couche d'alumine superficielle des grains d'aluminium bloque le passage des électrons, même quand le seuil de percolation est théoriquement atteint. L'élaboration par métallurgie liquide reste donc une piste à explorer.

Cette étude bibliographique a mis en évidence les points clés sur lesquels il faudra travailler pour augmenter nos chances d'élaborer des composites à conductivité améliorée par la voie liquide. En métallurgie liquide, le premier point critique est l'intégration des NTC dans la matrice qui passe d'abord par un mouillage satisfaisant sous peine de voir les NTC éjectés du bain liquide. Cette

synthèse a permis d'identifier les paramètres qui permettent un bon mouillage entre les bains liquides d'aluminium et les NTC. Pour les matrices aluminium, un dépôt de cuivre ou de carbure de silicium semble a priori nécessaire.

Toujours critique en ce qui concerne l'intégration des NTC dans le bain liquide, les NTC et le dépôt éventuellement pratiqué doivent a priori être préservés de tout contact avec les oxydes présents à la surface des bains liquides. Les NTC devront donc être directement intégrés dans le bain. Plusieurs solutions d'injection des NTC pourront être étudiées : la réalisation d'alliage-mère sous forme de sures (poudre composite compactée) qui seront déposés dans le bain ou l'injection directe de NTC en poudres ou de granulat composite par un gaz porteur ou pré-conditionnés. Afin de limiter l'oxydation, l'élaboration sera réalisée en atmosphère neutre, réductrice ou sous vide et le métal liquide composite sera coulé par le fond. Les températures d'élaboration mises en évidence par la synthèse sont proches de celles habituellement pratiquées. L'impact de la température d'élaboration pourra être étudiée mais ce n'est a priori pas un point critique.

Le deuxième point critique en métallurgie liquide est la dispersion des NTC dans le bain liquide afin d'obtenir une répartition homogène des NTC dans la matrice solidifiée. A l'heure actuelle, dans la littérature, la dispersion passe principalement par un brassage mécanique adéquat du bain qui se fait avec une hélice. La littérature n'étant pas précise, les paramètres de brassage mécanique (vitesse de rotation de l'hélice et temps de brassage) devront être étudiés. L'effet d'un brassage électromagnétique sur la dispersion pourra être étudié car cela apporterait une solution intéressante. Le maintien de cette bonne dispersion à l'état solide passera par l'obtention d'une structure de solidification la plus fine possible. Il faudra mettre en œuvre des moyens expérimentaux pour y parvenir.

Le troisième point critique pour l'élaboration des composites NTC en métallurgie liquide est un point également soulevé en métallurgie des poudres : la densification et l'alignement des NTC. La synthèse montre que les opérations de mise en forme en phase solide (extrusion, tréfilage) réalisées sur un barreau coulé densifient et alignent les NTC dans le sens du fil. L'effet du laminage et du tréfilage sur la densification du composite et sur l'alignement des NTC pourra être étudié.

3. TRAVAUX EXPLORATOIRES ET REALISATION DES MOYENS D'ESSAIS

3.1. INTRODUCTION

Au lancement de la thèse, l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique par voie liquide était un domaine dans lequel ni le NRC Lens ni l'Ecole Centrale de Lille ne possédaient de savoir-faire spécifique ou d'équipements d'élaboration ou d'observation spécifiques. Une grande partie de la thèse a donc été consacrée à l'acquisition d'un tel savoir-faire et la conception de moyens d'essais judicieux au regard des paramètres stratégiques d'élaboration.

L'élaboration de nanocomposites n'était pas envisageable directement. C'est pourquoi une démarche par intégration d'échelle a été pensée et mise en place pour identifier un à un les facteurs clés de succès d'élaboration des composites à renfort carbone. Ce sont ces travaux préalables à l'élaboration de composites Al – NTC que nous présentons dans cette partie.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur l'élaboration de composites **Al – microfibrilles de carbone** (FC). Divers paramètres ont pu être testés (comme le brassage, la vitesse de refroidissement, les dépôts chimiques, etc.). L'attention a été portée sur l'intégration des fibres de carbone. L'aspect et la nature de l'interface matrice – renfort ont été caractérisés par des moyens d'observation conventionnels (microscopie électronique à balayage).

Une fois cette étude menée et les enseignements tirés, nous avons – dans un deuxième temps – consacré nos efforts à la conception et la réalisation d'une plateforme d'essais correspondant à nos besoins. Nous avons rapporté les principales étapes de la conception et les fonctionnalités de cette plateforme, en mettant toujours en perspective nos choix pour l'élaboration des composites Al – NTC.

Une première étude d'élaboration de composites **Al – nanofibrilles de carbone** (NFC) a été entreprise comme étape intermédiaire pour acquérir de l'expérience et de la connaissance sur l'élaboration de composites à renforts nanométriques. Cette étude a permis de valider les moyens d'essais et l'approche de caractérisation macroscopique des nanocomposites élaborés.

Cette première étude ayant soulevé des interrogations sur la contribution des NFC sur les propriétés mécaniques macroscopiques des composites, en cohérence avec les questions posées pendant l'étude bibliographique, nous présentons une étude des mécanismes de durcissement qui a été entreprise pour déterminer la contribution « nette » des NFC sur la résistance élastique.

Enfin, des paramètres d'élaboration optimaux devant permettre d'aborder l'élaboration des composites Al – NTC ont été déterminés durant cette étape de mise au point du procédé expérimental.

3.2. APPROCHE EXPERIMENTALE AVEC FIBRES DE CARBONE

3.2.1. INTRODUCTION

En première étape de notre étude multi-échelle par intégration, nous avons élaboré des composites à matrice aluminium renforcée avec des microfibrilles de carbone (FC). Les FC sont utilisées pour l'application expérimentale des phénomènes de mouillage discutés dans l'étude bibliographique à la page 52.

Les nano-renforts étant extrêmement difficiles à observer au microscope optique et aux microscopes électroniques, l'étude avec des fibres de carbone d'une dizaine de micromètres de diamètre rend l'observation expérimentale post-élaboration plus simple.

La nécessité d'un dépôt sur les FC pour favoriser le mouillage, et donc l'intégration au bain liquide, ainsi que les paramètres procédés pilotables (brassage des fibres dans le liquide et vitesses de refroidissement) sont étudiés afin de définir la stratégie expérimentale la plus pertinente pour l'élaboration de composites Al – NTC.

Le dépôt cuivre sur les FC est issu du travail de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux qui a breveté son protocole et nous a permis de l'utiliser (64).

3.2.2. MOYENS DE CARACTERISATION

Microscope électronique à balayage

Deux types de MEB ont été utilisés pour nos investigations microstructurales :

- le MEB de l'Ecole Centrale de Lille, un Hitachi S-3600/N, ce MEB à filament tungstène est équipé notamment d'un dispositif d'analyse EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*),
- le MEB-FEG (*Field Emission Gun*) du NRC Lens, un Jeol 7800 (émission de type Schottky à immersion) également équipé d'un système d'analyse EDS.

Les interfaces matrice / FC ont été analysées au MEB sur des échantillons enrobés à froid et polis miroir. Ce MEB n'était pas assez performant pour les observations sur nanocomposites, ces dernières ont été effectuées sur le MEB-FEG. Les faciès de rupture des nanocomposites ont été immergés quelques minutes dans une solution de soude à 0,5 M à 55 – 60° C afin de nettoyer le faciès.

Des observations avec un microscope électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur Jeol 2100 à l'ICMCB. Les lames ont été préparées par prélèvement d'une pastille de diamètre 3 mm sur la partie haute des barreaux coulés. La première face de l'échantillon a été polie au papier abrasif SiC jusqu'au grade 2000 puis collée sur une grille de cuivre (VECO Grids, single slot, 2x1 mm slot, 12679-Cu, Ted Pella Inc) avec de la colle Crystalbond (555 Mounting Adhesive, 921-2, Ted Pella Inc.). La deuxième face a été polie au papier abrasif SiC jusqu'au grade 2000. Un bombardement ionique (Gatan Model 682 PECS) a été réalisé sur la pastille (angle 9° à 5 kV pendant 2 heures puis une finition au même angle mais à 1 kV pendant 15 min).

3.2.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Matériaux utilisés

Matrices aluminium

Deux nuances d'aluminium ont été testées pour élaborer les composites Al – FC (Aluminium – Fibres de Carbone) de cette étude préliminaire : A1350 et AA620. Le Tableau 9 donne les compositions élémentaires typiques et le Tableau 10 donne quelques propriétés physiques.

Tableau 9 : compositions en éléments principaux des nuances A1350 et AA6201 (65)

Nuance	Fe (%wt)	Si (%wt)	Mg (%wt)	Cu (%wt)	Al (%wt)
A1350	0,12	0,04	-	< 0,001	> 99,5
AA6201	0,09	0,6	1	< 0,001	> 98

Tableau 10 : Propriétés physiques des nuances utilisées (65)

Nuance	Intervalle de fusion (°C)	Module d'Young (E en GPa)	Résistance mécanique (R _M en MPa)	Allongement (A en %)	Densité (kg.m ⁻³)	Cond. Elec. (%IACS)
A1350	647 – 657	69	90	-	2702	62,5%
AA6201	607 – 654	69	330	< 2	2690	52%

La teneur en fer constatée dans les deux nuances provient du procédé d'élaboration de l'aluminium (minerai riche en fer). L'A1350 est une nuance pure industrielle (> 99,5% Al).

La nuance AA6201 est alliée au silicium et au magnésium, en petites quantités, pour allier performances mécaniques (3 fois celles de l'A1350) à conductivité électrique élevée (85% de celle de l'A1350).

Fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées dans cette étude préliminaire sont les fibres K223HE de la société Mitsubishi Plastics. Les propriétés physique données par le fabricant sont présentées Tableau 11. Lorsque les FC sont reçues, elles sont enchevêtrées en paquet et sont donc inutilisables directement. Un broyage est nécessaire pour les séparer. La Figure 3-1 qui montre des FC après broyage : elles sont cassées en bâtonnets de quelques centaines de micromètres.

Tableau 11 : Propriétés physiques des fibres de carbone

Module d'Young (E en GPa)	Résistance mécanique (R_M en MPa)	Allongement (A en %)	Densité (kg.m^{-3})	Cond. thermique ($\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$)	Long. (mm)	Diamètre (μm)
900	3800	0,3	2200	550	6	11

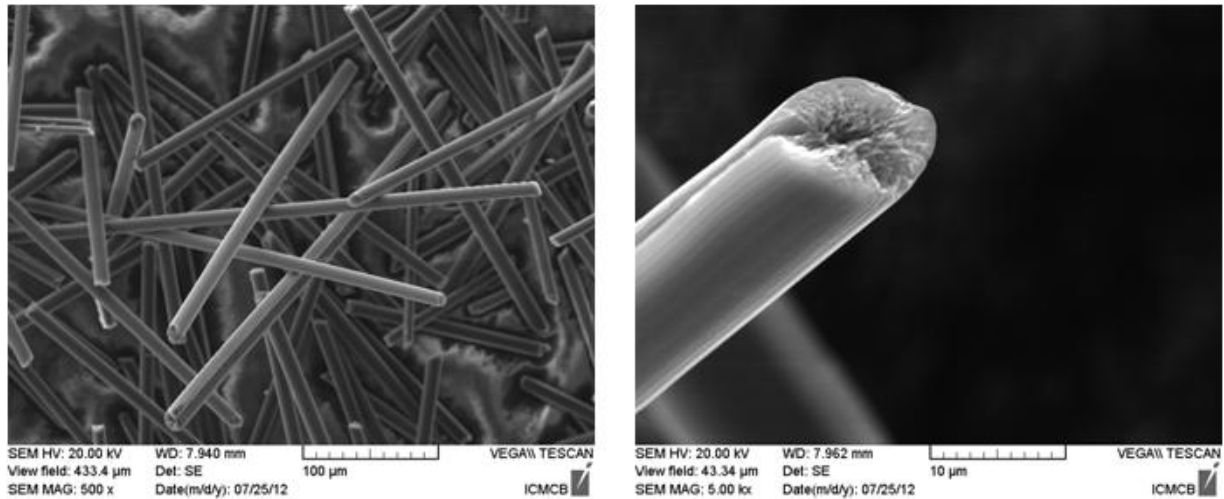


Figure 3-1 : Fibres de carbone brutes après broyage

Cuivre dendritique

Il s'agit de cuivre sous forme de poudre dendritique (Figure 3-2) issue de l'électrolyse du cuivre, par opposition aux poudres plus classiques de forme sphérique. C. Vincent, dans sa thèse, avait démontré que le cuivre dendritique était meilleur pour l'élaboration des poudres composites (34).



Figure 3-2 : Cuivre dendritique utilisé pour le dépôt de cuivre (66)

Préparation des fibres de carbone

Les fibres de carbone ont été traitées selon deux protocoles différents, après fonctionnalisation, pour étudier l'effet d'un dépôt métallique ou céramique sur l'intégration des fibres dans le métal liquide.

Dépôt cuivre

La Figure 3-3 haut, synthétise les étapes de préparation des FC pour obtenir un dépôt cuivre selon la méthode du *Molecular Level Mixing* (cf annexe 6.3) optimisée par l'ICMCB.

Les fibres ont d'abord été séparées dans un broyeur mécanique pendant 1h puis ont été immergées dans une solution d'acide orthophosphorique à 85% (ratio volumique FC sur acide \rightarrow 1 : 1) à 120°C pendant 3h. Cette étape constitue la « fonctionnalisation » des FC. Elle permet de créer des groupements O – H – O – P à la surface des fibres de carbone comme l'a démontré GM. Vallet par analyse XPS dans sa thèse concernant des nanotubes de carbone (29). Ces groupements peuvent être considérés comme des défauts de surface qui vont permettre de favoriser une réaction chimique.

Après le traitement acide, les poudres sont mélangées avec du cuivre dendritique puis oxydées 1h à 400°C à pression atmosphérique, ratio massique du mélange 1 : 1) pendant 1h au broyeur mécanique. La poudre composite suit alors un cycle de réduction sous atmosphère $N_2 + 10\% H_2$ à 400°C pendant 3h. Le cuivre oxydé est réduit et une partie du cuivre présent en phase vapeur se dépose sur les FC, catalysé par les groupements O – H – O – P réalisés lors de la fonctionnalisation (Figure 3-3 bas).

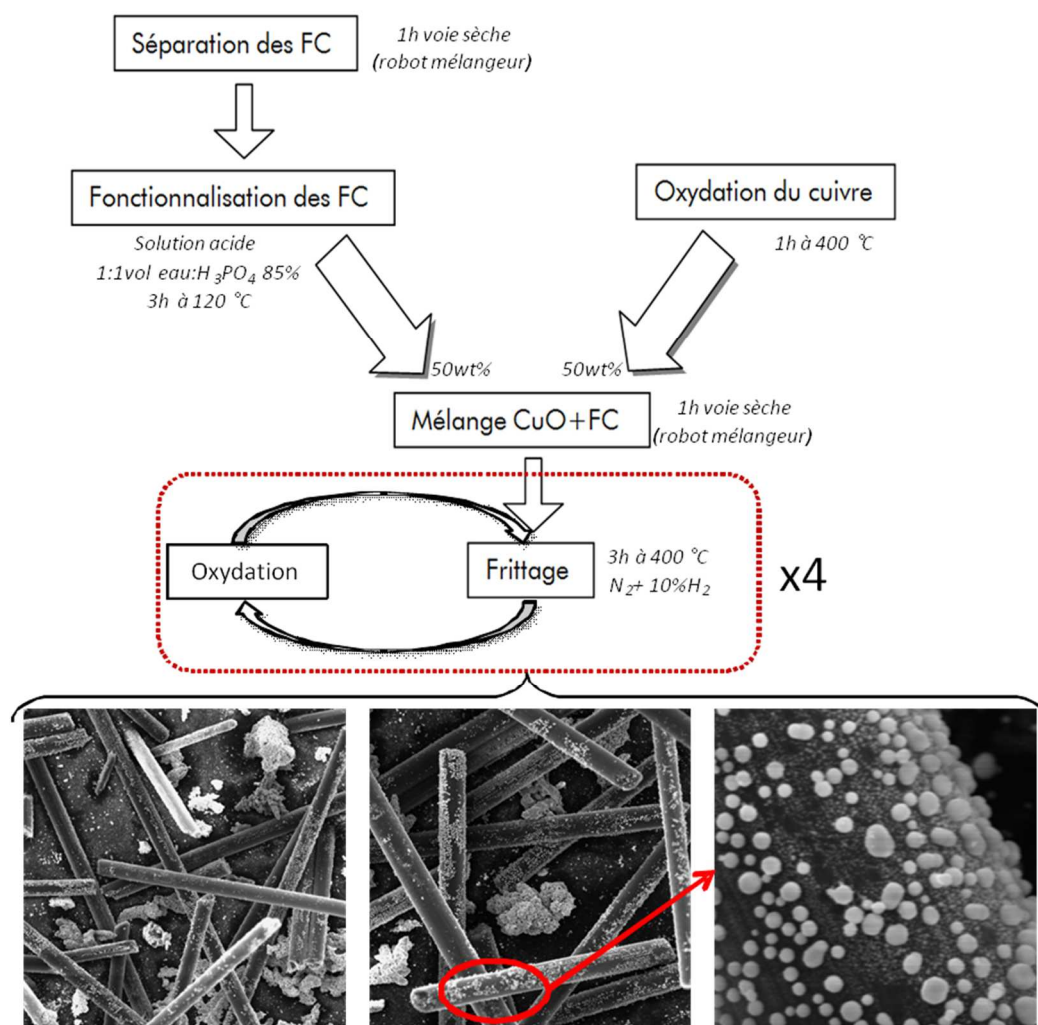


Figure 3-3 : Protocole de dépôt de cuivre sur les fibres de carbone (dépôt réalisé par le partenaire Novapack)

Dépôt de carbure de silicium.

Le dépôt de carbure de silicium sur les fibres est inspiré du protocole issu de (53) explicité au chapitre bibliographique à la page 53 et illustré Figure 3-4-a-c. Le mouillage du carbure de silicium par l'aluminium liquide étant « moins mauvais » que celui du carbone (cf Figure 2-32), et le dépôt de carbure de silicium étant facile et peu coûteux à mettre en œuvre, il représente une solution intéressante que nous avons voulu étudier.

Dans notre cas, de la grenaille de silicium pur ($\varnothing = 300 \mu\text{m}$) a été mélangée avec des fibres de carbone, avec un rapport massique 7 : 3. L'opération a été faite au broyeur pendant 1 heure. Un mélange carbone – silicium est ainsi formé. Des fibres de carbone ont été ajoutées à ce mélange (rapport massique 12 : 5) pendant 1 heure au robot mélangeur. La poudre a été chauffée 1 h à 1300°C sous azote pour limiter l'oxydation (protocole Figure 3-5a). Un dépôt de SiC sur les fibres de carbone est ainsi formé.

Le dépôt a été mis en évidence par microanalyses EDS lors d'essais ultérieurs avec des NFC qui montrent bien le pic de silicium sur le spectre d'analyse (Figure 3-6). On remarque sur la Figure 3-6 que l'oxygène est détecté. Il est probable que la surface du carbure de silicium soit recouverte d'une couche de silice SiO_2 . Dans la bibliographie, les auteurs de (53) rapportaient également la présence d'oxygène.

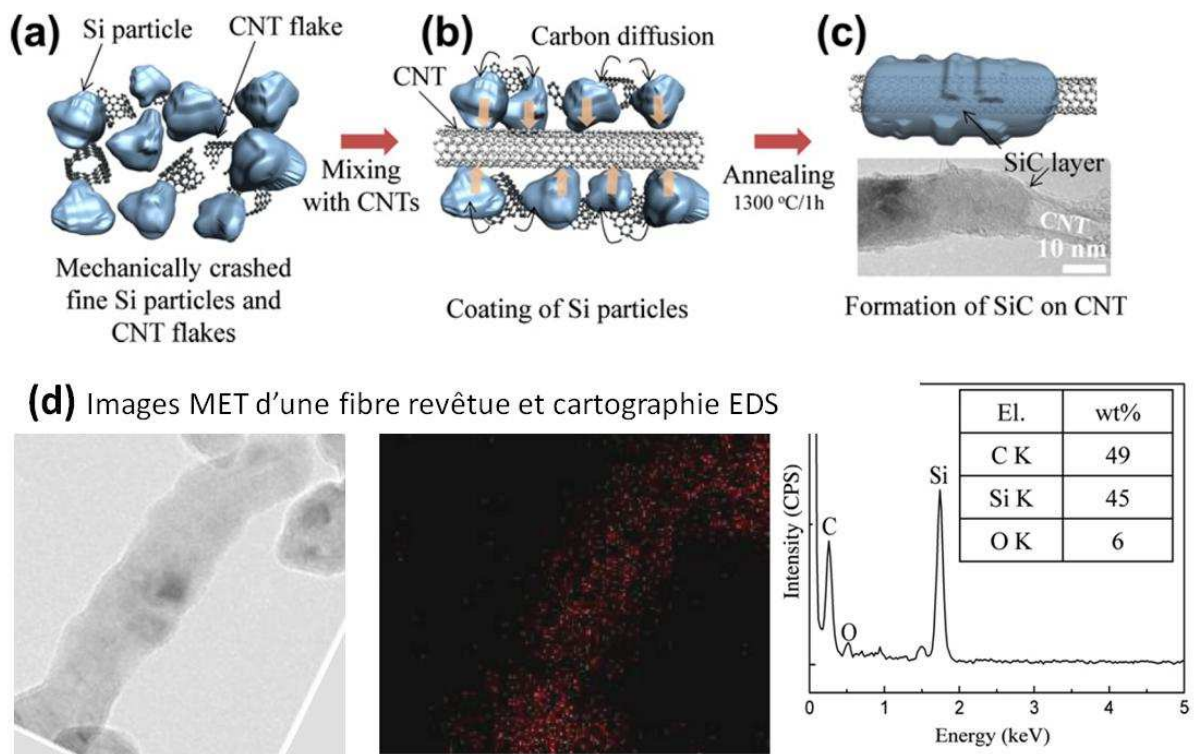


Figure 3-4 : Dépôt de SiC sur NTC (a - c) et mise en évidence du dépôt SiC (d), extrait de (53)

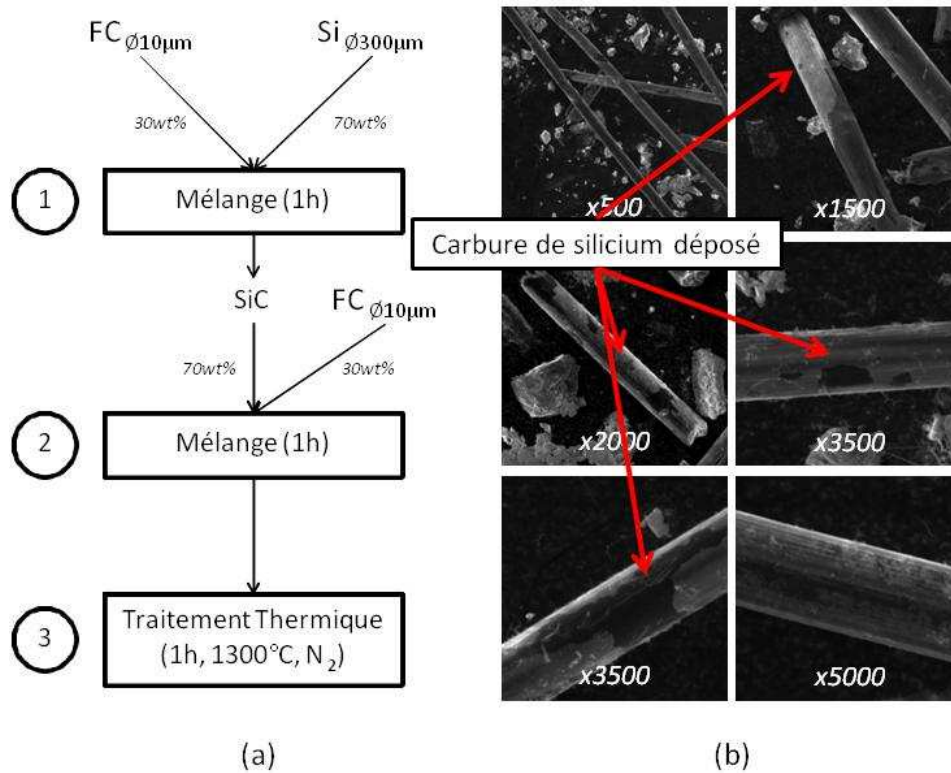


Figure 3-5 : (a – c) Protocole de dépôt SiC sur les fibres de carbone, (b) Fibres de carbone revêtues de SiC.

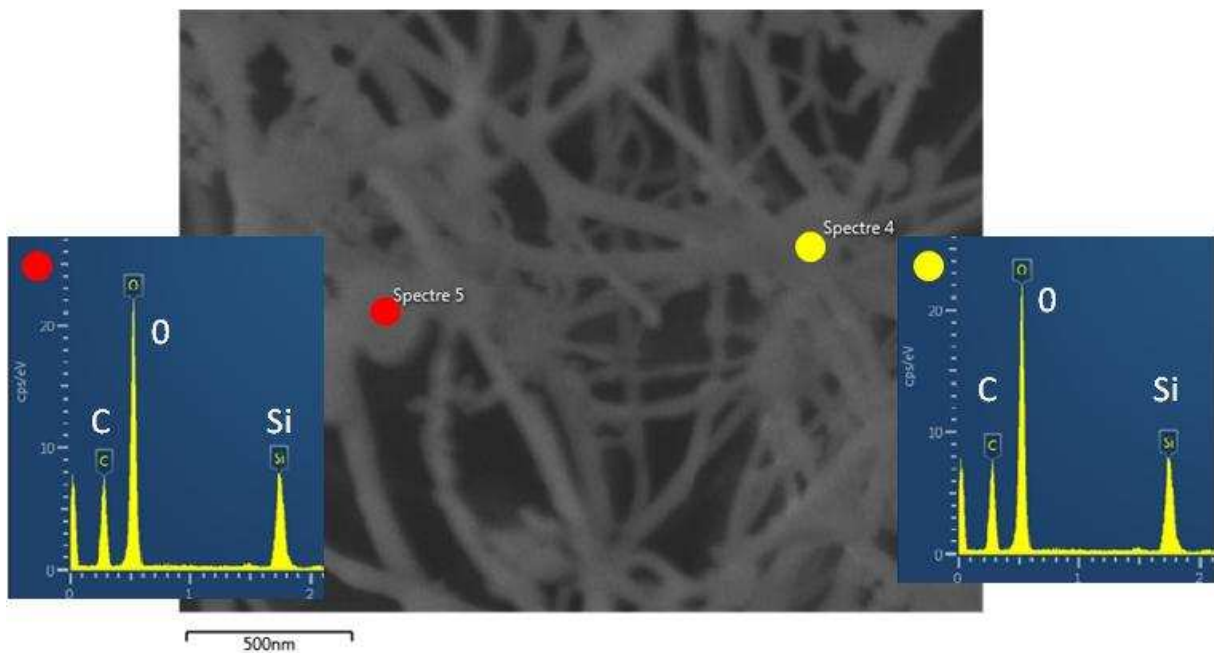


Figure 3-6 : Microanalyse EDS sur des NFC avec dépôt SiC

L'optimisation du dépôt passe par un ratio optimal SiC : FC avant passage à l'étape 2 du protocole, d'une part afin d'éviter la présence de trop d'élément Si dans la poudre composite qui sera introduite dans le bain liquide, tout en assurant d'autre part un dépôt satisfaisant. Il n'est pas opportun de chercher à optimiser ce ratio avec les fibres de carbone. En effet, l'optimisation sera tributaire du mode de mélange (ici au robot mélangeur) et pour le mélange avec des CNT, le robot mélangeur ne sera vraisemblablement pas adapté : la littérature rapporte surtout l'utilisation de broyeur planétaire pour mélanger.

Elaboration des alliages composites

Conduite des essais d'élaboration de composites Al – FC

Le four de fusion ayant servi à ces essais exploratoires est un four à induction de puissance nominale 13 KW fonctionnant dans une gamme de fréquences de 20-50 kHz.

La nuance d'aluminium est fondue dans un creuset en argile graphite de volume 300 cm³ pour les essais de trempe à l'eau (car le graphite est conducteur thermique) et en silice vitreuse de volume 310 cm³ pour les essais de brassage électromagnétique naturel car la silice permet une chauffe directe du métal (voir notions sur la chauffe et le brassage par induction en annexe 6.2) Le brassage mécanique (*stir-casting*) a été testé également.

La poudre composite Cu – NTC a été intégrée au métal liquide sous plusieurs formes :

- en vrac : utilisée telle quelle au sortir du procédé de réduction / croissance du cuivre,
- en alliage-mère (ou sucre) : la poudre obtenue en vrac a été compactée pour obtenir un « presque » solide Cu-NTC,
- en papillote : de la poudre en vrac a été conditionnée dans une feuille d'aluminium.

La température du métal liquide était de 670°C pour les essais de brassage mécanique et de 900°C pour les essais de brassage électromagnétique naturel. Le brasseur mécanique était un ensemble {tige + palette} en inox revêtu d'un poteyage aluminosilicate de chaux / zircon pour limiter la diffusion de l'inox dans l'aluminium liquide. L'ensemble {tige + palette} était mis en rotation à 500 tours.min⁻¹ pendant 2 min au moyen d'une perceuse filaire.

Pour les essais de trempe à l'eau, le creuset était saisi après le brassage à l'aide d'une pince et immergé dans un seau d'eau à 15°C, l'eau ne dépassant pas le bord supérieur du creuset de façon à ce qu'elle ne rentre pas en contact avec le métal liquide. Pour les essais de refroidissement naturel, le métal solidifiait à l'air libre après le brassage.

Analyses des composites

Quand tout le métal est solidifié, il est extrait du creuset et en gardait la forme générale. La Figure 3-7 montre la forme générale obtenue ainsi que la position des observations dans le volume. Pour les zones d'observation, les lingots composites ont été tronçonnés deux parties égales dans le sens de la hauteur. Des échantillons ont été préparés en poli miroir, après prélèvement, dans l'alliage solidifié à différents endroits : milieu haut (1), cœur (2), milieu bas (3) et bord supérieur (4) représentés sur la Figure 3-7. Ces zones ont été choisies pour vérifier si les FC étaient intégrées au solide (zone 2) ou repoussées en dehors (zones 1, 3 et 4).

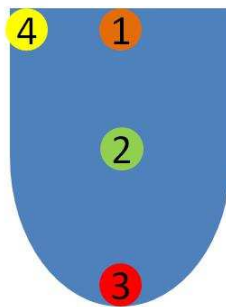


Figure 3-7 : Forme générale des échantillons et zones de prélèvement d'échantillons

3.2.4. RESULTATS & DISCUSSIONS

Fibres fonctionnalisées sans dépôt cuivre

Des fibres de carbone fonctionnalisées, sans dépôt, ont été déposées en vrac à la surface des bains d'aluminium A1350 et AA6201. Le brassage électromagnétique naturel et le brassage mécanique ont été testés, ainsi que la vitesse de refroidissement. La présence de fibres de carbone n'a pu être mise en évidence dans l'alliage « composite » élaboré quelque soit le mode d'élaboration. Toutes les fibres déposées ont été retrouvées en dehors du métal solidifié le long des parois du creuset comme le montre la Figure 3-8.



Figure 3-8 : Fibres de carbone non intégrées à l'aluminium

Bien que l'aluminium complique le mouillage (cf. page 52), il est supposé qu'**en l'absence de dépôt sur les fibres de carbone, celles-ci ne peuvent être efficacement mouillées par l'aluminium liquide**. Ainsi, elles ne peuvent être intégrées dans l'alliage solidifié.

Ce résultat confirme les conclusions issues de la bibliographie sur le mouillage. Ce mode d'élaboration est donc à éviter pour la suite de l'étude.

Fibres avec dépôt cuivre

Effet de la vitesse de refroidissement sur l'intégration des fibres.

La Figure 3-9 (page suivante) présente des micrographies réalisées sur des échantillons élaborés avec refroidissement naturel (gauche) et refroidissement par trempé à l'eau (droite).

Après refroidissement naturel, des fibres de carbone sont visibles à gauche dans une porosité, elles sont nombreuses et enchevêtrées en paquet. Les autres fibres de carbone ont été rejetées du bain, à l'instar de ce qui a été observé Figure 3-8. Elles ne semblent donc pas être intégrées à l'aluminium solide.

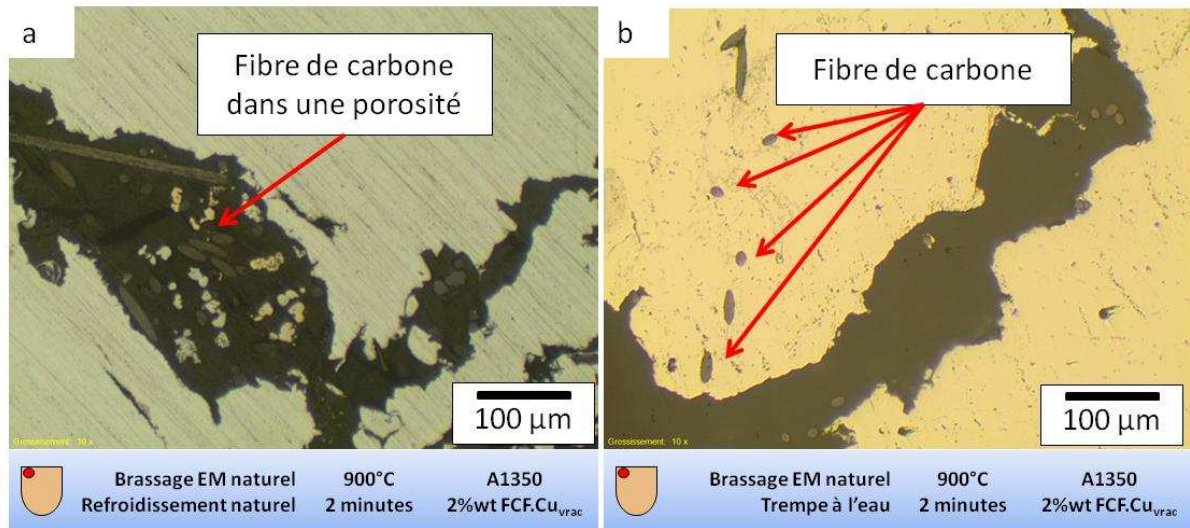


Figure 3-9: Fibres dans porosité suite à refroidissement naturel (a) et fibres intégrées dans la matrice suite à refroidissement par trempe à l'eau (b)

Après trempe à l'eau, sur la partie droite de la figure, une porosité large de 100 µm et longue de plusieurs centaines de µm est visible. Des fibres de carbone sont visibles dans la matrice, ce qui n'était pas du coup le cas lors de l'essai avec refroidissement naturel.

Les conditions opératoires des deux essais (refroidissement naturel et trempe à l'eau) étant ici strictement identiques (brassage électromagnétique naturel), il semble que la trempe permette de conserver une partie des fibres dans la matrice (une partie seulement car des fibres ont également été retrouvées en dehors du métal solidifié). Il est supposé que le front de solidification, plus perturbé dans le cas d'une trempe, a permis l'incorporation de ces fibres de carbone. Après un refroidissement naturel, donc une vitesse de front de solidification beaucoup plus lente, les fibres de carbone se retrouvent essentiellement dans les porosités. Ce résultat semble confirmer ce qui a été dit dans la bibliographie à la page 31 (notamment avec la Figure 2-16). **Le refroidissement par trempe à haut, plus rapide que le refroidissement naturel, associé au dépôt de cuivre sur les fibres de carbone permettant un meilleur mouillage, a permis une incorporation des FC dans la matrice.**

Effet du mode de brassage sur la dispersion des fibres.

La synthèse bibliographique rapporte la technique du *stir casting* (brassage mécanique) comme méthode d'élaboration des composites à matrice aluminium. L'effet du brassage mécanique a été étudié et comparé à l'effet du brassage électromagnétique réalisé dans un premier temps.

Brassage électromagnétique naturel

Le brassage électromagnétique est le brassage issu du chauffage par induction en fonctionnement à une fréquence de 36kHz. La température au cours des fusions avec le brassage électromagnétique naturel était de 900°C.

Pour apprécier l'effet du brassage électromagnétique naturel (brassage EM naturel), ces essais ont été réalisés dans des creusets en silice qui permettent une chauffe par induction directe de l'aluminium et donc un brassage. Les fibres ont été déposées en vrac à la surface du bain d'aluminium liquide et incorporées dans le bain à l'aide d'une tige en céramique (neutre vis-à-vis de l'aluminium). Après deux minutes de brassage électromagnétique naturel seul, le creuset a été trempé à l'eau. La Figure 3-10 illustre le protocole d'élaboration.

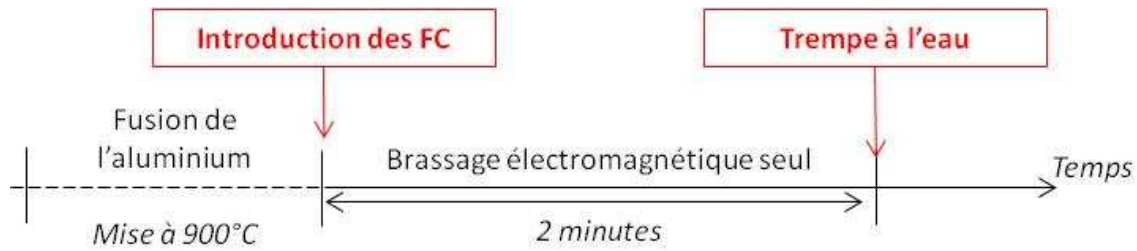


Figure 3-10 : Schématisation du protocole d'élaboration pour l'essai brassage EM naturel

La Figure 3-11 montre les micrographies réalisées sur l'un des échantillons élaborés. L'image de gauche montre un amas de fibres de carbone piégées dans une porosité avec une partie du cuivre de la poudre composite. L'image de droite a été réalisée sur le bord haut de l'échantillon, sous la surface au centre de l'échantillon.

Brassage électromagnétique naturel

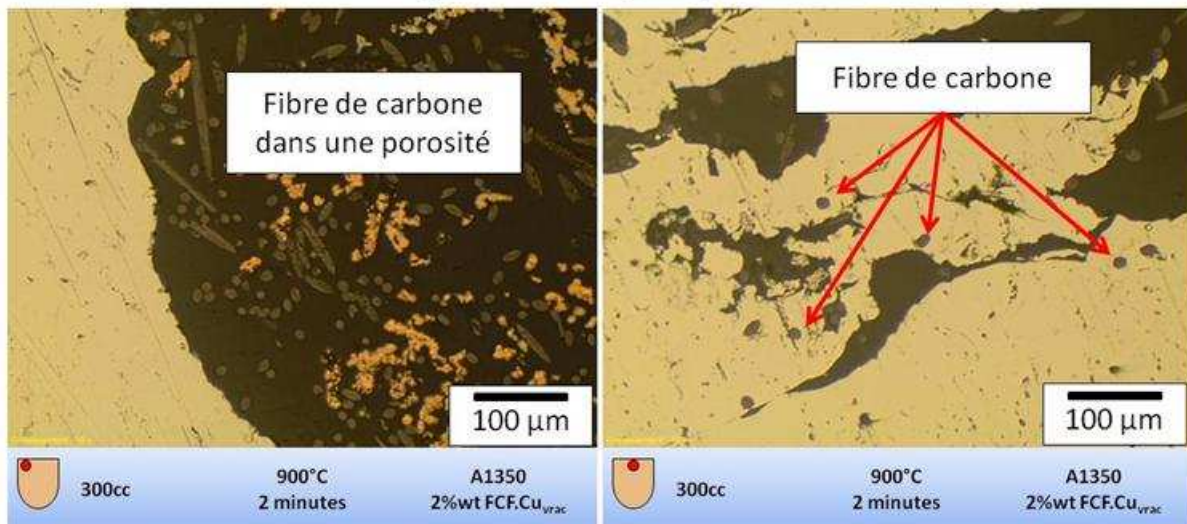


Figure 3-11 : Effet du brassage EM : (gauche) fibres dans porosité (droite) quelques fibres intégrées à la matrice

La porosité était en haut de l'échantillon près du bord du creuset. Quelques fibres de carbone sont visibles à proximité des porosités dans lesquelles des fibres sont également visibles. Les fibres semblent toutes être remontées à la surface du liquide, par flottaison, spécialement aux bords du creuset. Elles ne sont pas intégrées à la matrice solide mais rassemblées dans des porosités. Le brassage électromagnétique naturel ne permet pas des conditions de brassage satisfaisantes pour l'élaboration de composites Al – FC et donc vraisemblablement pour l'élaboration de composites Al – NTC.

Brassage mécanique

Les conditions d'élaboration étaient identiques, seul le mode de brassage a été changé. La Figure 3-12 présente le protocole d'élaboration. Les fibres ont été déposées en vrac à la surface du bain d'aluminium liquide et incorporées dans le bain à l'aide d'une tige en céramique. Après deux minutes de brassage mécanique, le creuset en silice a été trempé à l'eau. Le brassage mécanique a été assuré par une perceuse équipée d'une tige+hélice en acier. Les éléments en contact avec l'aluminium liquide ont été poteyés afin d'éviter une contamination en fer de l'aluminium liquide.

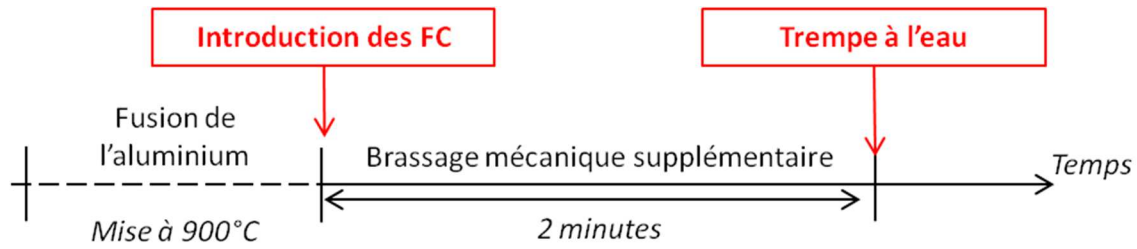


Figure 3-12 : Schématisation du protocole d'élaboration pour l'essai brassage mécanique

La Figure 3-13 montre des micrographiques réalisées sur un des échantillons élaborés par brassage mécanique. La micrographie de gauche montre des fibres dispersées (pas en amas) dans la matrice aluminium. La micrographie de droite montre de nombreuses inclusions de voiles d'oxydes qui n'étaient pas observées dans les échantillons élaborés par brassage EM naturel.

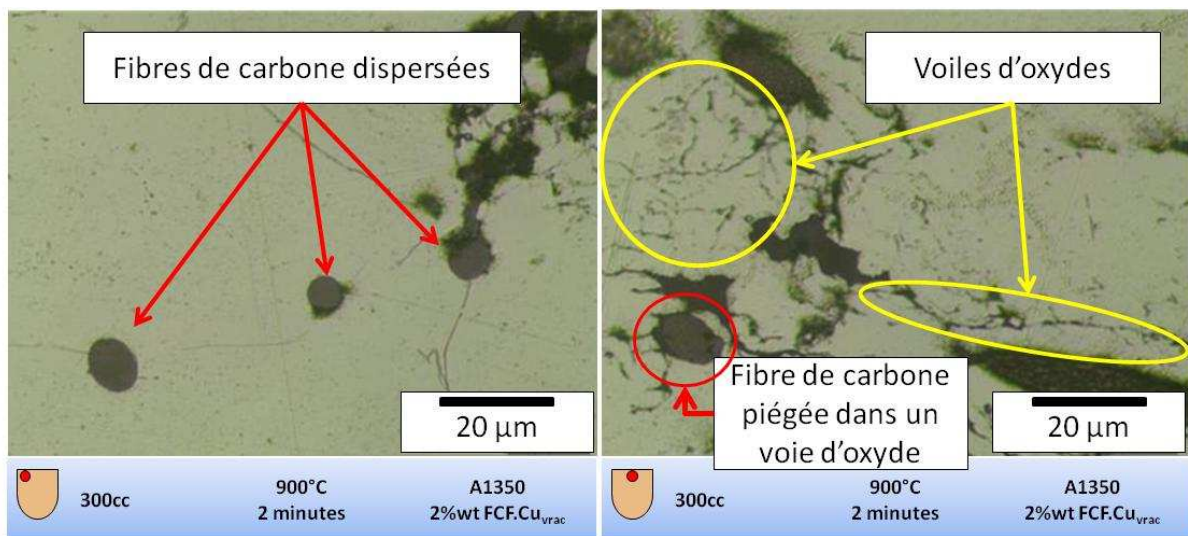


Figure 3-13 : Fibres intégrées dans la matrice après brassage mécanique

Il existe des porosités mais elles sont beaucoup plus petites que lors des essais de brassage électromagnétique naturel. Nous n'avons pas retrouvé des fibres de carbone au cœur du métal ou dans les parties inférieures.

On peut voir une des fibres piégée dans ces voiles d'oxydes. Le brassage mécanique, en agitant vigoureusement la surface du bain, a favorisé l'entraînement de voiles d'oxydes dans l'aluminium liquide. La réactivité de l'aluminium avec l'oxygène est telle que la formation d'oxydes est inévitable.

Des micrographies réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) et des microanalyses dispersives en énergie (EDS) sur des échantillons élaborés à 670°C (proche des températures d'élaboration industrielles) et montrent l'interface entre l'aluminium solidifié les fibres de carbone.

La Figure 3-14 et la Figure 3-15 (page suivante) montrent des micrographies MEB et des microanalyses des interfaces matrice / FC.

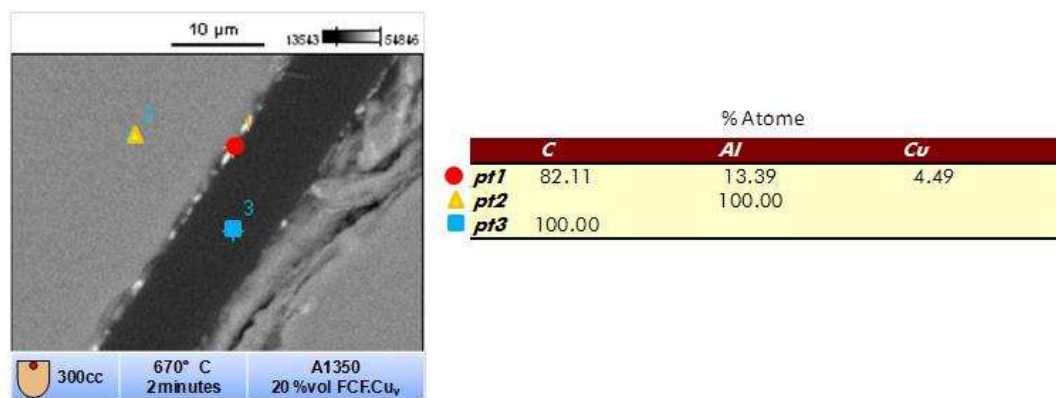


Figure 3-14 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C

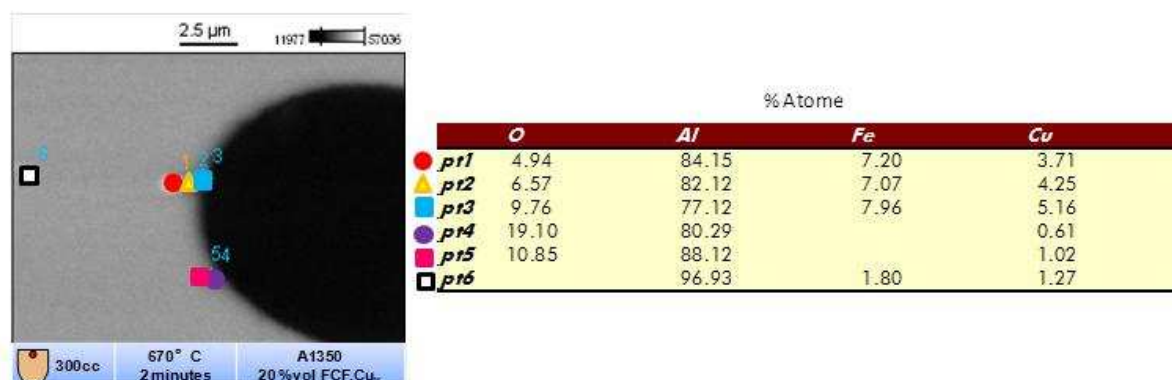


Figure 3-15 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C

On voit sur la Figure 3-14 montre que le cuivre est visible à l'interface sur le pointé n°1 : 4,49%at. de cuivre sont détectés. La matrice aluminium et la FC sont mises également en évidence (pointés respectivement en n°2 et 3).

Le cuivre à l'interface est également mise en évidence Figure 3-15 avec les pointés n°1 à 5. Du cuivre est également détecté sur un précipité analysé au pointé n°6 où du fer est également détecté (normal avec la nuance A1350). Le cuivre est également détecté à l'interface fibre / matrice sur la Figure 3-16.

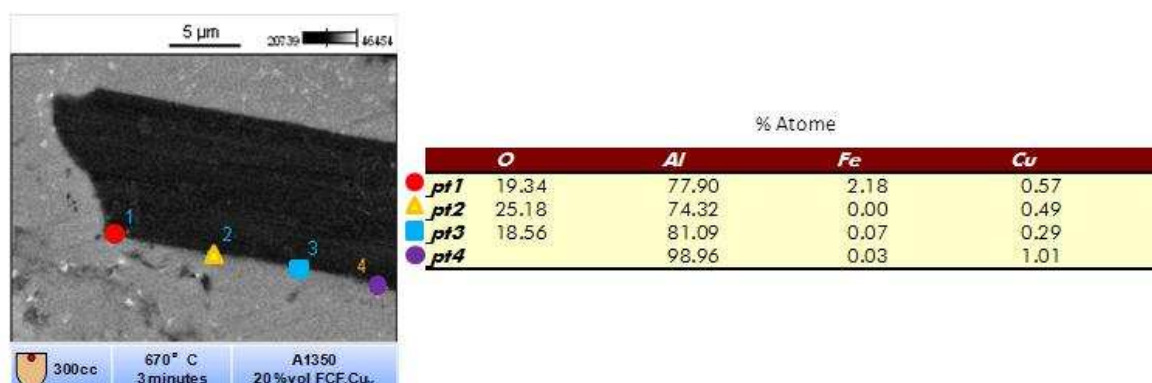


Figure 3-16 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C

Sur ces micrographies MEB, l'interface entre la matrice et les FC semble continue et/ou cohérente. Il semble donc que le cuivre a permis un bon mouillage et donc une intégration aisée des fibres dans le

liquide. Les moyens de caractérisation n'ont toutefois pas une résolution suffisamment élevée pour voir la nature de l'interface mise en place.

La présence d'oxygène est nette en microanalyse sur les Figure 3-15 et Figure 3-16. L'oxygène détecté provient de deux sources : l'alumine en surface du bain liquide qui adhère à la surface des fibres avant d'entrer en contact avec le liquide et l'oxydation des plots de cuivre à cause de la chaleur avant d'entrer dans le liquide. Si cette alumine est présente entre la fibre de carbone et l'aluminium (Figure 3-17), compte tenu de son caractère isolant, elle sera néfaste à la conductivité électrique. Cependant, comme on note toujours la présence simultanée de plots de cuivre et d'alumine, la présence d'une couche d'alumine pourrait favoriser la « survie » des plots de cuivre dans l'aluminium liquide. En effet, on a vu dans l'étude bibliographique (Figure 2-4) que le cuivre diffuse « vite » dans l'aluminium liquide. S'il est encore présent, c'est qu'il n'a pas pu diffuser. (NB : ces considérations de diffusion seront étudiées en détail dans le chapitre 4.3).

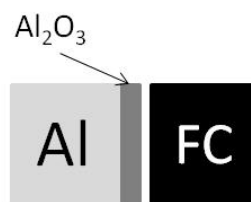


Figure 3-17 : Couche d'alumine entre l'aluminium et la fibre de carbone

Conclusions sur le mode de brassage

L'effet du brassage mécanique, comparé à celui du brassage électromagnétique naturel, est évident : il permet une meilleure dispersion des fibres lorsqu'elles sont déposées à la surface du bain liquide. Dans le cas du brassage électromagnétique naturel, on constate que les fibres restent en paquets et ne sont pas dispersées dans la matrice.

Des porosités, provenant du gaz introduit avec les fibres de carbone, sont observées. Le brassage mécanique semble avoir un effet positif sur ces porosités en réduisant leur taille. C'est un phénomène analogue au dégazage des bains d'aluminium par un rotor (67). Le brassage mécanique a donc le double effet de disperser les fibres dans le liquide tout en le dégazant. Nous utiliserons désormais le brassage mécanique pour la suite de l'étude avec microfibres de carbone.

Nous avons vu que les fibres déposées en vrac à la surface du bain sont piégées dans les voiles d'oxydes, surtout avec le brassage mécanique qui permet pourtant une bonne dispersion. Une attention toute particulière lors de l'élaboration devra être portée pour limiter la formation d'oxydes.

Effet du mode d'incorporation des fibres sur l'intégration et les interfaces matrice – fibres.

Le mode d'incorporation des FC dans l'aluminium liquide est maintenant étudié pour déterminer une méthode permettant aux FC de ne pas être piégées par les voiles d'oxydes.

L'état de l'art rapporte plusieurs modes d'incorporation des renforts dans le métal liquide, notamment les modes d'incorporation sous forme de poudre composite pastillée (50), des fibres injectées dans le liquide avec un gaz porteur (42), des fibres déposées en vrac à la surface du bain (57) ou encore des fibres post-inoculées (48).

Afin de définir un protocole expérimental le plus adapté possible à l'élaboration de composite Al – NTC, nous proposons ici d'étudier :

- le dépôt de préformes composites Cu-FC, que nous nommerons « sucres » par la suite, réalisés par le partenaire Novapack du consortium MC+ selon la méthode brevetée par l'ICMCB,
- le dépôt de « papillotes » avec des conditionnements différents (film d'aluminium et papier).

La durée de séjour des fibres de carbone dans l'aluminium liquide est précisée le cas échéant. Sauf indication contraire, un brassage mécanique et une trempe à l'eau du creuset sont pratiqués.

Dépôt d'un « sucre » composite à la surface du métal liquide

La Figure 3-18 montre un schéma d'un sucre composite cuivre – fibres de carbone (Cu – FC). Les « sucres » ont une masse de 8 grammes et contiennent 70%wt de FC. Un « sucre » était ajouté dans le creuset contenant 160 g d'aluminium liquide (soit 5%wt). Le(s) sucre(s) ont été immergés de 10 min à 60 min dans l'aluminium porté à 900°C.

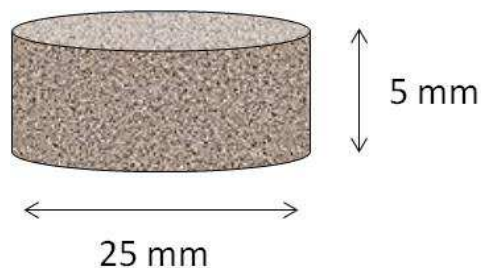


Figure 3-18 : Schéma d'un sucre de poudre composite Cu – FC

La Figure 3-19 (page suivante) montre deux coupes micrographiques réalisées sur un échantillon élaboré par intégration d'un sucre. L'image de gauche montre la zone d'interface sucre / matrice et l'image de droite montre l'intérieur du sucre dans le composite solidifié.

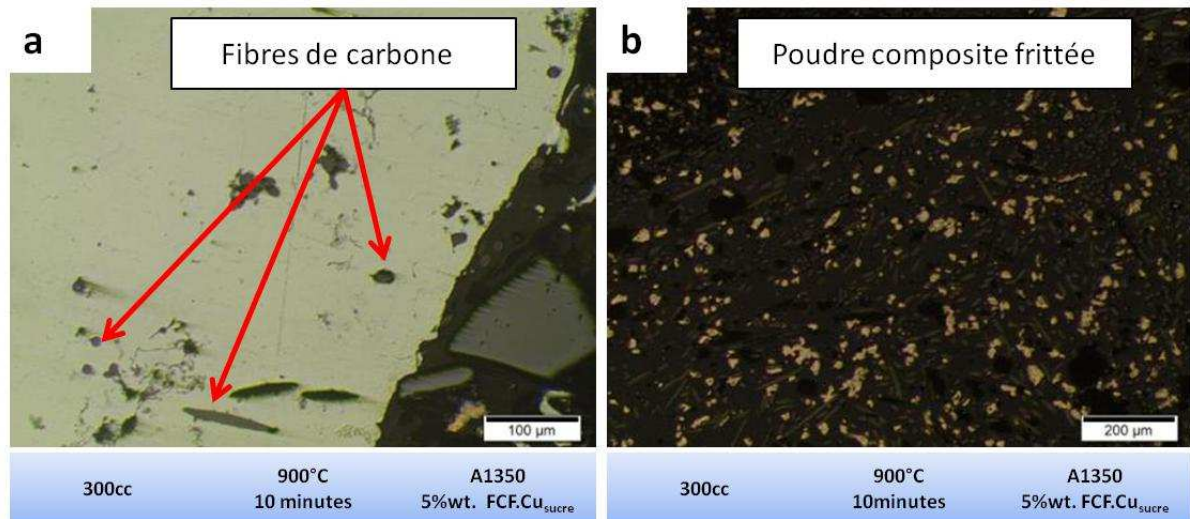


Figure 3-19 : Fibres enfournées sous forme de sucre (a) quelques fibres sont dans la matrice, (b) le sucre est resté compact et les fibres n'ont pas pu être intégrées dans l'aluminium liquide

Sur la Figure 3-19a, on observe quelques fibres intégrées à la matrice. Sur la Figure 3-19b, on voit un gros amas de fibres de carbone, non dispersées, avec du cuivre inclus à la matrice.

Le dépôt des sucres a permis d'identifier quelques difficultés : le sucre est si dense, au vu de ses conditions d'élaboration (frittage avec pression uniaxiale), que le cuivre ne se dissout pas ou peu dans la matrice liquide à 900°C, même après 60 minutes, ne libérant ainsi pas les fibres de carbone comme on pourrait l'espérer.

L'oxydation de la surface de contact Cu / Al et le fait que les sucres soient enfournés à travers le laitier du bain d'aluminium (alumine) rend très probable la présence d'un voile d'alumine autour du sucre. Cela ne permet pas aux fibres d'être libérées dans la matrice liquide. Les fibres qui sont intégrées ont pu l'être si ce voile d'alumine est localement déchiré par l'effet du brassage mécanique.

Un autre phénomène apparaît : le cuivre présent sur les fibres, sous l'effet de la température du bain et de la pression métallostatique, fritte avec la poudre de cuivre dendritique (Figure 3-19b), ce qui densifie encore plus le sucre et rend la dispersion des fibres dans le liquide encore moins évidente.

Dans la littérature, ce problème est contré par le fait que les pastilles de fibres recouvertes d'un dépôt de cuivre sont pastillées avec des poudres d'aluminium judicieusement mélangées. L'aluminium, pur ou allié, fondant dans le bain, les fibres sont alors libérées (50) (68). Cette poudre d'aluminium est une source d'oxyde supplémentaire car chaque grain d'aluminium est recouvert d'une couche d'alumine.

Les Figure 3-20 et Figure 3-21 montrent des micrographies de fibres de carbone et les microanalyses EDS associées.

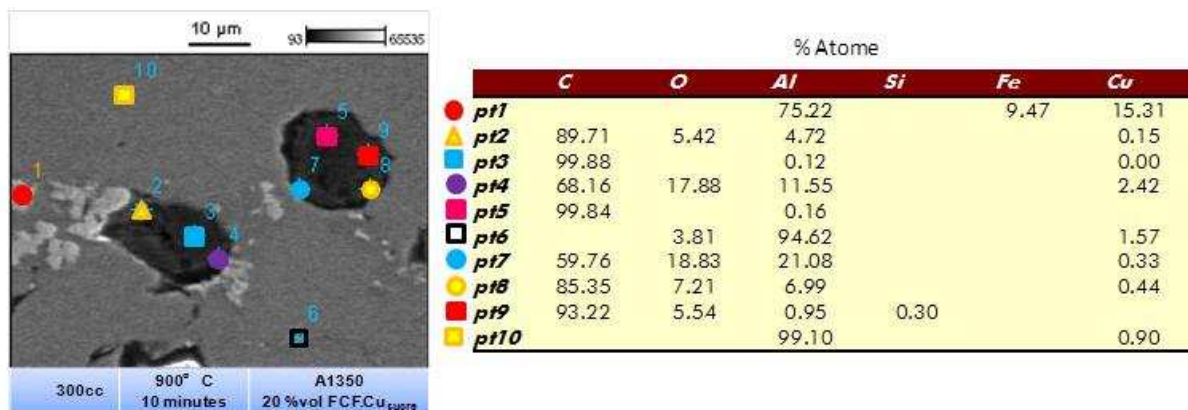


Figure 3-20 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 900°C

On voit sur les micrographies présentées Figure 3-20 et Figure 3-21 que les interfaces fibre / matrice ne sont pas bonnes, il semble y avoir un décollement et, en dehors des zones des précipités, il n'y a pas de contact entre la matrice et les fibres. Il est vraisemblable que les plots de cuivre à la surface des fibres aient complètement disparus (par diffusion du cuivre) et/ou servent d'accroche aux précipités uniquement. Ces « décollements » sont peut-être dus à un effet néfaste de la préparation métallographique.

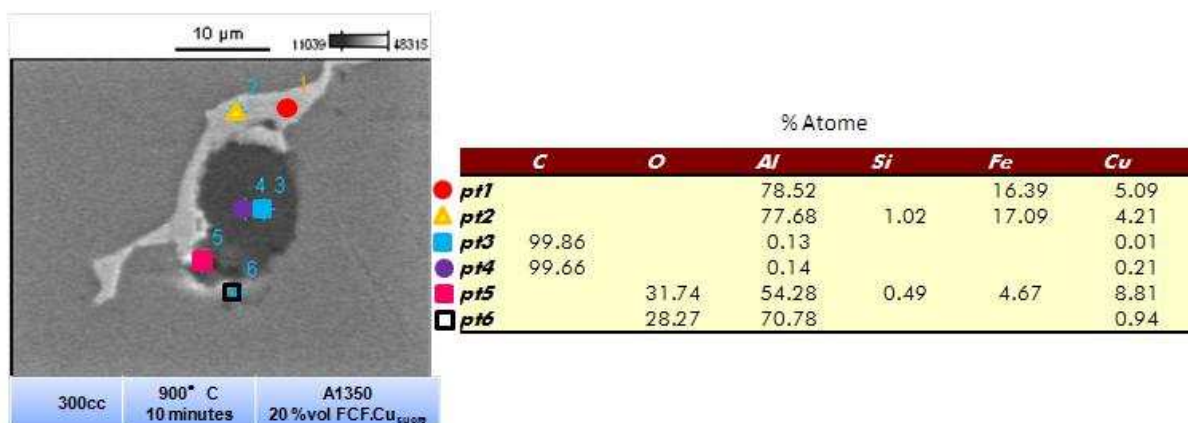


Figure 3-21 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 900°C

L'utilisation de sucres a enrichi le bain d'aluminium en cuivre, l'analyse en spectroscopie à étincelles a révélé une teneur en cuivre de 1,2%wt. L'apport en cuivre par le sucre est considérable. Ce cuivre est en partie en solution dans la matrice à hauteur de 1%wt. (cf microanalyses Figure 3-20) par l'effet de la trempe, et a, par endroit, précipité dans le composé ternaire oxydé Al_7Cu_2Fe (Figure 3-21) identifié en microanalyse par le pointé n°1 en proportions presque parfaitement stœchiométriques.

Le sucre partiellement dissolu de ces essais a pu être observé et analysé en microscopie MEB et en microanalyse. La Figure 3-22 montre une vue de ce sucre observé en électrons rétrodiffusés. Les fibres de carbone sont visibles en noir (donc avec un Z moyen petit). On observe deux phases : l'une gris clair (donc le Z moyen est plus grand) et l'une gris foncé (donc le Z moyen est compris entre celui de la zone noire et celui de la zone gris clair).

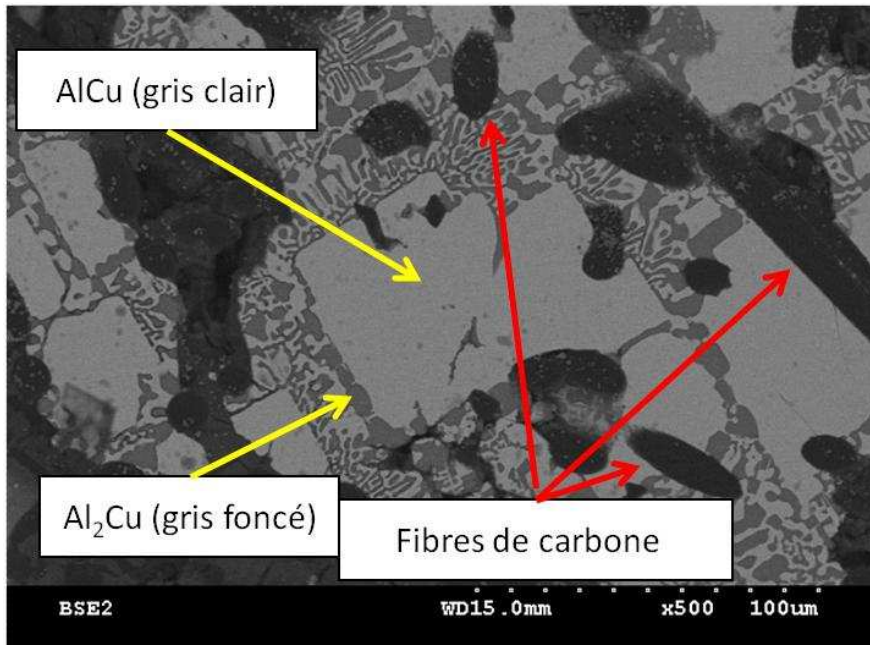


Figure 3-22 : Intérieur d'un sucre en fin de fusion

Les quantifications atomiques présentées sur les microanalyses Figure 3-23 et Figure 3-24 montrent que :

- la phase gris clair est la phase η (composé AlCu 50%at. Al et 50%at. Cu) car la quantification donne :
 - 54,27%at. Al et 45,73%at. Cu (pointé n°6 Figure 3-23),
 - 53,67%at. Al et 46,33 %at. (pointé n°2 Figure 3-24),
- la phase gris foncé est la phase θ (composé Al₂Cu, 66%at. Al et 34%at Cu) car la quantification donne :
 - 69,91%at. Al et 30,09%at. Cu (pointé n°5 Figure 3-23),
 - 70,72%at. Al et 29,28%at. Cu ((pointé n°1 Figure 3-24).

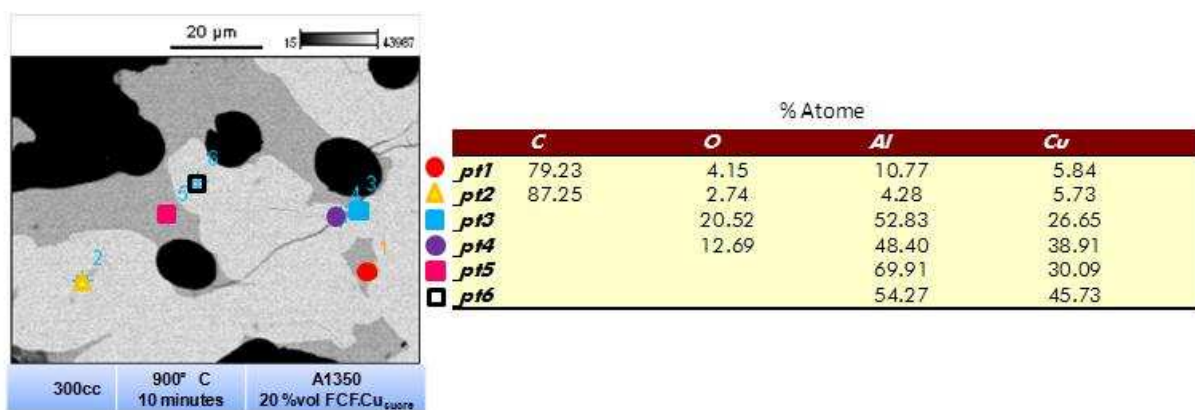


Figure 3-23 : Fibres dans un sucre en fin de fusion

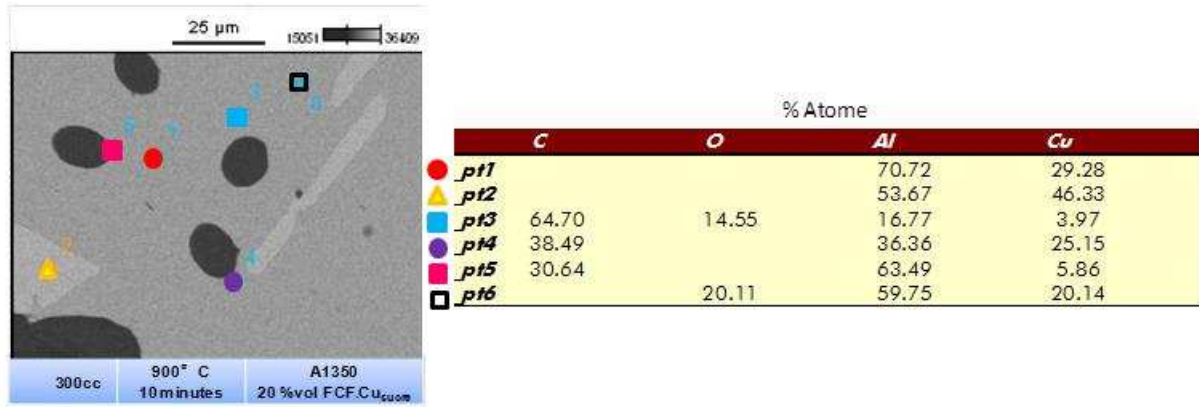


Figure 3-24 : Fibres dans un sucre en fin de fusion

Il est intéressant de constater que les fibres sont très bien intégrées dans ces phases et qu'il semble y avoir un contact intime entre les fibres et les phases en présence.

Intégration en papillote de la poudre composite

4 grammes de poudre composite Cu – FC (70%wt. FC) ont été enveloppées dans une feuille d'aluminium et ajoutées dans 160 g d'aluminium liquide (soit 2,5%wt. de poudre composite sous forme de « papillote »). L'ensemble a été porté à 750°C pendant 15 minutes puis une trempe à l'eau a été effectuée. À l'issue de l'essai, la « papillote » a été retrouvée intacte. La feuille d'aluminium enveloppant la poudre composite n'a jamais fondu, les FC n'ont pas pu être libérées dans l'aluminium liquide.

La feuille d'aluminium étant très oxydée (papier aluminium alimentaire), elle ne fond jamais et les fibres restent dans la papillote. Cette méthode ne permet pas aux fibres de se libérer dans le bain liquide.

Une papillote en papier a également été testée, toutes choses étant égales par ailleurs. Le papier a brûlé juste avant le contact de l'aluminium liquide et une partie des poudres a pu traverser la surface du métal sans être contaminées par le voile d'oxyde superficiel.

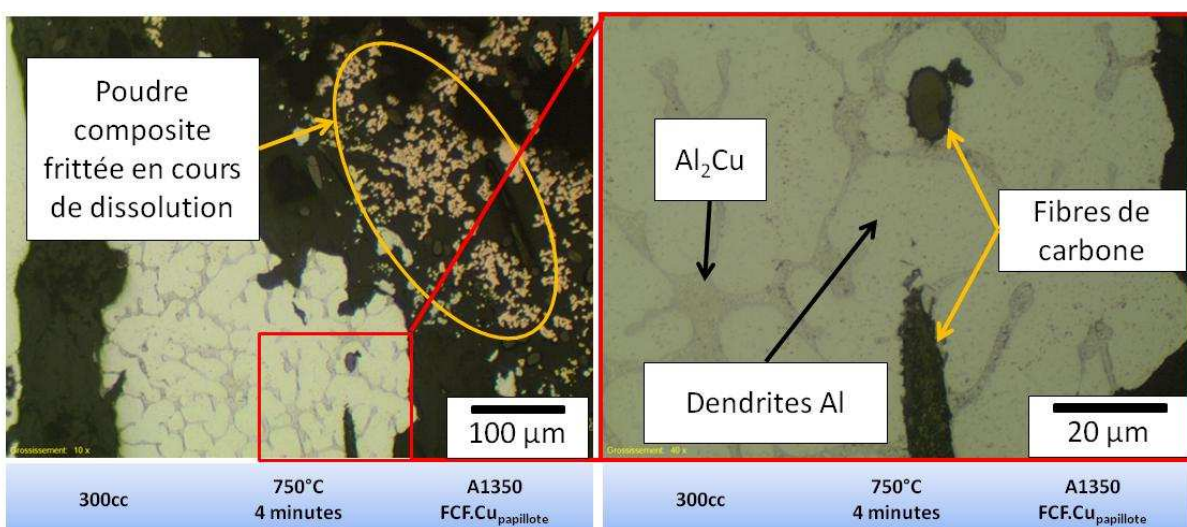


Figure 3-25 : Poudre composite Cu - FC intégrée avec papillote en papier

Sur la Figure 3-25 gauche, on observe des amas de poudre composite. Le cuivre semble avoir fritté (coalescence des grains de cuivre) et seulement quelques FC ont pu être libérées dans l'aluminium

liquide comme on peut le voir sur la Figure 3-25 droite. Les fibres sont mal dispersées avec cette méthode.

On observe également sur la Figure 3-25 droite un enrichissement local en cuivre de l'aluminium, il y a formation du composé eutectique Al_2Cu entre les dendrites d'aluminium. On ne voit pas d'oxyde sur les micrographies.

Conclusions

Ces essais ont permis d'identifier les points forts et les points faibles des différentes méthodes d'introduction que nous avons pu tester.

La méthode en vrac par la surface du bain sera à proscrire avec les NTC car les fibres sont enveloppées par le voile d'alumine superficiel du bain (toujours présent) et la bonne intégration des fibres dans la matrice est alors impossible. La conductivité électrique qui en résultera sera également dégradée.

L'introduction de sucres composites introduits par la surface ne permet pas de libérer les fibres de carbone dans le liquide. Le cuivre met trop de temps à diffuser et la diffusion est de surcroît gênée par le voile d'alumine qui entoure le sucre lors de l'introduction.

La méthode papillote en feuille d'aluminium n'est pas retenue car elle ne permet pas aux fibres de se disperser dans la matrice à cause de l'alumine très présente sur la feuille d'aluminium. La solution papier sacrificiel permet aux fibres de ne pas être polluée par l'oxyde superficiel mais la dispersion des fibres dans l'aluminium liquide ne se fait pas

Aucune des méthodes d'introduction étudiées ici ne semble convenir à l'élaboration de composites Al – NTC (présence d'oxydes, dispersion mal maîtrisée). Il sera nécessaire de développer une solution d'élaboration de l'aluminium et d'introduction de la poudre composite directement dans le métal liquide pour s'affranchir des oxydes en surface. Cependant, pour l'instant, c'est le dépôt en vrac qui donne les meilleurs résultats et c'est pourquoi nous garderons cette méthode pour la suite des essais avec fibres de carbone.

Fibres avec dépôt SiC

L'incorporation de fibres revêtues de carbure de silicium a été testée dans deux matrices d'aluminium différentes : A1350 (0.09%wt. Fe et 0.04%wt. Si) et AA6201 (1%wt. Mg et 0.5%wt. Si). L'effet attendu de l'AA6201, par rapport à l'A1350, est une interface Al-SiC-FC améliorée grâce à la présence du Si dans l'AA6201.

L'introduction des fibres a été réalisée par la méthode de dépôt des fibres en vrac à la surface du bain, puis dispersion par brassage mécanique.

Les interfaces ont été étudiées au microscope électronique à balayage et par microanalyses par EDS.

Effet de la matrice et étude des interfaces

Matrice A1350

Les micrographies Figure 3-26 réalisées sur des échantillons élaborés à 900°C montrent des fibres de carbones intégrées à la matrice. 20%vol. de fibres avait été introduites et il est clair sur les micrographiques que la totalité des 20%vol. n'a pas été intégrée.

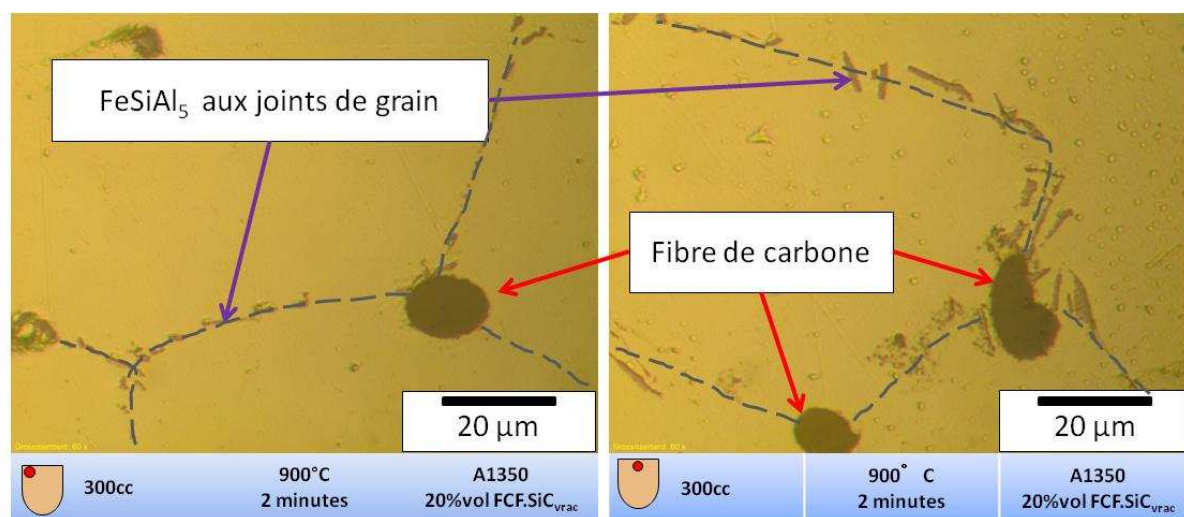


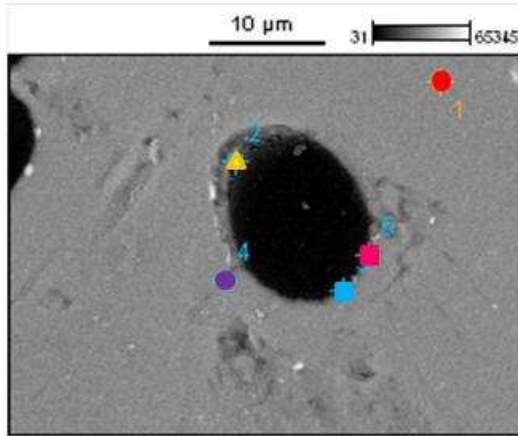
Figure 3-26 : Fibres avec SiC intégrées dans la matrice d'aluminium A1350, brassage mécanique.

La forme des précipités aux joints de grain change par rapport aux essais avec poudre composite Cu – FC. Le fer est détecté (pointés n°3 et 5 de la Figure 3-27 et point n°1 de la Figure 3-28), là où du silicium est également détecté. Les poudres composites FC.SiC – Si apportent du silicium qui forme des précipités FeSiAl_5 en forme de plaquettes (67). Le silicium semble donc s'être dissout dans l'aluminium liquide puisqu'il a ensuite précipité avec le fer.

Ce que montre également la Figure 3-26, c'est que les fibres sont rejetées par le front de solidification aux joints de grain (que nous avons mis en évidence avec des tirets).

La Figure 3-27 montre une fibre intégrée dans la matrice aluminium A1350. Les microanalyses à l'interface (pointés n°2, 3 et 5) montrent que le silicium est détecté mais les teneurs sont faibles. Nous avons fait le choix de ne pas faire apparaître le carbone sur la quantification pour que le silicium ressorte mieux.

3.2. - Approche expérimentale avec fibres de carbone

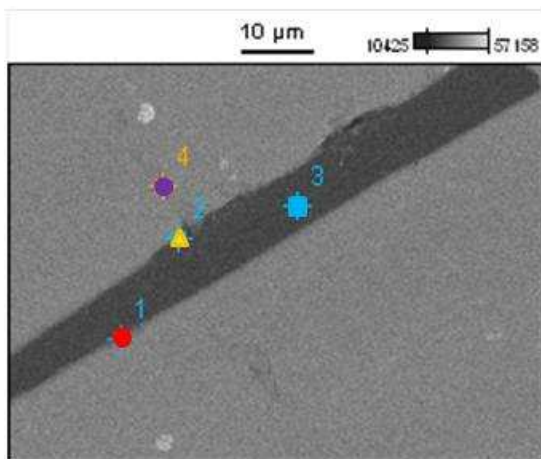


		% atome			
		<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>
●	<i>pt1</i>		99.93	0.07	
▲	<i>pt2</i>	36.88	62.36	0.76	
■	<i>pt3</i>	12.59	81.06	0.47	5.87
●	<i>pt4</i>	8.29	90.75	0.95	
■	<i>pt5</i>	16.42	76.15	0.58	6.86

Figure 3-27 : Fibre de carbone revêtue de SiC dans une matrice A1350

L'oxygène est détecté mais ce n'est pas surprenant car il l'était déjà sur les poudres avant élaboration.

Sur la Figure 3-27, la matrice présente un contact continu avec les fibres et c'est encore plus remarquable sur la Figure 3-28 présentée ci-après.



		% atome			
		<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>
●	<i>pt1</i>	21.93	66.68	1.88	9.51
▲	<i>pt2</i>	27.33	56.69	15.98	
●	<i>pt4</i>	7.12	92.88		

Figure 3-28 : Fibre de carbone revêtue de SiC dans une matrice A1350

L'aluminium s'est bien étalé le long des génératrices des fibres. Le silicium est détecté par microanalyse aux interfaces (pointés n°1 et 2 Figure 3-28). Le carbure de silicium en surface des fibres semble avoir permis de promouvoir le mouillage et l'intégration des fibres, car nous rappelons qu'en l'absence de dépôt sur les fibres, aucune intégration n'avait pu être démontrée (cf. page 73).

La microanalyse Figure 3-29 montre que cette série d'essais a été légèrement polluée par du cuivre (pointé n°1 Figure 3-29, Cu = 3,44%at.). Le cuivre peut provenir de la contamination par les fusions précédentes.

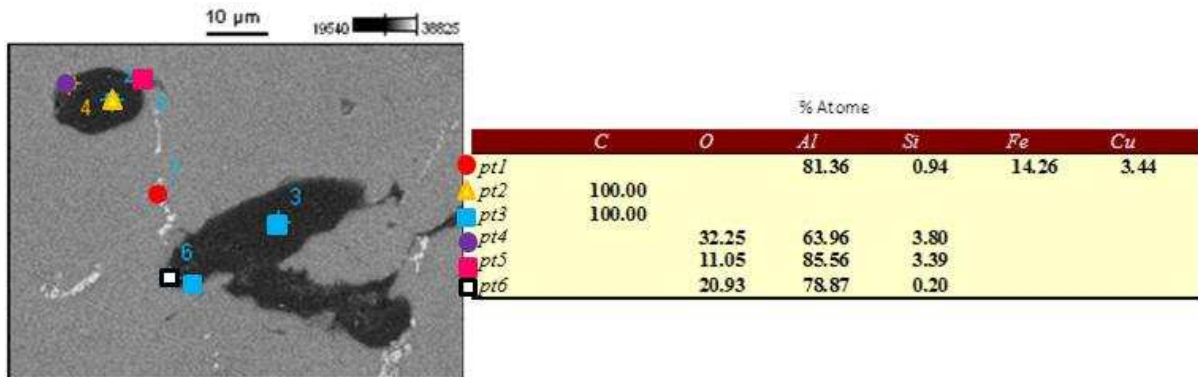


Figure 3-29 : Fibres aux joints de grain dans A1350 avec pollution Cu

Matrice AA6201

Les micrographies ci-après présentent des FC dans une matrice AA6201 et, le cas échéant, les microanalyses EDS associées.

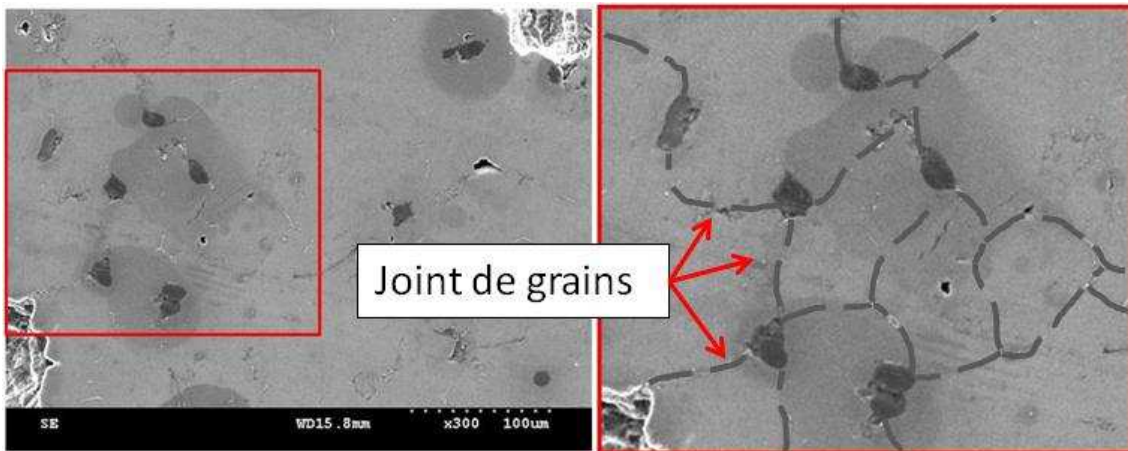


Figure 3-30 : Fibres avec dépôt SiC aux joints de grain dans matrice AA6201

On voit sur la Figure 3-30 que les fibres de carbone sont intégrées à la matrice et présentes aux joints de grains (mis en évidence par les tirets).

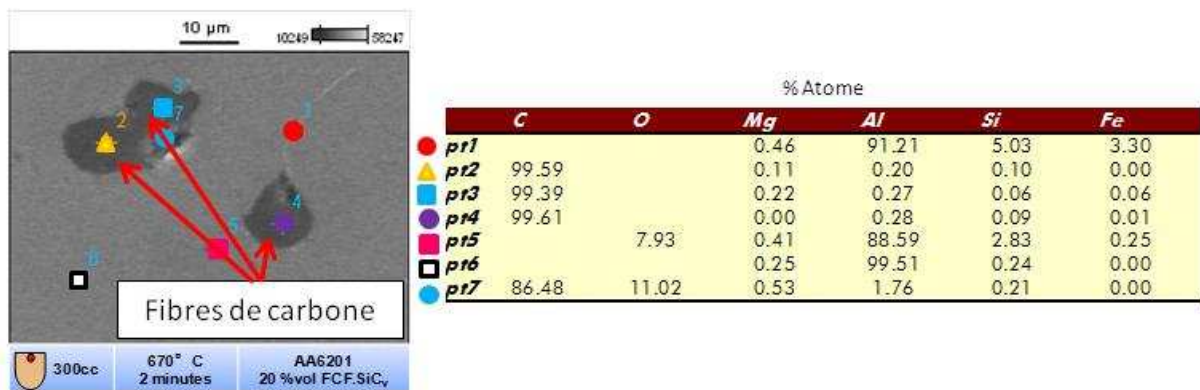


Figure 3-31 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C

Sur la Figure 3-31, des précipités Mg et Si (éléments d'alliage de la nuance AA6201) sont observables et analysés par la microanalyse (pointés n°1, 5, 6 et 7).

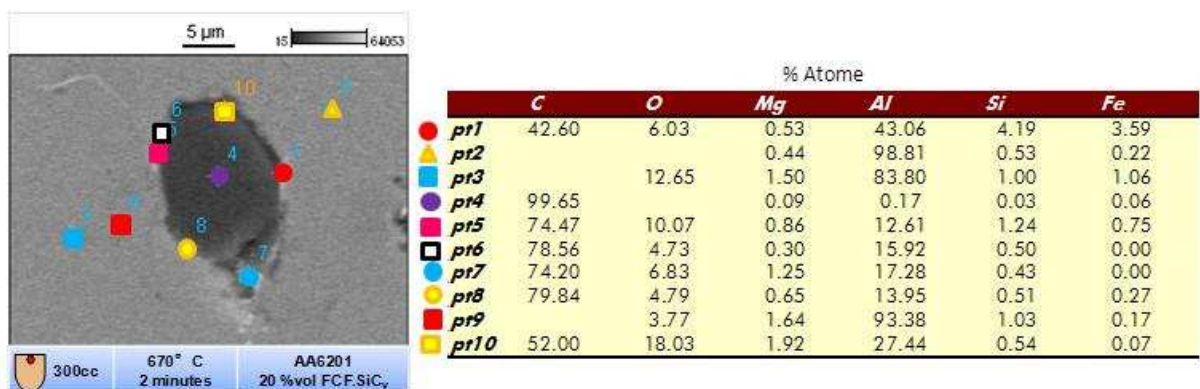


Figure 3-32 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C

Sur les Figure 3-32 et Figure 3-33, les interfaces observées semblent moins bonnes que dans le cas de la matrice précédente : il ne semble pas y avoir de continuité en tout point de l'interface matrice – fibres.



Figure 3-33 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C

Sur les microanalyses des Figure 3-32 et Figure 3-33, la présence d'oxygène est bien marquée aux interfaces où l'on retrouve également le magnésium. Il n'a pas été possible de déterminer la forme sous laquelle le magnésium est présent. Cependant, la littérature rapporte abondamment la formation de spinelles (oxydes ternaires $MgAl_2O_4$) quand des matrices Al – Mg sont mises en œuvre. Des composés Al – Mg – Si – Fe oxydés sont également visibles (Figure 3-33, pointé n°8). Ces spinelles et ces inclusions d'oxydes non conductrices auront un effet néfaste sur la conduction électrique.

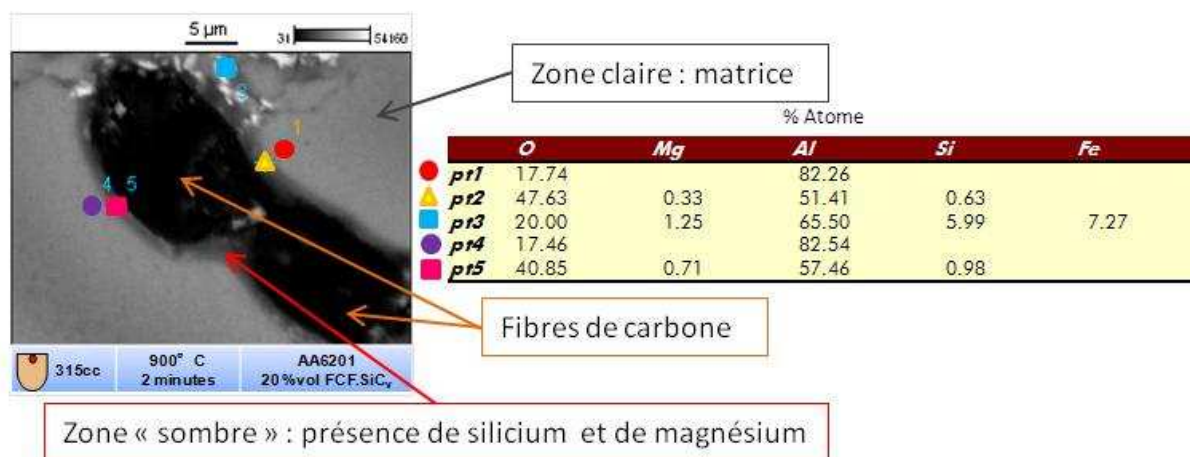


Figure 3-34 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 900°C

L'observation se faisant en électrons rétrodiffusés, le contraste chimique montre que des éléments légers se trouvent à l'interface fibre / matrice sur la Figure 3-34. On voit deux fibres de carbone dans la matrice AA6201 et à l'interface fibres / matrice, on voit une bande, désignée par la flèche rouge, de couleur plus claire que les fibres de carbone et plus sombre que la matrice.

La microanalyse (pointés n°2 et 5) montre bien que cette zone à l'interface contient du Mg et du Si alors que dans la matrice, ils ne sont pas détectés aux pointés n°1 et 4 (situés à moins de 2 µm respectivement des pointés n°2 et 5). La résolution du MEB ne permet pas de mieux caractériser l'interface afin d'apprécier la couche de carbure de silicium et son interaction avec la matrice AA6201.

Conclusions

Les essais avec fibres de carbone revêtues de carbure de silicium ont permis l'élaboration de composites Al – FC avec deux matrices d'aluminium : A1350 et AA6201.

En dehors de toute considération sur l'homogénéisation des fibres et sur les propriétés physiques du matériau composite, les micrographies réalisées sur composites à matrice A1350 ont montré des interfaces matrice – fibres satisfaisantes : un bon contact semble avoir lieu entre la matrice et le renfort. La présence d'oxygène à l'interface est toutefois toujours détectée par microanalyse.

Les composites à matrice AA6201 élaborés présentent des interfaces discontinues et les fibres ne semblent pas liées à la matrice. Cette décohésion (on parle également de délaminage dans les composites) est nuisible à un bon transfert de propriétés matrice / renfort.

Si le dépôt de carbure de silicium semble promouvoir un mouillage par l'aluminium liquide, le choix de la nuance d'aluminium est également un facteur important pour la bonne réussite de l'élaboration de nos composites. En effet, avec la matrice Al – Mg (AA6201), des spinelles (oxydes non conducteurs) sont observées à l'interface alors qu'avec la matrice Al pur (A1350), l'interface semblait plus continue.

3.2.5. CONCLUSIONS DES ESSAIS PRELIMINAIRES AVEC FIBRES DE CARBONE

Une étude expérimentale préliminaire a été menée en première étape de notre démarche par intégration d'échelle : commencer du plus gros pour aller vers le plus petit. Divers paramètres procédés ont été testés en vue de définir une stratégie expérimentale pour l'élaboration de composites Al – NTC : le mode de brassage, le mode d'intégration des fibres, le mode de refroidissement, la nature du dépôt et la nature de la matrice.

Ces essais expérimentaux en petits volumes avec deux solutions de dépôt proposées (Cu et SiC) ont permis de mettre en évidence des paramètres clés pour une élaboration réussie :

- la présence de dépôt sur les fibres,
- l'introduction des poudres composites directement à cœur dans le métal liquide et en vrac,
- le brassage mécanique,
- une vitesse de refroidissement élevée.

Les essais ont montré que les interfaces présentent systématiquement de l'oxygène qui sera néfaste pour les applications de conduction électrique. L'atmosphère d'élaboration et le protocole d'insertion devront donc permettre d'éviter les pollutions en oxygène. L'injection directe par un gaz porteur ou via des poudres composites encapsulées sont les solutions à creuser. La fusion sous vide peut également être étudiée. Le brassage mécanique permettra la dispersion des NTC dans le liquide avant la coulée. Cette dispersion devra être étudiée. Le brassage mécanique et l'injection avec gaz porteur neutre permettrait le dégazage de l'aluminium et limiterait les porosités dans le cas d'une coulée *batch* (coulée discontinue de barreaux). Etant donné la réactivité de l'aluminium avec l'oxygène, nous espérons que ces solutions permettront de limiter la formation d'oxyde d'aluminium. Le Tableau 12 montre la résistance électrique de l'alumine et on comprend bien qu'on cherchera à obtenir des interfaces propres.

Tableau 12 : Résistivité électrique des composés aux interfaces

Matériau pur	Résistivité électrique
Cuivre pur (100% IACS)	$1,724 \cdot 10^{-8} \Omega.m$
Carbure de silicium	$10^5 \Omega.m$
Alumine	$10^{21} \Omega.m$

Pour la suite de la thèse, le choix est fait de se concentrer sur la nuance A1350 qui est plus électriquement conductrice que la matrice AA6201 et sur les fibres avec dépôt cuivre. Le dépôt de cuivre est maîtrisé par les partenaires ICMCB et Novapack. En outre, le cuivre est conducteur et le carbure de silicium, 10^{13} fois moins conducteur (Tableau 12), s'il est probablement bien adapté quand un renfort mécanique est recherché, sera moins efficace pour augmenter la conductivité électrique. Néanmoins la faisabilité de ces deux solutions a été démontrée.

3.3. CONCEPTION DES MOYENS EXPERIMENTAUX

3.3.1. INTRODUCTION

Les expérimentations menées avec microfibres de carbone (μ FC) ont mis en évidence la nécessité d'obtenir un bain de métal liquide exempt d'oxydes en surfaces et qui soit maintenu dans une atmosphère protectrice anti-oxydante. En effet, l'intégration des μ FC à la surface d'un bain liquide, même sous balayage argon, entraîne toujours la présence d'oxydes dans la matrice solidifiée et aux interfaces.

De plus, étant donné la difficulté d'éliminer parfaitement le voile d'oxydes en surface du bain liquide, il est nécessaire d'injecter les poudres nanométriques directement au cœur du liquide.

Après un aperçu rapide des notions relatives à la fusion par induction nécessaires à la compréhension pour la suite de l'étude et dont le détail est donné en annexe, nous présentons ici les moyens expérimentaux que nous avons conçus et réalisés.

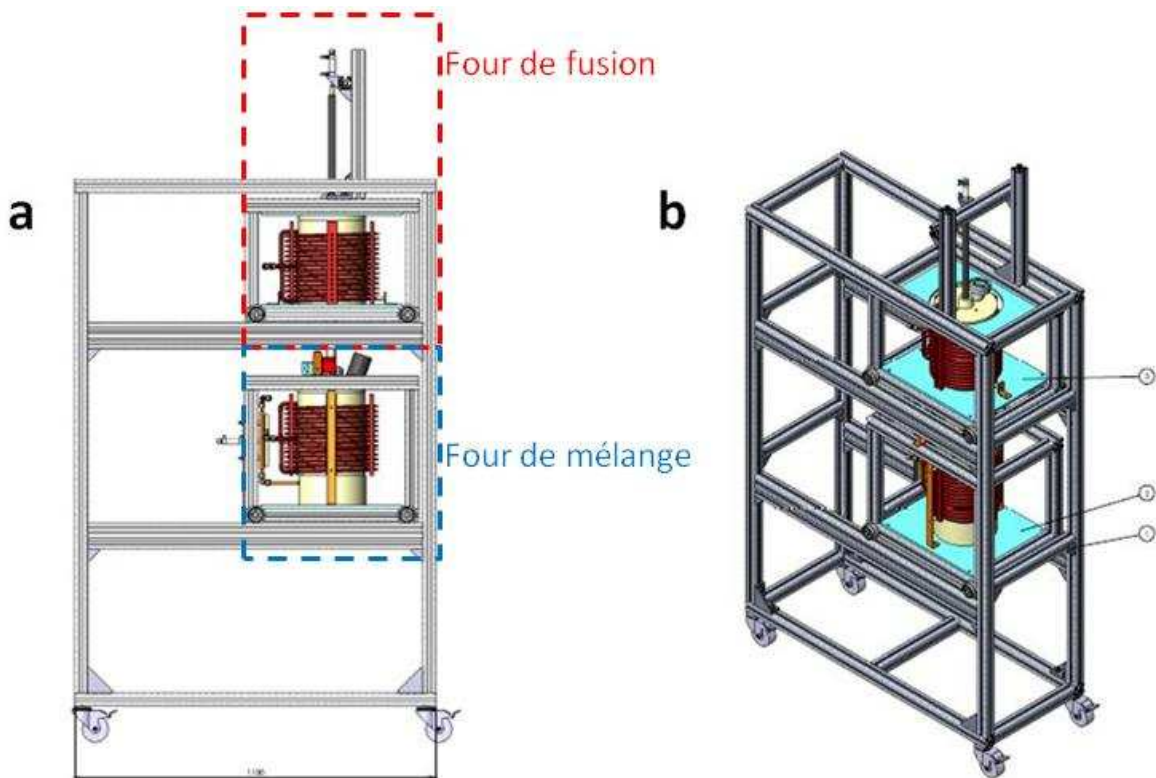


Figure 3-35 : Vue d'ensemble du montage expérimental (crédit : JD Process)

La Figure 3-35 montre le montage expérimental dédié aux essais avec renforts nanométriques qui a été réalisé grâce au soutien en ingénierie des systèmes à induction d'ATYS Consulting Group : tout le dimensionnement des installations d'induction a été réalisé par ce partenaire du consortium MC+. Nous avons réalisé la partie mécanique.

Ce montage dispose de deux fours à induction en cascade :

- un four de fusion qui sert à garder une réserve de métal liquide chaud (détaillé page 97),
- un four de mélange qui sert à réaliser les opérations d'injection des poudres et de brassage du bain (détaillé page 98).

Ce schéma d'élaboration s'inscrit en cohérence avec les procédés industriels d'élaboration d'aluminium car il permet d'approcher et de simuler, en laboratoire, les problématiques d'élaboration rencontrées à plus grande échelle sur les procédés de coulée continue ou semi-continue.

La mise au point des moyens expérimentaux, réalisée avec l'élaboration de composites Al-Ni, s'inscrit dans notre démarche par intégration d'échelle. Nous étudions ici les paramètres d'élaboration de la phase liquide et la déformation pour optimiser les propriétés du composite final. Pour comprendre tous les effets d'environnement sur l'amélioration des performances mécaniques, la contribution du cuivre sera étudiée.

3.3.2. LE CHOIX DE LA FUSION PAR INDUCTION ET DU BRASSAGE MECANIQUE

Selon la nature des métaux à élaborer par voie de fonderie, le procédé de fusion par induction est un procédé très performant et économique. Nombreuses sont les fonderies à faire le choix de cet outil de fusion plutôt qu'un four à résistance ou un four à gaz (69).

Un four électrique à induction se compose de trois organes principaux :

- un générateur,
- un coffret d'adaptation,
- un inducteur.

L'inducteur est une bobine (le plus souvent en cuivre) qui, lorsqu'un courant électrique la traverse, génère un champ électromagnétique. Une charge (l'induit) placée au centre de l'inducteur subit ce champ électromagnétique qui induit un courant électrique qui le parcourt. Par effet Joule, ce courant électrique chauffe la charge en surface. C'est ce qu'on appelle le couplage entre l'inducteur et l'induit.

Pour optimiser le couplage, le courant est dimensionné judicieusement par le générateur (tension, fréquence de travail), le coffret d'adaptation (rapport de transformation) et l'inducteur (hauteur, nombre et diamètre de spires). La charge peut alors atteindre la température voulue (solide ou liquide) en un temps optimal. L'induction est un moyen de fusion souple et rapide.

La chauffe d'un métal par induction peut être :

- directe : c'est le métal qui couple et qui chauffe par l'induction du courant,
- indirecte : dans le cas de métaux couplant mal (typiquement l'aluminium), on installe la charge dans un creuset réalisé dans un matériau qui couple mieux (le carbure de silicium par exemple). Le creuset chauffe et transmet sa chaleur à la charge métallique qui peut fondre.

Dans le cas de la fusion directe, le champ magnétique issu de la bobine interagit avec les courants électriques et crée des forces de Laplace électromagnétiques qui brassent le bain. L'amplitude de ce brassage électromagnétique naturel dépend de la densité du métal et de la fréquence de fonctionnement du four (cf. annexe 6.2).

Ce brassage fait apparaître un « dôme » de métal liquide à la surface du bain tel que celui présenté Figure 3-36. Pour l'homogénéisation de particules ayant une densité plus faible que le métal liquide, ce brassage naturel « standard » est plutôt défavorable car il entraîne les particules vers le haut et non dans le bain de façon homogène. Nos essais avec fibres de carbone (page 74) ont démontré ce comportement.

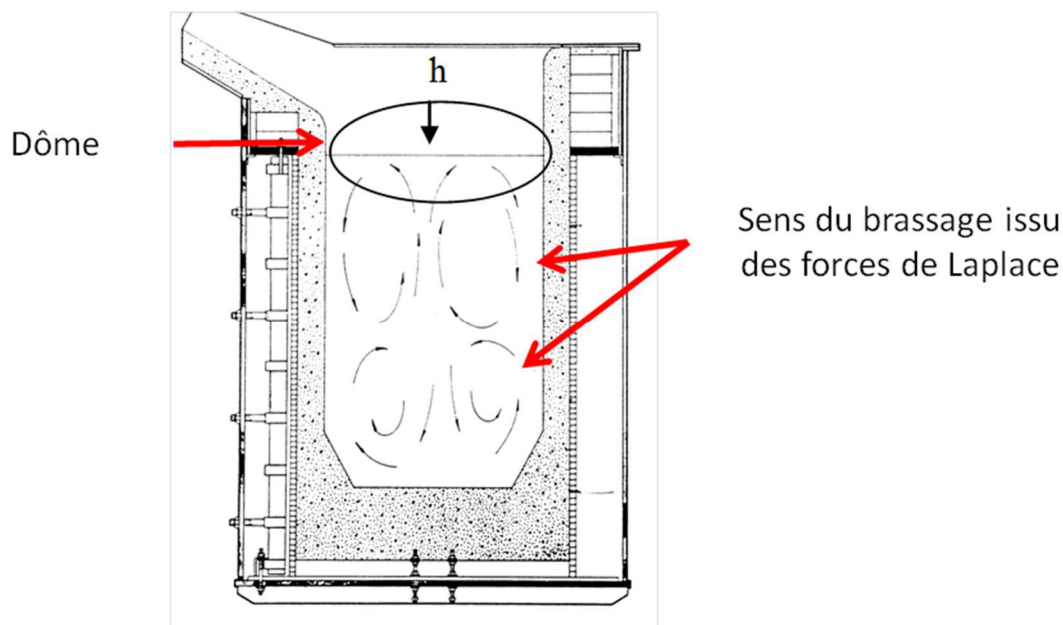


Figure 3-36 : Représentation graphique du brassage électromagnétique naturel dans un four à induction

L'aluminium, car il est électriquement bon conducteur, couple mal (faible effet Joule) et sa fusion directe par induction est longue et a un très mauvais rendement électrique. Il est nécessaire de passer par une fusion indirecte dans un creuset en carbure de silicium. La fusion est alors beaucoup plus rapide et le rendement électrique bien meilleur.

Ce mode de fusion indirecte possède néanmoins l'inconvénient que le brassage électromagnétique est bien moindre, sinon inexistant. Le brassage des nanofibres et nanotubes devra donc être réalisé autrement.

Il est théoriquement possible de dimensionner un jeu d'inducteurs et le générateur associé pour obtenir un brassage des particules qui permette une bonne dispersion, mais cela est long et coûteux. En outre, dans le cadre du projet MC+, aucun développement procédé n'était prévu.

Nous avons donc réalisé des simulations de dispersion de particules avec le logiciel de simulation multi-physique Comsol pour définir un brassage mécanique adéquat. Le modèle tient compte des différences de densité des particules (sphérique de diamètre $1\mu\text{m}$ pour les besoins de la simulation) et des mouvements de liquide induits par le brassage à $450\text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$. Le modèle utilisé dans Comsol simule un écoulement laminaire obtenu par le brassage mécanique, la force centrifuge n'est pas prise en compte au regard de la masse négligeable des particules. Cela est a priori peu représentatif du cas réel mais ces simulations avaient pour but de guider notre choix pour déterminer des vitesses de brassage. La trajectoire des particules est ensuite donnée par les vecteurs de vitesse du liquide en mouvement, les particules s'écoulent selon ces vecteurs de vitesse. Le modèle tient compte des impacts de particules entre elles et contre les parois. Le modèle définit également que les particules qui touchent la surface supérieure du liquide sont « piégées » afin de simuler leur emprisonnement dans le voile d'oxyde superficiel.

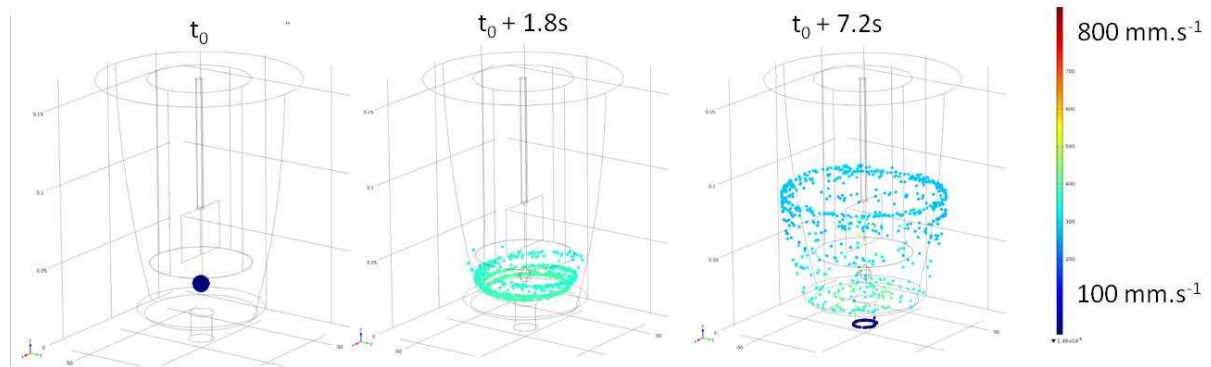


Figure 3-37 : Dispersion des particules simulée avec le logiciel Comsol (crédit : Sébastien Dablement)

La Figure 3-37 montre les résultats de cette simulation. Le creuset modélisé correspond à celui que nous utilisons sur le montage expérimental. Les poudres sont placées au départ sous le brasseur. Le creuset est considéré rempli de métal liquide jusqu'à la moitié de sa hauteur. En moins de huit secondes, les poudres sont dispersées de façon homogène dans le creuset. L'échelle de couleur donne la vitesse des particules en mm.s^{-1} .

L'étude complète du comportement des particules à partir de ce modèle, notamment le comportement des particules quand le brassage est stoppé, sortait du cadre de la thèse. En outre, la géométrie des particules étant trop éloignée de celles des NTC, approfondir les résultats aurait été source d'erreurs d'appréciation pour la suite. Néanmoins, ces résultats de simulation nous ont permis d'obtenir les vitesses de brassage pour obtenir a priori une dispersion satisfaisante des renforts dans l'aluminium liquide.

C'est pourquoi nous avons définitivement fait le choix du brassage mécanique, car c'est une solution qui pouvait être rapidement intégrée et fonctionnelle, et qui, en cohérence avec la littérature, permettait une dispersion efficace des poudres pour l'élaboration de composites comme validé numériquement et expérimentalement.

3.3.3. FOURS D'ELABORATION

Nous présentons ici le montage expérimental que nous avons conçu et réalisé *ex-nihilo* pour les besoins de la thèse suite à nos essais sur microfibrilles de carbone. Entièrement intégré et transportable, il se compose :

- d'un module « fusion et transfert »,
- d'un module « insertion et brassage »,
- d'un module « coulée ».

Ce montage expérimental, présenté dans son ensemble à la Figure 3-35, est le fruit de notre travail, en collaboration avec ATYS Consulting Group. Tous les modules ont été pensés, dimensionnés et réalisés par nos soins. Les visuels que nous présentons ici ont été réalisés par un prestataire, JD Process, après réalisation afin de consolider les connaissances acquises et les plans du montage, et pour pouvoir le reproduire si besoin.

Module fusion et transfert

La Figure 3-38 montre plusieurs vues du four de fusion. La puissance est fournie à l'inducteur (n°1 sur la figure) par un générateur de 12kW, adapté par un coffret de transformation aux performances optimisées pour la fusion par ATYS Consulting Group.

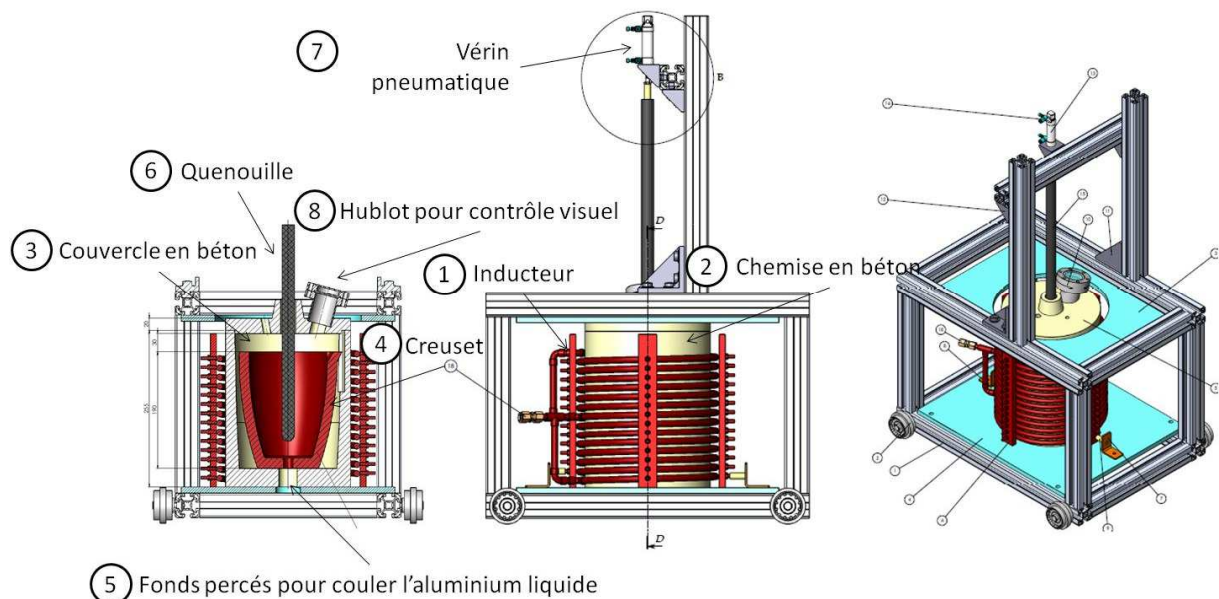


Figure 3-38 : Vues latérales et cavalière du four de fusion (crédit : JD Process)

Un béton en deux parties – chemise (n°2) et couvercle (n°3) – spécialement conçu pour correspondre au creuset, au milieu de la bobine, permet de placer le creuset de fusion en carbure de silicium (SiC, n°4) dans une enceinte en légère surpression d'argon ou d'azote.

Le fond du creuset et de la chemise en béton sont percés (n°5). Une quenouille (n°6), pilotée par un vérin pneumatique (n°7), lui-même piloté par un relais temporisé, permet de couler la quantité de métal, sain, souhaitée dans le four de mélange. Un « pied de bain » est toujours conservé pour éviter l'entraînement d'oxydes dans la coulée. En effet, les oxydes flottent à la surface de l'aluminium liquide.

Le four de fusion permet de maintenir liquide jusqu'à 4 kg d'aluminium avec un creuset AX8. Nous avons également conçu un montage de surveillance vidéo, à travers un hublot (n°8), en temps réel qui permet de contrôler à distance la bonne fusion du mélange.

Module insertion et brassage

La Figure 3-39 montre plusieurs vues du four de mélange. La puissance est fournie à l'inducteur (n°1 sur la figure) par un générateur de 12kW, adapté par un coffret de transformation aux performances optimisées pour le maintien par ATYS Consulting Group.

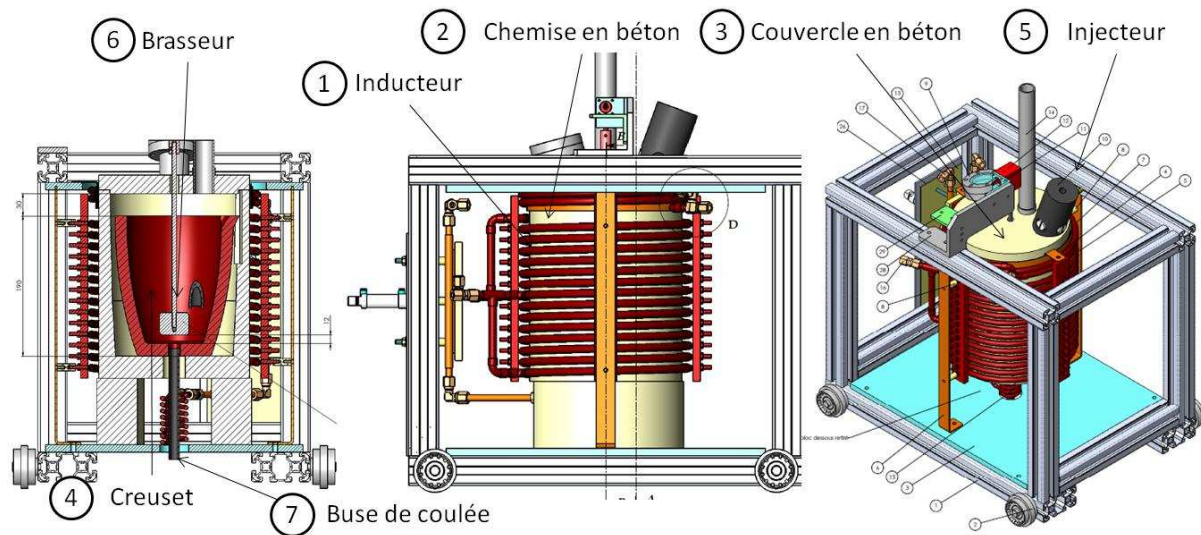


Figure 3-39 : Vues latérales et cavalière du four de mélange (crédit : JD Process)

Un béton en deux parties – chemise (n°2) et couvercle (n°3) – spécialement conçu pour correspondre au creuset, au milieu de la bobine, permet de placer le creuset de fusion en carbure de silicium (SiC, n°4) dans une enceinte en légère surpression d'argon ou d'azote. Le creuset a la même capacité que le four de fusion.

Le métal arrive depuis le four de fusion par un tube de transfert en inox (n°4) dans lequel de l'argon ou de l'azote est soufflé, afin de protéger le métal de l'oxydation durant le transfert.

L'injection des poudres dans le bain liquide est réalisée au moyen d'un injecteur en graphite (n°5) conçu par Nexans (Figure 3-40). Il permet l'injection des nanotubes dans une atmosphère contrôlée. Les nanotubes de carbone, déposés cuivre par Novapack, sont injectés à travers à la surface, inéluctablement mais légèrement, oxydée du bain l'aluminium liquide dans une cartouche conçue et brevetée par Nexans (dépôt de brevet n°1363483).

Comme le montre l'image centrale de la Figure 3-40, la cartouche est positionnée et maintenue dans la partie haute de l'injecteur grâce à des vis ressorts en acier austénitique inoxydable car il est moins sensible au champ électromagnétique que l'acier ferritique (cf Figure 3-40 gauche). Une arrivée d'argon permet de maintenir une atmosphère protégée dans l'injecteur. Un poussoir en graphite est utilisé pour pousser la cartouche dans le fourreau-guide de l'injecteur (le long tube) et l'introduire dans le métal liquide.

Cette cartouche, en aluminium pur, protège les nanotubes de carbone du voile d'oxyde d'aluminium présent à la surface de l'aluminium liquide et permet, en fondant dans l'aluminium liquide, de libérer les nanotubes directement dans le cœur du liquide. Ainsi « libérés », les nanotubes sont brassés mécaniquement pour les disperser.

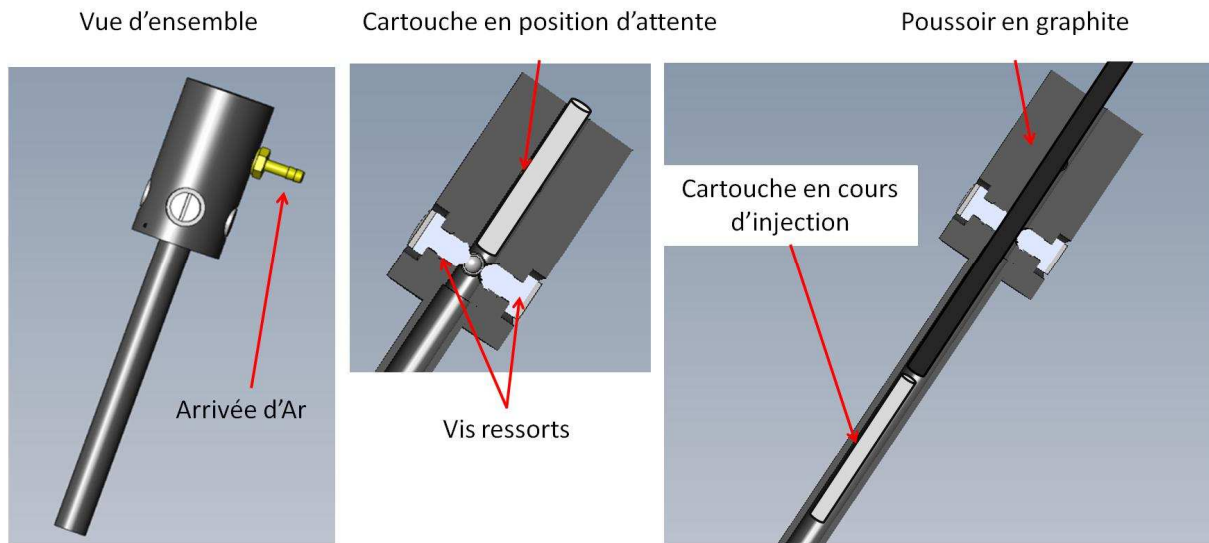


Figure 3-40 : Injecteur conçu par Nexans (crédit : JD Process)

Les renforts injectés sont dispersés par un brasseur (n°6 sur la Figure 3-39). Il est constitué d'une palette en graphite montée sur une tige en acier austénitique inoxydable, poteyée par une suspension aluminosilicate de chaud et zircon, pour éviter la dissolution de l'inox dans l'aluminium liquide. La vitesse de rotation du brassage est pilotée par un régulateur de vitesse dont la vitesse de rotation est choisie par l'utilisateur.

Module coulée

Actionnement de la coulée

Le fond du creuset et de la chemise en béton sont percés. Une buse de coulée en graphite (L=150mm, n°7 sur la Figure 3-39) est collée au fond du creuset du four de mélange. Cette buse de coulée en graphite permet d'obtenir un bouchon de métal solide qui garde le métal liquide dans le creuset du four de mélange. Elle est au centre d'un petit inducteur relié au coffret d'adaptation du four. Un contacteur développé par ATYS permet d'injecter de la puissance dans le petit inducteur de coulée (n° 1 sur la Figure 3-41) : le métal solidifié dans le tube en graphite est fondu de manière indirecte (c'est le graphite qui chauffe) libérant ainsi le métal du four de mélange dans un moule situé sous l'ensemble.

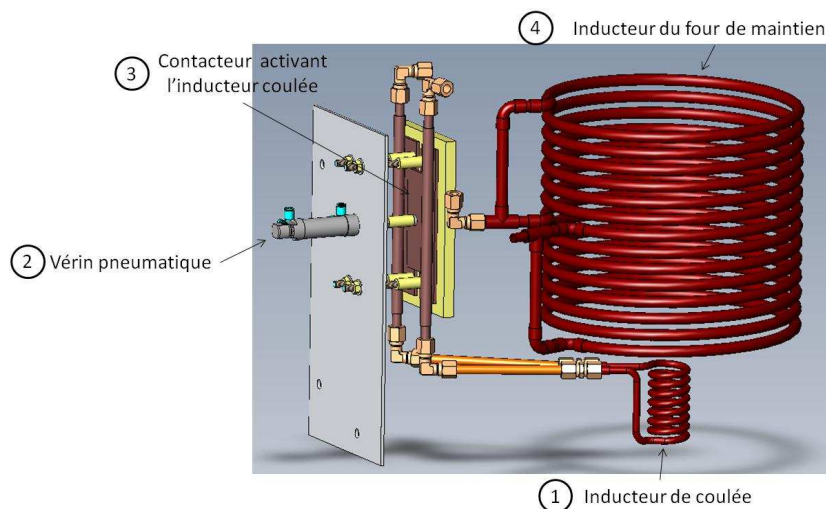


Figure 3-41 : Contacteur permettant la mise en route de l'actionneur de coulée (crédit : JD Process)

Moule de barreaux

Deux moules ont été utilisés pour obtenir des « barreaux de coulées » de diamètre 20 mm à 30 mm qui, une fois laminés, permettent d’obtenir le « fil ébauche » de diamètre 7,35 mm à 10,33 mm. C’est ce fil ébauche qui est ensuite caractérisé (microstructure, conductivité électrique et résistance mécanique).

Moule 1

Dans un premier temps, un simple tube, coupé en deux demi-tubes identiques de longueur 60 cm, a été utilisé. Il est présenté Figure 3-42. Les deux demi-tubes étaient maintenus solidairement par des attaches filaires en acier et le plan de joint était maintenu étanche à l’aide d’une colle réfractaire.



Figure 3-42 : Moule métallique n°1

Le métal était alors coulé en chute dans le moule directement depuis la buse de coulée en graphite. Cette méthode présentait l’intérêt d’être rapidement mise en œuvre pour obtenir les premiers fils ébauche. La Figure 3-43 montre la simulation numérique de remplissage et de solidification du moule n°1, réalisée avec le logiciel NovaFlow & Solid CV™.

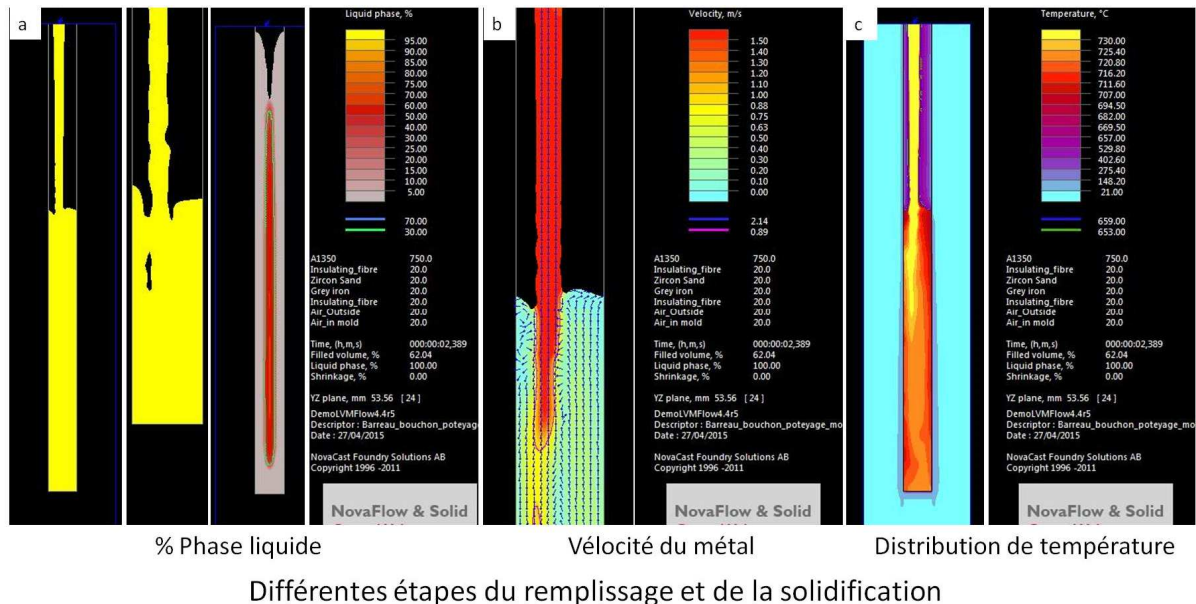


Figure 3-43 : Simulation du remplissage et de la solidification du moule n°1

En a, on voit que le remplissage provoque des « trous » du liquide à la coulée qui sont des entrainements d’air. En b, la vitesse est donnée. L’image montre que le bain est fortement agité car des vitesses jusque 1,5 m.s⁻¹ selon des vecteurs circulaires sont observées même loin sous la surface. En c, on voit une distribution de température hétérogène dans le barreau, ce qui conduira à des structures de coulée non symétriques donc a priori non optimales.

On déduit par la simulation que, le remplissage de ce moule étant très turbulent, des oxydes d'aluminium se formeront à la coulée et pouvaient polluer le fil ébauche, minimisant ainsi les possibilités d'obtenir une conductivité électrique améliorée. La Figure 3-44 montre des barreaux obtenus avec le moule n°1.

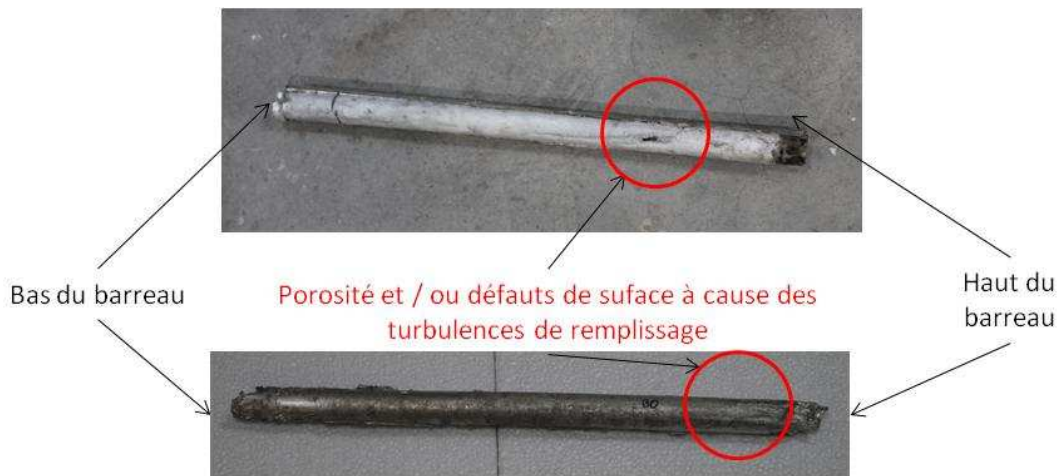
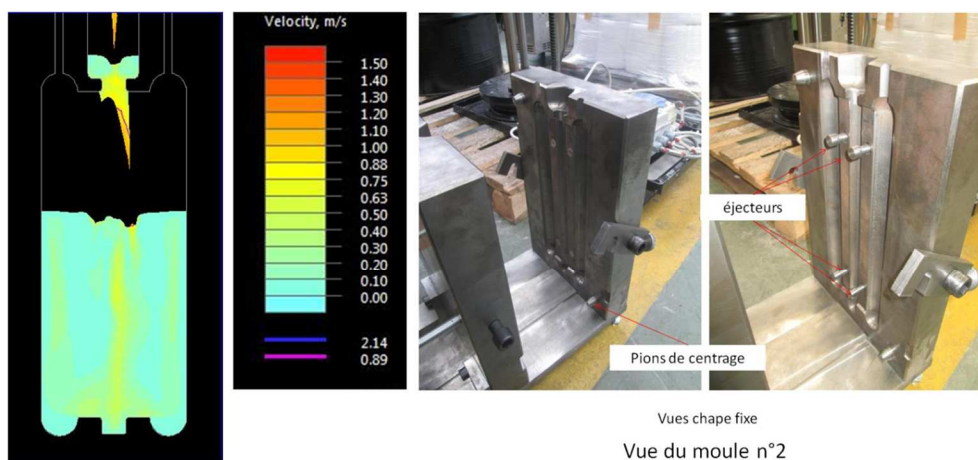


Figure 3-44 : Défauts de coulée sur barreaux obtenus avec le moule n°1

L'état de surface des barreaux est mauvais (rugueux et résidus de poteyage) et des défauts sont constatés au décochage. L'inconvénient de cette méthode était la nécessité d'usiner (écroûtage au tour) a posteriori les barreaux de coulée pour améliorer leur état de surface afin de pouvoir les laminier proprement. C'est pourquoi nous avons cherché à concevoir un moule qui permette d'obtenir des barreaux sains avec un bel état de surface.

Moule 2

Dans un second temps, et pour répondre aux problèmes posés par le moule n°1, un moule métallique a été conçu et réalisé pour permettre une production plus intensive et répétable des barreaux de coulée. Deux barreaux par coulée sont obtenus. Ce moule a été dimensionné, selon les techniques de dimensionnement pour moules permanents utilisées en fonderie d'aluminium, et adapté afin de permettre un remplissage de l'empreinte du barreau la moins turbulente possible pour limiter la formation d'oxydes durant la coulée) quelque soit la température du moule. Des simulations de remplissage du moule avec le logiciel NovaFlow & Solid CV™ sont présentées Figure 3-45 ont permis d'optimiser le design du moule.



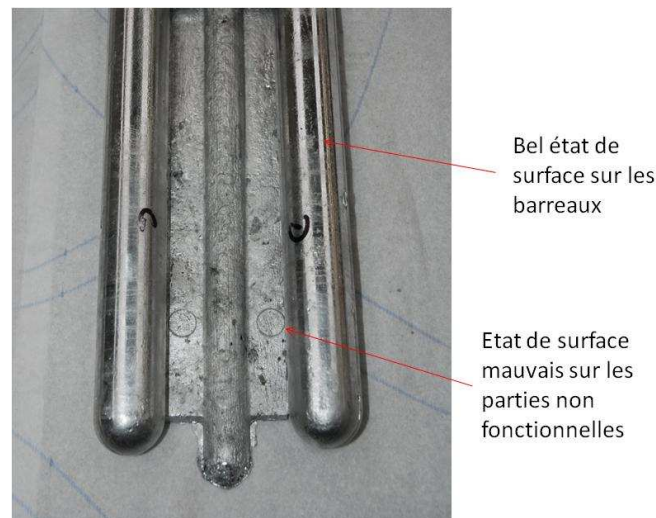
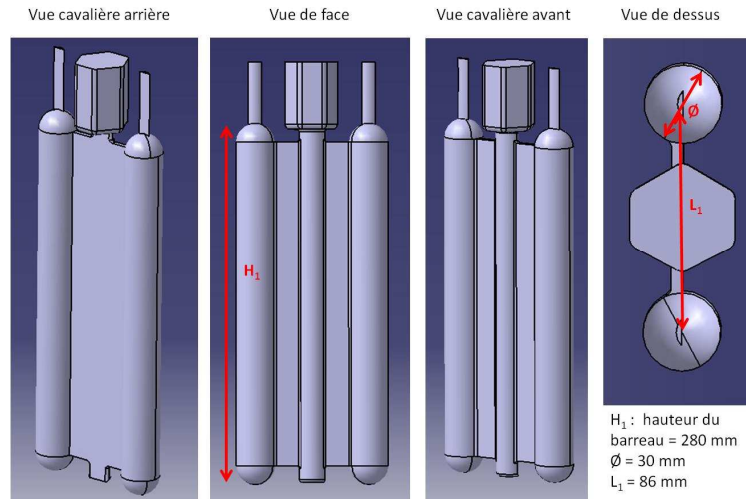
Exemple de résultat de simulation et vue du moule n°2

Figure 3-45 : Simulation montrant un remplissage doux des barreaux et vues du moule n°2

3.3. - Conception des moyens expérimentaux

On voit sur l'image de gauche que le remplissage est moins turbulent que dans le cas du moule n°1 car la graduation nous indique que le remplissage des barreaux se fait avec une vitesse inférieure à 10 cm.s^{-1} (contre $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ précédemment).

Les barreaux obtenus sont montrés Figure 3-46 (images de modélisation) et Figure 3-47 (photo de barreaux après décochage).



La surface des barreaux ne présente pas de défauts de coulée dus à un problème de remplissage comme c'était le cas avec le moule n°1.

En outre, ce moule donne à l'expérimentateur la possibilité de modifier les conditions de solidification de l'aluminium en jouant sur les vitesses d'extraction de la chaleur à l'aide de différents poteyages (conducteurs ou isolant), en le préchauffant ou non, ou encore en implémentant des refroidisseurs en cuivre. En outre, ce moule peut être instrumenté pour réaliser des analyses thermiques (évolution de la température en fonction du temps) afin de suivre la solidification précisément en divers endroits du barreau (Figure 3-48). Ceci est très utile pour comprendre les mécanismes de solidification et éventuellement les simuler pour chercher des paramètres optimaux à l'aide de méthodes numériques dans le futur.

3.3.4. CONCLUSIONS

Les moyens expérimentaux que nous avons développés répondent aux problématiques soulevées par l'étude préliminaire avec les microfibrilles de carbone :

- Fusion / élaboration en atmosphère non-oxydante pour travailler avec un aluminium le plus propre possible
 - Solution : nous avons conçu des enceintes en béton qui sont en surpression d'argon
- Formation d'oxydes à la fusion et entraînements des oxydes dans la pièce.
 - Solution : le métal dans le four de mélange a été coulé par le bas depuis un four de fusion, les oxydes restent dans le four de fusion.
- Intégration des renforts directement à cœur dans le métal liquide pour prévenir la formation d'oxyde.
 - Solution : un système d'injection des poudres composites par cartouches a été développé et breveté.
- Brassage mécanique nécessaire.
 - Solution : un brassage a été conçu et intégré au montage expérimental.
- Refroidissement rapide du composite.
 - Solution : des moules métalliques permettant de refroidir le métal coulé rapidement ont été conçus.

La conception et la réalisation ont demandé un gros investissement en temps pour arriver à un montage qui soit exploitable en permettant des coulées maîtrisées et répétables. Néanmoins, le résultat obtenu a permis d'élaborer tous les échantillons composites pour la suite de l'étude.

Cette solution expérimentale est très flexible et facilement modifiable à façon pour les besoins. Elle pourra servir à établir les prémices du montage expérimental de coulée continue, but ultime recherché par le consortium MC+.

La mise au point du protocole expérimental pour l'élaboration de composites à matrice aluminium est présentée à la section suivante.

3.4. MISE AU POINT DU PROTOCOLE D'ÉLABORATION DE COMPOSITES A MATRICE ALUMINIUM

3.4.1. INTRODUCTION

Après les fibres de carbones, la deuxième étape de notre démarche par intégration d'échelle consiste dans la mise au point du protocole d'élaboration de composites aluminium – nanofibres de carbone (Al – NFC). L'étape suivante sera le passage aux nanotubes de carbone. En effet, l'étude avec microfibrilles de carbone nous a permis de comprendre l'intérêt du dépôt cuivre sur les renforts et la nécessité de mettre en place un brassage mécanique ainsi qu'un refroidissement intense du liquide composite au cours de la coulée.

Les nanofibres de carbone sont utilisées pour approcher le comportement des nanotubes dans le liquide et le matériau composite solidifié. Leur grande taille par rapport aux nanotubes de carbone (environ 150 nm de diamètre contre 15 nm) permet de les observer encore « relativement facilement » grâce à des moyens d'observations poussés comme un microscope électronique à balayage (MEB FEG, *Field Emission Gun*) et un microscope électronique en transmission (MET).

A l'aide du montage expérimental que nous avons développé, présenté et détaillé dans la section précédente, nous étudions ici les paramètres d'élaboration de la phase liquide (température, brassage, temps de séjour des poudres composites dans l'aluminium liquide) et la déformation à l'état solide pour optimiser les propriétés du composite final.

Pour approfondir la compréhension des caractéristiques mécaniques obtenues une attention particulière sera portée sur la contribution du cuivre apporté par le dépôt sur les NFC et sur les propriétés physiques du matériau composite.

3.4.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Poudres composites Cu – NFC utilisées

Les poudres composites cuivre – nanofibres de carbone (Cu – NFC) utilisées pour les essais ont été élaborées par le partenaire du consortium MC+ Novapack. Les nanofibres utilisées sont des Vapor Grown Carbon Nanofibers de la société japonaise Showa Denko disponibles via l'ICMCB. Ce sont les mêmes nanofibres qu'utilisées par Oh *et al.* (50). Les propriétés physiques des nanofibres sont données au Tableau 13. Aucune information sur les propriétés mécaniques n'est donnée.

Tableau 13 : Propriétés physiques des nanofibres de carbone (données fournisseurs)

Cond. thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Cond. Électrique (%IACS)	Densité (kg.m ⁻³)	Longueur (μm)	Diamètre (nm)
1200	1,7	1800 ~ 2000	10 – 20	150

Les nanofibres ont été observées au MEB FEG. Comme le montre la Figure 3-48, le diamètre n'est pas uniforme sur un lot et il existe des amas de nanofibres dans la poudre brute. Des particules de catalyseur sont visibles (points blancs aux extrémités des nanofibres).

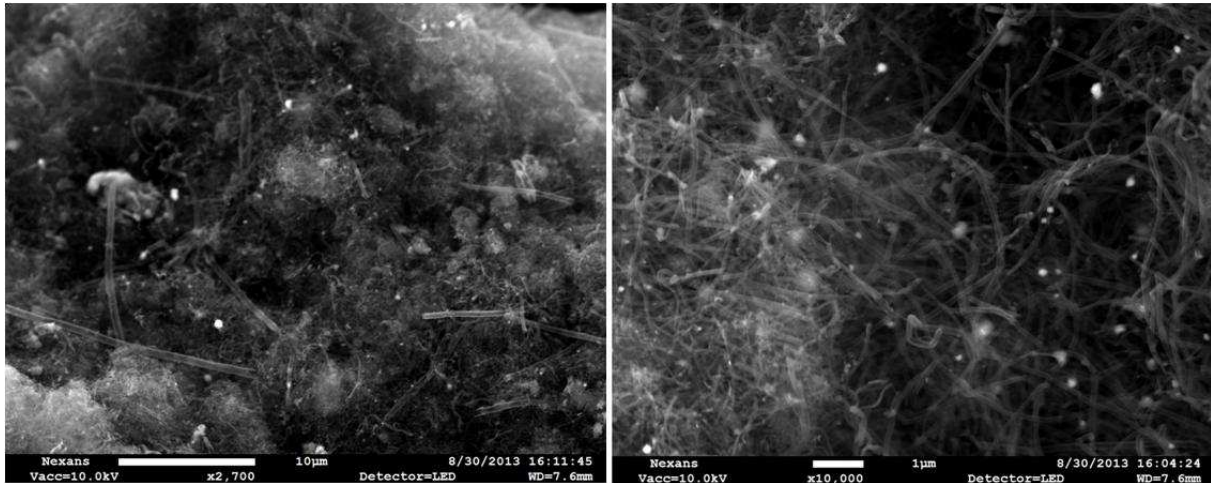


Figure 3-48 : Nanofibres de carbone brute observées au FEG (crédit : Nicolas Masquelier)

Le dépôt de cuivre a été réalisé selon la méthode du *Molecular Level Mixing* déjà détaillée.

La Figure 3-49 montre la poudre composite obtenue. Le dépôt de cuivre se présente sous la forme de nanoplots de diamètre variable allant de 50 nm à presque 1 µm. Le dépôt est présent sur toutes les nanofibres. La quantité de cuivre apportée est non négligeable. Pour 3g de nanofibres traitées, environ 3 g de cuivre sont déposés, soit un rapport massique de 50%wt. de NFC dans la poudre composite.

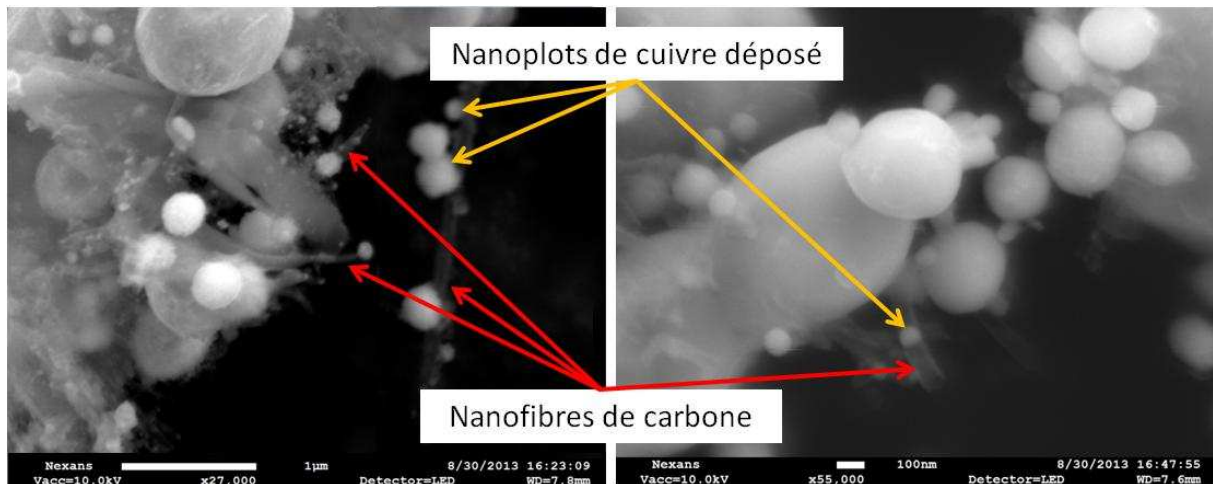


Figure 3-49 : Poudre composite Cu - NFC après dépôt de cuivre (crédit : Nicolas Masquelier)

Préparation des barreaux composites

1,2 kg d'aluminium A1350 est fondu sous argon dans le four de fusion. Entre 600 et 750g d'aluminium sont transférés dans le four de mélange après formation d'un bouchon viable dans la buse en graphite. Le métal transféré est maintenu à l'état liquide. Le brassage est actionné afin d'homogénéiser le bain liquide. Les nanofibres de carbone (NFC) fonctionnalisées avec dépôt cuivre sont injectées par l'intermédiaire d'une cartouche. La température du métal pendant le mélange, la vitesse de rotation du brasseur et le temps de séjour des NFC dans le bain liquide sont les paramètres variables de l'élaboration. L'effet de la teneur en NFC est également étudié.

Le liquide composite est coulé dans un moule n°1 présenté page 100 (tube) permettant d'obtenir un barreau cylindrique de diamètre $\varnothing = 26\text{mm}$ et de longueur $L = 50\text{cm}$. Ce moule est refroidi par une trempe à l'eau.

Des barreaux références, sans NFC, ont été élaborés dans les mêmes conditions.

Des barreaux « étalons », sans NFC, ayant des teneurs massiques en cuivre de 0,1%, 0,3% et 2% ont été réalisés par des ajouts de cuivre pur à un bain d'aluminium liquide.

Echantillonnage et transformation des barreaux en fil machine

Le barreau d'aluminium composite étant décoché du moule métallique, il est échantillonné selon le schéma présenté Figure 3-50.

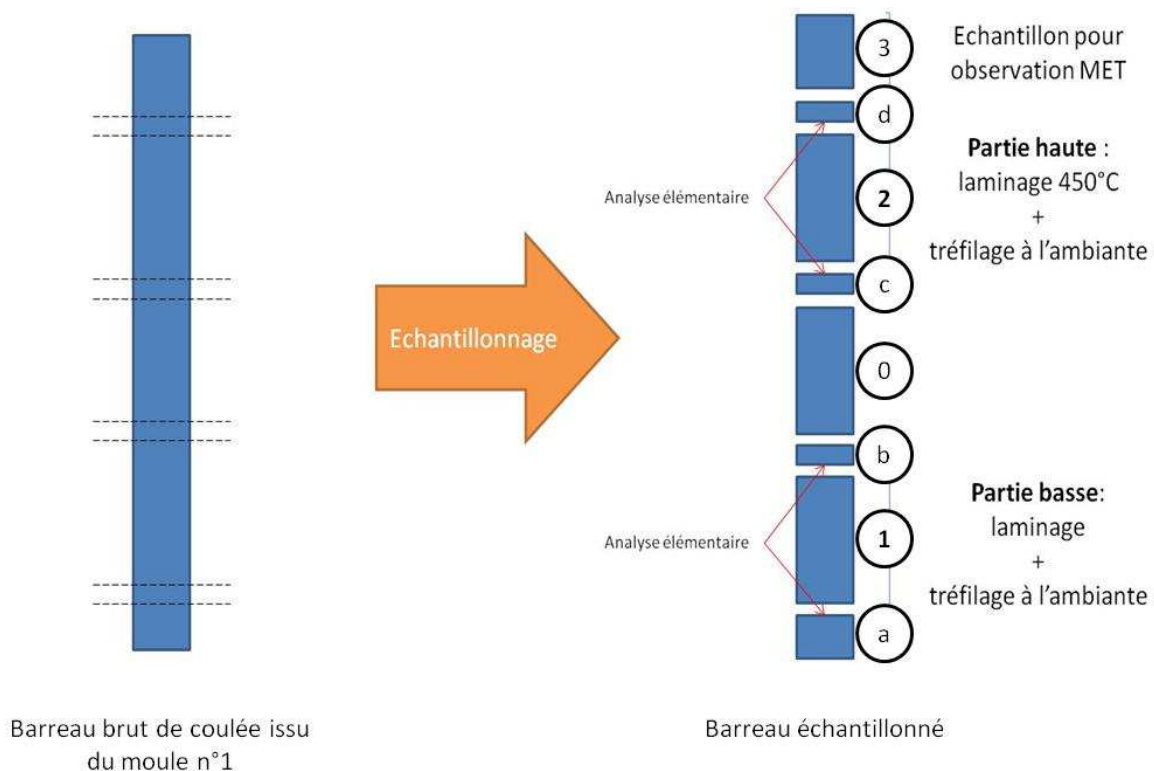


Figure 3-50 : Echantillonnage pour transformation des barreaux en fil ébauche

- Les parties référencées a, b, c et d sont utilisées pour des analyses élémentaires au spectromètre à étincelles sur structures brutes de coulée.
- Les parties n°1 et 2, respectivement appelées « partie haute » et « partie basse », sont utilisées pour la déformation à l'état solide (laminage et tréfilage) afin d'obtenir les fils ébauches. Elles sont déformées respectivement à chaud (450°C) et à froid (température

ambiante). Les fils ébauches sont ensuite caractérisés en conductivité électrique et en résistance mécanique.

- La partie n°0 est gardée si des analyses complémentaires sont nécessaires.
- La partie n°3 contient des défauts de coulée (retassures) et est utilisée pour des observations MET.

Caractérisation des composites

Analyse élémentaire

Des échantillons sont prélevés à chaque extrémité de barreau pour analyse élémentaire afin de corréler les propriétés physiques du barreau avec sa composition chimique.

L'analyse élémentaire est réalisée sur surface polie au SiC (grade 180) par un spectromètre à étincelles Spectromaxxx Ametek. Une série de cinq étincelages est réalisée au même endroit et le processus de mesure renvoie cinq valeurs.

Conductivité électrique

La résistance R du fil ébauche, de section ronde pour une longueur L donnée, est mesurée sur un banc de mesure quatre points RESTEST 80 ou sur un micro-ohmmètre MR10 le cas échéant. Le détail de la mesure de conductivité est donné en annexe 6.1.

Tests de traction

Les tests de traction ont été réalisés sur une machine Adamel Lhomargy – DY35. Le déplacement du mors mobile est de 20 mm.s⁻¹. La longueur utile du test de traction (espacement entre les mors) est de 250 mm. Les fils ébauches de diamètre 7,35mm sont tenus dans les mors par serrage. Une cellule de 20 kN mesure la force nécessaire pour le déplacement. La courbe de traction σ (MPa) = f(A%) est donnée par le logiciel de traitement.

Trois tests de traction sont réalisés sur l'échantillon ayant servi à la mesure de résistance électrique. Nous nous intéressons à la résistance mécanique maximale à la traction et à la résistance élastique, respectivement notées appelée R_M et R_e . La valeur retenue est la moyenne des trois valeurs. Un écart-type est calculée sur la base de ces trois valeurs et donne la dispersion admise de la mesure.

3.4.3. RESULTATS & DISCUSSIONS

Observations des nanofibres au MEB et au MET

Observations MEB

Des observations au MEB ont été réalisées sur des faciès de rupture. Ces observations ont tout particulièrement permis de mettre en évidence la présence de fibres sur le faciès de rupture grâce aux observations et microanalyses.

La Figure 3-51 et Figure 3-52 montrent des objets qui peuvent être confondus avec des nanofibres en première approche.

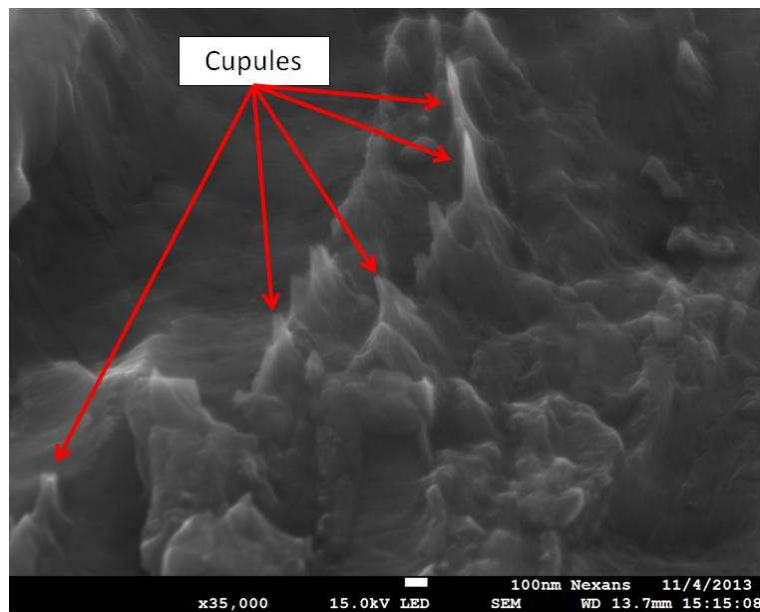


Figure 3-51 : Cupules formés durant le test de traction (crédit : N. Masquelier)

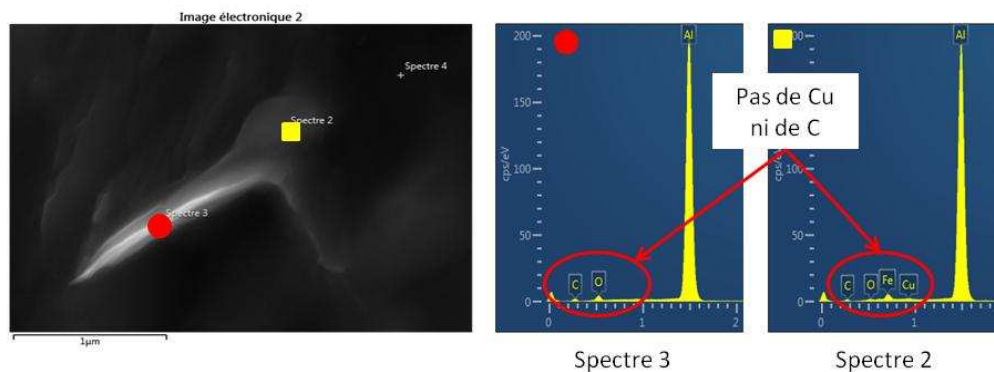


Figure 3-52 : Microanalyse sur une NFC potentielle qui est en fait une crête de cupule (crédit : N. Masquelier)

La microanalyse de la Figure 3-52 qui montre l'absence de carbone et de cuivre révèle bien que ces objets ne sont pas des NFC mais des crêtes de cupules. C'est pourquoi, sans attaque chimique pour « nettoyer » le faciès de rupture, l'observation était très délicate à interpréter.

La Figure 3-53 présente des objets typiquement observés sur les faciès de rupture après une attaque chimique à la soude. Ces objets ont un diamètre d'environ 100 nm et semblent bien intégrés à la matrice aluminium.

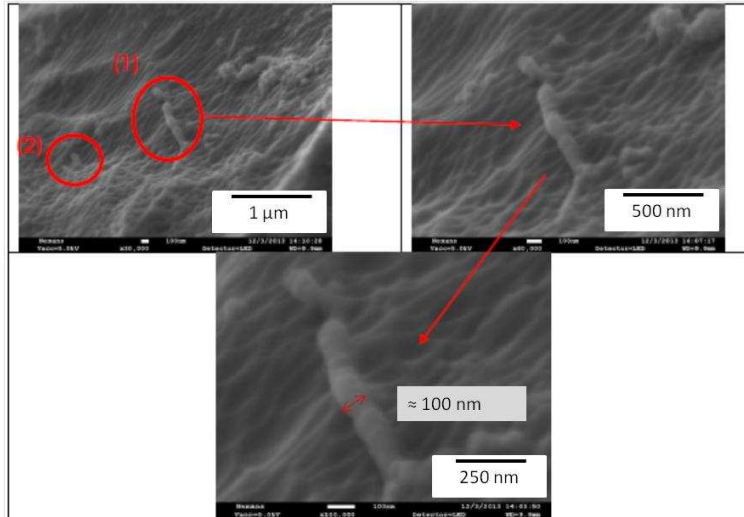


Figure 3-53 : NFC dans la matrice sur faciès de rupture (crédit : N. Masquelier)

Ces objets étaient présents toujours en groupe dans les « falaises » de cupules. La forme et les dimensions (environ 100 nm) permettent de penser qu'il s'agit de NFC.

La Figure 3-54 montre des pointés de microanalyse réalisés sur ces objets.

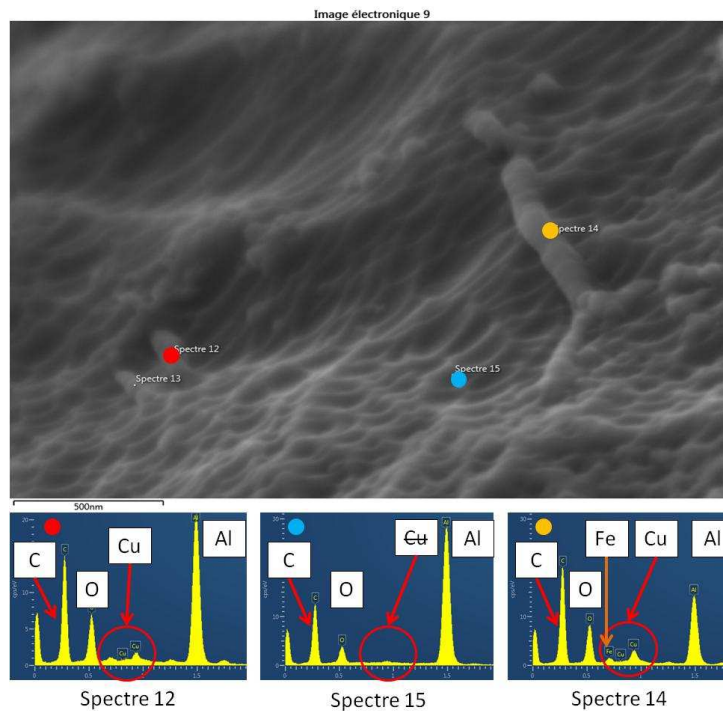


Figure 3-54 : Présence de cuivre aux NFC, détectée par microanalyse (crédit : N. Masquelier)

Sur le pointé n°12, du carbone est détecté ainsi que de l'oxygène, du cuivre et de l'aluminium. Sur le pointé n°14, du carbone, de l'oxygène, du fer, du cuivre et de l'aluminium sont détectés. Par contre, sur la matrice, seule du carbone est détecté (pic moins intense néanmoins) ainsi que de l'oxygène (pic moins intense également) et de l'aluminium. Le cuivre et le fer ne sont pas détectés.

Les objets sont donc bien des NFC et le cuivre du dépôt est détecté à leur surface. La présence de fer au pointé n°14 permet de dire que la NFC se trouve au joint de grain car c'est au joint de grain que l'on trouve les précipités Al_3Fe sous forme allongée. Sur le spectre du pointé n°12, on peut voir

également qu'un léger pic est présent au niveau de la raie caractéristique du fer. Cette NFC serait donc également au joint de grain. Les NFC sont présentes aux joints de grains et ne sont a priori pas dans les grains d'aluminium.

L'oxygène détecté montre qu'il y a une présence d'oxygène à la surface comme lors des observations sur fibres de carbone.

L'observation au MEB-FEG de faciès de rupture couplée à la microanalyse permet de mettre en évidence les NFC de façon précise.

La microanalyse doit aider à ce que les NFC ne soient pas (plus ?) confondues avec les cupules formés lors des tests de traction. Des crêtes de cupules où l'on peut voir des objets pouvant être assimilés à des NFC ont été observées par nos soins et sont présentées Figure 3-51. Les microanalyses associées et présentées Figure 3-52 montre bien que ce sont des cupules et non des NFC car ni le carbone ni le cuivre ne sont détectés alors que c'était le cas avant.

Il ressort également de ces observations que les NFC sont toujours observées en groupe, et jamais isolément. Cela reflète une dispersion hétérogène des NFC dans le fil ébauche.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur des échantillons bruts de coulée correspondants aux zones des barreaux déformés à chaud. La Figure 3-55 montre des clichés MET de NFC intégrées dans la matrice.

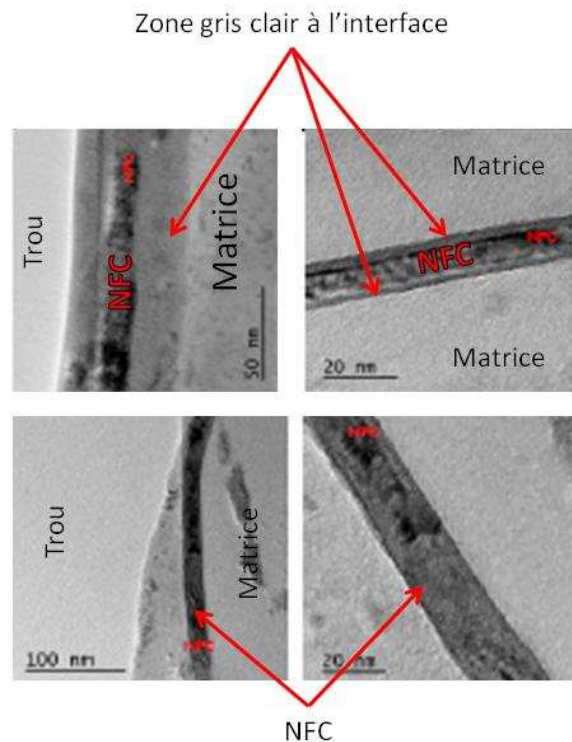


Figure 3-55 : images MET sur composites Al – NFC déformés à chaud (crédit : M. Le Troëdec)

Les interfaces observées semblent « propres », aucune trace d'oxyde n'est décelée. La présence de carbure d'aluminium (fines aiguilles) n'est pas décelée, cela plaide en faveur d'un revêtement cuivre efficace ainsi que des paramètres d'élaboration ne favorisant pas la formation de carbure Al_4C_3 . Cependant, la présence de cuivre à l'interface n'est pas observée. L'observation se faisant dans un

plan, le point d'ancrage NFC – cuivre – matrice est peut-être ailleurs car la NFC s'inscrit dans un volume.

Les micrographies de la Figure 3-55 montrent une zone gris clair entre la NFC et la matrice. A ce stade, il est impossible de dire s'il s'agit d'un intermétallique, d'une zone amorphe ou d'un effet de bord ou de surface liée aux conditions d'observation.

Variation des paramètres d'élaboration et propriétés physiques des composites Al – NFC

Une série d'essais que nous présentons ici (échantillons E1 à E12) a eu pour but de véritablement faire varier les paramètres d'élaboration sur l'intégration des NFC dans le bain liquide et, le cas échéant, d'observer leur effet sur les caractéristiques macroscopiques du matériau composite (résistance maximale à la traction R_M et conductivité électrique %IACS).

Le Tableau 14 présente les caractéristiques mécaniques et les conductivités électriques des barreaux composites Al – NFC obtenus après déformation à froid (température ambiante) . La teneur en cuivre ainsi que la teneur en NFC introduites sont rappelées.

Tableau 14 : Caractéristiques des composites A1350 - NFC déformés à froid

Ech.	%Cu (%wt.)	% NFC introduites (%wt.)	R_M (MPa)		% IACS	
			écart / réf	écart / réf	écart / réf	écart / réf
réf	-		135 ± 1	-	62	-
E1	0,21	0,09	165 ± 2	22%	59,5	-4%
E2	0,04	0,06	142 ± 3	5%	60,9	-2%
E3	0,16	0,13	161 ± 2	19%	60,1	-3%
E4	0,06	0,24	160 ± 1	19%	60,8	-2%
E5	0,04	0,64	155 ± 3	15%	59,9	-3%
E6	0,009	0,32	141 ± 3	4%	61,5	-1%
E7	0,0078	0,17	144 ± 1	7%	61,5	-1%
E8	0,005	0,36	143 ± 1	6%	60,5	-2%
E9	0,002	0,28	145 ± 3	7%	61,2	-1%

Le Tableau 15 page suivante présente les caractéristiques mécaniques et les conductivités électriques des barreaux composites Al – NFC obtenus après déformation à chaud (450°C). La teneur en cuivre ainsi que la teneur en NFC introduites sont rappelées.

Tableau 15 : Caractéristiques des composites A1350 - NFC déformés à chaud

Ech.	%Cu	% NFC	R _M (MPa)		% IACS	
	(%wt.)	introduites (%wt.)	écart / réf		écart / réf	
réf	-		110 ± 1	-	62	-
E1	0,21	0,09	126 ± 3	15%	60,4	-4%
E2	0,04	0,06	126 ± 2	15%	61,9	-2%
E3	0,16	0,13	128 ± 3	16%	60,7	-4%
E4	0,06	0,24	142 ± 1	29%	60,1	-5%
E5	0,04	0,64	120 ± 1	9%	-	-
E6	0,009	0,32	128 ± 3	16%	62,9	0%
E7	0,0078	0,17	130 ± 2	18%	62,7	0%
E8	0,005	0,36	130 ± 1	18%	61,8	-2%
E9	0,002	0,28	130 ± 2	18%	61,8	-2%

Les échantillons « référence » sont rappelés. L'échantillon E1 présente un R_M amélioré quand déformé à froid et à chaud (respectivement +22% et +15%) mais il présente une baisse de la conductivité électrique de 4% ainsi qu'une teneur en cuivre élevée (0,21%).

L'échantillon E2 présente un gain remarquable du R_M quand déformé à chaud (+15%) ainsi que des teneurs en cuivre plus faibles que précédemment mais encore supérieures (0,04%) à la référence. La conductivité électrique est également plus faible que la référence (-2%).

L'échantillon E3 présente une teneur en cuivre élevée (0,16%). Les propriétés physiques (R_M +14% et 19%, et %IACS à -4%) sont à mettre en regard de cette teneur en cuivre.

L'échantillon E4 a une teneur en cuivre (0,06%) proche d'E2 mais présente des gains en R_M plus importants : +19% et +29% respectivement à froid et à chaud par rapport à la référence.

L'échantillon E5 présente une teneur en cuivre (0,04%) proche des échantillons E2 et E4, et un gain en R_M de +15% et +9% quand déformé respectivement à froid et à chaud.

Les échantillons E6 et E7 ont des teneurs en cuivre plus faibles ($\leq 0,009\%$) mais présentent des gains en R_M similaires (+4%, +7%, +16% et +18% quand déformés respectivement à froid et à chaud) tout en ayant une conductivité très proche de la référence (moyennes de 61,5% IACS et 62,8% IACS quand déformés respectivement à froid et à chaud).

Les échantillons E8 et E9 sont similaires en termes de composition en cuivre et de gain en R_M. Néanmoins, l'échantillon E9 présente une conductivité légèrement meilleure qu'E8 quand déformé à froid (62,1% IACS contre 60,5% IACS).

Les teneurs en cuivre plus faibles rencontrées aux échantillons E4 et E6 à E9 sont le fruit du travail de G. Lacombe (Novapack) qui a su réduire l'apport de cuivre sur les NFC tout en maintenant un dépôt satisfaisant.

Les vitesses de brassage de (350 à 620 tours.min⁻¹) et la température (de 720°C à 750°C) ont été très variées, c'est surtout l'effet de et le temps de brassage de 90 secondes à 480 secondes qui a été

étudié. Les meilleurs gains en R_M sont observés pour des temps de brassage compris entre 90 secondes et 210 secondes quand la température d'élaboration était inférieure ou égale à 730°C.

Discussions sur la contribution réelle des NFC sur la résistance mécanique

Motivations et présentation de la stratégie de l'étude

Tout comme dans la littérature, les gains observés par rapport à la référence sur nos échantillons sont conséquents : jusqu'à +29% d'amélioration en résistance mécanique. La Figure 3-56 montre l'évolution des caractéristiques mécaniques des composites en fonction de la teneur massique en NFC introduites dans l'aluminium liquide.

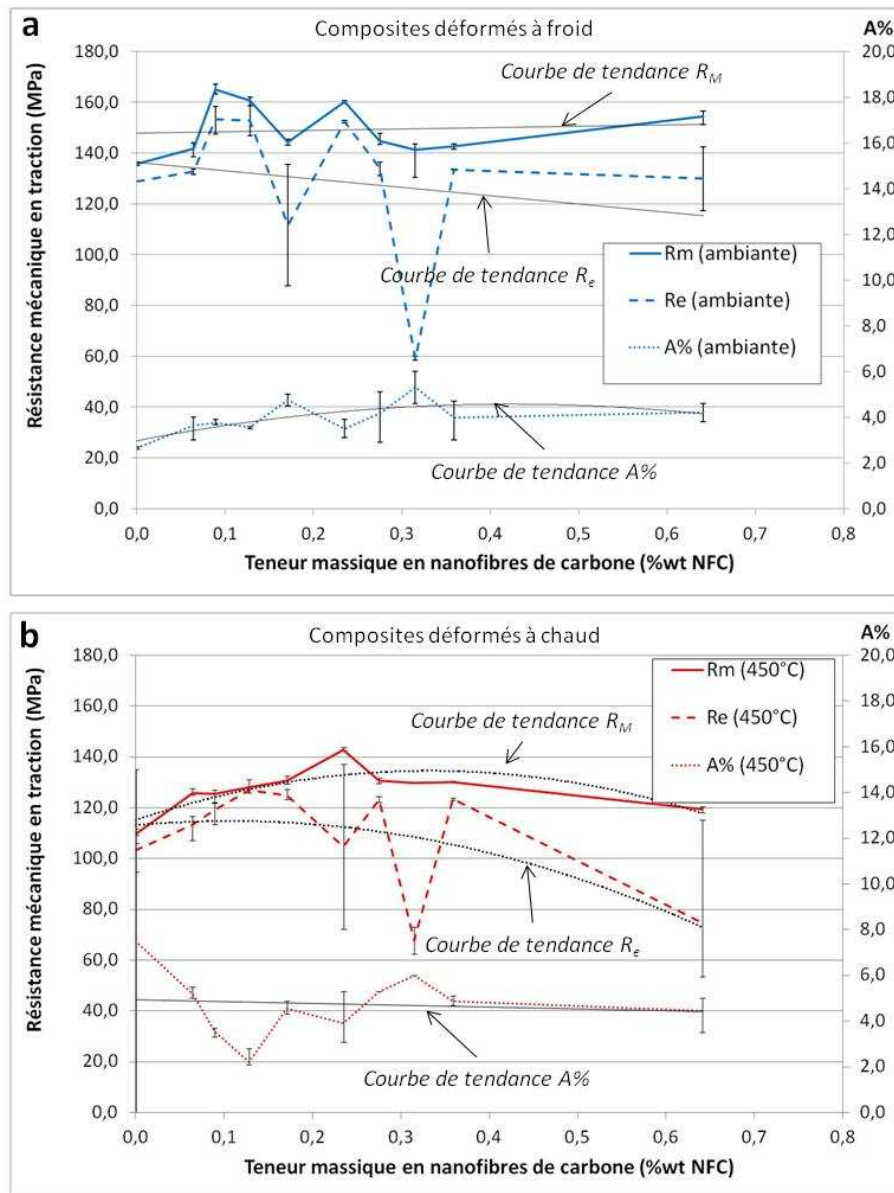


Figure 3-56 : Evolution des résistances maximale à la traction et élastique (respectivement R_M , R_e) et de l'allongement (A%) en fonction de la teneur massique en NFC sur les composites déformés à froid (a) et à chaud (b)

Dans la littérature, la courbe représentant l'évolution de R_M ou de la dureté en fonction de la teneur en NFC est souvent en « cloche », c'est-à-dire avec un début de courbe ascendante présentant un maximum puis qui décroît ensuite (Figure 3-57). Cette partie décroissante de la courbe est souvent

attribuée à des problèmes de dispersion des renforts dans la matrice (14). Cela ne semble pas être le cas avec nos résultats. Seule la courbe de R_M concernant les échantillons déformés à chaud semble présenter un maximum (141 MPa pour 0,24% NFC introduites).

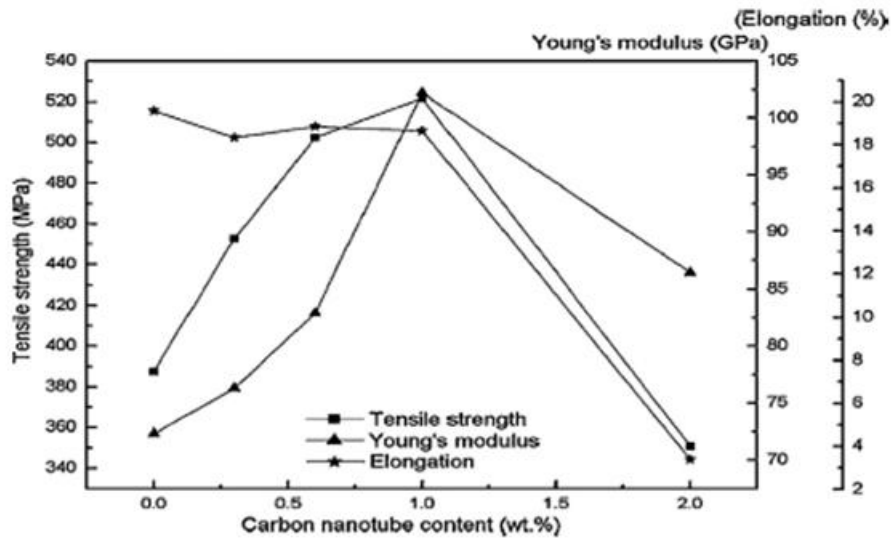


Figure 3-57 : Courbes des constantes mécaniques typiquement rencontrées dans la littérature, ici une matrice A2024 (Al – 4% Cu) renforcée de NTC par métallurgie des poudres (35)

L'effet composite attendu des NFC sur la résistance mécanique est un transfert de charge mécanique de la matrice aux renforts, augmentant ainsi considérablement la résistance élastique du matériau composite (la contrainte à appliquer pour qu'une déformation permanente ait lieu). Le R_M résultant devrait donc être plus important pour le composite que pour le matériau seul.

Intuitivement, on admet l'idée que plus on charge le composite en renfort, plus le composite se rapprochera des performances du renfort (loi des mélanges). Or, dans nos essais présentés précédemment, la corrélation directe des paramètres (%NFC et $\{R_M, R_e, A\}$) ne permet pas d'établir une loi de comportement satisfaisante qui exprime la contribution des NFC sur le gain en résistance mécanique. Nous allons donc maintenant tenter de déterminer une loi de comportement qui permette de déterminer l'effet « net » des NFC sur les propriétés mécaniques.

Mécanismes de contribution à la résistance élastique.

D'autres facteurs que les renforts peuvent modifier les propriétés mécaniques, nous allons les passer en revue.

L'effet de l'**écrouissage**, inhérent aux chemins de déformation suivis, sera pris en compte. La microstructure joue un rôle sur les propriétés mécaniques du matériau, notamment la **taille des grains** comme le décrit la loi de Hall-Petch. Notre étude va déterminer la contribution de la taille des grains sur la résistance mécanique. Les analyses élémentaires en spectrométrie par étincelage ont montré que les teneurs en cuivre sont bien supérieures à la référence (Tableau 14, Tableau 15). **Le cuivre** est un élément soluble dans l'aluminium liquide et solide. L'étude ne peut ignorer cet aspect et doit donc tenter de quantifier quelle est la contribution du cuivre sur la résistance mécanique.

Toutes ces contributions métallurgiques et physiques, quantifiées et déduites de la résistance mécanique mesurée sur nos échantillons, permettront d'évaluer la contribution réelle des NFC sur les propriétés du composite.

Etablissement des différentes contributions (63) (62)

Différentes contributions sur la résistance mécanique d'un matériau influencent sa résistance élastique. La résistance élastique, notée R_e , est la grandeur qui caractérise la contrainte maximum que l'on peut appliquer à un matériau avant qu'une déformation permanente n'apparaisse. Elle caractérise donc la frontière entre déformation élastique (non permanente) et déformation plastique (déformation permanente). La résistance élastique d'un matériau est donnée en sommant les contributions mécaniques dues :

- au réseau : la contribution du réseau est celle d'un monocristal d'aluminium sans défauts de résistance qui vaut $\sigma_{\text{réseau}} = 3 \text{ MPa}$,
- à l'écouissage : dans notre cas les barreaux composites laminés à chaud sont à l'état recuit (non écroui) avant tréfilage,
- à la taille des grains mesurée sur les échantillon,
- au durcissement structural (précipitation) : le durcissement structural est négligé : nous apportons très peu de cuivre et
 - le composite coulé est refroidi vite,
 - la mise à 450°C des échantillons avant laminage est rapide et courte,
 - les fils tréfilés ne sont pas recuits après tréfilage,
- au durcissement de solution solide : le cuivre mesuré par spectrométrie par étincelage est entièrement en solution solide.

Contribution des dislocations (63), (70).

Durant la déformation élastique, les dislocations introduites à l'intérieur du cristal lors des précédentes étapes de déformation plastique (laminage et tréfilage) se déplacent dans le réseau et migrent vers les joints de grains. Si la densité de dislocations est importante, elles vont être gênées dans leur déplacement par les champs de déformation des autres dislocations. Il faut alors fournir un effort plus important pour déplacer les dislocations. C'est par ce mécanisme que les dislocations ont un effet durcissant sur la résistance élastique. Cette contribution vaut :

$$\sigma_{dislo} = \alpha \times G \times \sqrt{\rho} \quad (3.1)$$

Où :

- α est une constante qui vaut 0,3 pour l'aluminium,
- G est le module de cisaillement de l'aluminium : 25,4 GPa,
- ρ est la densité de dislocations.

La densité de dislocations se calcule en connaissant la réduction de section des échantillons, exprimée en %, définie par :

$$\text{Réduction de section} = \frac{S_{\text{initiale}} - S_{\text{finale}}}{S_{\text{initiale}}} \quad (3.2)$$

Nos échantillons avant tréfilage, en sortie de laminoir, ont un diamètre de 13,5 mm et un diamètre de 7,35 mm après tréfilage. Le taux d'écouissage vaut donc 70%.

La courbe rouge de la Figure 3-58 donne l'évolution de la densité de dislocations qui augmente avec un taux d'écouissage croissant selon une loi parabolique en $x^{1,814}$.

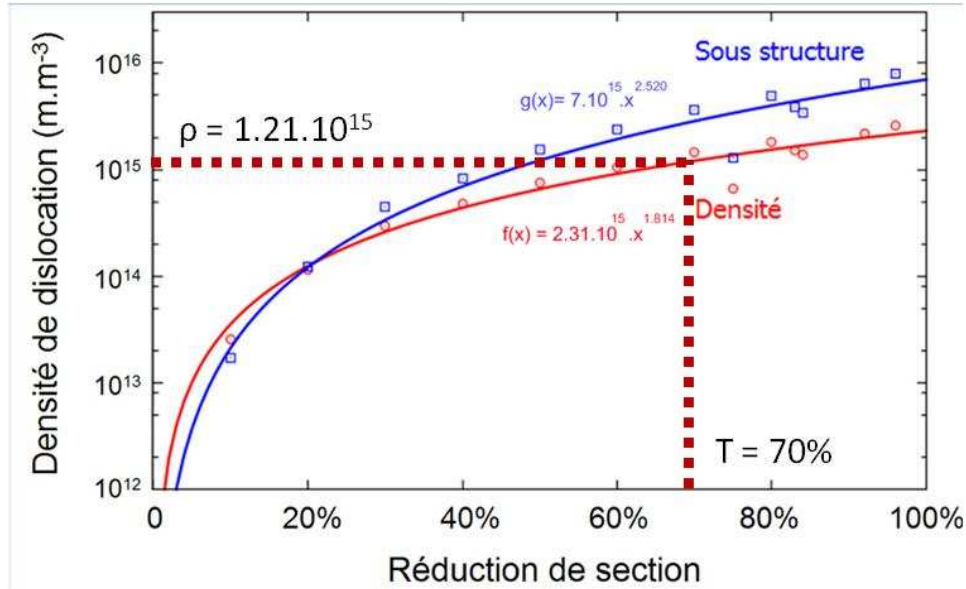


Figure 3-58 : Densité de dislocations en fonction du taux d'écroutissage

C'est une courbe expérimentale qui a été déterminée durant les travaux de thèse de N. Masquelier (25).

La densité de dislocations pour un taux d'écroutissage de 70% vaut $1,21 \cdot 10^{15} \text{ m.m}^{-3}$.

On calcule alors la contribution de durcissement par les dislocations :

$$\sigma_{dislo} = 0,3 \times 25400 \times \sqrt{1,21 \times 10^{15}} = 76 \text{ MPa} \quad (3.3)$$

La résistance élastique de l'aluminium A1350 recuit est de 20 MPa environ ; l'effet de l'écroutissage est très perceptible.

Contribution de la taille des grains (70)

L'effet de la taille des grains est décrit par la loi de Hall-Petch :

$$\sigma_{HP} = k \times \sqrt{d}^{-1/2} \quad (3.4)$$

Avec :

- k une constante qui dépend du matériau, pour l'aluminium $k = 0,07 \text{ MPa.m}^{1/2}$,
- d la taille moyenne des grains.

Les tailles de grain ayant été mesurées sur nos échantillons, leurs contributions Hall-Petch sont données Figure 3-59, par ordre croissant de % masse NFC :

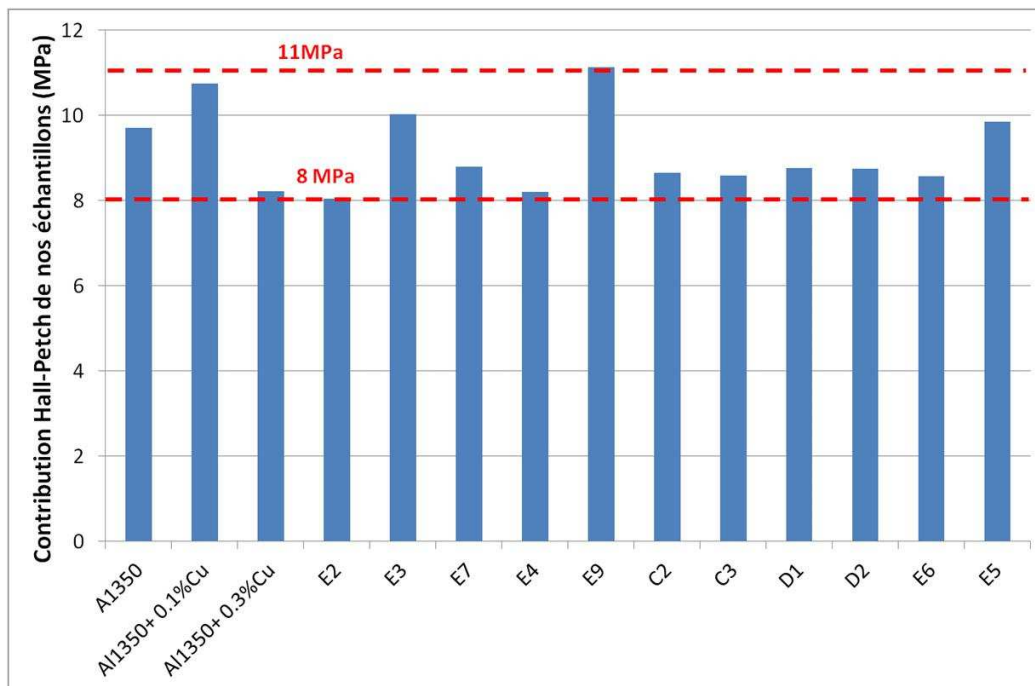


Figure 3-59 : Contribution Hall-Petch de nos échantillons

Il est intéressant de constater ici deux choses :

- Les NFC ne semblent pas avoir un effet affinant des grains, du moins pas de façon marquée aux teneurs pratiquées pour nos élaborations (jusque 0,64% masse NFC).
- La contribution des joints de grains est peu significative dans notre cas, un écart de 3 MPa maximum est observé, d'autant que la dispersion des tailles de grains entraîne une incertitude (non représentée sur le graphique) en moyenne de 2 à 3 MPa.

La contribution de la taille des grains jouera donc un rôle mineur sur les performances mécaniques des composites.

Contribution du durcissement de solution solide (63), (71)

Le modèle de Labusch et Vöhringer donne le durcissement en solution solide dans une matrice aluminium, soit la contribution sur R_e d'après X. Huang *et al* (71):

$$\sigma_{ss} = M \times \left(\frac{G}{550} \right) \times \varepsilon_L^{4/3} \times c^{2/3} \quad (3.5)$$

Avec :

- M le facteur de Taylor = 3.1
- G le module de cisaillement
- c la concentration du soluté en %atomique
- $\varepsilon_L = \sqrt{(15 \times \varepsilon_b)^2 + \left(\frac{\varepsilon_G}{1 + |\varepsilon_G|/2} \right)^2}$ le paramètre de Labusch
 - Où ε_b et ε_G correspondent à l'inadéquation de la taille de l'atome et le module de cisaillement du soluté et du solvant dans une solution solide.

La Figure 3-60 montre l'évolution de la résistance élastique sur échantillon déformé à froid en fonction de la teneur en cuivre d'après les prédictions du modèle et les points expérimentaux que nous avons obtenus.

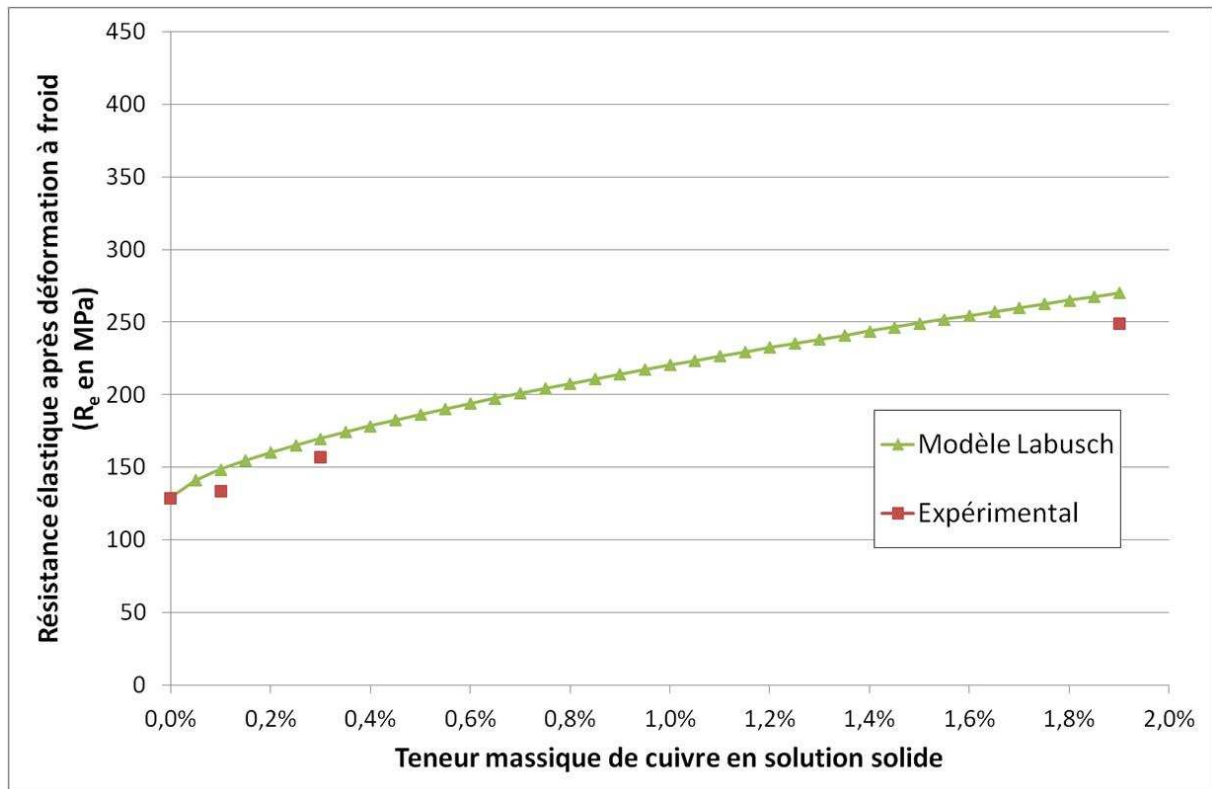


Figure 3-60 : Contribution du cuivre en solution solide dans de l'aluminium A1350 *déformé à froid*

Dans les faibles teneurs en cuivre, nos valeurs expérimentales sont plutôt bonnes. Il existe une faible variation avec les prédictions du modèle (jusque 10 MPa). Dans les plus hautes teneurs en cuivre, l'écart est plus marqué.

La Figure 3-61 montre l'évolution de la résistance élastique sur échantillon déformé à chaud (450°C) en fonction de la teneur en cuivre d'après les prédictions du modèle et les points expérimentaux que nous avons obtenus.

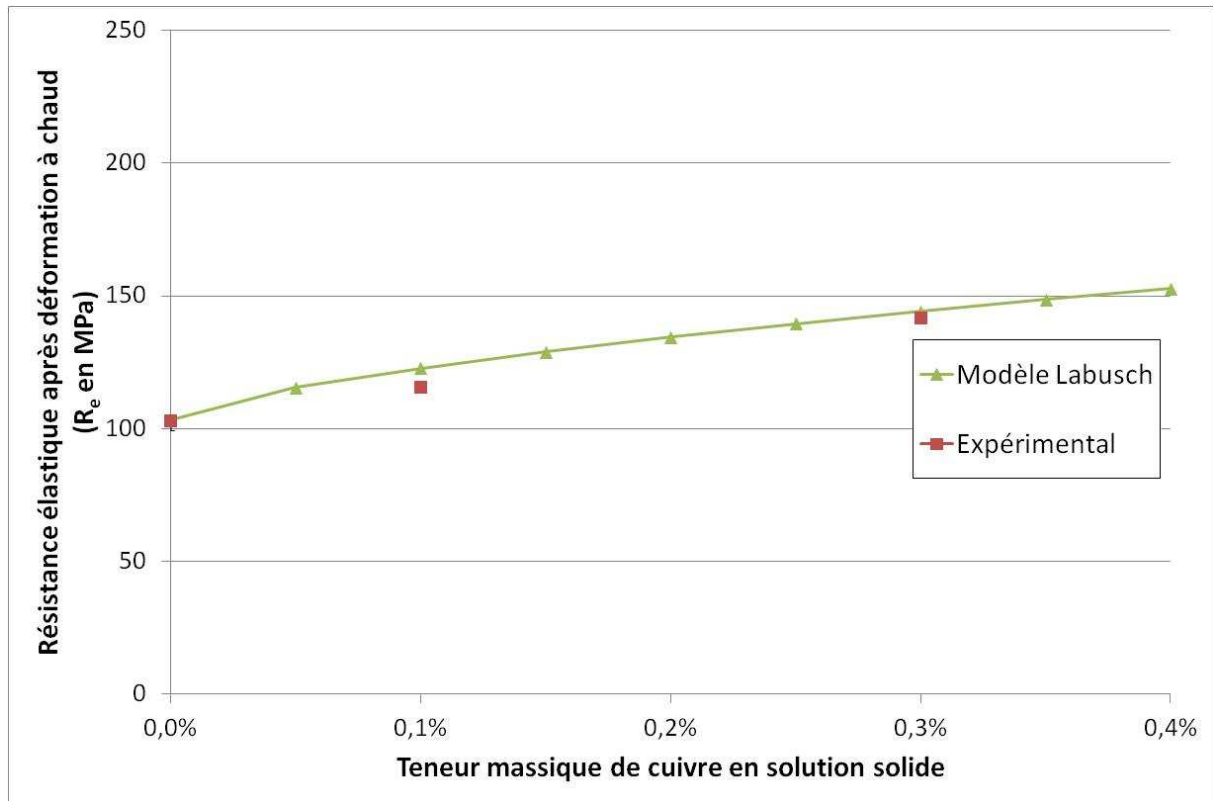


Figure 3-61 : Contribution du cuivre en solution solide dans de l'aluminium A1350 *déformé à 450°C*

Dans les faibles teneurs en cuivre, les prévisions du modèle collent parfaitement aux valeurs expérimentales.

L'effet de la solution solide de cuivre sur la résistance élastique est bien perceptible.

Somme des contributions

Les diagrammes en barre de la Figure 3-62 montrent les différentes contributions sur la résistance élastique que nous venons d'établir théoriquement pour les échantillons et les échantillons composites. La contribution issue du réseau cristallin est représentée en bleu, la contribution des dislocations en violet, la contribution Hall-Petch en orange et celle du cuivre en solution solide en vert.

Les points rouges au-dessus des diagrammes en barre montrent la résistance élastique mesurée expérimentalement pour chaque échantillon.

Les échantillons références (sans NFC sont représentés à gauche sur la figure et sont mis en évidence par le cadre en tirets rouge, tandis que les échantillons composites sont sur la partie droite de la figure.

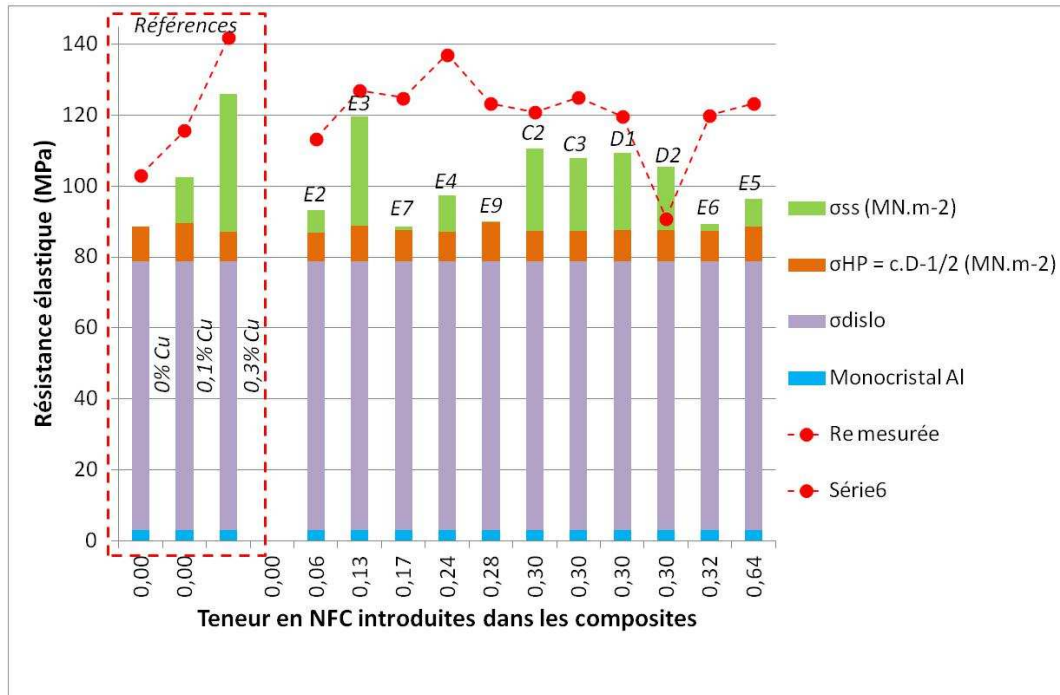


Figure 3-62 : Références et composites déformés à chaud : Résistance élastique mesurée vs. résistance élastique calculée par les contributions

On voit sur la figure que la résistance élastique mesurée expérimentalement sur les échantillons référence est supérieure aux contributions établies théoriquement. Les valeurs obtenues dans les deux cas, théorique et expérimental, suivent exactement la même tendance. L'écart constaté entre la valeur théorique (plus basse) et la valeur expérimentale (plus haute) est en moyenne de 14,6 MPa avec un écart-type de de 1,5 MPa, soit une différence de moins de 15% entre les valeurs obtenues théoriquement par les différents modèles de contribution et la valeur expérimentale. Rappelons que l'alliage A1350 contient du fer (0,09%) et du silicium (0,04%) qui peuvent expliquer cette différence. Compte tenu des incertitudes liées à chaque modèle, c'est néanmoins un résultat très bon.

En nous basant sur ce constat, on peut donc analyser les résistances élastiques mesurées sur les échantillons composites et les rapprocher aux prévisions théoriquement. L'écart constaté entre la valeur expérimentale et la valeur théorique n'est pas constant, contrairement aux échantillons sans NFC, et peut donc être attribuée à la contribution des NFC avec une incertitude de 14,6 MPa.

- On voit donc que les échantillons E3, C2, C3, D1, D2 ne semblent pas présenter d'amélioration supplémentaire significative.
- Les échantillons E2 et E5 présentent des améliorations expérimentales supplémentaires de 20 et 27 MPa, soit des améliorations relatives de 21% et de 28%. C'est un résultat déjà significatif.
- Les échantillons E4, E6, E7 et E9 présentent une résistance élastique expérimentale supérieure respectivement de 40, 40, 36 et 33 MPa, **soit une amélioration relative respectivement de 41%, 44%, 41% et 36%**.

Ce résultat est très significatif et montre bien une contribution significative des NFC à l'augmentation de la résistance élastique des composites par rapport à l'aluminium de référence.

Quantification de la contribution des NFC

Nous considérons ici l'intervalle de teneurs en cuivre de 0% à 0,4% massiques car nos composites élaborés ne dépassent jamais cette teneur en cuivre.

Nos résistances élastiques ayant été mesurées sans extensomètre sur les échantillons, nous décrivons ici les valeurs expérimentales de résistance maximale à la traction, notée R_M .

Pour l'étude des composites déformés à froid, nous utiliserons la contribution sur R_M calculée par le modèle de Labsuch et Vöhringer ; nous posons donc l'hypothèse que les NFC apportent une contribution négligeable sur la déformation plastique. Le but sera en finalité de déterminer la tendance mécanique liée à la déformation plastique en comparant les améliorations obtenues expérimentalement et celle prévue par le modèle.

Pour l'étude de la contribution du cuivre dans les composites déformés à chaud, nous quantifierons la contribution du cuivre en prenant comme modèle de prévision l'équation affine de la droite qui relie les points expérimentaux ayant 0%Cu et 0.3%Cu ($y = 12860x + 109,5$).

Nous pouvons maintenant placer les valeurs de R_M mesurées sur les échantillons composites et appréhender la contribution des NFC en plus de la contribution du cuivre. Nous avons coloré :

- en vert la zone où R_M est supérieure à celle prévue par le modèle de contribution du cuivre,
- en rouge la zone où R_M est inférieure aux prévisions du modèle.

Composites déformés à froid (ambiante)

La Figure 3-63 montre comment la R_M des composites Al-NFC déformés à froid se situe par rapport aux valeurs prédites par le modèle.

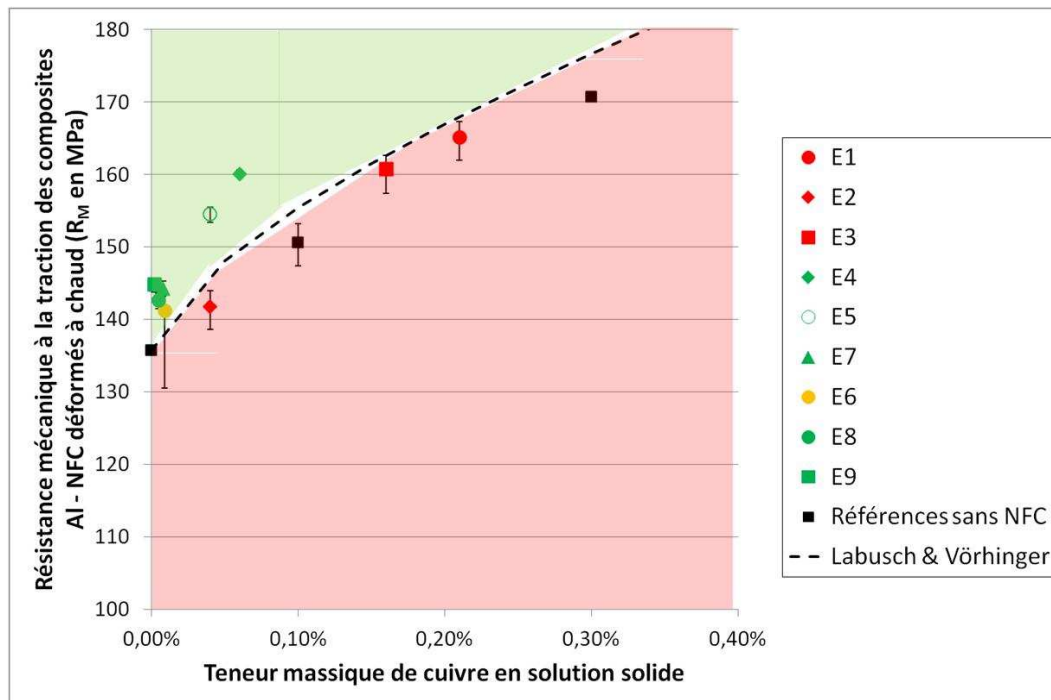


Figure 3-63: Résistance mécanique des composites *déformés à froid* en fonction de leur teneur en cuivre

On voit que les échantillons E1, E2 et E3 ont une R_M non améliorée quand on se rapporte à la teneur en cuivre. Ils sont donc représentés en rouge sur le graphique.

L'échantillon E6, de par la dispersion des valeurs mesurées (représentée graphiquement par les bornes en trait noir), même si la valeur moyenne est légèrement supérieure à la valeur prévue par le modèle, n'a pas d'amélioration notable en résistance mécanique. Il est représenté en orange.

Les autres échantillons sont représentés en vert car ils présentent une valeur de R_M supérieure au modèle et aux valeurs de référence (sans NFC) expérimentales.

Les échantillons E7 à E9 sont environ 5 à 8 MPa au dessus de la valeur prévue par le modèle. C'est une petite augmentation, trop faible pour être significative selon nous.

Les échantillons E4 et E5 semblent présenter une amélioration plus franche de la R_M , de l'ordre de +10 MPa par rapport à la valeur prévue par le modèle.

La Figure 3-64 montre une vue zoomée où l'on peut voir, sur l'échantillon E4 qui est détaillé, que la teneur en cuivre apporte une contribution de +10% sur la R_M , mais qu'une résultante additionne encore 8% de gain sur la R_M . On peut attribuer ces 8% aux NFC.

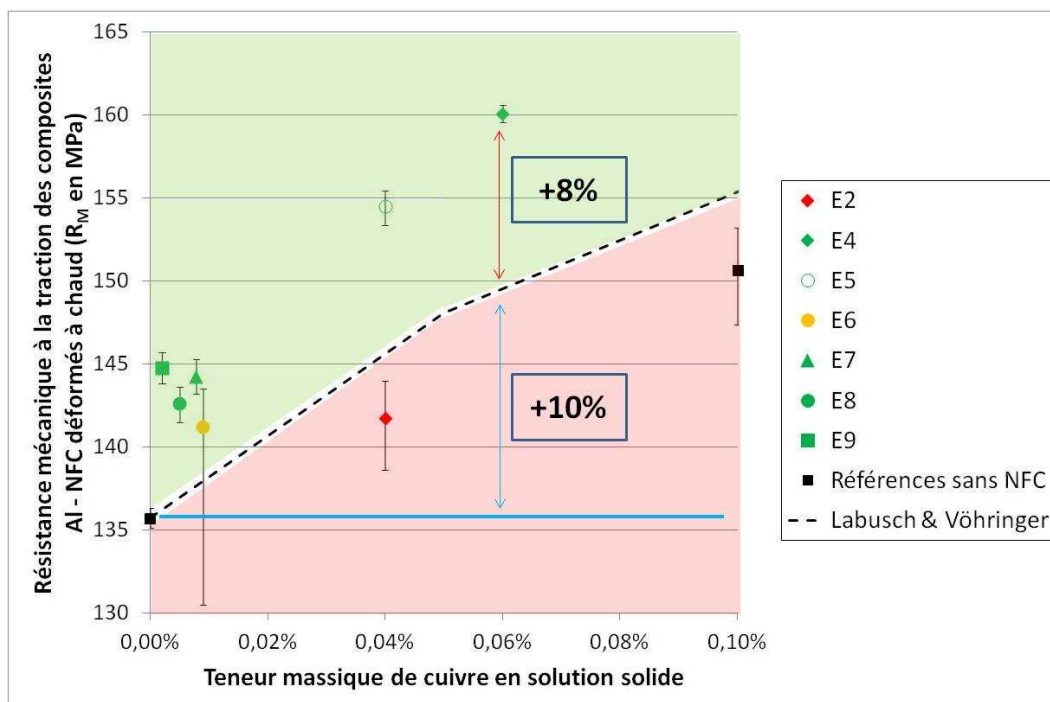


Figure 3-64 : Contribution du cuivre sur la résistance mécanique des composites *déformés à froid* et quantification de la contribution « nette » des NFC en fonction de leur teneur en cuivre jusque 0,1%wt

Composites déformés à chaud (450°C)

La Figure 3-65 montre comment la R_M des composites Al – NFC déformés à chaud se situe par rapport aux valeurs prédites par le modèle.

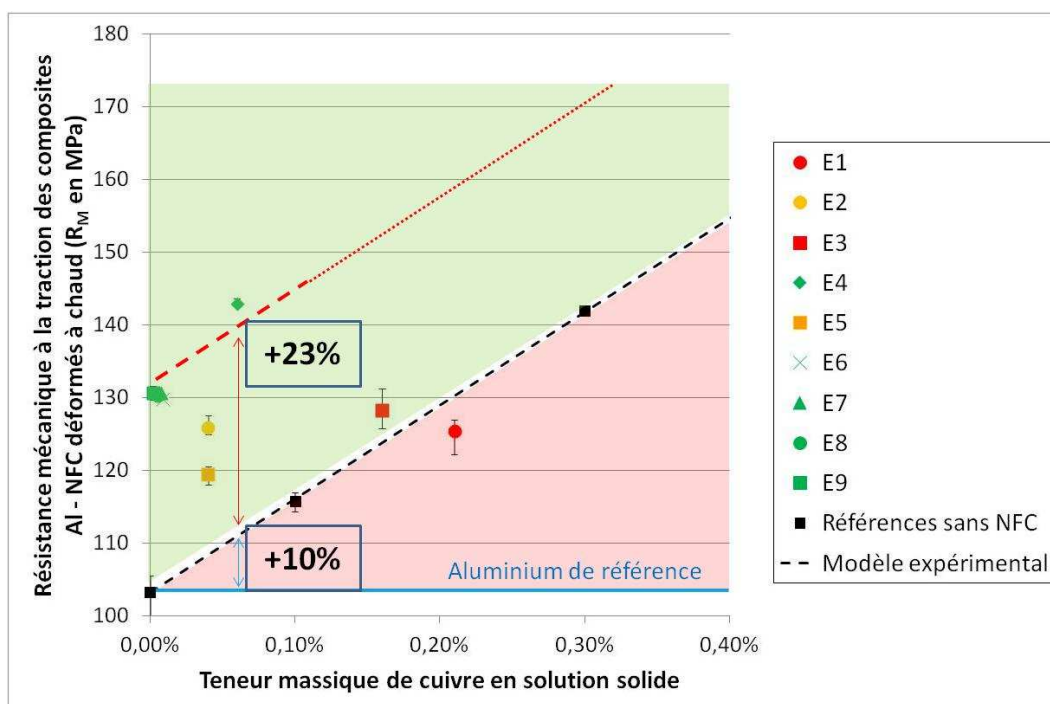


Figure 3-65 : Résistance mécanique des composites *déformés à 450°C* en fonction de leur teneur en cuivre

On y voit que les échantillons E1 et E2 ont une R_M en fait non améliorée, voire dégradée pour E1, quand on se rapporte à la teneur en cuivre. Les échantillons E2 et E5 présentent une légère

amélioration. On voit également sur la Figure 3-65 que les échantillons E4 et E6 à E9 déformés à 450°C présentent une augmentation marquée de R_M par rapport aux prévisions du modèle. Concernant l'échantillon E4, plus précisément, la présence du cuivre augmente la R_M de 10%, et l'on voit que la R_M de cet échantillon est supérieure d'encre 23% par rapport à ce que prédit le modèle. Les échantillons E6 à E9 montre que ces échantillons présentent un gain supplémentaire en R_M de 19% par rapport aux prévisions du modèle. Ce gain supplémentaire peut être attribué aux NFC.

Remarques sur les chemins de déformation

Si le chemin de déformation, à froid ou à chaud, suivi a forcément une incidence sur la valeur de R_M finale, les gains attribués aux NFC observés entre la partie déformée à froid et la partie déformée à chaud sont très différents (respectivement +8% et +21%). Nous expliquons cette différence par une dispersion hétérogène des NFC dans le barreau coulé.

En effet, nous pensons que lors de la coulée et de la solidification, les NFC étant plus légères que l'aluminium, elles remontent par flottaison. Le haut du barreau est alors plus chargé en NFC que le bas. Ce qui explique que le gain attribué aux NFC est plus important dans la partie haute du barreau que dans la partie basse. Pour étayer cette hypothèse, nous avons réalisé des essais où nous avons déformé à chaud le bas du barreau et à froid le haut du barreau, et d'autres où tout a été déformé à chaud.

Sur les essais où tout a été déformé à chaud, le haut du barreau présentait encore un gain attribué aux NFC supérieur à celui observé dans le bas du barreau (cf. Tableau 16).

Tableau 16 : Résistance mécanique sur composite entièrement déformé à 450°C et amélioration nette

	Partie haute	Partie basse
R_M	119 MPa (+ 9%)	125 MPa (+14%)

Lorsque le haut du barreau était déformé à froid, un gain plus faible que pour les déformations à chaud ou un gain inexistant était observé (cf. Tableau 17).

Tableau 17 : Résistance mécanique mesurée sur partie haute déformée à froid et amélioration nette

Haut du barreau déformé à froid	
R_M	Amélioration nette
131 MPa	- 4%
128 MPa	- 21%
145 MPa	0%

Cette dernière observation nous amène à penser que la déformation à froid aurait tendance à détruire l'interface Al – NFC et donc à perdre le transfert de charge mécanique de la matrice au renfort. Ce chemin de déformation est donc à éviter.

Ces observations plaident en faveur de la déformation à chaud plutôt que la déformation à froid pour élaborer un composite Al – NFC ou Al – NTC dans lequel une interface permettant le transfert de charge matrice – renfort semble maintenue.

Influence des NFC sur la déformation plastique

Ici nous discutons des résistances élastiques et maximales à la traction mesurées efficacement pour savoir si les NFC ont une contribution sur la résistance élastique uniquement ou également sur la résistance mécanique.

Pour cela, nous comparons les valeurs expérimentales mesurées sur la résistance élastique dont on sait qu'elle présente une amélioration significative, et les valeurs de résistance maximale à la traction associée. Nous regroupons ces valeurs dans le Tableau 18.

Tableau 18 : R_e théorique et expérimentale des échantillons à R_e améliorée, R_M expérimentale, et comparaison de la différence $R_M - R_e$

Ech.	R_e théorique (MPa)	R_e expérimental (MPa)	R_M expérimental (MPa)	$\Delta = R_M - R_e$
E4	97,3	137	143	6
E6	89,4	120	129	9
E7	88,6	124	131	7
E9	90	123	131	8

La différence entre R_M et R_e est plutôt constante car elle va de 6 à 9 MPa, ce qui est peu. L'analyse des valeurs nous montre que l'amélioration mécanique constatée sur nos échantillons est préférentiellement sur la résistance élastique du matériau plutôt que sur la résistance maximale à la traction. **Que l'on considère les valeurs théoriques du modèle ou les valeurs expérimentales R_e et R_M , les NFC ont bien un effet composite d'amélioration des propriétés mécaniques.**

Au sujet de la contribution du cuivre en solution solide

Le cuivre en solution solide influe également sur la conductivité électrique du matériau. Les atomes en solution solide agissent comme des impuretés qui gênent le passage des électrons, la conductivité électrique du matériau baisse. La contribution, négative, du cuivre en solution solide a été vue dans l'étude bibliographique Figure 2-27.

Nous présentons les conductivités des barreaux composites déformés à froid et à chaud, respectivement aux Figure 3-66 et Figure 3-67. La contribution du cuivre en solution solide sur la conductivité électrique est également rapportée (en tirets noirs sur les graphiques). Les couleurs rouge, orange et vert des points rappellent les points échantillons avec une résistance mécanique respectivement dégradée, non modifiée significativement et améliorée.

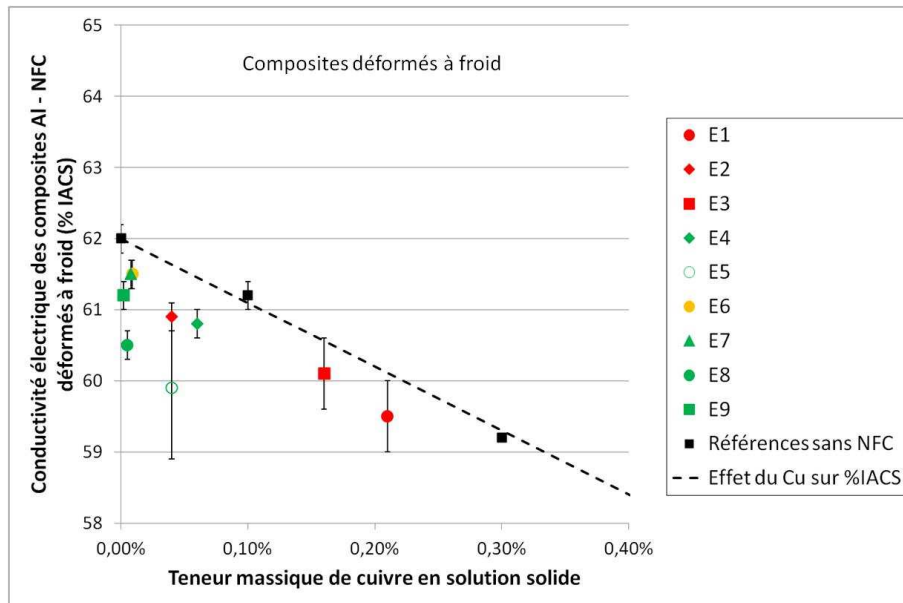


Figure 3-66 : Conductivité électrique des barreaux composites Al – NFC *déformés à froid* en fonction de leur teneur massique en cuivre

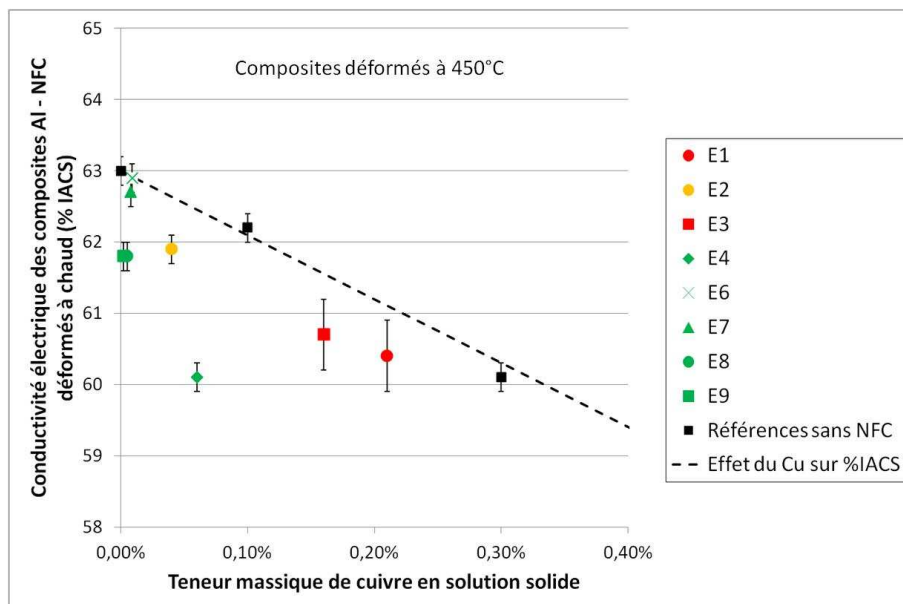


Figure 3-67 : Conductivité électrique des barreaux composites Al – NFC *déformés à 450°C* en fonction de leur teneur massique en cuivre

Tous les composites présentent une conductivité inférieure à celle prévue par le modèle de contribution du cuivre. Les NFC n'étant pas électriquement conductrices, il est normal qu'elles ne participent pas à la conduction et qu'au contraire, elles aient tendance à abaisser la conductivité électrique du matériau composite.

Conclusions de cette étude

Cette étude des contributions a permis de mettre en évidence les différents mécanismes de durcissement des matériaux. Dans l'étude bibliographique, nous avons attiré l'attention sur le fait que les auteurs annonçaient des améliorations spectaculaires des propriétés mécaniques de composites Al – NFC et Al – NTC sans tenir compte de l'effet des dépôts pratiqués sur les renforts.

Il nous a donc tout particulièrement semblé important de bien définir le rôle joué par le cuivre pour isoler le rôle joué par les NFC. Nous avons vu à cette occasion que les NFC n'apportent pas toujours une contribution bénéfique aux propriétés mécaniques du composite. Dans le meilleur cas expérimental, grâce à une déformation à chaud, nous avons vu que les NFC permettent une amélioration jusque 40 MPa supplémentaires avec une incertitude moyenne de 14,6 MPa sur la résistance élastique du matériau.

Cette étude nous permet maintenant de définir des paramètres d'élaboration qui nous semblent les plus optimaux pour élaborer des composites Al – NTC où nous caractériserons principalement la conduction électrique.

Rôle des paramètres d'élaboration

Si la teneur en NFC incorporées dans le composite apporte évidemment une contribution dans l'augmentation de R_M (loi des mélanges), les paramètres d'élaboration ont également un rôle à jouer.

Des auteurs ont rapporté que le temps d'immersion notamment joue un rôle non négligeable : passé un temps d'immersion critique, le revêtement cuivre des renforts se dissout dans la matrice (41). Il n'y a alors plus de mouillage ni d'interface permettant un transfert de charge.

Il semble naturel de penser que la température d'élaboration va également être un facteur important. Les vitesses de diffusion dans un liquide sont dépendantes de la température (Figure 2-4), une température haute favorisera une diffusion rapide.

Les valeurs mesurées de R_M présentant une amélioration des échantillons ont été rapportées sous forme de bulles (dont la taille est proportionnelle au gain « réel » de R_M) en fonction des paramètres d'élaboration (Figure 3-68 et Figure 3-69).

Concernant les échantillons déformés à froid (Figure 3-68), il ne se dégage pas de tendance nette : l'échantillon représenté par la bulle verte a un gain de R_M équivalent à l'échantillon bulle rose malgré une différence de température de 20°C (respectivement 730°C et 750°C). Dans le même temps, à température égale (730°C) mais avec des temps d'immersion très peu différents (90 s à 180 s), les gains de R_M vont du simple au triple : de 3% et 11% à 720°C.

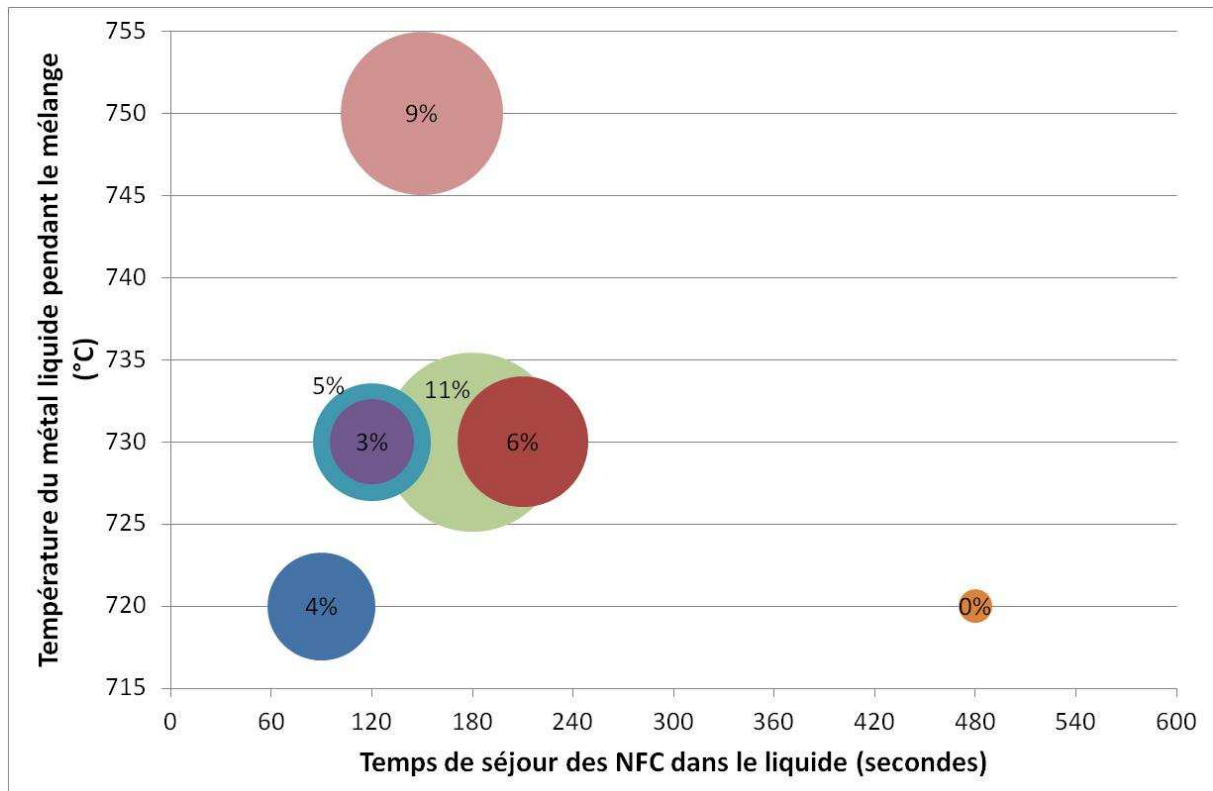


Figure 3-68 : Résistance mécanique des échantillons *déformés à froid* en fonction du temps d'immersion des NFC et de la température du bain liquide

Néanmoins, pour les échantillons déformés à chaud et prélevés sur la partie haute du barreau brut de coulée, une tendance bien plus nette semble se dégager. Dans une fenêtre d'élaboration délimitée par les temps 90 secondes et 210 secondes en abscisse, et 720°C et 730°C en ordonnée, les gains de R_M se situent entre 14% et 23%. En dehors de cette fenêtre, les gains de R_M sont nettement moindres : 8% et 2%.

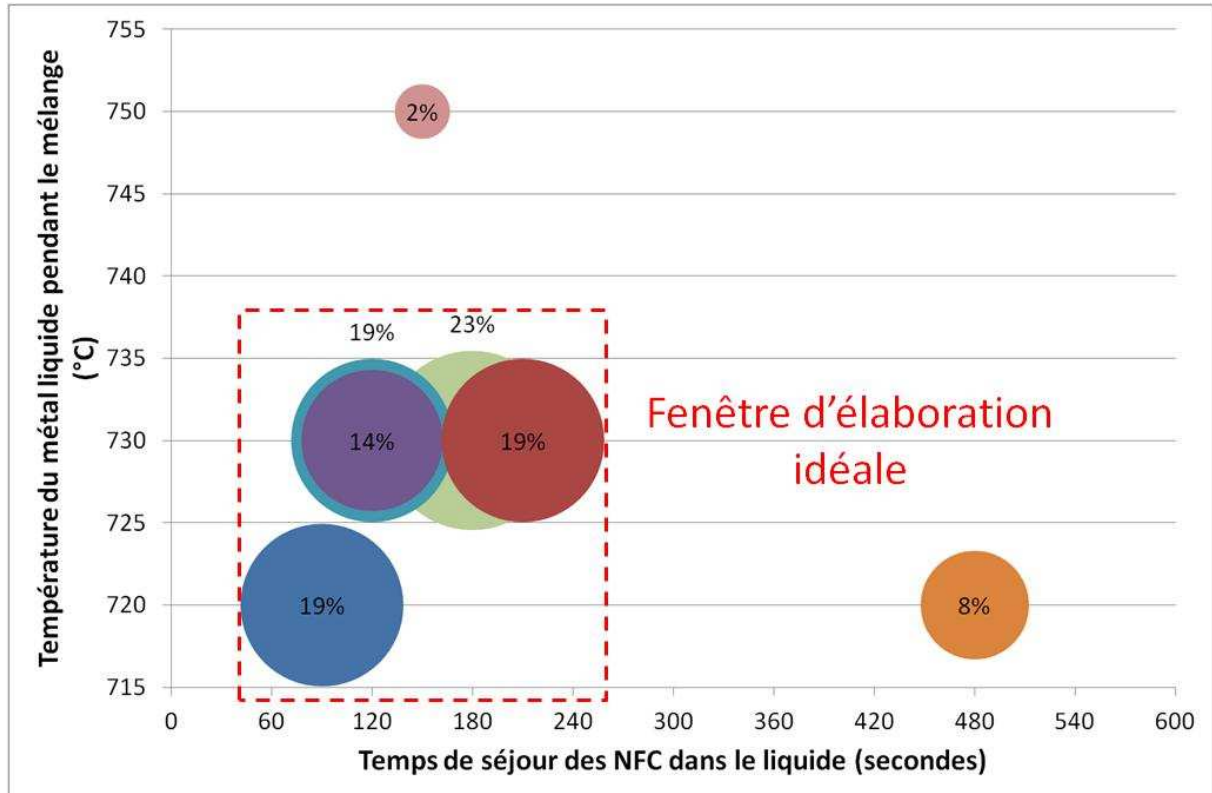


Figure 3-69 : Résistance mécanique des échantillons *déformés à chaud* en fonction du temps d'immersion des NFC et de la température du bain liquide

Nous validons donc les paramètres d'élaboration qui bornent cette fenêtre pour la suite de nos essais.

En outre, il semble intuitif de penser que la vitesse de brassage aura également un rôle non négligeable sur la dispersion des renforts dans un bain liquide. C'est un paramètre qui n'a pas été testé. Le but de l'étude présente était de valider la présence des NFC, non d'optimiser la dispersion. La question du brassage sera étudiée en détail pendant l'élaboration de composites Al – NTC.

3.4.4. CONCLUSIONS DES TRAVAUX DE MISE AU POINT DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les travaux que nous venons de décrire nous permettent de valider la démarche expérimentale ainsi que les moyens d'essais mis en œuvre. En particulier le protocole de caractérisation a permis de mettre en évidence la présence des NFC par les propriétés macroscopiques du matériau. Les observations en microscopie à balayage et en transmission sont venues le confirmer qualitativement.

Notre outil d'élaboration expérimentale a permis d'élaborer des composites Al – NFC à propriétés mécaniques améliorées qui ont été élaborés et caractérisés. Une amélioration de +29% a pu être obtenue sur un échantillon déformé à chaud. Les NFC ont pu être observées dans la matrice même si leur observation est rendue difficile en ce que l'élaboration par métallurgie liquide, contrairement à la métallurgie des poudres, offre un grand degré de mobilité aux NFC durant l'élaboration.

Les différentes contributions amenant à des caractéristiques mécaniques améliorées du matériau composite Al – NFC ont été étudiées et ont montré que le cuivre apporté par le dépôt à la surface des NFC, qui sert d'agent mouillant et d'interface, joue un rôle non négligeable. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle démarche a été entreprise dans la communauté pour identifier la contribution « réelle » des NFC par rapport à une « vraie » référence élaborée dans les mêmes conditions. Une amélioration jusque 40 MPa supplémentaires avec une incertitude moyenne de 14,6 MPa sur la résistance élastique du matériau a été obtenue.

Les paramètres d'élaboration optimaux ont été identifiés comme étant ceux qui ont permis d'obtenir la meilleure amélioration « réelle », ou nette, de la résistance mécanique, toutes choses étant égales par ailleurs. Les paramètres retenus sont un temps de mélange de 90 secondes à 210 secondes dans un intervalle de température compris entre 720°C et 730°C. Le chemin de déformation le plus adéquat, celui permettant de maintenir un transfert de charge mécanique à l'issue de la déformation, est le laminage à chaud (450°C).

3.5. CONCLUSIONS DES TRAVAUX EXPLORATOIRES ET SUR LES MOYENS D'ESSAIS MIS EN ŒUVRE

Cette étape a permis de prendre conscience de toute la complexité propre à l'élaboration de nanocomposites à matrice aluminium en voie liquide.

Nous avons pu nous confronter aux problèmes de mouillage et de dispersion des renforts carbonés dans le métal liquide.

La première partie des travaux exploratoires, à l'échelle microscopique, a mis en évidence l'intérêt du revêtement sur les renforts comme agent mouillant. Le cuivre a été retenu plutôt que le carbure de silicium pour son potentiel d'interface conductrice.

L'effet de la matrice a également été testé et la matrice légèrement alliée AA6201 semble permettre une meilleure incorporation des renforts, en accord avec la littérature. Néanmoins c'est la matrice A1350 qui a été retenue pour la suite des essais car c'est celle qui présente, au départ, la conductivité électrique la plus grande.

Le brassage comme moyen de dispersion a également été démontré comme étant un facteur indispensable de réussite. En l'absence de brassage suffisamment intense, aucune incorporation des renforts n'a pu être obtenue.

De la même façon, une vitesse de refroidissement grande (trempe) doit être mise en œuvre car il a été démontré que les renforts décantent si la vitesse de refroidissement est trop faible.

Sans ces trois facteurs clés de réussite (dépôt cuivre, brassage, trempe), l'élaboration de composites à matrice aluminium ne pourra être efficace.

Il a été observé également que la présence d'oxydes d'aluminium gêne considérablement l'élaboration. Les oxydes capturent les fibres de carbone et les isolent de la matrice.

Un montage expérimental a été conçu en fonction des enseignements de l'étude à l'échelle microscopique. Il intègre des solutions pour couler un métal exempt d'impuretés type oxydes, pour incorporer les renforts directement dans le bain de métal liquide, pour brasser les renforts dans le liquide et pour couler « proprement » des barreaux qui servent ensuite de fil ébauche.

Les paramètres d'élaboration ont été testés : temps de brassage des NFC, température d'élaboration, chemin de déformation, pour déterminer les meilleurs paramètres d'élaboration à mettre en œuvre pour la suite de l'étude. Les paramètres retenus sont un temps de mélange de 2 à 3 minutes dans un intervalle de température compris entre 720°C et 730°C, ainsi qu'une déformation à 450°C des barreaux coulés.

Une démarche de caractérisation originale par l'étude des mécanismes de contributions au durcissement des matériaux, couplée à une caractérisation macroscopique globale des références et composites élaborés, a été mise en place. Il a ainsi été possible de déterminer que l'amélioration nette des de la résistance élastique des composites a atteint +44% avec les paramètres d'élaboration optimaux.

4. ELABORATION DE COMPOSITES AL – NTC

4.1. INTRODUCTION

Dernière étape de notre démarche expérimentale par intégration d'échelle pour élaborer des composites Al – NTC à propriétés améliorées pour application filaire, cette partie traitera des différents résultats obtenus au cours de nos travaux. Ces résultats sont aussi bien expérimentaux que théoriques.

En effet, nous présenterons en premier lieu les caractéristiques physiques obtenues sur nos composites élaborés. La propriété de conduction électrique nous intéressera ici tout particulièrement car c'est la propriété recherchée dans le cadre de la thèse. Ces résultats seront commentés et analysés en gardant à l'esprit les considérations industrielles qui en découlent.

Afin de comprendre les phénomènes se produisant lors de l'élaboration à l'état liquide, nous étudierons ensuite les considérations thermodynamiques et cinétiques propres à notre système. En particulier, nous chercherons à prédire le comportement du dépôt de cuivre dans l'aluminium liquide ainsi que le comportement des NTC. Nous verrons les limites de notre stratégie consistant à déposer du cuivre à la surface des NTC.

L'étape de solidification étant cruciale dans l'obtention d'une structure composite homogène de notre matériau, nous étudierons avec des considérations théoriques le rôle que peuvent jouer les NTC sur la germination de l'aluminium. De la même façon, nous chercherons à caractériser notre moule de barreaux, en confrontant des simulations à des observations expérimentales, pour définir la meilleure stratégie expérimentale pour la suite qui sera donnée à ce travail de thèse.

4.2. PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSITES ELABORES

4.2.1. INTRODUCTION

Cette partie est l'enjeu même du projet MC+, puisqu'il s'agit ici d'élaborer des composites Al – NTC ayant une conductivité électrique améliorée. Guidés par les enseignements acquis lors de la mise au point du procédé et de la démarche expérimentale, nous avons abordé cette étape avec une démarche systématique consistant à produire un nombre conséquent de barreaux dans le but de les caractériser. La quête de paramètres d'élaboration permettant les meilleures propriétés électriques était notre leitmotiv.

La compréhension des propriétés macroscopique passe par l'observation microscopique, c'est pourquoi nous présenterons les caractérisations MEB que nous avons pu faire sur quelques composites choisis. Des observations MET ont été entreprises mais n'ont pas permis d'apporter une contribution suffisante à notre étude. Nous avons donc choisi de ne pas les présenter. Nous verrons qu'observer des NTC dans un matériau composite élaboré par métallurgie liquide est très compliqué, surtout vu les teneurs en NTC introduits.

La conductivité électrique des composites élaborés sera discutée au regard des paramètres du procédé d'élaboration. Les résultats des dosages du carbone nous donnerons un premier élément de compréhension sur les propriétés que nous avons obtenues.

Avant de conclure sur les résultats expérimentaux et passer à une étude plus théorique de l'élaboration dans la section suivante, nous discuterons des facteurs qui font que si une conductivité électrique améliorée n'est pas encore obtenue, des éléments en amont de l'élaboration doivent être connus et maîtrisés pour écarter les incertitudes inhérentes à notre démarche.

4.2.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole d'élaboration est le même que pour l'élaboration des composites Al – NFC étudiés précédemment.

De l'aluminium est fondu dans le four de fusion à 730°C. Selon le barreau recherché, environ 600 grammes ou 1200 grammes sont transférés dans le four de mélange et maintenus à 730°C. Au moyen des cartouches métalliques présentées au chapitre précédent, les NTC sont introduits dans le métal liquide brassé.

Les NTC utilisés sont des NTC multi-parois commercialisés par Nanocyl (NC 7000). Ces NTC ont un diamètre moyen de 9,5 nm et une longueur moyenne de 1,5 μm . La pureté de ces NTC est estimée à 90%, les 10% restants sont du carbone amorphe et des oxydes métalliques liés au substrat ayant servi à faire croître les NTC (72).

Ils sont réputés, selon le fournisseur, être les plus électriquement conducteurs disponibles sur le marché à ce jour (73).

Les NTC ont été livrés selon deux types de conditionnement :

- des NTC livrés sous forme pulvérulente, que nous appellerons désormais « NTC secs »,
- des NTC fonctionnalisés et dispersés, livrés en solution aqueuse, que nous appellerons désormais « NTC humides ».

Les NTC ont été fonctionnalisés et un dépôt cuivre a été réalisé par Guillaume Lacombe chez notre partenaire Novapack dans le cadre de son étude sur l'industrialisation de NTC fonctionnalisés. A ce titre et pour faire suite à nos remarques concernant la présence importante de cuivre dans les composites Al - NFC, il a procédé à un travail de réduction du cuivre déposé sur les NTC tout en maintenant un nombre de plots a priori suffisant pour créer un mouillage.

Une fois les NTC introduits, le métal liquide composite est coulé dans un moule métallique après le temps fixé par le plan d'expérience. Le moule métallique n°1 (tube) a été utilisé dans un premier temps. A la livraison par le sous-traitant du moule métallique n°2 (coquille), le moule n°1 a été abandonné définitivement. Douze barreaux composites et quelques références ont été obtenus avec le moule n°1 à cause des inclusions et défauts de coulée fréquemment rencontrés.

Avant d'être laminés, les barreaux coulés avec le moule n°1 ont été ébauchés chez un usineur pour enlever la zone superficielle riche en défauts. Les barreaux coulés avec le moule n°2 ont été élaborés suivant le même protocole de préchauffage du moule : une première coulée sacrificielle était réalisée dans le moule. Ensuite, après 20 minutes, une coulée référence (sans NTC) était réalisée. Les coulées composites étaient coulées toutes les 20 minutes. Les barreaux étaient extraits de la grappe de coulée (cf. Figure 3-46) pour être laminés en fil ébauche.

Le laminage a été réalisé à chaud (450°C) systématiquement, sur toute la longueur du barreau brut de coulée. Une à deux passes de tréfilage uniquement ont ensuite été réalisées, à l'ambiante, afin de donner une section bien circulaire et connue à nos fils ébauches, ceci en vue de procéder aux mesures de résistance électrique. (cf. annexe 6.1 pour le détail des mesures de résistance).

Des analyses élémentaires ont été réalisées systématiquement afin de suivre la teneur en cuivre, en particulier, de nos composites.

Un dosage carbone a été réalisé sur quelques échantillons chez un fournisseur lors d'une démarche d'acquisition de matériel par notre partenaire ICMCB qui s'est équipé en tout début d'année 2015.

Des observations microscopiques ont été réalisées sur le MEB-FEG Jeol 7800 au NRC Lens après polissage miroir et sur faciès de rupture.

4.2.3. RESULTATS & DISCUSSIONS

Conductivité électrique

La Figure 4-1 présente les résultats de conductivité électrique de nos fils ébauchés, exprimés en %IACS, en fonction de la teneur en NTC introduite dans l'aluminium liquide.

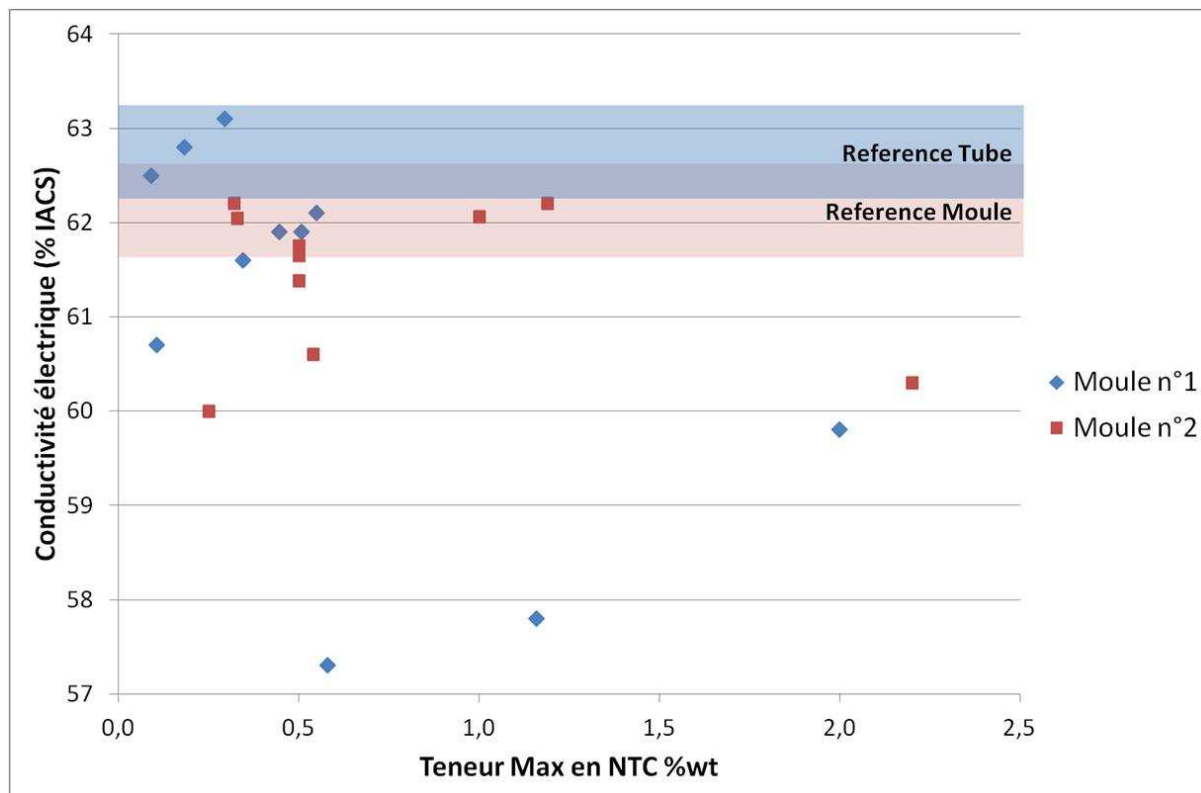


Figure 4-1 : Conductivité électrique des composites en fonction de la teneur massique en NTC

La Figure 4-1 montre les conductivités électriques obtenues en fonction du moule utilisé. Les composites élaborés avec le moule n°1 sont représentés par les losanges bleus. Les composites élaborés avec le moule n°2 par les carrés rouges. Les valeurs obtenues avec des références (sans NTC) élaborées avec les deux moules s'inscrivent dans les rectangles bleu et rouge représentés. Ces rectangles permettent de situer quels sont les composites dont la conductivité est améliorée ou dégradée par l'ajout des NTC.

On observe que les références élaborées avec le moule n°1 sont jusqu'à 0,4% meilleures que celles élaborées avec le moule n°2. Mais il faut noter qu'il y a eu moins de références élaborées avec le moule n°1 qu'avec le moule n°2, la dispersion n'est peut-être pas représentative.

Avec les composites réalisés avec le moule n°1, on constate une grande dispersion des conductivités électriques mesurées : de 57,3 % IACS à 63,1 % IACS pour des teneurs massiques en NTC comprises entre 0,1% et 0,6%. Trois conductivités sont au dessus de 62,5% IACS, toutes les autres sont inférieures ou égales à 62,1% IACS.

La dispersion des mesures est mieux maîtrisée avec le moule n°2 : tous les résultats sont compris entre 60 et 62,3% IACS. Nous considérons que le moule n°2 permet une coulée répétable de composites.

Les quelques bons résultats constatés avec le moule n°1 peuvent s'expliquer par le fait que les teneurs en NTC introduites sont faibles. Les mesures ont peut-être été effectuées sur une portion sur fil ébauche qui ne contenait pas de NTC, d'où le fait que les valeurs se situent dans l'intervalle des valeurs références (sans NTC).

Les deux natures de NTC utilisés, secs et humides, sont représentées sur la Figure 4-1. En première approche, on a vu que la nature du moule influence surtout sur la répétabilité des mesures. Regardons maintenant l'influence de la nature des NTC sur les composites élaborés avec le moule n°1.

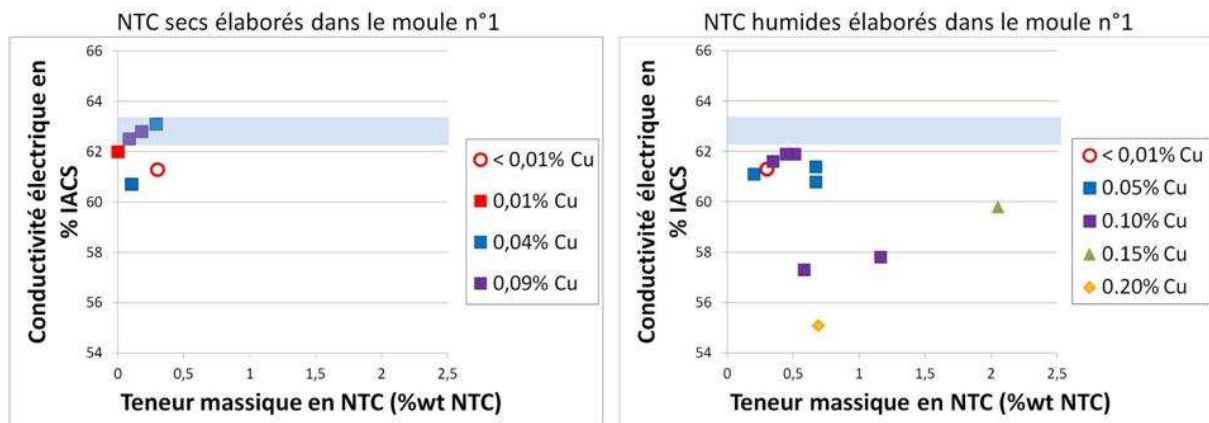


Figure 4-2 : Conductivités électriques des composites Al - NTC en fonction de % masse NTC obtenus en fonction du conditionnement à la livraison des NTC : (gauche) NTC secs, (droite) NTC humides

La Figure 4-2 montre les conductivités $\% IACS = f(\%_{masse} NTC_{introduits})$. Sur la partie de gauche, ce sont les conductivités obtenues avec NTC secs et sur la partie droite, les conductivités obtenues avec NTC humides. Nous avons fait apparaître la teneur massique en cuivre des composites pour voir son effet sur la conductivité : si un composite à une conductivité de 63% (\approx valeur de la référence) avec 1% masse de cuivre (la conductivité électrique d'un aluminium contenant 1%wt Cu en solution solide est de 54% IACS), alors on pourra estimer que les NTC ont favorisé la conduction électrique.

L'analyse de la Figure 4-2 montre qu'une teneur en cuivre supérieure 0,1% s'accompagne d'une baisse marquée de la conductivité ($< 60\%$ IACS). Les conductivités obtenues avec les NTC humides sont nettement moins bonnes : aucune n'atteint la conductivité référence de l'aluminium.

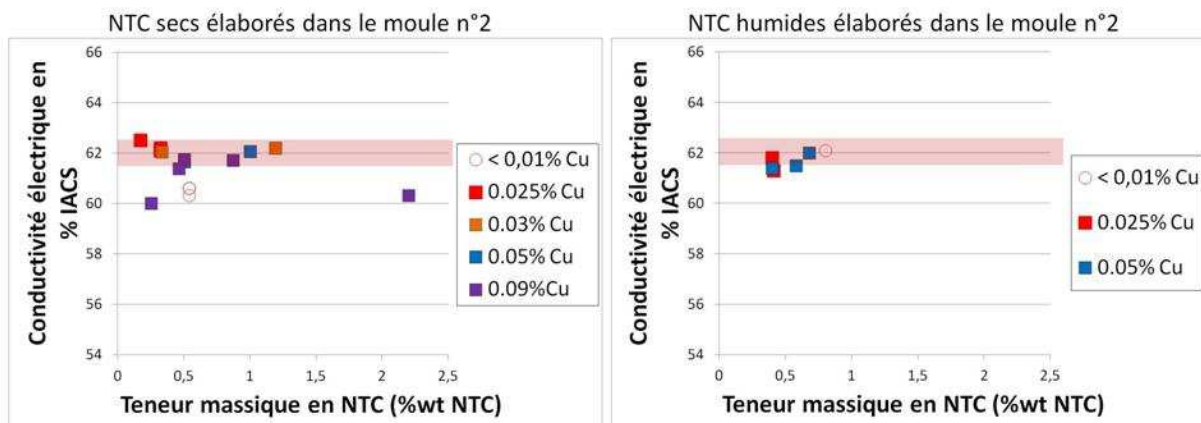


Figure 4-3 : Conductivités électriques des composites élaborés dans le moule n°2 : (gauche) avec NTC secs, (droite) avec NTC humides.

La différence de conductivités entre composites élaborés avec NTC secs et NTC humides est moins marquée ici. Néanmoins, et quelle que soit la teneur en cuivre, tous les échantillons élaborés avec des

NTC humides ont des conductivités qui sont de l'ordre de l'aluminium référence (sans NTC). On peut donc se demander s'ils ont bien été intégrés.

G. Lacombe a réalisé de la spectroscopie Raman et des analyses thermogravimétriques, que nous ne détaillerons pas ici, et qui montre qu'un surfactant organique, qui gêne le dépôt de cuivre, a été ajouté par Nanocyl sur les NTC humides afin de les maintenir dispersés en solution aqueuse. Nanocyl a confirmé cette information mais n'a pas révélé la nature de ce surfactant (information confidentielle), ni la méthode à mettre en œuvre pour l'éliminer avant le dépôt de cuivre. Des observations au MEB-FEG sur les NTC humides ont permis de mettre en évidence ce surfactant (Figure 4-4) :

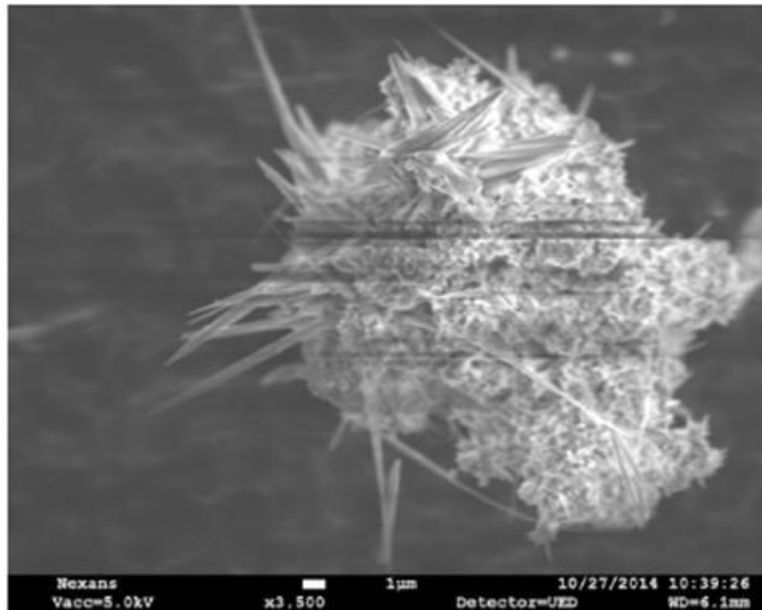


Figure 4-4 : Traces de surfactant utilisé par Nanocyl pour maintenir les NTC humides en solution

Nous concluons de ces essais que les NTC humides sont à proscrire pour la suite des études car le surfactant peut influencer sur la conduction électrique du composite même si la coulée dans le moule n°2 permet de mieux maîtriser les propriétés de conduction électrique.

Propriétés mécaniques

Une caractérisation mécanique de quelques échantillons a permis de mettre en évidence un effet composite lié aux NTC. Ces résultats sont présentés Figure 4-5.

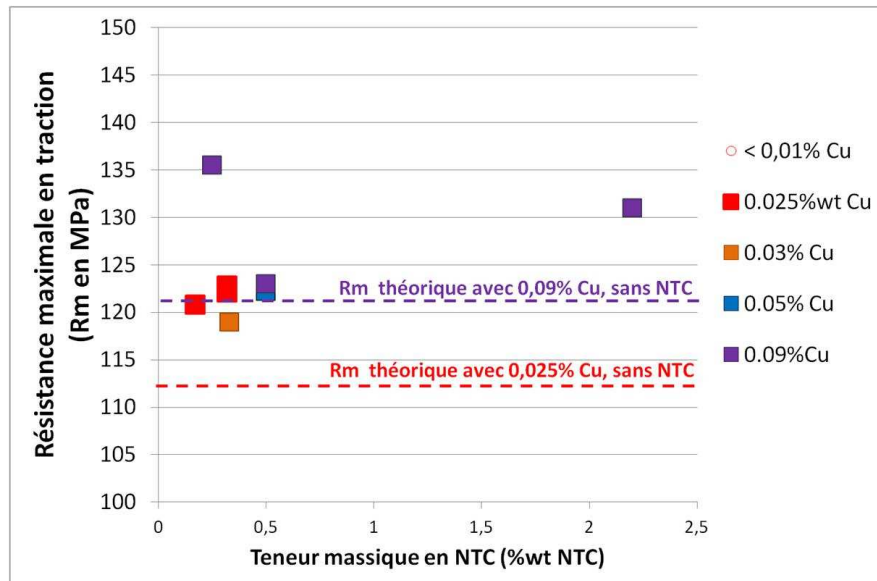


Figure 4-5 : Résistance mécanique mesurée sur des composites Al - NTC

On voit que les NTC permettent de gagner sur la résistance mécanique maximale à la traction jusqu'à 15 MPa par rapport à la référence (sans NTC) ayant une teneur en cuivre identique (soit un gain relatif d'environ 10% pour environ 0,3% masse NTC). Les NTC sont donc bien présents dans la matrice et ont un effet composite sur la résistance mécanique.

Des échantillons fortement chargés en NTC ont été élaborés pour accentuer l'effet composite induit :

- un échantillon à 1,19 % masse NTC a une conductivité incluse dans les valeurs de l'aluminium référence (62,2 %IACS) pour une teneur en cuivre de 0,03 % masse,
- un échantillon à 2,15 % NTC a une conductivité franchement dégradée à 60,3 % IACS pour une teneur en cuivre de 0,09 % masse. Cette teneur en cuivre en solution solide doit baisser la conductivité de 1% IACS par rapport à la référence. Or l'échantillon a une conductivité électrique plus faible de 2% à 2,5% IACS que la référence. Les NTC semblent avoir causé une dégradation supplémentaire de 1% IACS.

L'action composite pour l'amélioration de la conductivité électrique est encore à démontrer.

Observations microstructurales

Observations au microscope optique et au MEB-FEG

Des observations au MEB-FEG ont été réalisées sur des fils ébauches et des barreaux bruts de coulée. Trouver des NTC est une tâche très complexe compte tenu de leur très petite taille ainsi que de la probabilité de regarder à l'endroit où ils se trouvent. La préparation des échantillons rend les choses également délicates :

- le polissage miroir peut avoir tendance à écraser les NTC et entraîner des résidus le long de la surface observée,
- une attaque chimique pour dissoudre la matrice et révéler les NTC, comme nous avons fait avec les composites Al – NFC, aura tendance à modifier l'interface Al / NTC que nous voudrions caractériser pour comprendre les mécanismes permettant, ou non, le transfert de charge.

Nous avons choisi de présenter ici deux échantillons :

- Un échantillon élaboré avec des NTC humides car il était fortement chargé (0,34% masse NTC) compte tenu des grammages de poudres dont nous disposions à ce moment. Il présentait une conductivité électrique inférieure à 62% IACS et une teneur massive de cuivre de 0,1%. Nous avons caractérisé le fil ébauche.
- Un échantillon élaboré avec des NTC secs. Cet échantillon, pris sur un barreau brut de coulée, était également fortement chargé (1,19% masse NTC) et présentait une conductivité électrique de 62,2% IACS après laminage pour une teneur massique de cuivre de 0,03%.

Echantillon avec NTC humides (fil ébauche)

La Figure 4-6 montre une micrographie optique réalisée sur une coupe longitudinale (dans le sens du fil) près de la zone de peau.

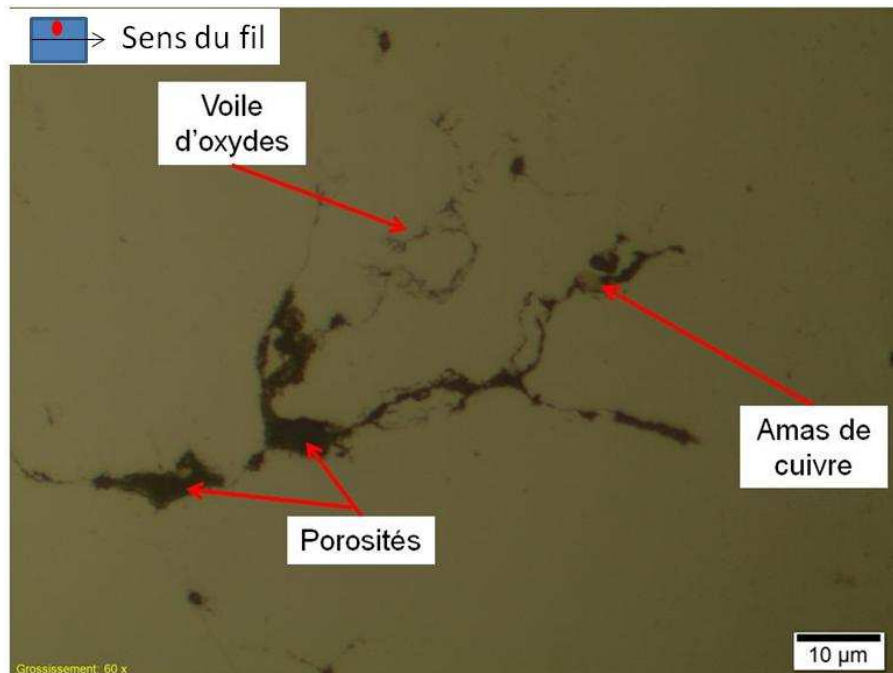


Figure 4-6 : Micrographie optique sur fil ébauche élaboré avec NTC humides

Des inclusions d'oxydes sont visibles sous forme de voiles d'oxydes. Des porosités liées à ces inclusions sont également remarquées. Un amas de cuivre est également prisonnier de ces voiles d'oxydes.

Les observations au MEB-FEG ont permis de montrer que dans ces inclusions, se trouvent des NTC. La Figure 4-7 montre deux vues réalisées dans les inclusions.

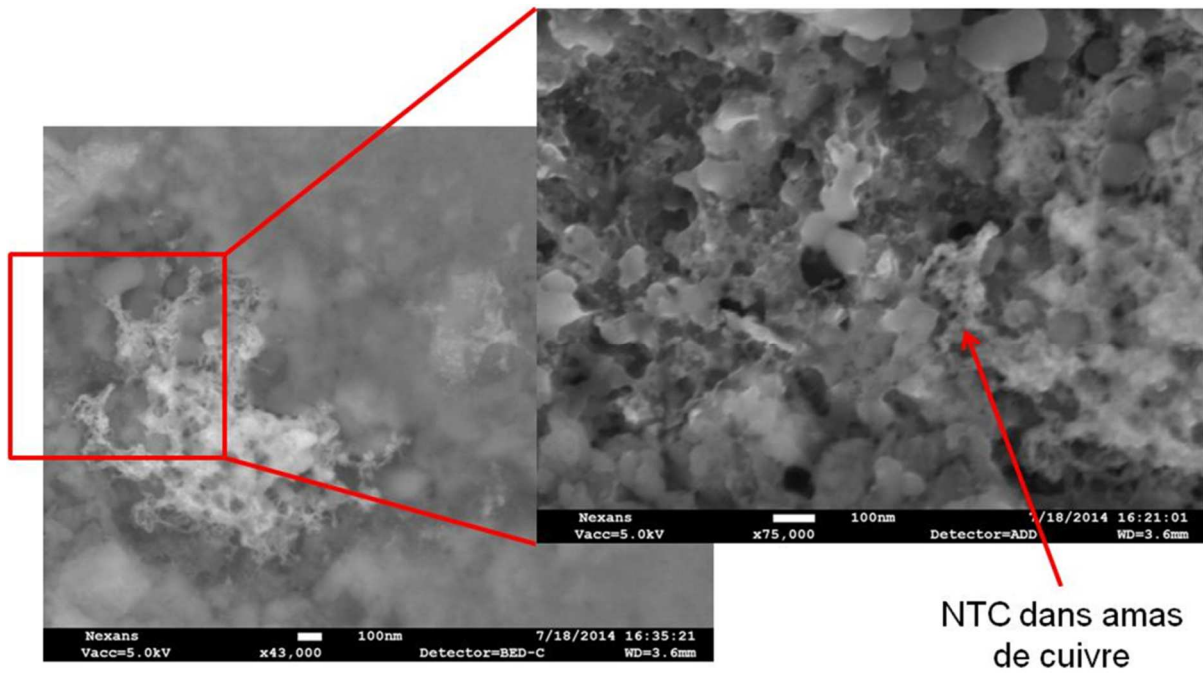


Figure 4-7 : Observation au MEB-FEG de NTC prisonniers dans une inclusion d'oxydes

On voit un amas de NTC enchevêtrés, dénotant une dispersion mal établie des NTC lors de cet essai. Le spectro de microanalyse EDS présenté à la Figure 4-8 montre la présence de cuivre dans cet amas de NTC.

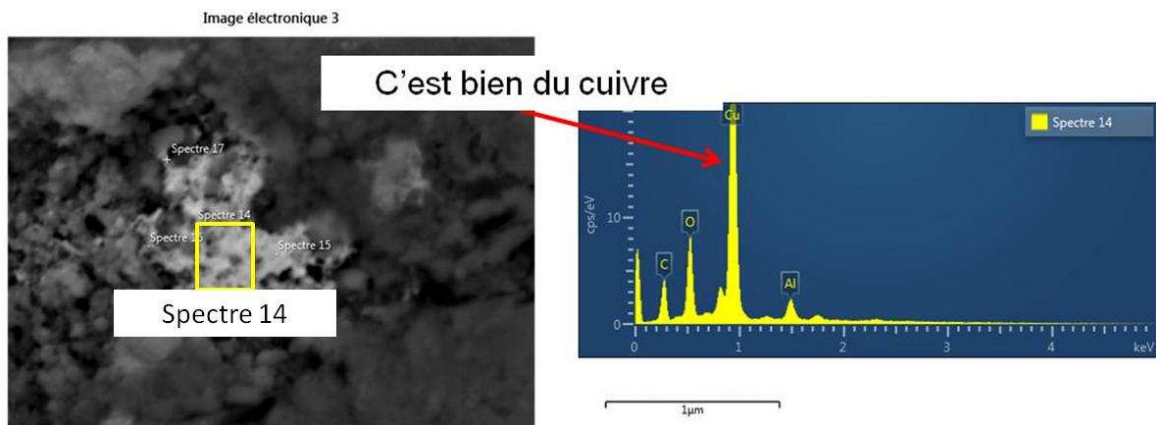


Figure 4-8 : Spectre de microanalyse montrant la présence de cuivre avec les NTC

La cartographie présentée à la Figure 4-9 montre encore la présence de cuivre.

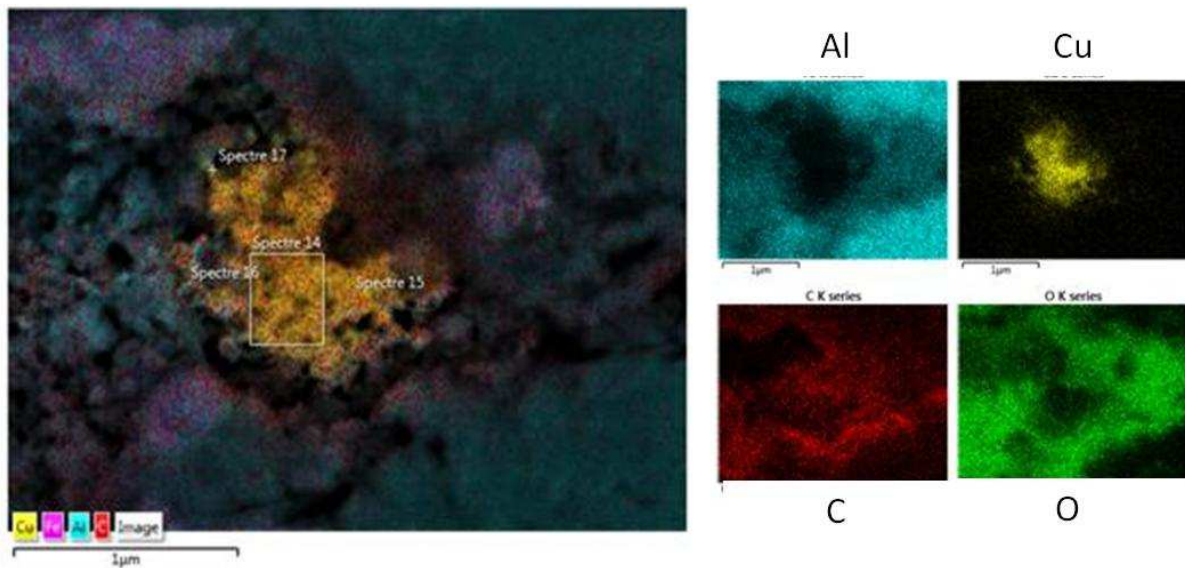


Figure 4-9 : Cartographie montrant la présence de cuivre, de carbone et d'oxygène au niveau de l'inclusion d'oxydes

L'oxygène détecté (en vert) tout autour de la zone riche en carbone (rouge) et en cuivre (jaune) confirme bien que cet amas est inclus dans un voile d'oxydes d'aluminium car l'oxygène est très fortement détecté tout autour de l'amas de NTC

Les Figure 4-10 et Figure 4-11 montrent respectivement un amas de NTC dans une porosité et la cartographie EDS de cet amas.

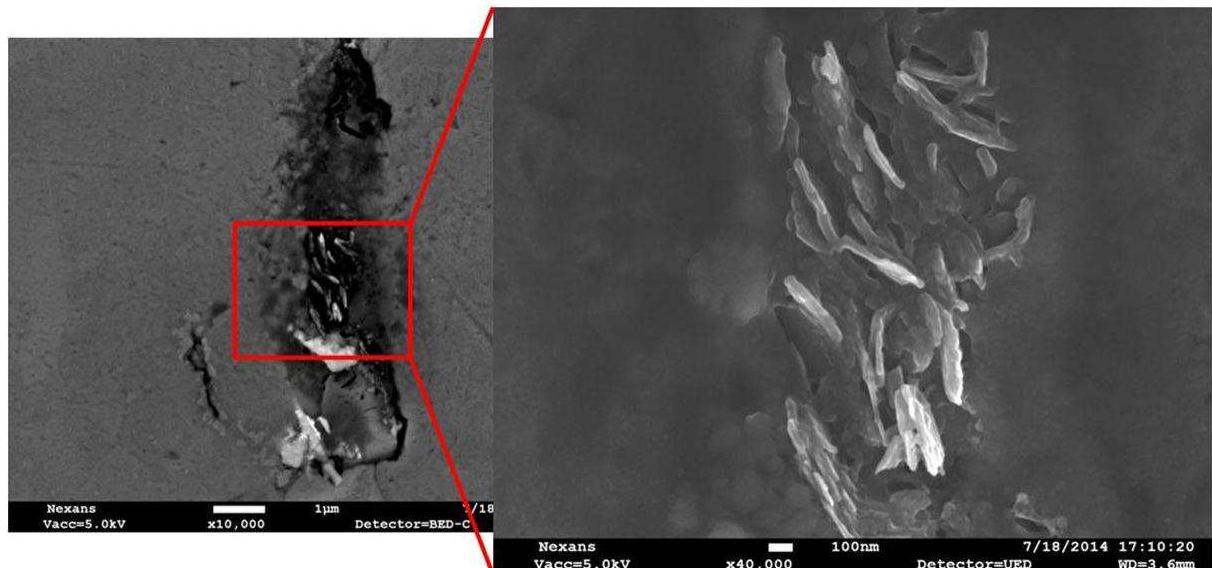


Figure 4-10 : NTC dans une porosité

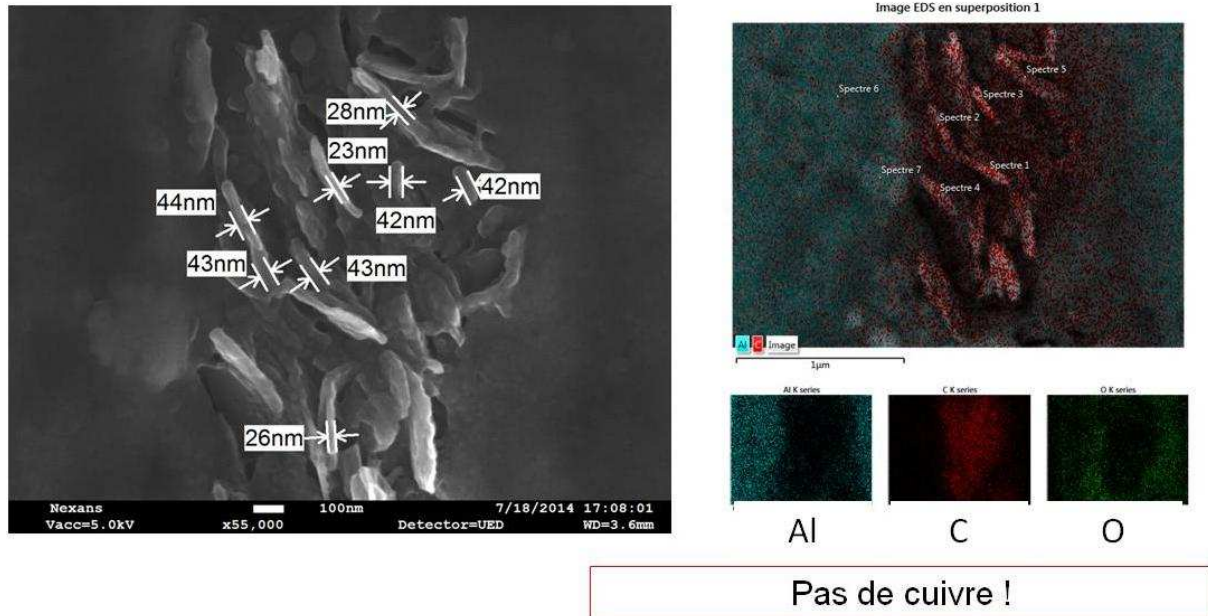


Figure 4-11 : NTC dans une porosité : (gauche) mesures de diamètre confirmant que ce sont des NTC et (droite) cartographie EDS montrant que le cuivre n'est pas détecté

On voit bien que les NTC sont enchevêtrés dans la porosité. La cartographie révèle que le cuivre n'est pas détecté. Cela signifie donc qu'il y a des zones sans cuivre. Les mesures réalisées montrent des diamètres supérieurs au 10 nm théoriques. Nous attribuons cet écart à la précision de la mesure qui est loin d'être triviale à ces échelles et dans des porosités.

De nos observations, nous comprenons donc mieux pourquoi cet échantillon avait une si mauvaise conductivité électrique : les NTC étaient mal dispersés et inclus dans des voiles d'oxydes. Le cuivre, également prisonnier dans les voiles d'oxydes, n'a pas pu jouer son rôle d'agent d'interface entre les NTC et la matrice aluminium.

De telles inclusions d'oxydes étaient relativement fréquemment rencontrées dans les observations micrographiques, dénotant la forme et l'entraînement d'oxydes à ce stade de développement du procédé. Nous avons alors procédé à une optimisation des moyens d'essais pour améliorer la protection contre l'oxydation.

Echantillon avec NTC secs

Suite aux observations précédentes, nous avons sécurisé notre procédé d'élaboration en prévenant le plus possible la formation d'oxydes. Nous avons pu alors réaliser un échantillon fortement chargé en NTC (1,19% masse) que nous avons caractérisé brut de coulée, c'est-à-dire avant laminage.

Les observations réalisées ont permis de montrer que le cuivre des NTC s'est dissous dans la matrice et précipité ensuite avec le fer. La Figure 4-12 montre un précipité de fer Al_3Fe dans lequel une seconde phase est observée.

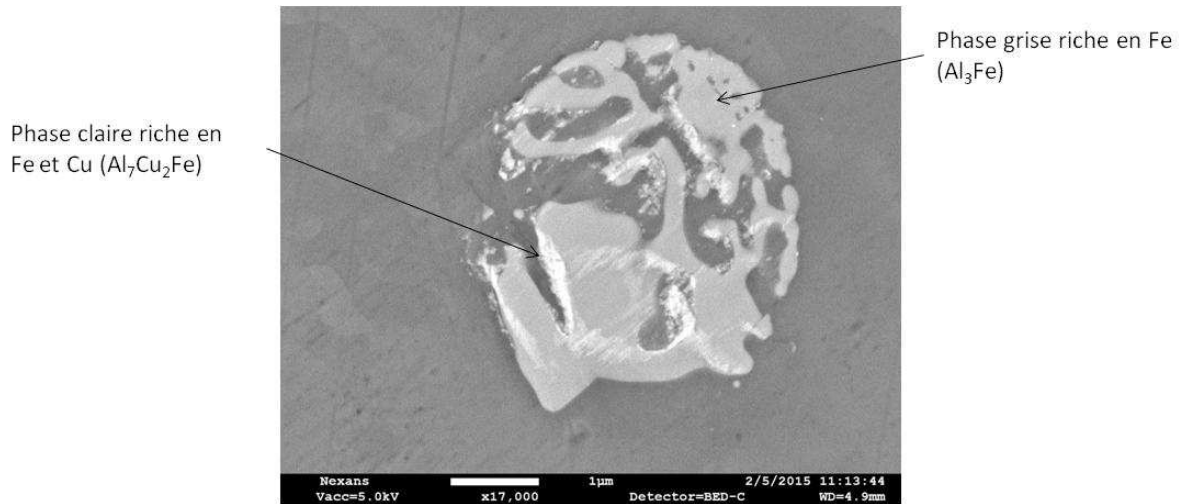


Figure 4-12 : Précipité typiquement rencontré dans les grains d'aluminium composite

Les précipités de Fe Al_3Fe typiques des alliages A1350 se rencontrent sous deux formes :

- Sous forme de rosace à l'intérieur des grains d'aluminium
- Sous forme allongée aux joints de grain

Ces précipités sont l'intermétallique Al_3Fe ; ils se forment juste avant la solidification de l'aluminium et certains servent de sites de germination (25). C'est pourquoi on en retrouve dans les grains et d'autres aux joints (ceux éjectés en cours de solidification). Nos observations MEB-FEG sur l'échantillon composite nous ont permis de constater, comme cela est visible Figure 4-12, que le précipité n'est ici pas homogène, ce qui est assez inhabituel. On distingue sur l'image en contraste atomique (électrons rétrodiffusés) deux zones :

- l'une plus claire qui contient donc des éléments de numéro atomique plus élevés (Cu),
- et l'autre plus sombre avec des éléments plus légers (Fe et Al), ce qui montre l'analyse EDS de la Figure 4-13.

Nous pensons donc que la phase présente dans le précipité Al_3Fe est une phase Al_7Cu_2Fe qui se forme avec le cuivre dissous provenant du dépôt réalisé sur les NTC.

Cette dissolution du cuivre est problématique pour nos essais car nous comptons justement sur le dépôt cuivre pour favoriser un mouillage entre le NTC et l'aluminium liquide, et pour former une interface chimique solide entre le renfort et la matrice.

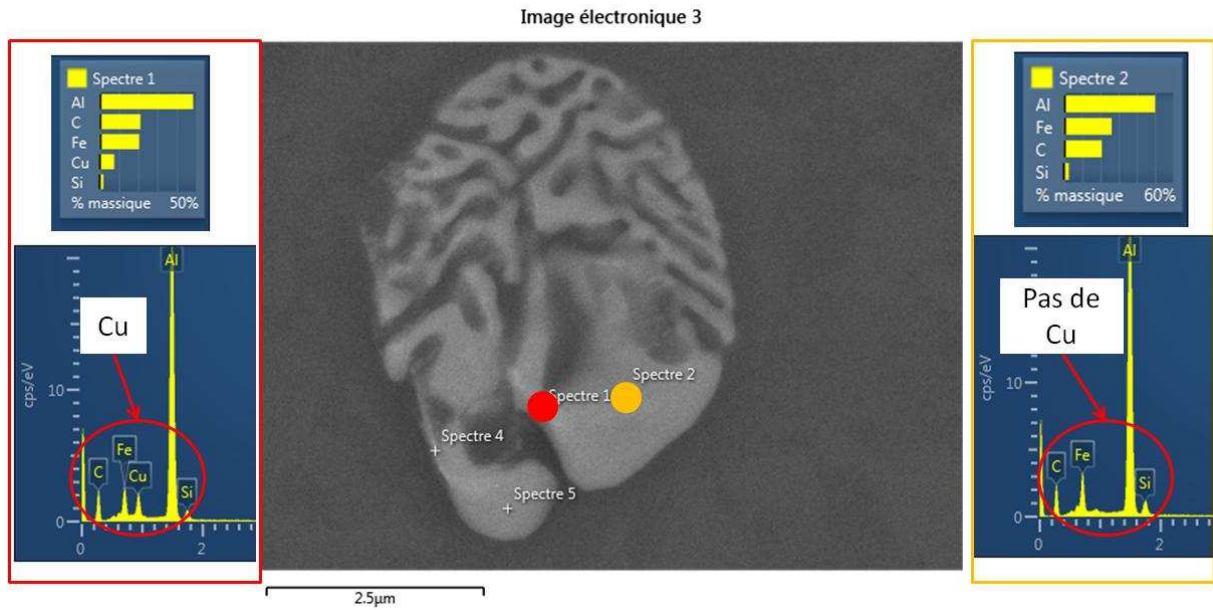


Figure 4-13 : Microanalyses sur un précipité montrant localement la présence d'une phase contenant du cuivre

Les observations MEB-FEG nous ont permis de montrer la présence de carbures d'aluminium aux joints de grains dans les précipités où se trouvent des phases riches en cuivre. La détection du pic de bore, qui n'était pas détecté sur les analyses précédentes et ici associée à la détection du pic du carbone, nous renforce dans notre conviction qu'il s'agit bien d'un carbure. En effet, ce sont deux éléments légers dont la raie caractéristique est très proche et on se trouve dans la limite de détection de l'instrument.

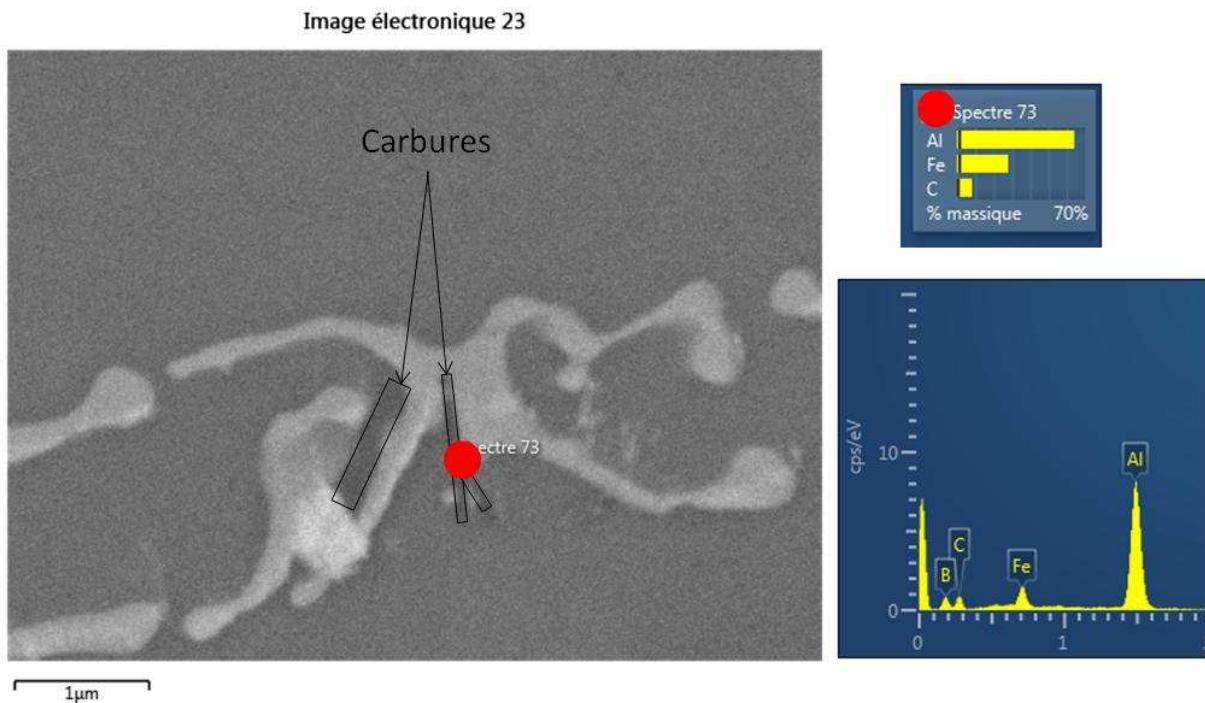


Figure 4-14 : Micrographie MEB d'un carbure d'aluminium et microanalyse associée. La détection du pic du bore nous conforte dans l'idée qu'il s'agit là d'un carbure.

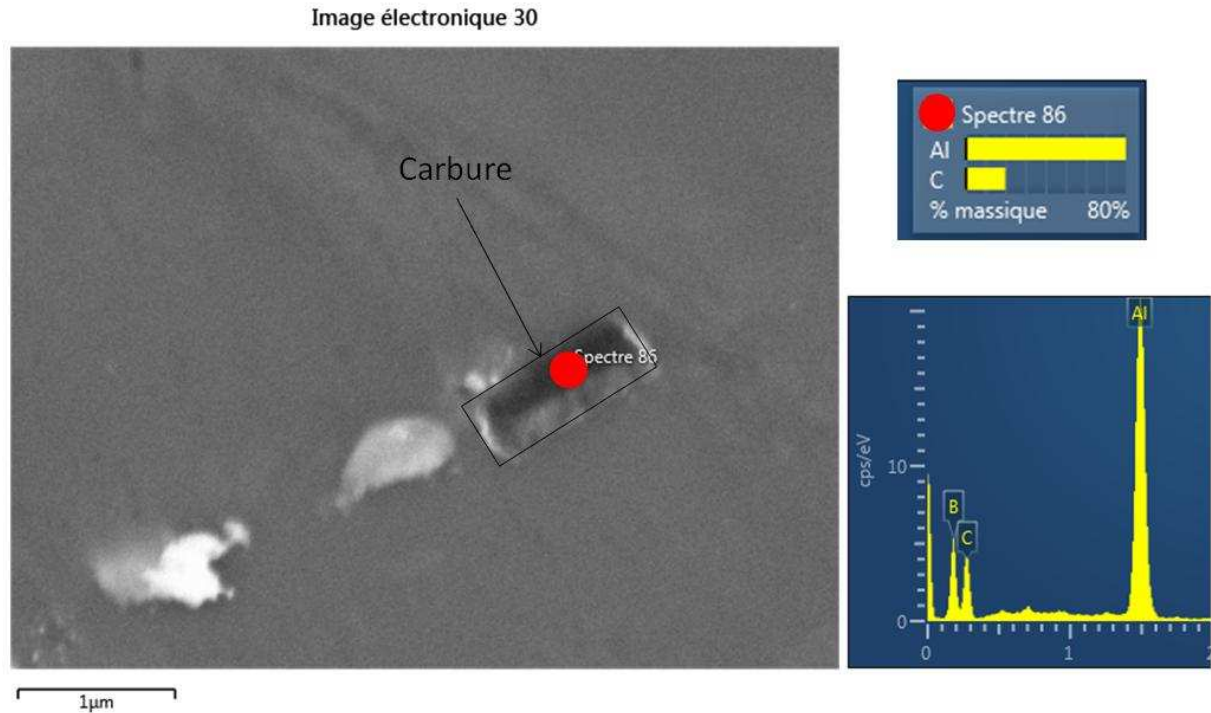


Figure 4-15 : Autre micrographie MEB d'un carbure d'aluminium et microanalyse associée. La détection du pic du bore nous conforte dans l'idée qu'il s'agit là d'un carbure.

Notons que la présence de ces carbures aux joints de grains n'a pas joué un rôle trop néfaste sur la conductivité électrique car cet échantillon présentait une conductivité de 62,2 % IACS sur fil ébauche alors que la référence est de l'ordre de 62 à 62,5% IACS.

L'observation sur fil ébauche sera à faire pour voir l'évolution des carbures au cours du laminage. Elle n'a pas été faite dans le cadre de la thèse.

Dosage carbone

Depuis le début de l'étude, nous raisonnons en % masse de NTC introduit dans le métal liquide. Nous avons remarqué dans l'étude bibliographique qu'aucun auteur ne donnait d'analyses élémentaires des composites élaborés. Ce point nous gênait car dans l'élaboration, il est intéressant de faire un bilan matière pour établir les rendements associés. Le NRC Lens ne pouvant s'équiper d'un analyseur carbone, ce sont nos collègues de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux qui se sont équipés en tout début d'année 2015 afin de procéder à des dosages.

Nous avons pu alors faire analyser quelques échantillons bruts de coulée. Tout particulièrement un échantillon dans lequel nous avons introduit 0,58 % masse de NTC et qui présentait une conductivité mauvaise (61,5 % IACS). Un dosage a été fait en trois points du barreau brut de coulée :

- Haut : 0,12% +/- 0,01%
- Milieu : 0,0553% +/- 0,001%
- Bas : 0,061% +/- 0,005%

Soit une moyenne de 0,08% masse de carbone, donc de NTC cela nous donne un rendement matière concernant les NTC de seulement 14%.

Le bilan en cuivre est plutôt bon par contre. G. Lacombe a réussi à réduire la teneur en cuivre des poudres composites jusqu'à 10% masse. Pour 3 g de poudres enfournées, soit 0,3g de cuivre, la teneur

en cuivre d'une grappe de coulée de 1,2 kg est de 0,025%wt. Ce sont les ordres de grandeurs que nous observons.

Cela nous conduit à penser que les caractéristiques que nous avons présentées sont fonction de la teneur réelle en NTC dans le composite mais non représentatives de la teneur introduite.

Cela montre aussi à quel point l'élaboration de composites Al – NTC par métallurgie liquide intègre encore beaucoup d'incertitudes qui nécessiteront du temps pour être définitivement levées.

4.2.4. DISCUSSIONS SUR LES PROPRIETES OBTENUES

Dans cette partie, nous discutons des propriétés obtenues, notamment pourquoi – dans les conditions d'élaboration actuelles – une conductivité électrique améliorée n'a pu être atteinte et comment faire, d'un point de vue procédé pour tendre vers une amélioration.

D'une part, nous venons de voir que le **bilan matière** de la poudre composite introduites dans le liquide était mauvais (14% pour le carbone). Ce qui veut dire que lorsque nous introduisons 0,5% masse de NTC, nous en récupérons environ 0,05% dans le barreau coulé. A ces teneurs, on peut penser que leur effet sur la conduction électrique n'est pas significatif et qu'ainsi, il n'est pas surprenant que nos échantillons ne soient pas plus conducteurs électriques que l'aluminium de référence surtout lorsque **les NTC ont formé des carbures** (non conducteurs électriques).

Ce problème de bilan matière des NTC a également été constaté par G. Lacombe lors de son procédé de fonctionnalisation : par exemple, quand 5 grammes de NTC sont pesés pour être fonctionnalisés (masse de référence pour la suite du protocole) et qu'un dépôt cuivre de 1 gramme est réalisée, seulement 3 à 5 grammes de poudre sont récupérés en fin de processus de dépôt. En effet, les NTC sont tellement volatiles qu'on en perd à chaque manipulation. Un des enjeux majeurs pour le futur sera la maîtrise des rendements.

D'autre part, concernant la **dispersion des poudres** dans le métal liquide et pour faire suite aux conclusions de l'étude bibliographique, nous étions partis du postulat qu'il était nécessaire de brasser le liquide très vite (500 à 1000 tours.min⁻¹) pour bien disperser les poudres dans le liquide au niveau du four de mélange, afin de couler un liquide homogène. L'absence de propriétés électriques améliorées nous a poussés à remettre en question cette approche. C'est pourquoi, nous avons demandé à un collègue du NRC Lens, Sébastien Dablement, de réaliser des simulations de coulée de particules en suspension dans un liquide brassé et coulé. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Comsol, notamment avec le module *Tracing Particle*.

La géométrie du four de mélange a été décrite dans le logiciel, notamment l'hélice du mélangeur, la position d'insertion des poudres et la taille du trou de coulée. Le modèle de simulation ne pouvait prendre en compte les interfaces matrice / particules et ce sont seulement des considérations de densité qui entrent en jeu ici. Les NTC sont modélisés par des sphères de rayon 1 µm car le logiciel ne permet pas de définir une forme tubulaire aux particules qui sont « tracées ».

A un instant $t = 0$, les particules sont introduites dans le bain de métal liquide avec une vitesse de brassage donnée, un débit de métal de 40 g.s⁻¹ via un trou de coulée de 10 mm de diamètre (conditions de coulée réelles).

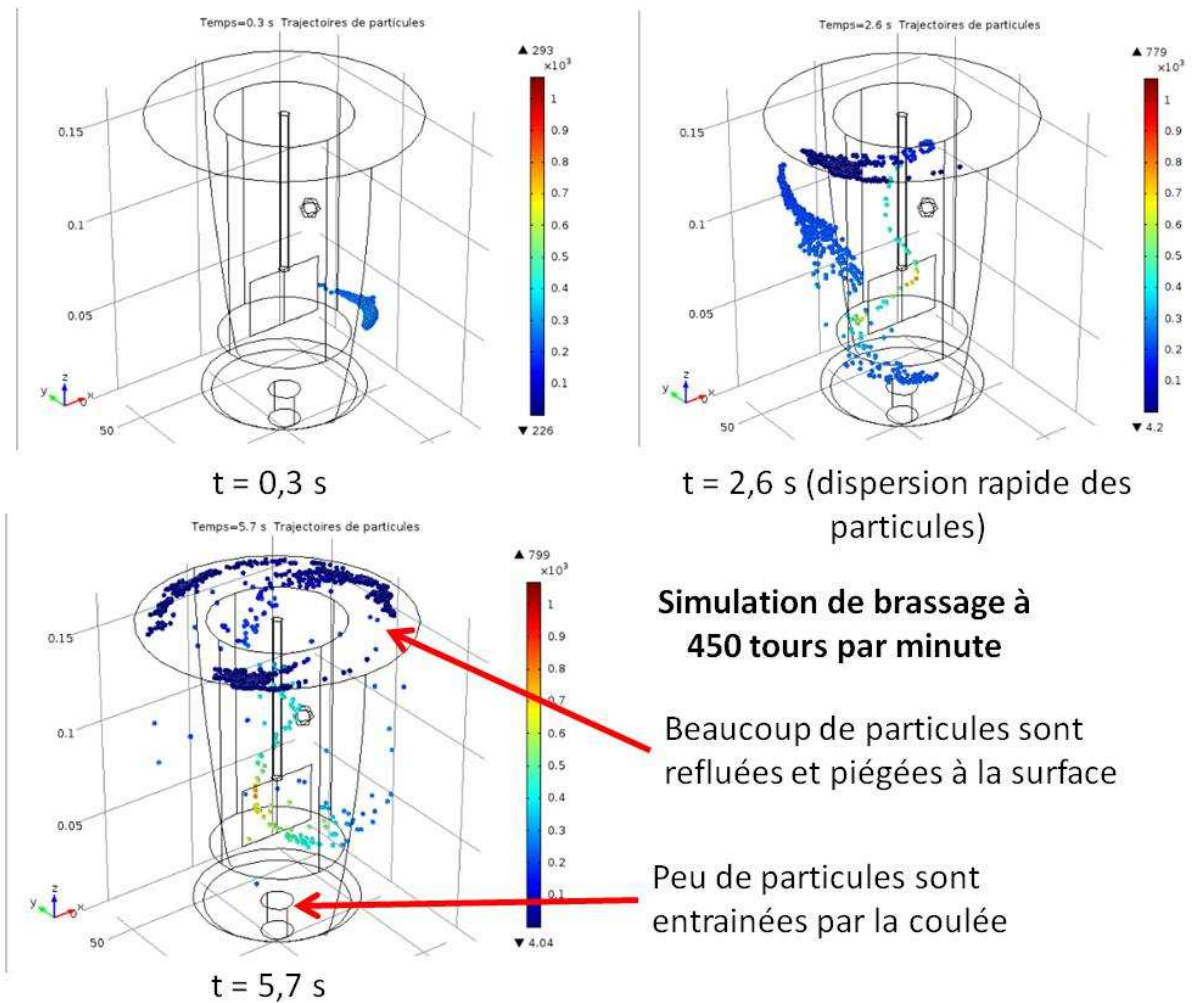


Figure 4-16 : Résultats de la simulation avec Comsol de la coulée d'une suspension de particules brassées à 450 tours.min⁻¹ (crédits : Sébastien Dablement)

La Figure 4-16 illustre la dispersion pour une vitesse de brassage de 450 tours.min⁻¹ à trois instants différents $t = 0,3 \text{ s}$, $t = 2,6 \text{ s}$ et $t = 5,7 \text{ s}$. On constate que les particules sont dispersées rapidement à $t = 2,6$ secondes et qu'à $t = 5,7$ secondes, il y a beaucoup de points bleus (les particules) à la surface qui ne bougent plus très vite (l'échelle de couleur représente leur vitesse de mouvement). Ces nombreuses particules sont « collées » à la surface et ne sont donc pas entraînées de façon homogène dans le métal liquide à la coulée.

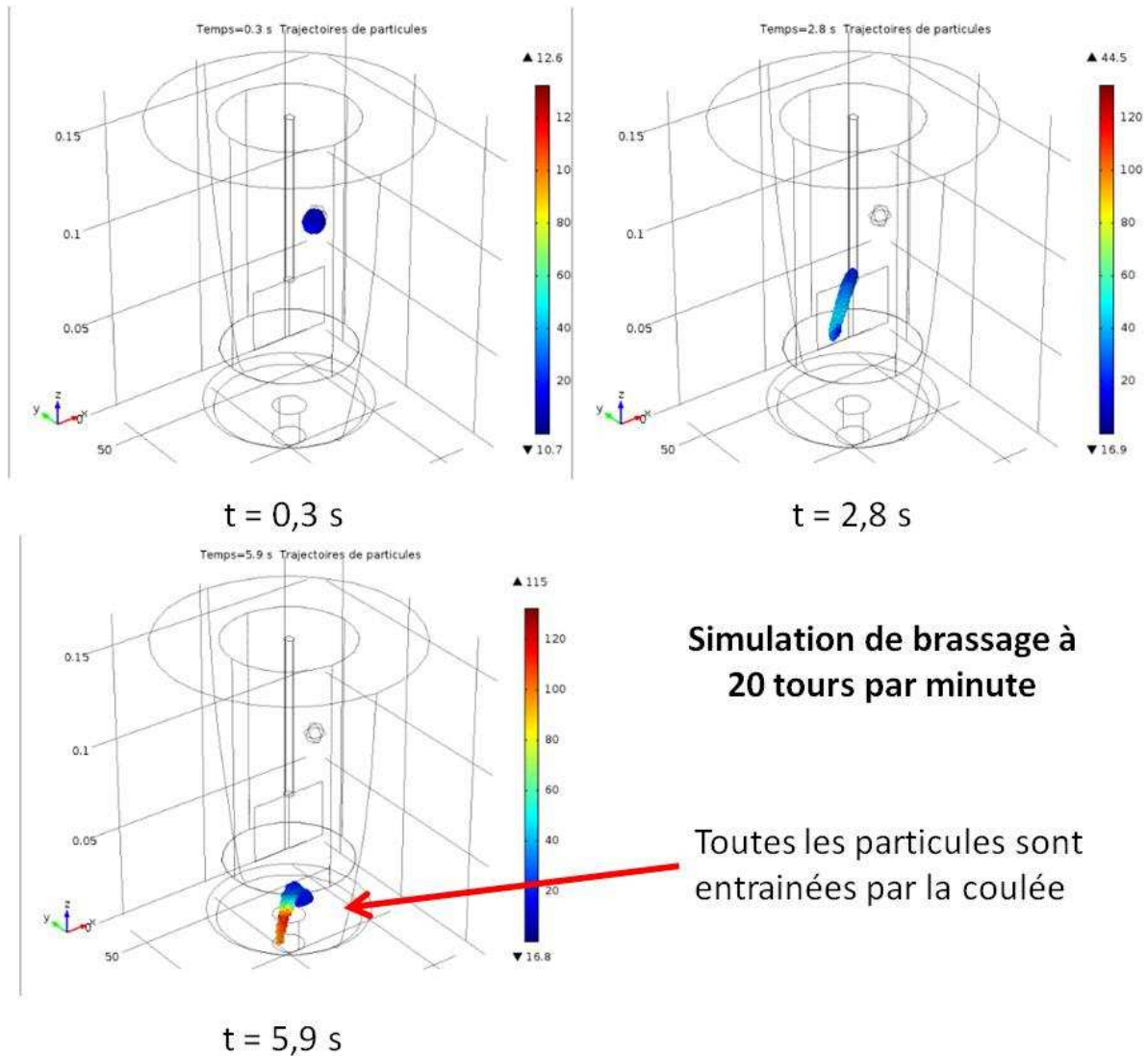


Figure 4-17 Résultats de la simulation avec Comsol de la coulée d'une suspension de particules brassées à 20 tours.min⁻¹ (crédits : Sébastien Dablement)

La Figure 4-17 présente le même calcul avec une vitesse de brassage de 20 tours.min⁻¹. On constate dans ce cas que les poudres sont moins bien dispersées mais elles sont *toutes* entraînées par la coulée. **La vitesse de coulée étant fixée, c'est elle qui contraint l'entraînement des particules.**

Ces résultats sont surprenants : en effet, un brassage rapide (450 tours.min⁻¹) permet de mieux disperser les poudres qu'un brassage lent (20 tours.min⁻¹). Cependant, les simulations montrent que plus le liquide est brassé vite, moins il y a de particules entraînées par le flux de métal liquide sortant du creuset. Les particules sont refluées à la surface du liquide par les mouvements de convection de la coulée et finalement, très peu de particules sortent du creuset pour aller dans le moule.

A l'inverse, si le brassage est lent, les poudres sont certes moins bien dispersées mais elles vont toutes, et rapidement, sortir du creuset pour aller dans le moule. C'est ce que montre la Figure 4-15 où l'on voit qu'à t = 2,8 secondes les particules vont moins vite dans le liquide et sont encore regroupées. Par contre, à t = 5,9 secondes les particules sont toutes présentes au niveau du trou de coulée (fond percé du creuset) et qu'elles prennent de la vitesse pour aller dans le moule.

Un compromis doit donc être trouvé entre vitesse de brassage pour disperser et vitesse de coulée.

Ces nouvelles considérations process devront guider les futures études.

4.2.5. CONCLUSION

Cette partie purement expérimentale nous a montré toute la difficulté d'élaborer un composite Al – NTC malgré les précautions prises et apprises par notre démarche expérimentale par intégration d'échelle.

Une conductivité électrique améliorée n'a pu être obtenue par l'addition de NTC même si un effet composite a pu être démontré sur la résistance mécanique. Les causes de cette non-augmentation ont été discutées :

- présence de voiles d'oxydes d'aluminium qui capturent les NTC cuivrés et les isolent de la matrice,
- rendements matière mauvais concernant les NTC, nous n'en introduisons peut-être pas assez pour obtenir un réel effet composite sur la conductivité électrique,
- incertitude liée à la nature conductrice des NTC en réseau ainsi que la pérennité de cette nature conductrice supposé durant le procédé d'élaboration.

Des carbures d'aluminium ont pu être observés, ce qui prouve bien qu'en dépit des rendements matières supposés mauvais, et en plus de l'effet composite observé sur la résistance mécanique, nous avons bien réussi à introduire des NTC dans le liquide et à conserver du carbone durant la solidification de l'aluminium.

A l'issue de ces résultats, une remise en question de notre procédé d'élaboration nous a conduits à étudier une série de simulations numériques concernant la coulée d'une suspension de particules agitées. Nous avons démontré qu'un compromis sera à trouver entre un brassage rapide qui disperse mieux les particules et un brassage lent qui permet de mieux les entrainer à la coulée.

Un premier essai de coulée avec 1%wt de NTC a été réalisé avec une faible vitesse de brassage (40 tours.min⁻¹). Beaucoup de carbures d'aluminium ont été observés dans les échantillons prélevés, bien plus que les fois précédentes. Cela confirme bien que la faible vitesse de brassage a permis de mieux entrainer les NTC à la coulée dans le moule.

4.3. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE D'ÉLABORATION DES COMPOSITES AL – NTC PAR VOIE LIQUIDE

4.3.1. INTRODUCTION

Par la désignation « voie liquide », nous entendons métallurgie liquide, afin de distinguer notre étude de la métallurgie des poudres, que nous appelons la voie poudre.

Lors des essais d'élaboration de composites Al – NTC et pour faire suite à l'une des remarques faites à l'issue de la mise au point du procédé expérimental (rappel : teneur en cuivre importante dans les barreaux composites), une démarche de réduction du cuivre déposé sur les NTC a été entreprise. Cette diminution du cuivre sur les NTC peut avoir modifié le mouillage des poudres composites, impactant leur intégration dans le liquide.

Nous avons vu avec nos caractérisations microstructurales qu'il existe des phases riches en cuivre dans le composite solidifié, ce qui tend à montrer que le cuivre déposé sur les NTC s'est dissous au cours de l'élaboration. Des carbures ont également été observés.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le comportement des NTC dans l'aluminium liquide au cours de l'élaboration, selon qu'ils sont cuivrés ou non. Cette étude se déroulera en deux temps :

- comportement du cuivre dans l'aluminium liquide,
- comportement du carbone dans l'aluminium liquide.

A chaque fois, nous étudierons un cas où de l'oxygène est présent à la surface (du cuivre ou du NTC) et un cas où il n'y a pas d'oxygène comme l'illustre la Figure 4-18.

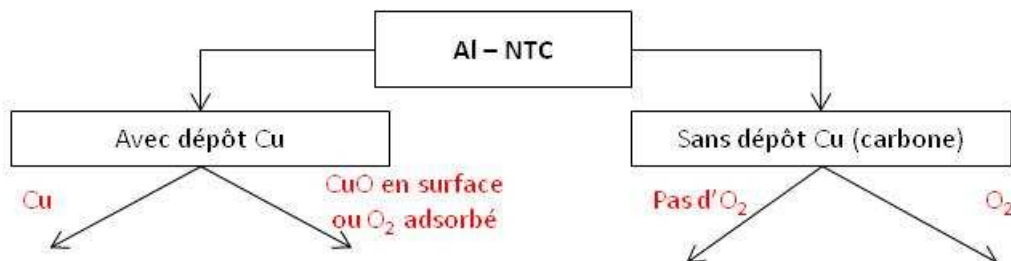


Figure 4-18 : Différents cas étudiés

Nous étudierons ce que prédit la thermodynamique comme réactions possibles. L'étude du diagramme d'Ellingham servira de base pour établir les réactions chimiques possibles entre les espèces mises en jeu.

Les aspects cinétiques seront également abordés dans un but de conduite métallurgique de l'élaboration. L'étude des coefficients de diffusion des espèces et des modèles de transferts de masse associés nous permettra de mettre en avant le rôle de la diffusion sur la cinétique que nous quantifierons.

Nous savons expérimentalement que le cuivre est dissous et nous savons par la littérature que les NTC forment des carbures avec l'aluminium. L'étude des cinétiques pourra déterminer s'il existe par exemple un temps critique au-delà duquel le cuivre perd son rôle d'agent mouillant et interfacial au profit des carbures.

4.3.2. THERMODYNAMIQUE ET DISSOLUTION DU CUIVRE DEPOSE SUR LES NTC

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement du cuivre solide en contact avec de l'aluminium liquide à 730°C. Nous étudierons un premier cas où le cuivre est directement en contact avec l'aluminium (cas n°1) et un deuxième cas où de l'oxygène est présent à l'interface cuivre / aluminium (cas n°2).

1^{er} cas : cuivre sans oxygène en surface

Comme l'illustre la Figure 4-19, nous étudions ici ce qu'il se passe quand du cuivre solide est immergé dans de l'aluminium liquide à 730°C.

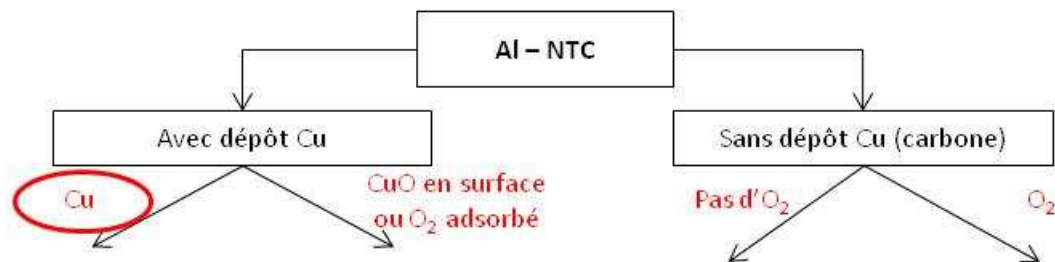
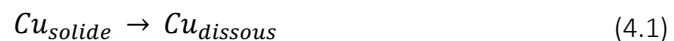


Figure 4-19: Etude du cuivre en contact avec l'aluminium liquide

Considérations thermodynamiques

Le cuivre, en teneur jusque 40 %at. (soit 64% masse), est soluble dans l'aluminium liquide à 730°C comme l'indique le diagramme de phase binaire Figure 4-20 (page suivante).

Cela signifie que le cuivre solide, s'il est plongé dans l'aluminium liquide, se dissoudra en quantité importante. Il ne restera pas stable sous forme de cuivre solide mais deviendra un élément d'alliage en solution dans l'aluminium comme le résume l'expression suivante :



Nous allons maintenant tenter de définir la cinétique de dissolution.

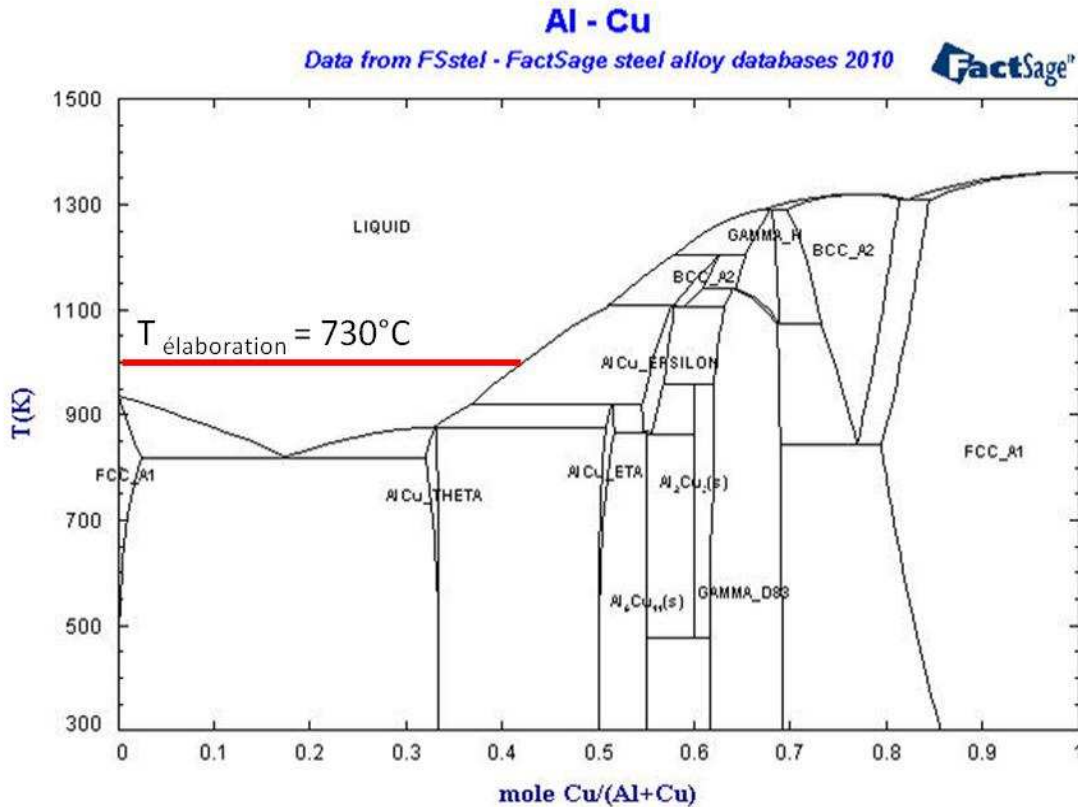


Figure 4-20 : Diagramme d'équilibre Al-Cu montrant la solubilité du cuivre dans l'aluminium liquide

Cinétique de dissolution

Les considérations thermodynamiques nous ont montré que le cuivre se dissout dans l'aluminium liquide. Dans cette partie, nous allons étudier la cinétique de dissolution du cuivre. Nous présenterons d'abord quelques considérations théoriques issues de la bibliographie pour aborder l'étude de la dissolution. Nous verrons que le coefficient de transfert de masse (qui dépend du coefficient de diffusion) pilote la cinétique. De la bibliographie, nous tirerons un cas de dissolution du cuivre dans l'aluminium liquide où les auteurs ont calculé un coefficient de transfert de masse de $0.006 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ensuite nous confronterons ce résultat de la bibliographie pour déterminer le coefficient de transfert de masse de notre système en étudiant la dissolution de cylindres statiques de rayons différents dans l'aluminium liquide à 730°C .

Considérations théoriques issues de la bibliographie

La dissolution d'un métal solide dans un métal liquide peut être assimilée à un problème de transport de masse par diffusion si la réaction chimique à l'interface est suffisamment rapide pour que les conditions d'équilibre soient maintenues à tout instant t . La cinétique n'est alors contrôlée que par la diffusion du métal dissous dans le métal liquide.

Lommel et Chalmers (74) ont proposé un modèle de dissolution d'un métal solide dans un métal liquide agité. Le transport de masse étant assuré par la diffusion du solide dans le liquide à travers une couche limite, la vitesse à laquelle l'interface se déplace est donnée par :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D_L}{\delta} \times \ln \left(1 + \frac{C' - C_0}{C_s - C'} \right) \quad (4.2)$$

Où :

- D_L est le coefficient de diffusion du soluté dans le métal liquide ($m^2.s^{-1}$),
- δ est l'épaisseur de la couche limite (m),
- C' est la composition en soluté à l'interface (%at.),
- C_0 est la composition en soluté dans le liquide (%at.),
- C_s est la composition en soluté dans le solide (%at.).

Ce modèle est issu de la résolution des équations de la diffusion, dans un système unidimensionnel, et a été utilisé expérimentalement pour déterminer les coefficients de transfert de masse, défini ci-dessous, pour des cylindres semi infinis.

Le quotient $\frac{D_L}{\delta}$ est appelé le coefficient de transfert de masse et est noté k . Ce coefficient est relié au nombre de Sherwood, au coefficient de diffusion et à la longueur de diffusion par :

$$Sh = \frac{k \times l}{D} \quad (4.3)$$

Avec :

- k le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$),
- D le coefficient de diffusion du soluté dans le métal liquide solvant ($m^2.s^{-1}$),
- l est une longueur caractéristique (m),
- Sh le nombre de Sherwood (sans dimension).

Par analogie à la thermique, Armenante *et al.* (75) ont adapté la corrélation de Ranz-Marshall pour décrire les transferts de masse de microparticules de taille inférieure à 30 μm en suspension. La corrélation adaptée vaut :

$$Sh = 2 + 0.52 \times \left(d_p^{4/3} \times \frac{\epsilon_M^{1/3}}{\nu} \right)^{0.52} \times \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \quad (4.4)$$

Où :

- d_p est le diamètre des particules (m)
- ϵ_M est l'énergie dissipée dans la suspension ($m^2.s^{-1}$)
- ν la viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)
- D le coefficient de diffusion du soluté ($m^2.s^{-1}$)

On voit donc que le coefficient de transfert de masse k dépendra de la nature des métaux considérés, via le coefficient de diffusion D et la viscosité cinématique ν , mais également de la géométrie du système (taille des particules d_p ainsi que de l'intensité à laquelle le métal liquide est agité (ϵ_M)).

Détermination expérimentale des coefficients de transferts de masse, issue de la bibliographie
L'élément bloquant dans l'étude des dissolutions est la connaissance des coefficients de transfert de masse. En effet, ils sont propres à chaque système puisqu'on a vu qu'ils font intervenir le nombre de Sherwood qui quantifie la viscosité cinématique du métal solvant, mais également sa vitesse. Le coefficient de transfert sera d'autant plus grand que la vitesse du métal est importante.

Katayama *et al.* ont réalisé une étude de dissolution d'un cylindre en cuivre de diamètre 5 mm dans de l'aluminium pur à 700°C (76). Pour déterminer la valeur du coefficient de transfert, ils se sont basés sur le modèle de Lommel & Chalmers (74) :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{\rho_{Al\ liq.}}{\rho_{Cu\ sol.}} \times k \times \ln \left(1 + \frac{C_L - C_0}{C_s^* - C_L} \right) \quad (4.5)$$

Où :

- r est le rayon (0,5 cm)
- t est le temps (secondes)
- $\rho_{Al\ liq.}$ et $\rho_{Cu\ sol.}$ sont respectivement les densités de l'aluminium liquide et du cuivre solide (respectivement 2,4 et 8,92 g.cm⁻³)
- C_s^* est la concentration du cuivre dans le cylindre immergé (100% masse)
- C_0 est la teneur en cuivre dans l'aluminium liquide (0% masse)
- C_L est la concentration en cuivre dans l'aluminium liquide juste à l'interface. Pour simplifier, la valeur retenue est la teneur en cuivre au liquidus à 730°C de (Al)_{liq} + ϵ qui est lue sur le diagramme de phase (64% masse).

Cette étude leur a permis de déterminer un coefficient de transfert de masse dans un système où n'est pris en compte que la convection naturelle de l'aluminium liquide sur paroi verticale (cylindre en cuivre droit) et qui prend en compte la différence de densités entre l'aluminium et le cuivre :

$$k = 0,006\ \text{cm.s}^{-1} \quad (4.6)$$

Validation expérimentale du coefficient de transfert de masse

Pour déterminer les cinétiques de dissolution dans notre système, nous avons utilisé des cylindres en cuivre pur de diamètres différents (1,6 mm ; 8 mm et 15 mm) que nous avons immergés dans de l'aluminium A1350 à 730°C. Le four à induction ayant servi pour les expérimentations met en œuvre un chauffage indirect de l'aluminium, le brassage électromagnétique naturel, était nul donc seule la convection naturelle peut être prise en compte (cf. annexe 6.2).

Nous avons immergé ces cylindres durant des temps différents : 1 min, 2 min, 4 min, 8 min.

Pour quantifier la dissolution, nous avons mesuré la section à mi-hauteur de la partie immergée du cylindre en microscopie optique après une préparation métallographique standard. La dissolution n'était pas homogène en tout point et les sections des cylindres n'étaient plus parfaitement rondes après les essais.

La Figure 4-21 montre le résultat en perte de section des cylindres en fonction du temps. La Figure 4-22 montre le résultat en pourcentage de l'aire initiale en fonction du temps.

On voit sur ces figures que la section des cylindres baisse significativement dans le temps, illustrant la dissolution du cuivre dans l'aluminium liquide. Le cylindre de diamètre 15 mm est totalement dissous à t=8 minutes (480 secondes) et le cylindre de diamètre 8 mm est totalement dissous à t=4 minutes (240 secondes)

Etant donné la valeur relativement faible de la valeur maximum en cuivre, le bain d'aluminium n'ayant pas été renouvelé entre chaque temps de dissolution étudié, il s'est naturellement chargé en cuivre. Les figures montrent également l'évolution de la teneur du cuivre avec le temps. On voit que la diminution de la section des cylindres (synonyme de dissolution) s'accompagne nettement d'un enrichissement de l'aluminium en cuivre. La valeur moyenne de cuivre, définie par $(\%Cu_f - \%Cu_i)/2$, a été considérée dans le gradient chimique ($C_0 = (\%Cu_t - \%Cu_{t-1})/2$).

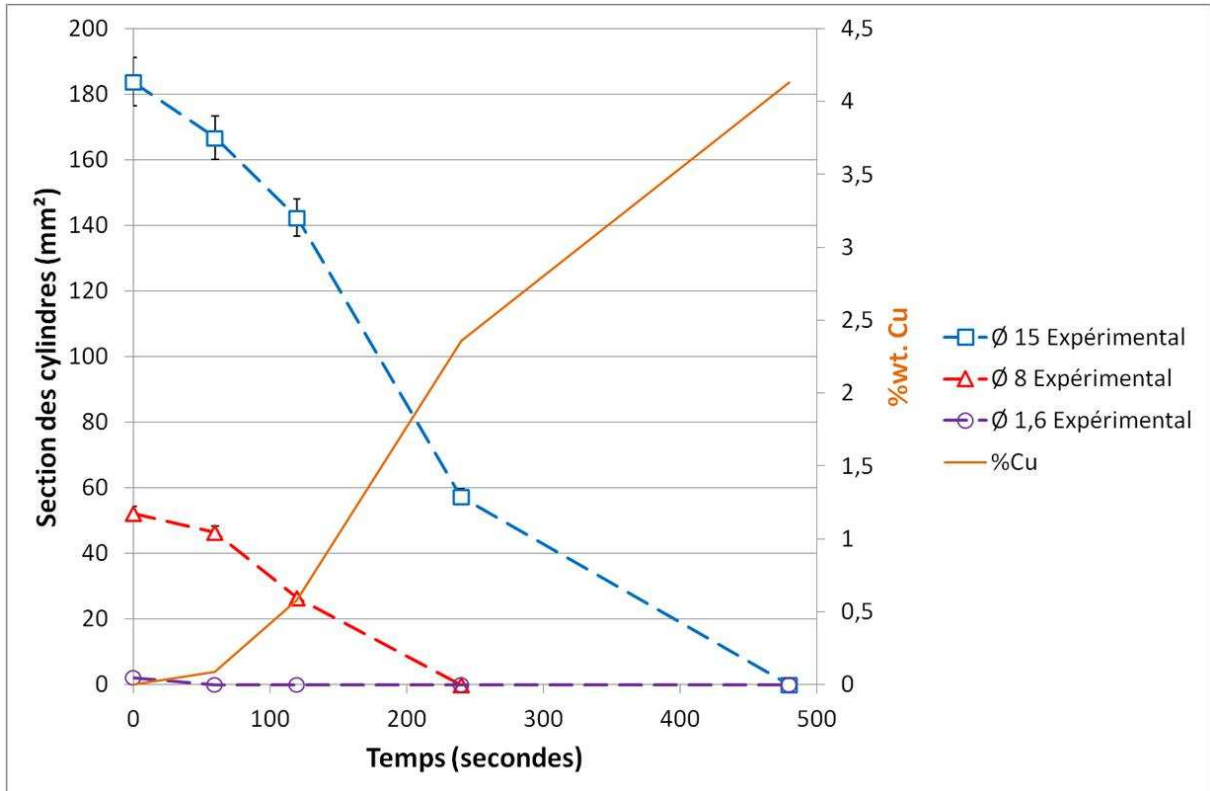


Figure 4-21 : Section des cylindres après dissolution dans A1350 à 730°C en fonction du temps.

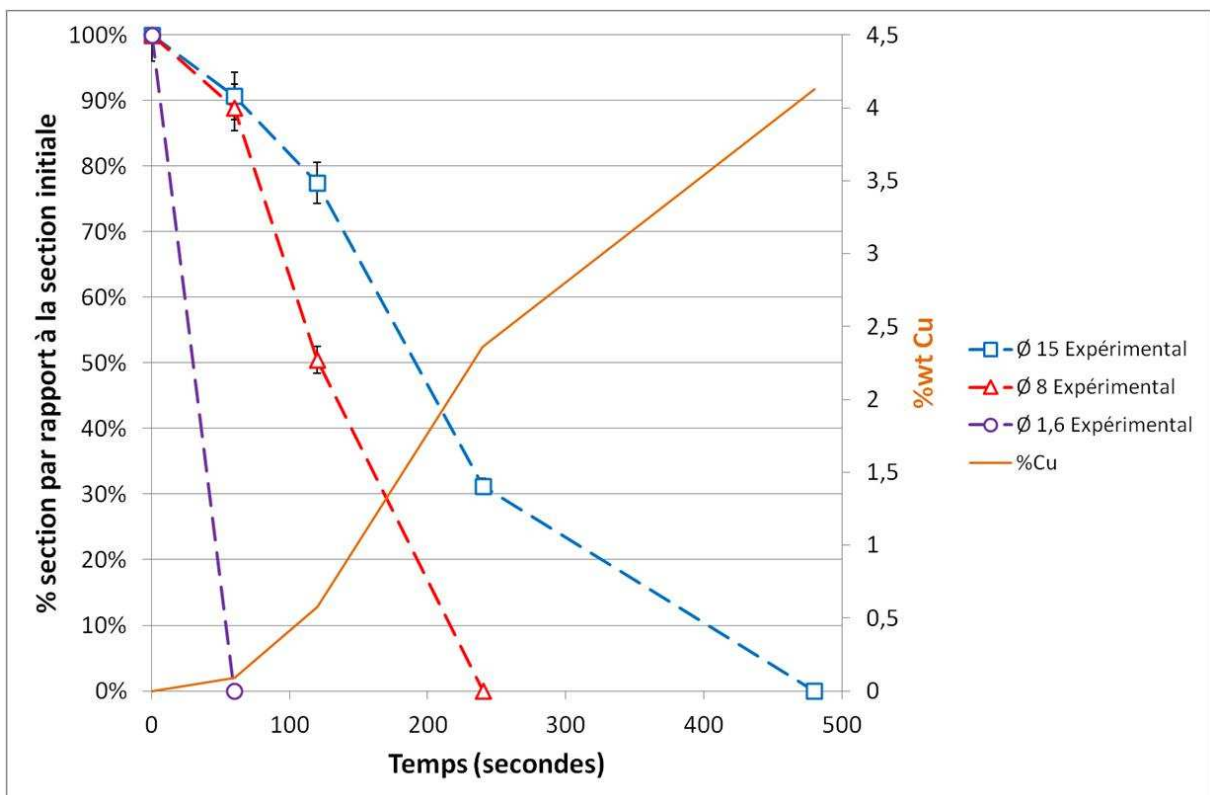


Figure 4-22 : Section relative des cylindres après dissolution dans A1350 à 730°C en fonction du temps.

Pour quantifier la réduction du rayon de chaque cylindre et appliquer le modèle de dissolution de l'équation (4.5), nous avons déduit le rayon équivalent de la section correspondant par la formule

$$(r = \sqrt{\text{Section}/\pi}).$$

La montre Figure 4-23 en trait plein l'évolution du rayon équivalent pour les cylindres du cuivre. L'évolution expérimentale du rayon est représentée en trait plein et l'évolution issue du modèle avec le coefficient de transfert de masse déterminé par Katayama est représenté en tirets

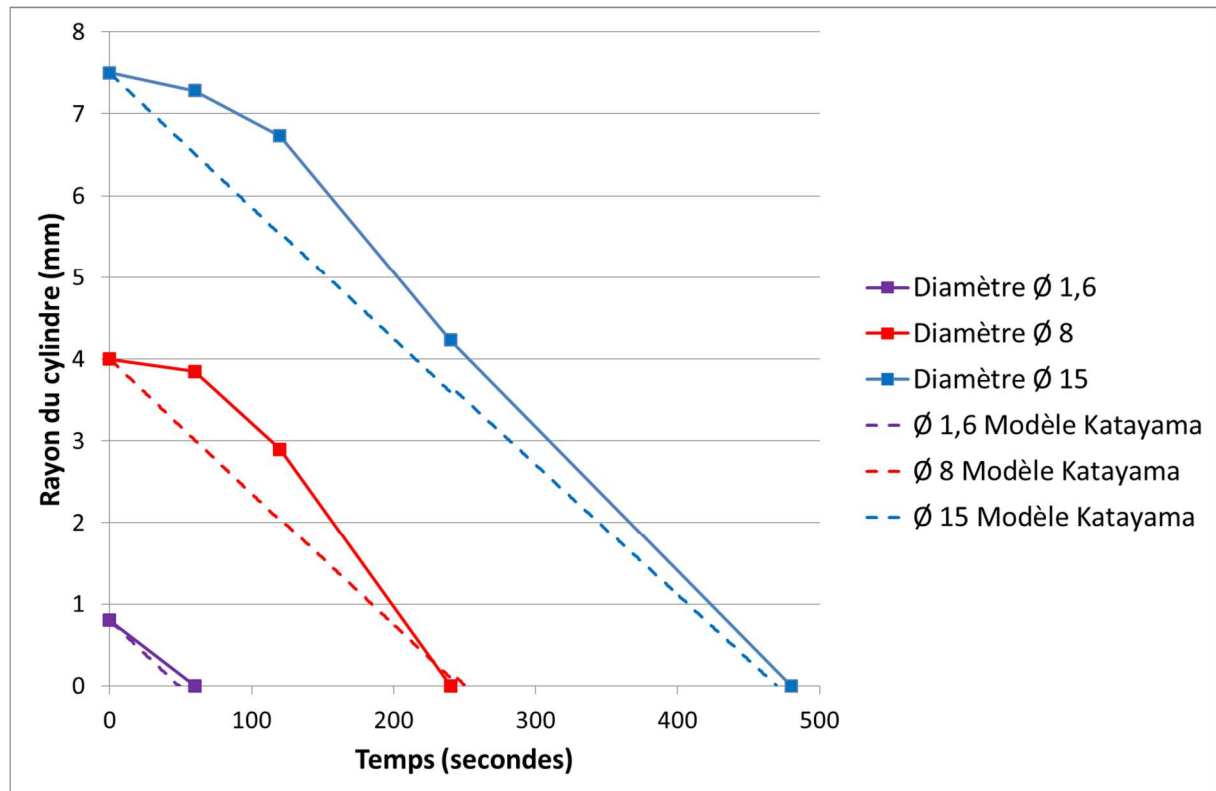


Figure 4-23 : Cylindres en cuivre immergés : évolution du rayon en fonction du temps dans notre système et comparaison aux prévisions du modèle

Discussions sur le modèle

La Figure 4-23 montre qu'il existe un décalage entre les prévisions du modèle et les mesures expérimentales dans les temps précédents la dissolution complète des cylindres. La cinétique de mouillage de l'aluminium liquide sur le cuivre solide peut jouer un rôle sur ce retard, mais nous pensons que la raison vient de la nature même du modèle.

En effet, le modèle de Lommel et Chalmers a été établi en résolvant les équations de la diffusion dans un système à une dimension. Dans ce cas, la variation du rayon est linéaire. Dans le cas d'un cylindre, système à 2 dimensions, le flux de matière dissous étant constant dans le temps (hypothèse de la dissolution en régime permanent), il est normal que le rayon diminue plus vite à la fin qu'au début.

Une autre hypothèse pour expliquer ce « retard » expérimental par rapport au modèle peut venir du fait que les cylindres en cuivre n'étaient pas préchauffés à la température exacte du liquide au moment précis où ils ont été immergés. Le cuivre étant alors plus froid que l'aluminium liquide, ce dernier a d'abord pu solidifier sur le cuivre avant de refondre.

La Figure 4-23 montre que nos échantillons sont entièrement dissous au temps prévu par le modèle : nous pouvons donc considérer que le coefficient de transfert de masse global de notre système vaut

0,006 cm.s⁻¹ comme l'avait calculé Katyama. L'application numérique du modèle de l'équation (4.5), avec ce coefficient de transfert de masse, permet de calculer la cinétique de dissolution de notre système :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2,4}{8,92} \times 0,006 \times \ln\left(1 + \frac{64}{100 - 64}\right) \quad (4.7)$$

$$-\frac{dr}{dt} = 183 \mu\text{m}.s^{-1} \quad (4.8)$$

La cinétique de dissolution ne dépend donc pas du rayon comme on pouvait s'y attendre, mais bien de la chimie et de la température du système.

On voit bien que dans notre cas, vue la cinétique de dissolution rapportée à l'échelle d'un plot de cuivre de 100 nm, que le cuivre déposé sur les NTC est entièrement dissous en un temps de l'ordre de 10⁻³ secondes, et cette cinétique est un cas favorable. Etant donné les échelles de temps et de taille considérées, il n'est pas nécessaire d'établir une cinétique en 3D

Voyons maintenant le cas où de l'oxygène est présent à la surface du cuivre et l'effet qu'a cet oxygène sur la dissolution du cuivre dans l'aluminium liquide.

2^{ème} cas : présence d'oxygène à la surface du cuivre solide

Après avoir considéré le cas où le cuivre était directement en contact avec l'aluminium liquide, nous considérons ici le cas où de l'oxygène est présent à la surface du cuivre, soit sous la forme CuO, Cu₂O ou adsorbé en surface.

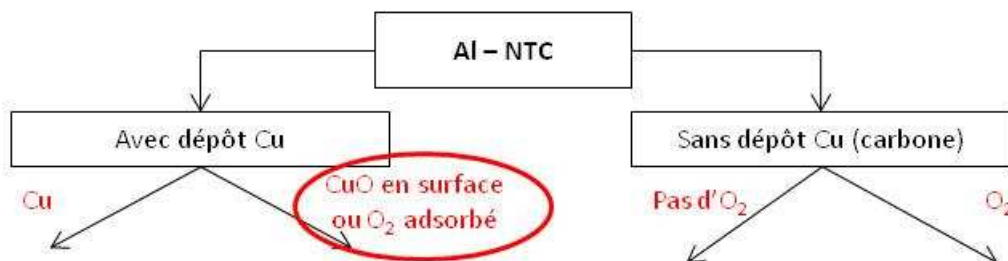
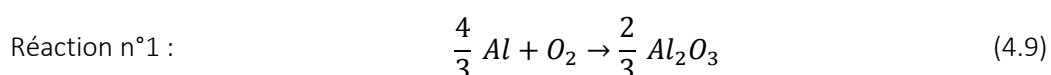


Figure 4-24 : Cas étudié

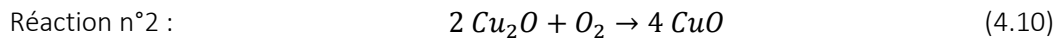
Considérations thermodynamiques

Nous nous intéressons aux réactions possibles entre l'oxygène et le cuivre, ainsi qu'entre l'aluminium et l'oxygène. Considérons le diagramme d'Ellingham Figure 4-25 et regardons les énergies libres de Gibbs en jeu à 730°C, température d'élaboration industrielle des alliages d'aluminium. Sur le diagramme d'Ellingham, on lit une équation de réaction de l'aluminium avec l'oxygène :

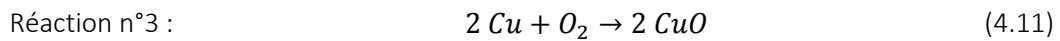


L'énergie libre de Gibbs de cette réaction à 730°C est de -210 kcal.mol⁻¹. On lit la pression partielle d'oxygène de cet équilibre thermodynamique sur la graduation. Elle vaut 10⁻⁴⁶ atmosphère. Pour éviter la formation d'alumine à 730°C, il faut mettre en place un vide inférieur à 10⁻⁴³ mbar. C'est impossible.

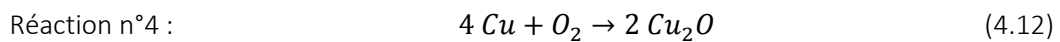
On lit sur le diagramme d'Ellingham trois équations de réactions du cuivre avec l'oxygène :



Cette réaction a une énergie libre de $-15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 730°C et une pression partielle d'oxygène à l'équilibre de 10^{-4} atmosphère.



Cette réaction a une énergie libre de $-30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 730°C et une pression partielle d'oxygène à l'équilibre de 10^{-8} atmosphère.



Cette réaction a une énergie libre de $-50 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 730°C et une pression partielle d'oxygène à l'équilibre de 10^{-10} atmosphère.

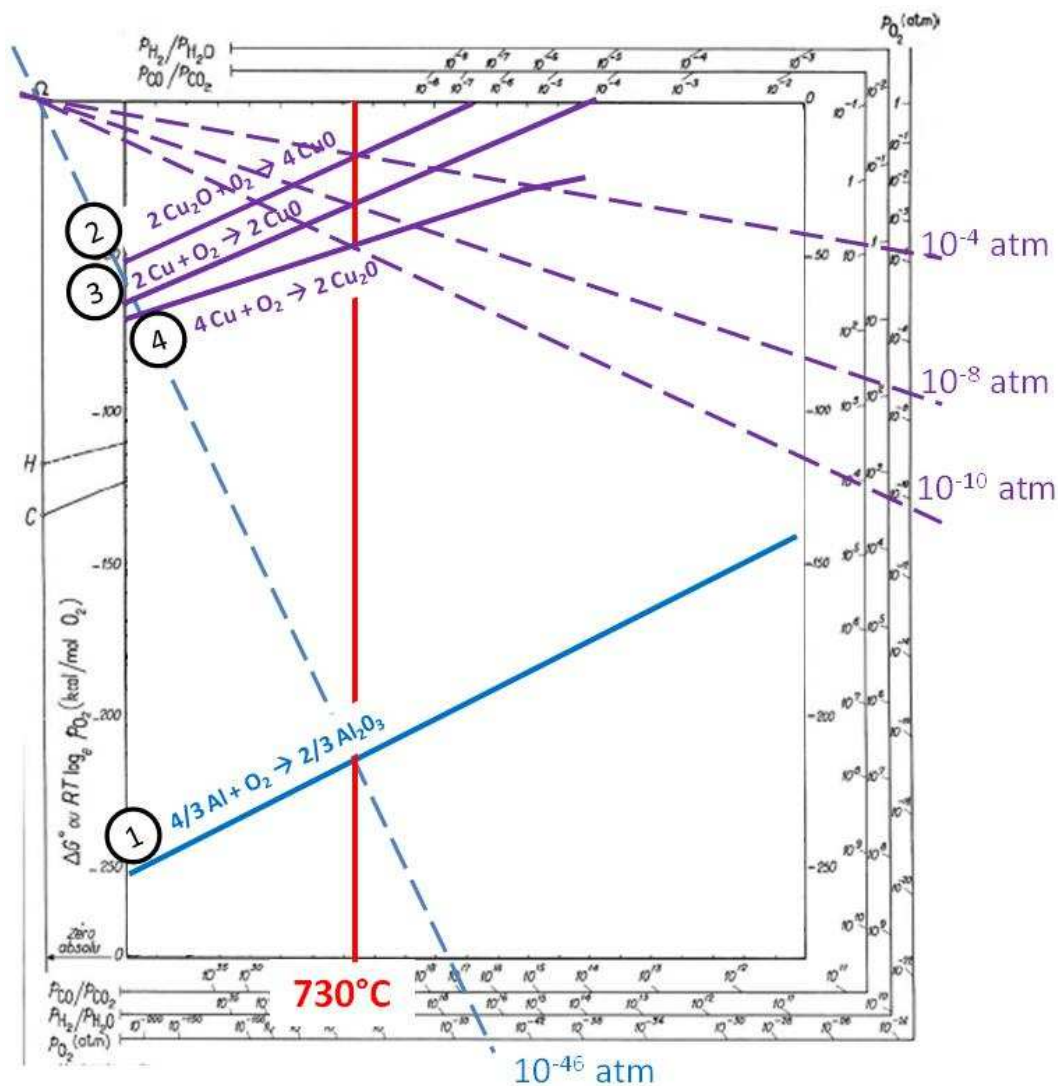
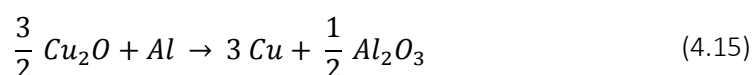
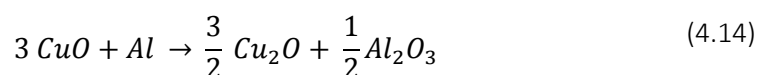
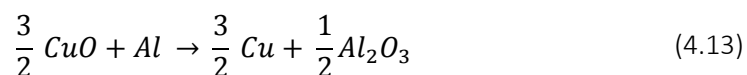


Figure 4-25 : Diagramme d'Ellingham des espèces cuivre et aluminium

L'énergie libre de Gibbs de formation de Al_2O_3 est nettement plus faible ($\approx -210 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que l'énergie libre des deux oxydes de cuivre CuO (obtenus respectivement à partir de Cu_2O et CuO) et Cu_2O (respectivement -15 , -30 et $-50 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cela signifie que l'aluminium réduit le cuivre, à $730^\circ C$, pour former de l'alumine selon les réactions :



Des pressions partielles d'oxygène à l'équilibre, on voit qu'un vide secondaire permettrait de décaler l'équilibre de CuO et un vide secondaire poussé proche de l'ultravide permettrait d'éviter la formation de Cu_2O . La formation de Cu_2O est donc plus « difficile » à éviter que la formation de CuO , mais cela ne change pas le fond du problème à notre échelle.

On a vu aussi que pour empêcher l'aluminium de réduire le cuivre, la pression partielle d'oxygène à mettre en œuvre est inférieure à 10^{-46} atmosphère (10^{-43} mbar). De telles pressions partielles sont impossibles à mettre œuvre. **La formation d'alumine est donc inévitable.** De cette façon, l'aluminium réduira bien le cuivre même dans des conditions d'élaboration sous vide.

Cinétique de réaction

Les cinétiques exactes de réaction entre l'aluminium et les oxydes de cuivre n'ont pu être référencées et n'ont pas été étudiées en détail au cours de ce travail de thèse car cela nous éloignait de l'objectif industriel.

On peut toutefois supposer que la vitesse de réaction est totale et instantanée car le mélange $Al + Cu_xO_y$ sert de thermité dans des soudages par aluminothermie. La thermité est un mélange d'une poudre d'Al et d'un métal oxydé. Lorsqu'elle est activée, une réaction très exothermique et explosive se produit, surtout quand les poudres formant la thermité sont nanométriques (77) comme nos plots de cuivre le sont.

La question que l'on se pose maintenant est de savoir ce qu'il se passe concernant la dissolution du cuivre dans l'aluminium liquide, et à quelle cinétique, quand une pellicule d'alumine s'intercale entre le cuivre et l'aluminium.

Etude du cuivre oxydé comme barrière à la diffusion

Introduction

L'étude thermodynamique d'oxydoréductions entre le cuivre et l'aluminium montre qu'il se forme de l'alumine et que le cuivre est réduit. On peut donc imaginer que l'oxyde de cuivre puisse se transformer en un film protecteur d'alumine qui empêcherait le cuivre de diffuser dans l'aluminium liquide si ses propriétés mécaniques le permettent. Les NTC fonctionnalisés avec dépôt cuivre, une fois piégés dans l'aluminium solide, seraient entourés d'une fine pellicule d'alumine qui pourrait se déchirer lors de la déformation plastique à la transformation du barreau en fil ébauche : l'interface NTC – cuivre – aluminium serait alors créée.

En effet, le coefficient de diffusion du cuivre dans l'alumine vaut $D_{Cu}^{Al_2O_3} = 9,7 \times 10^{-22} m^2.s^{-1}$ (78), c'est-à-dire 1000 milliards de fois moins vite que le cuivre dans l'aluminium liquide à cette température.

D'après la formule de diffusion d'Einstein, la distance moyenne parcourue par un atome de cuivre dans l'alumine solide vaut $x = \sqrt{Dt}$. Nous l'avons représenté graphiquement en fonction du temps Figure 4-26. En deux minutes, ce qui correspond au temps de séjour des poudres composites dans l'aluminium liquide au cours de l'élaboration, le cuivre a parcouru une distance moyenne de 3,5 Å. C'est très petit. On peut donc valider par le calcul que la formation d'une barrière d'alumine limiterait très fortement la diffusion du cuivre dans le bain liquide.

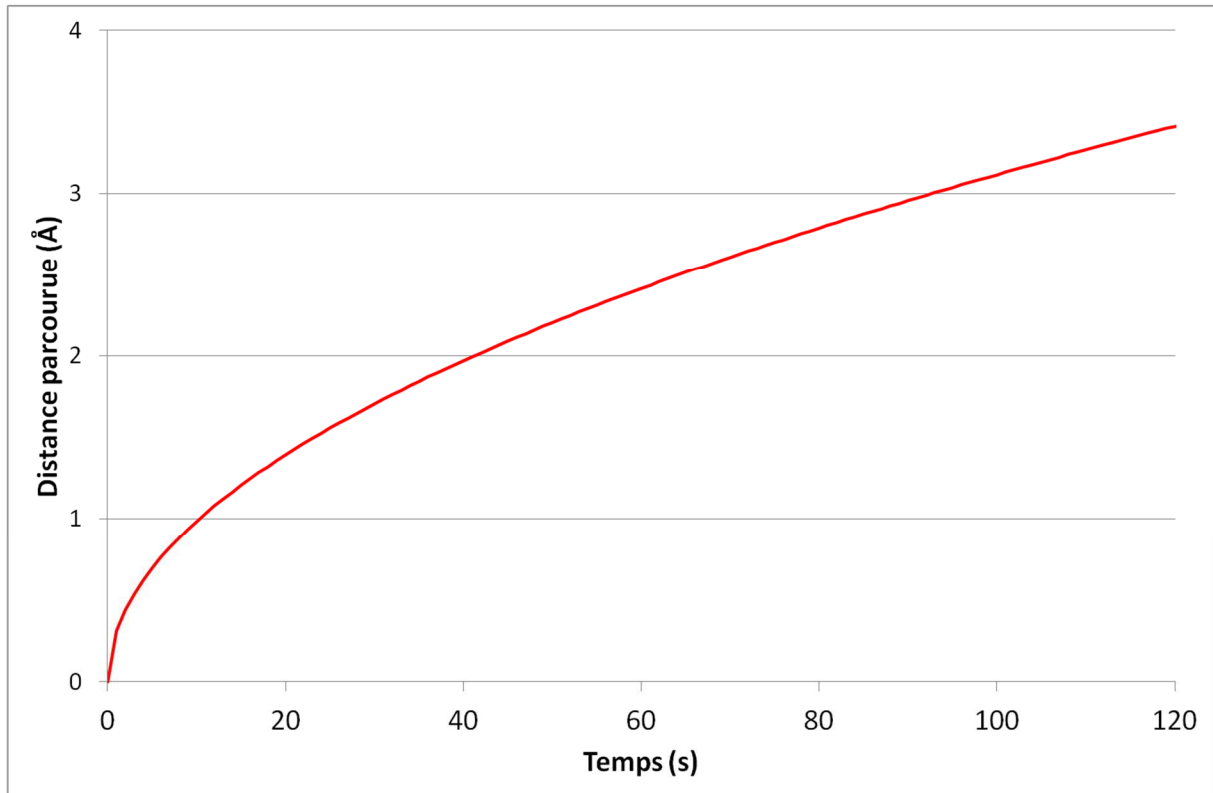


Figure 4-26 : Parcours moyen (\sqrt{Dt}) en angströms (Å) d'un atome de cuivre dans l'alumine solide à 800°C, exprimé en fonction du temps.

Détermination expérimentale du coefficient de transfert de masse

Pour calculer le temps au bout duquel un nanoplot de cuivre oxydé en surface serait entièrement dissous, nous avons entrepris la même étude de dissolution que vu précédemment.

Ces cylindres en cuivre pur de diamètre 1.6 mm, 8 mm et 15 mm ont été oxydés pendant 30 minutes à 500°C pour former une couche d'oxyde de cuivre à la surface. A chaque fois, deux cylindres ont été immergés dans de l'aluminium 1350 liquide à 730°C pendant des temps différents.

Comme précédemment, la cinétique de dissolution a été déterminée en mesurant les aires transversales des échantillons après immersion dans l'aluminium liquide. La section mesurée est celle à mi-hauteur de la partie immergée. Par diamètre et temps considéré, deux échantillons sont réalisés. C'est à partir de cette section qu'est déduit le rayon du cylindre et son évolution au cours du temps

$$(r = \sqrt{Aire/\pi}).$$

La Figure 4-27 montre l'évolution relative de l'aire des cylindres oxydés en surface (traits pleins) en fonction du temps de dissolution et la compare à l'évolution des cylindres non oxydés en surface (tirets).

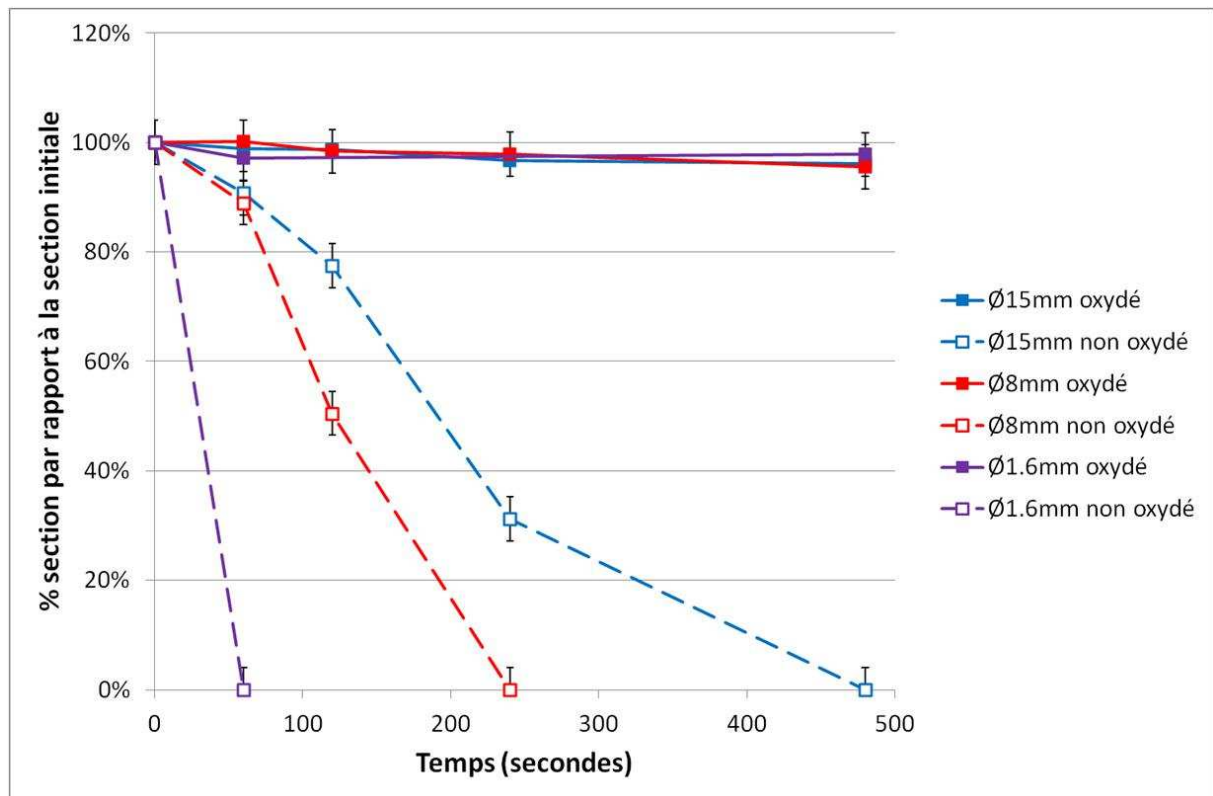


Figure 4-27 : Evolution de l'aire des cylindres oxydés en surface (traits pleins) en fonction du temps et comparaison avec les cylindres de cuivre non oxydés (tirets)

Il est clairement visible que l'aire qui diminuait fortement dans le cas étudié précédemment (surface des cylindres non oxydée) diminue très peu avec le temps. L'aire a diminué de l'ordre de 4% en 8 minutes par rapport à la section initiale, à l'incertitude de mesure près, alors que les échantillons non oxydés étaient tous entièrement dissous à ce temps.

La Figure 4-28 montre l'évolution de la teneur en cuivre du bain d'aluminium liquide associée à la dissolution des cylindres (exprimée en pourcentage de section).

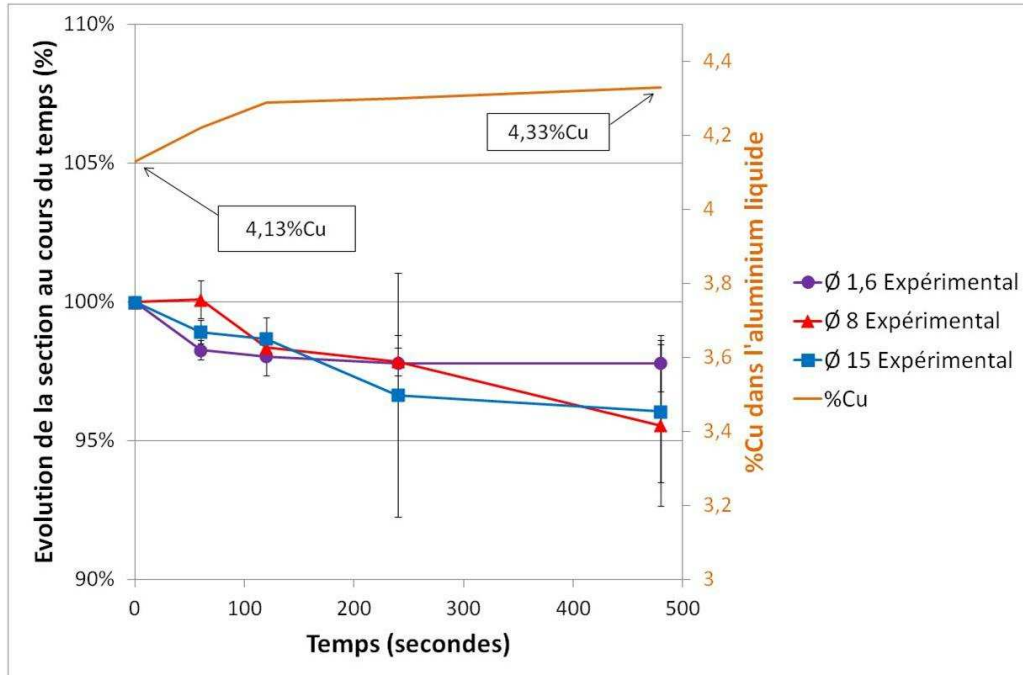


Figure 4-28 : Evolution relative de la section des cylindres oxydés dans le temps et teneur en cuivre associée du bain d'A1350 liquide.

La faible proportion de cuivre dissous des cylindres est bien accompagnée d'une faible augmentation de la teneur en cuivre du bain (+0,2% masse en 8 min). Cela démontre l'effet protecteur de l'oxyde de cuivre comme barrière à la diffusion.

Comme précédemment, on déduit de ces données (évolution de la section en fonction de temps) la cinétique de réduction du rayon $-dr/dt$. Graphiquement, on obtient la Figure 4-29. L'évolution du rayon du cylindre est très faible, soit $-dr/dt \approx 0$.

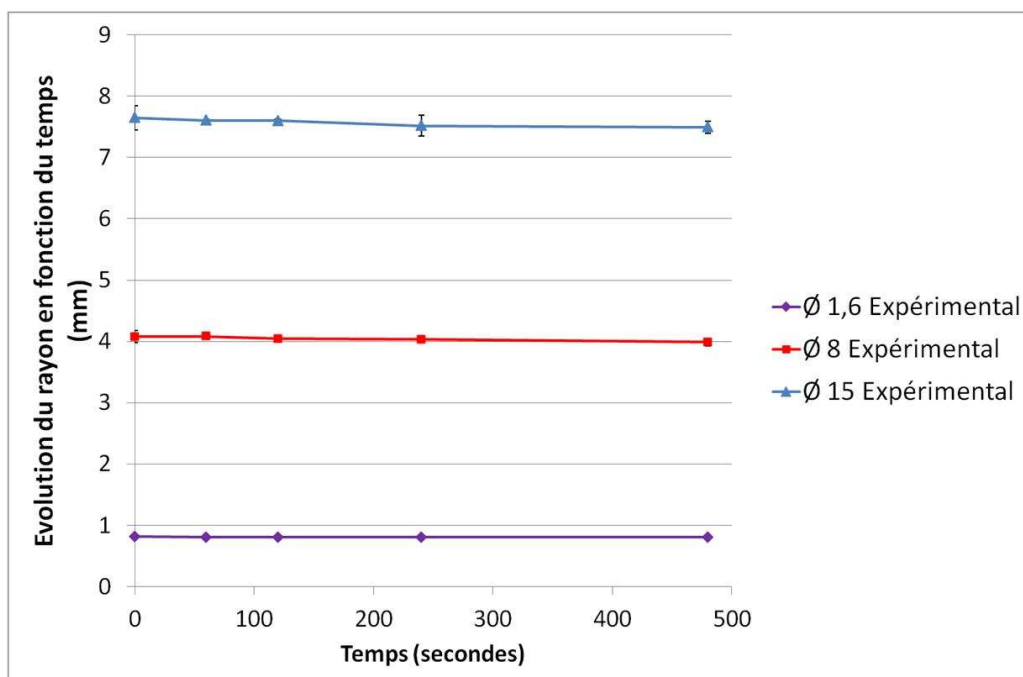


Figure 4-29 : Evolution du rayon des cylindres oxydés en surface, en fonction du temps

L'équation de Lommel et Chalmers,

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{\rho_{Al\ liq.}}{\rho_{Cu\ sol.}} \times k \times \ln\left(1 + \frac{C_L - C_0}{C_s^* - C_L}\right) \quad (4.16)$$

permet à nouveau de calculer les coefficients de transferts de masse (respectivement $k_{\phi 1,6}$, $k_{\phi 8}$ et $k_{\phi 15}$) relatifs à la dissolution de chaque cylindre. Le Tableau 19 donne les données numériques utiles.

Tableau 19 : Données numériques pour le calcul des coefficients de transfert de masse (cas du cuivre oxydé)

	$r(t_4)$	$r(t_0)$	t_4	t_0	$\rho_{Al\ liq.}$	$\rho_{Cu\ sol.}$	C_L	C_0	C_s^*
	(10^{-2} m)	(10^{-2} m)	secondes	secondes	relative	relative	%wt.	%wt.	%wt.
$\phi 1,6$	0,816	0,816	480	0	2,4	8,92	64	0	100
$\phi 8$	4,079	3,998	480	0	2,4	8,92	64	0	100
$\phi 15$	7,649	7,496	480	0	2,4	8,92	64	0	100

On calcule alors les coefficients de transfert de masse, exprimés en $mm.s^{-1}$:

$$\text{Cylindre de 1,6 mm} \quad k_{\phi 1,6} = 7,16 \times 10^{-5} \text{ mm.s}^{-1} \quad (4.17)$$

$$\text{Cylindre de 8 mm} \quad k_{\phi 8} = 7,26 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \quad (4.18)$$

$$\text{Cylindre de 15 mm} \quad k_{\phi 15} = 1,21 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1} \quad (4.19)$$

La Figure 4-30 présente les coefficients de transfert calculés en échelle logarithmique. Le coefficient de transfert moyen calculé d'après les trois valeurs ($k_{\phi 1,6}$, $k_{\phi 8}$ et $k_{\phi 15}$) et son écart-type sont également représentés.

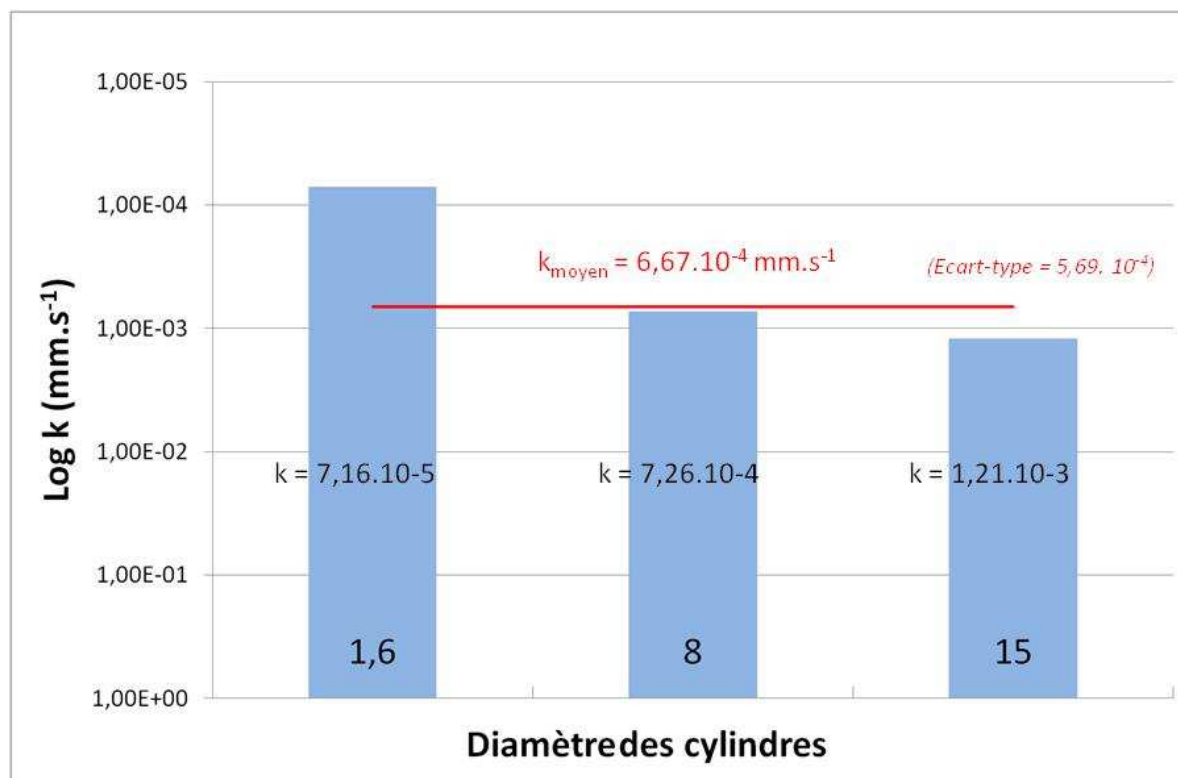


Figure 4-30 : Coefficients de transfert de masse Cu à travers Al_2O_3 des cylindres

Le coefficient de transfert de masse moyen pour la dissolution du cuivre quand la surface du cylindre est oxydée est de : $k_{moyen} = 6,67 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}$ (soit 100 fois moins que dans le cas de la dissolution du cuivre pur où $k = 6 \times 10^{-2} \text{ mm.s}^{-1}$).

Notons que l'écart-type associé est de $5,69 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}$, ce qui est de l'ordre de grandeur du coefficient. Nous pouvons affirmer que le coefficient de transfert de masse est infiniment petit.

L'application numérique de l'équation de Lommel & Chalmers avec ce k_{moyen} , permet de calculer une cinétique de dissolution globale de cuivre dans l'aluminium liquide quand la surface du cuivre est oxydée :

$$-\frac{dr}{dt} = 183 \text{ nm.s}^{-1} \quad (4.20)$$

A l'erreur de mesure près, c'est 1000 fois moins que lorsque le cuivre n'est pas oxydé. D'après la Figure 4-27, il semblerait même que le rayon ne diminue plus après $t=240$ secondes (diamètre constant entre $t=240$ secondes et $t=480$ secondes) mais nous n'avons pas étudié des temps supérieurs à 8 minutes

La conclusion de cette étude est que l'oxyde de cuivre, réduite par l'aluminium en Al_2O_3 , constitue bien une barrière à la dissolution du cuivre dans l'aluminium liquide sous réserve qu'elle ne se déchire pas pendant le passage à l'état liquide et que l'oxyde de cuivre ne se décolle pas préalablement. Pour que ce soit bien cette barrière d'alumine qui soit mise en œuvre, c'est-à-dire celle issue de la réduction du cuivre, et protège le cuivre, il faudra réussir à se prémunir de l'oxygène à la surface du bain liquide d'aluminium. En effet, nous avons démontré que si les NTC sont faits prisonniers des voiles d'oxydes superficiels, alors ils ne pouvaient plus être intégrés correctement à la matrice.

La pellicule d'alumine issue de la réduction du cuivre oxydé étant plus fine, on peut alors penser qu'elle se déchirerait durant la déformation à l'état solide du barreau (laminage pour obtenir le fil ébauche) et permette de retrouver une interface Al – Cu – NTC.

Conclusions du cas n°2

La thermodynamique prédit que si l'oxygène est adsorbé, il réagira avec l'aluminium pour former de l'alumine. Autrement, si l'oxygène provient du cuivre oxydé, le cuivre sera réduit en cuivre métallique et de l'alumine se formera autour du cuivre.

Comme nous l'avons étudié, cette alumine empêche le cuivre de se dissoudre dans l'aluminium liquide et constitue ainsi une barrière de protection à la dissolution du cuivre. Nous avons calculé une cinétique de dissolution de 183 nms^{-1} qui est représentative d'un cas défavorable où l'oxyde de cuivre était fissuré et donc où le cuivre a pu localement se dissoudre.

Conclusions de l'étude thermodynamique et de la dissolution du cuivre dans l'aluminium liquide

La Figure 4-31 rappelle les conclusions de l'étude thermodynamique et cinétique concernant la mise en contact d'aluminium liquide à 730°C avec du cuivre, qu'il soit pur ou avec de l'oxygène en surface.

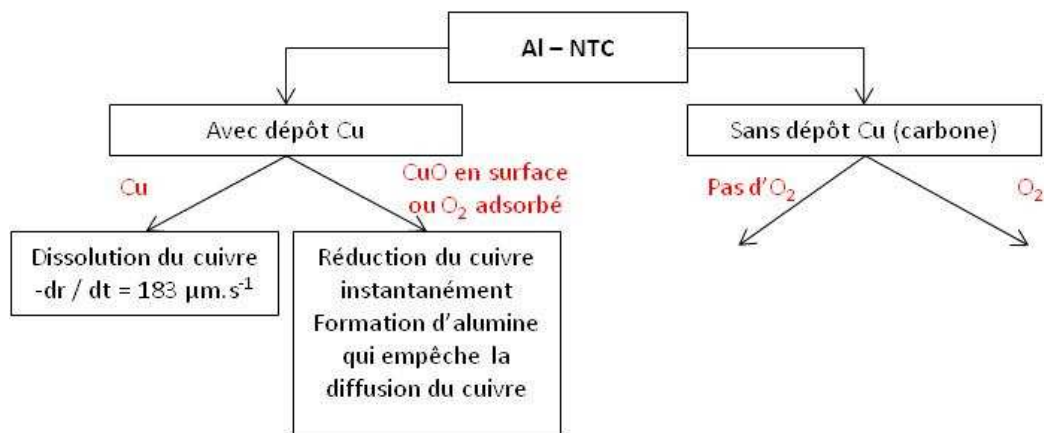


Figure 4-31 : conclusions de l'étude thermodynamique et cinétique du cuivre dans l'aluminium liquide

Nous avons vu que le cuivre solide se dissout dans l'aluminium liquide à 730°C. Un modèle de dissolution théorique a été validé expérimentalement et nous avons pu calculer une cinétique de dissolution, représentative d'un cas favorable, de $183 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce temps est instantané au regard de la taille de dépôt de cuivre sur les NTC (plots de 100 nm). On comprend que le bénéfice du cuivre sur le mouillage des NTC dans l'aluminium liquide soit perdu dans les quelques millisecondes suivant l'intégration de poudre composite dans l'aluminium liquide.

Nous avons également étudié l'influence de l'oxygène présent à l'interface cuivre / aluminium liquide. L'énergie libre de formation de l'alumine est telle que l'oxygène réagira immédiatement avec l'aluminium, soit pour former de l'alumine directement (cas de l'oxygène adsorbé) soit pour réduire le cuivre oxydé. Dans les deux cas, la pellicule d'alumine formée entoure le cuivre réduit et le protège de la dissolution dans l'aluminium. Nous avons calculé une cinétique de dissolution du cuivre infiniment lente dans l'aluminium liquide à travers une couche d'alumine (cas défavorable calculé de $183 \text{ nms}\cdot^{-1}$).

A la suite de ces considérations thermodynamique et cinétique concernant le cuivre, nous allons maintenant étudier le comportement du carbone (NTC) dans l'aluminium liquide.

4.3.3. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DES NTC DANS L'ALUMINIUM LIQUIDE

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement d'un NTC dans l'aluminium liquide à 730°C.

Dans un premier temps, nous verrons ce qu'il se passe si de l'oxygène est présent à l'interface NTC / aluminium liquide, notamment s'il est adsorbé par exemple.

Et dans un deuxième temps, nous verrons ce qu'il se passe en l'absence d'oxygène. Nous verrons que le NTC peut former un carbure d'aluminium. Nous essaierons donc de définir la cinétique de formation de carbure en nous basant sur l'étude du modèle général de croissance des précipités et sur une référence de la bibliographie. A l'issue de cette étude, nous proposerons notre propre modèle de cinétique.

1^{er} cas : NTC avec oxygène en surface

Premier cas de notre étude, nous étudions d'un point de vue thermodynamique ce qu'il se passe quand de l'oxygène est présent à l'interface NTC / aluminium liquide.

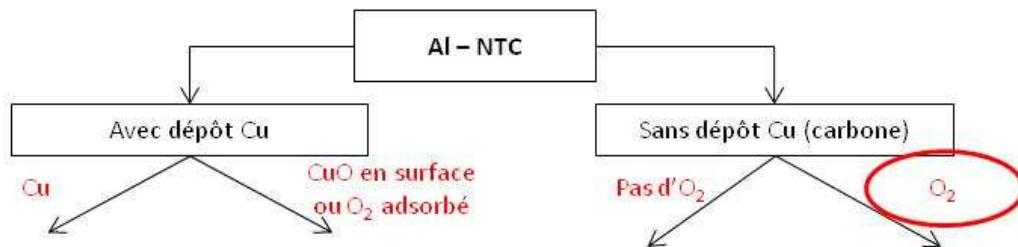


Figure 4-32 : Etude du cas où de l'oxygène est présent à l'interface NTC / aluminium

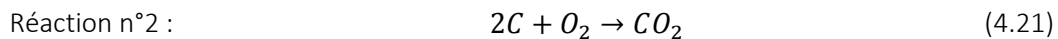
Considérations thermodynamiques

Nous faisons ici l'hypothèse que des molécules de dioxygène ne sont pas adsorbées à la surface des NTC.

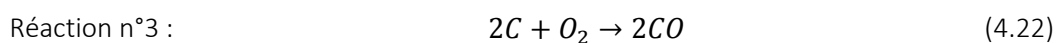
Sur le diagramme d'Ellingham de formation des oxydes (Figure 4-33 page suivante), trois réactions sont identifiées concernant le système Al – O – C.

La première a déjà été vue, il s'agit de la formation d'alumine.

Les autres réactions sont la formation d'oxydes de carbone gazeux :



La particularité de cette réaction est qu'elle possède la même énergie libre quelque soit la température (-90 kcal.mol⁻¹). A 730°C, la pression partielle d'oxygène à l'équilibre est de 10⁻²¹ atmosphère.



A 730°C, cette réaction a sensiblement la même énergie libre de formation que la réaction n°2 (-90 kcal.mol⁻¹). La pression partielle d'oxygène à l'équilibre est également de 10⁻²¹ atmosphère à 730°C.

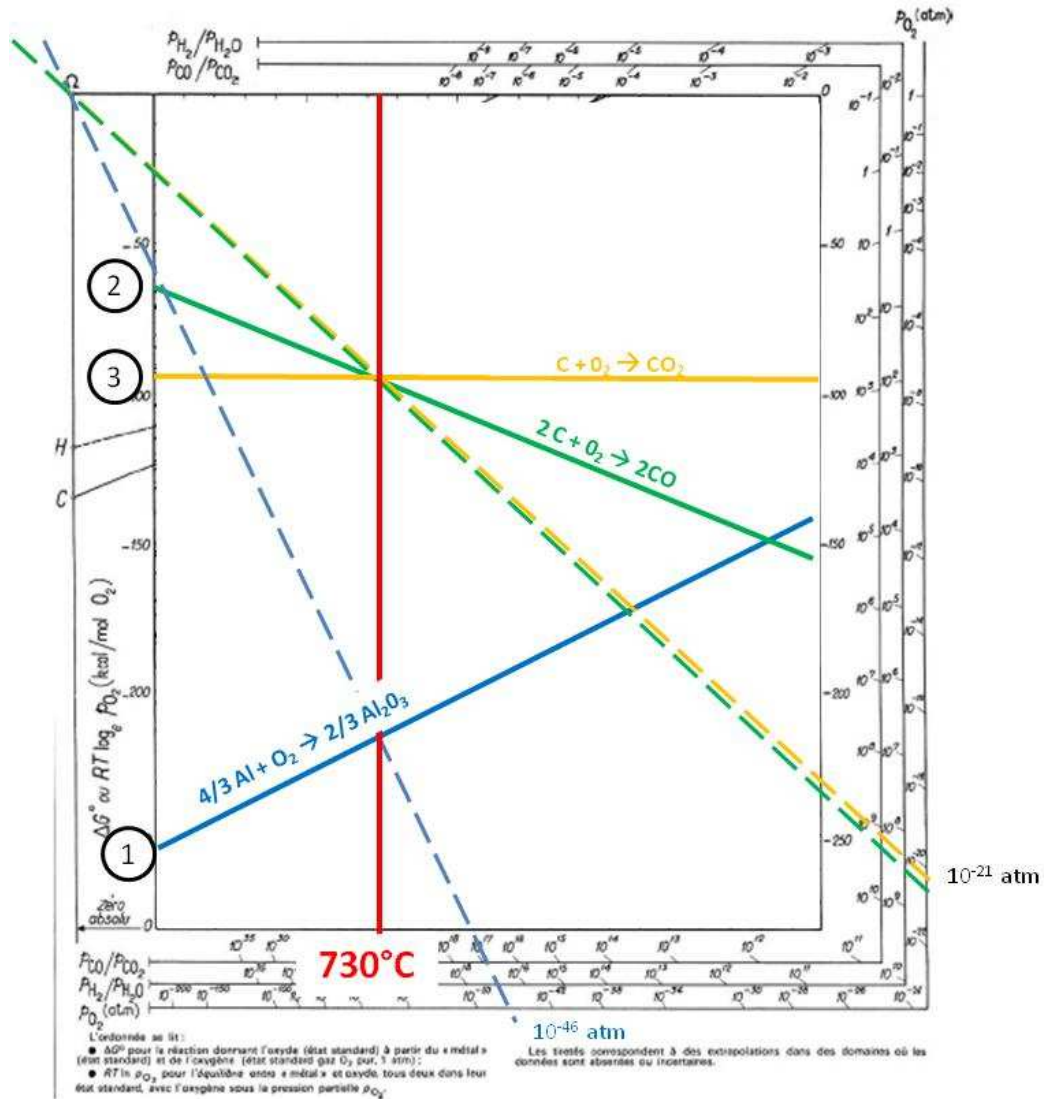


Figure 4-33 : Diagramme d'Ellingham de formation des oxydes d'aluminium et de carbone

On voit donc de ces réactions que l'oxygène, s'il est libre, a plus d'affinités pour l'aluminium que pour le carbone, ainsi on peut penser qu'une pellicule d'alumine se forme ici aussi à la surface des NTC.

Néanmoins, si l'oxygène disponible ne réagit pas avec l'aluminium mais avec le NTC (plausible s'il est adsorbé en surface), les pressions partielles à mettre en œuvre pour décaler ces équilibres et protéger les NTC de l'oxydation, sont inatteignables industriellement (10^{-15} mbar pour éviter la formation de CO et de CO_2). Dans ce cas, il faudrait saturer la surface des NTC avec un gaz neutre vis-à-vis du carbone pour espérer éviter l'oxydation des NTC. L'argon serait envisageable alors que l'azote n'est pas neutre (formation possible de carbonitrides).

Conclusion de cas n°1

Les considérations thermodynamiques montrent que l'oxygène a plus d'affinités avec l'aluminium qu'avec le carbone à 730°C. Si l'oxygène est libre et peut réagir, il réagira plus facilement avec l'aluminium pour former l'alumine. Une pellicule d'alumine protectrice se forme alors.

Mais si l'oxygène est adsorbé en surface, alors il réagira sûrement plutôt avec le NTC pour former un oxyde gazeux, ce qui entrainera la dégradation du NTC.

La Figure 4-34 illustre ces conclusions.

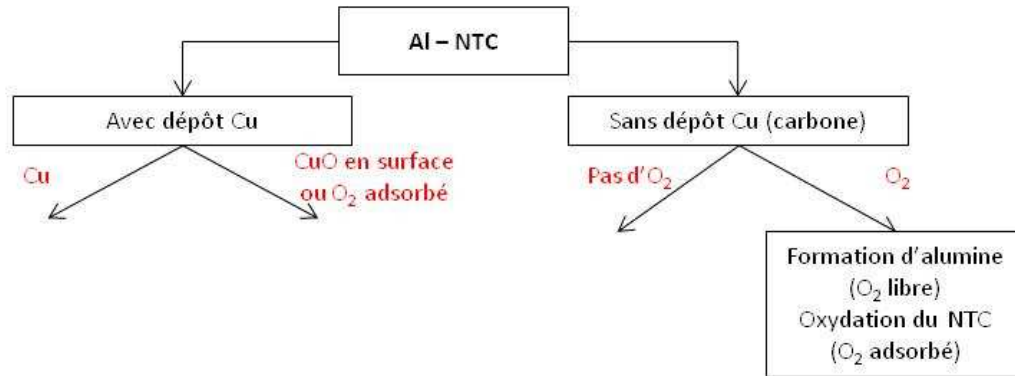


Figure 4-34 : Comportement du NTC avec oxygène présent à l'interface

Contact direct entre l'aluminium et le NTC

Nous allons maintenant étudier ce qu'il se passe quand le NTC est directement en contact de l'aluminium liquide à 730°C et qu'il n'y pas d'oxygène à l'interface (Figure 4-35). Nous nous poserons la question de savoir si un carbure d'aluminium peut se former, et si oui, selon quelle cinétique.

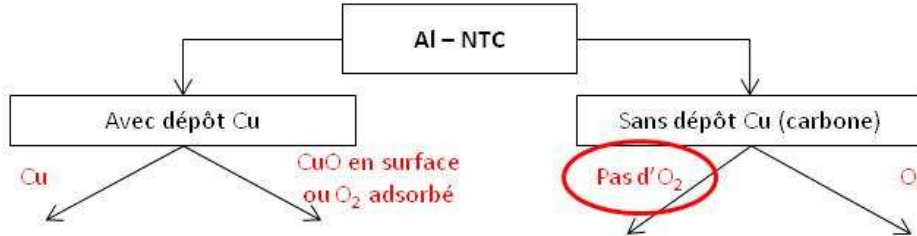


Figure 4-35 : Cas sans oxygène à l'interface NTC / aluminium

Considérations thermodynamiques

Etude du diagramme de phase

Nous faisons ici l'hypothèse que les NTC n'ont pas d'oxygène adsorbé en surface, soit naturellement soit après décollement de la couche d'alumine éventuellement formée. Il est ainsi supposé directement en contact avec l'aluminium liquide. Les considérations thermodynamiques nous apprennent que l'aluminium et le carbone s'associent pour former un carbure d'aluminium Al_4C_3 , le carbone étant non soluble dans l'aluminium liquide à 730°C comme le montre le diagramme de phase binaire Al – C.

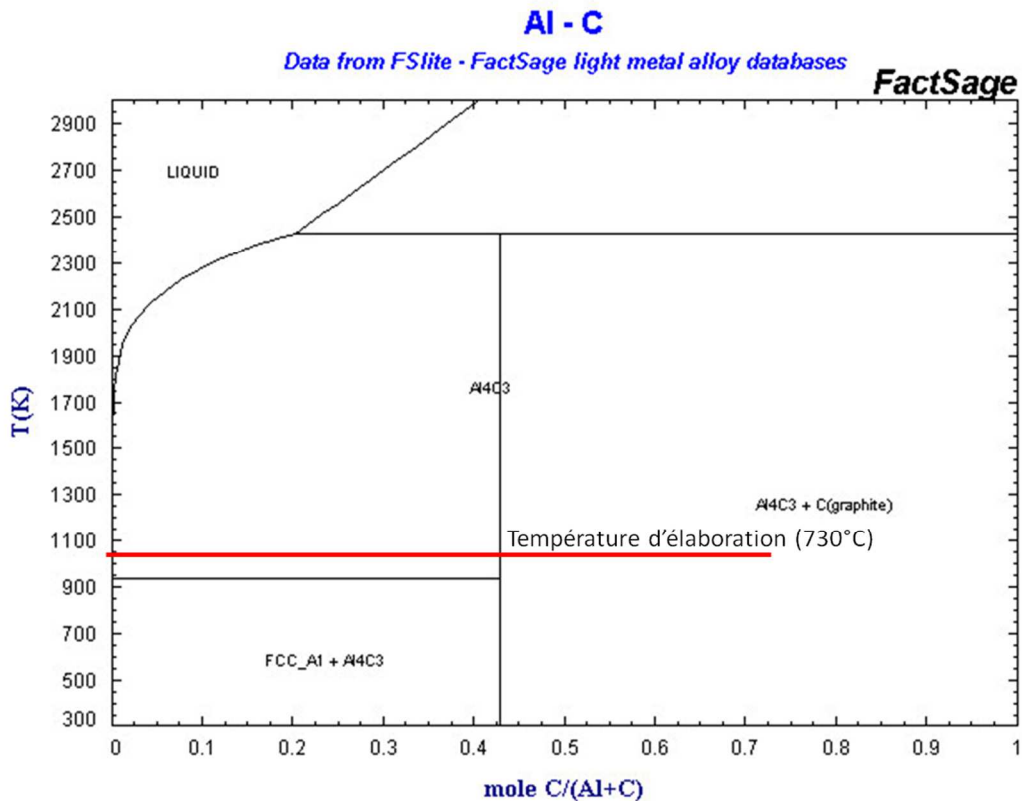


Figure 4-36 : Diagramme de phase binaire Al - C

Energie libre de formation et structure cristalline

L'enthalpie libre de formation du carbure d'aluminium vaut $-45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (6).

Il a une structure rhomboédrique de paramètres de maille : $a = 0,3335 \text{ nm}$, $b = 0,3335 \text{ nm}$, $c = 0,85422 \text{ nm}$, $\alpha = 78,743^\circ$, $\beta = 78,743^\circ$, $\gamma = 60^\circ$.

Le carbure d'aluminium se présente sous forme d'aiguille.

Conclusions des considérations thermodynamiques

Le carbone n'est pas soluble à l'équilibre dans l'aluminium à 730°C et un carbure d'aluminium se forme.

Considérations cinétiques

La cinétique de formation du carbure d'aluminium nous permettra de connaître le temps au bout duquel un NTC aura entièrement carburé. Un carbure peut être considéré comme un précipité qui se forme dans l'aluminium liquide, sur un substrat de carbone (germination hétérogène). Nous voyons maintenant comment la germination et la croissance pilotent cette cinétique. La germination sera abordée avec un calcul issu de la théorie classique et la croissance sera abordée selon deux modèles : l'un qui considère que le carbone se dissout dans l'aluminium liquide pour alimenter la croissance, l'autre qui considère le NTC se comporte comme un réservoir qui alimente la croissance du carbure.

Germination du carbure d'aluminium

Calculons l'énergie de germination du carbure d'aluminium avec la formule classique :

$$r^* = 2 \times \frac{\gamma_{s/l}}{\Delta G_v} \quad (4.23)$$

Avec

- $\gamma_{s/l}$ la tension de surface de l'aluminium liquide sur le carbure (J.m^{-2}),
- ΔG_v l'énergie volumique de formation du carbure (J.m^{-3}).

L'application numérique donne :

$$r^* = 2 \times \frac{1,5}{1,705 \times 10^{13}} = 2,79 \times 10^{-13} \text{ mètre} \quad (4.24)$$

C'est extrêmement petit (inférieur au rayon atomique).

Nous considérerons donc qu'un carbure germe instantanément et sans que cela ne perturbe la cinétique de croissance.

Croissance du carbure

Après avoir présenté quelques clichés de carbure observés sur des composites Al – FC et Al – NTC pour montrer que la nature de la source de carbone (FC ou NTC) et la teneur introduite n'influencent pas la croissance du carbure, nous présenterons deux modèles issus de la bibliographie.

Le premier modèle est issu des travaux de HD. Steffens *et al.* et donne la cinétique de croissance des carbures en supposant que le carbone se dissout dans l'aluminium liquide pour alimenter la croissance du carbure (hypothèse 1 : dissolution du carbone dans l'aluminium liquide).

Comme nous avons vu que le carbone n'est pas soluble dans l'aluminium liquide à 730°C d'après le diagramme de phase, nous proposons un modèle de croissance qui se base sur des considérations de diffusion des atomes de carbone en considérant le NTC comme un réservoir. Le carbure croît alors par diffusion via l'interface (hypothèse 2 : croissance par diffusion via l'interface).

Morphologie des carbures d'aluminium

La Figure 4-37 montre des carbures observés en transmission sur des composites Al – FC par (79). Les carbures ont une forme en aiguille qui peut être assimilée à cylindre de diamètre 25 à 67 nm et dont la longueur visible atteint plusieurs centaines de nanomètres (a et b).

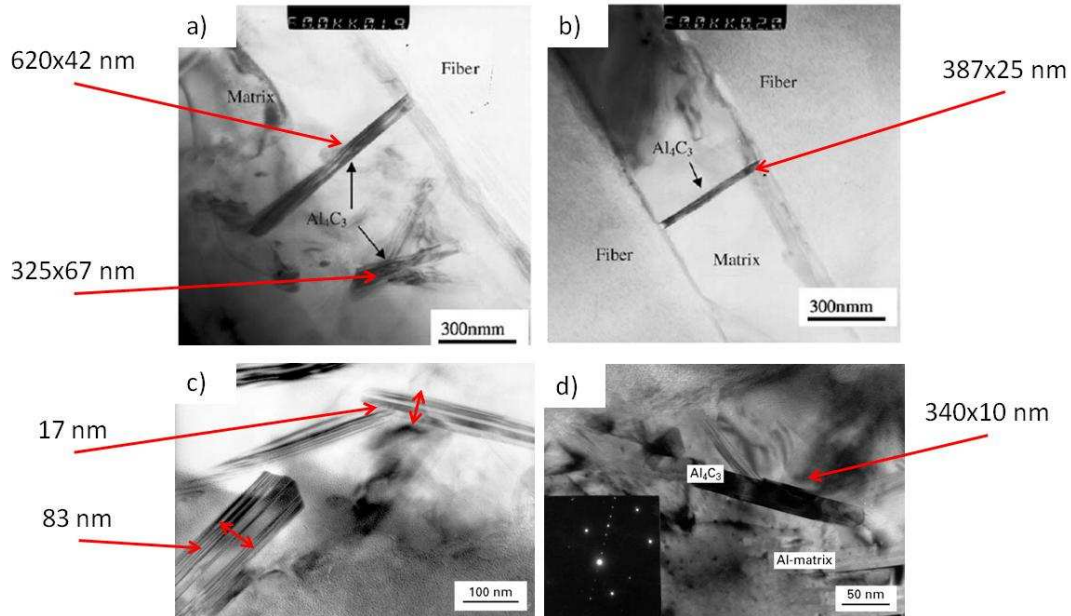


Figure 4-37 : Carbures observés dans des composites Al – FC (a) et (b) (79), (c) et (d) (80)

Les carbures visibles en (c) et (d) sont issus de (80) et ont un diamètre de 10 à 17 nm pour plusieurs centaines de nanomètres de long. Les auteurs de ces clichés ont estimé la taille moyenne des carbures observés à 500 nm pour un diamètre moyen de 50 nm.

La Figure 4-38 montre des carbures observés dans des composites élaborés par métallurgie des poudres par Kwon *et al.* (81) et par métallurgie liquide par Ci *et al.* (82). Ici encore, les ordres de grandeurs sont de 10 nm à quelques dizaines de nm.

On observe que tous les carbures sont en forme d'aiguille et que la taille ne semble pas influencée par la taille des sources de carbone (FC ou NTC) ni par la teneur en renforts carbonés dans la matrice aluminium. Le terme (concentration en carbone dans Al liquide) ne dépend donc pas de la nature de la source.

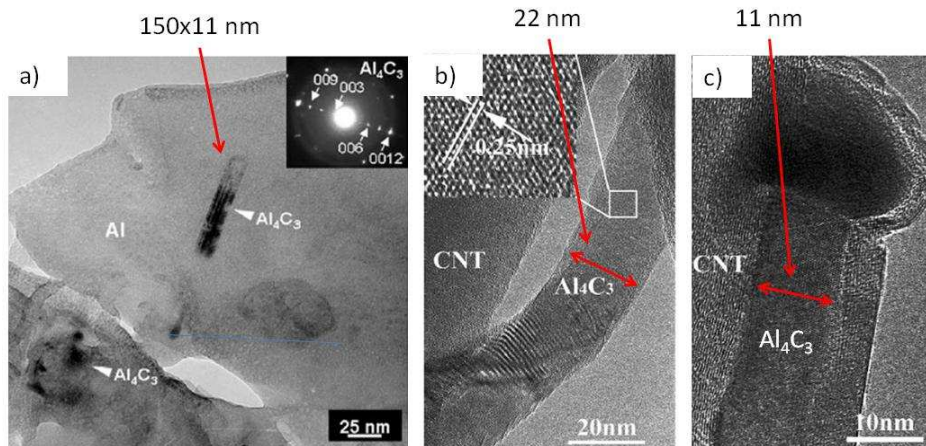


Figure 4-38 : Carbures observés dans des composites Al – NTC : a) élaboré par métallurgie des poudres (H. Kwon, 2010), élaboré par métallurgie liquide : b) et c) (L. Ci, 2006)

Hypothèse 1 : dissolution du carbone dans l'aluminium liquide (80)

HD. Steffens *et al.* ont adopté une approche dans laquelle ils ont fait le bilan des flux d'atomes de carbone. Ils ont considéré que le flux d'atomes de carbone se dissolvant d'une fibre de carbone de leur composite Al – FC (calculé) donnait localement, et en moins d'une seconde, une sursaturation de carbone à proximité de la fibre. Si ce flux d'atomes dissous alimente uniquement la croissance du carbure, alors la vitesse de croissance est donnée par :

$$\frac{dL}{dt} \approx \frac{\beta \times \omega \times (C_f^0 - C_C^0)}{3 \times \left(1 + \frac{\beta R}{D}\right)} \quad (4.25)$$

Avec,

- β le coefficient de transfert,
- ω le volume de la molécule Al_4C_3 ,
- C_f^0 la concentration en carbone dans le liquide à une longueur caractéristique de l'interface (concentration issue du flux de dissolution),
- C_C^0 la concentration en carbone dans le liquide à l'interface,
- R le rayon du carbure (le carbure est assimilé à un cylindre de rayon R et longueur L) ;
- D le coefficient de diffusion du carbone dans l'aluminium liquide (fixé à $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le terme $\frac{\beta R}{D}$ conditionne la croissance (cf. annexe 6.5) :

- $\frac{\beta R}{D} \gg 1$, la croissance est limitée par la diffusion des atomes de C dans le liquide,
- $\frac{\beta R}{D} \ll 1$, la croissance est limitée par la réaction interfaciale.

L'inégalité $\frac{\beta R}{D} \ll 1$ est vérifiée d'après les données que les auteurs ont récoltées dans une publication de Chernov *et al.* (83). L'approximation suivante est alors obtenue :

$$\frac{dL}{dt} \approx \frac{\beta \times \omega}{3} \times (C_f^0 - C_C^0) \quad (4.26)$$

Se basant sur leurs observations expérimentales (taille moyenne des carbures observés à 500 nm pour un diamètre moyen de 50 nm), les auteurs ont confirmé l'ordre de grandeur de β .

Le modèle issu des travaux de Steffens *et al.* propose ici une approche basée sur la diffusion des atomes de carbone dans le liquide en faisant un bilan des flux d'atomes :

- flux de dissolution des atomes de carbone des fibres au liquide,
- flux de diffusion du liquide sursaturé proche à l'interface,
- intégralité du flux de diffusion précipité à l'interface.

Le terme C_0 obtenu dans leur modèle est donc indépendant de la nature de la source de carbone. La formule cinétique, pilotée par le coefficient de transfert β , donne de bons résultats dans le sens où β est calibré sur les observations expérimentales. Dans ce modèle, le coefficient de dissolution est choisi arbitrairement avec une valeur identique au coefficient de précipitation d'un cristal pur, dans un liquide, sans plus de justifications que cela.

Or si le flux de dissolution des atomes de carbone dans les NTC est très faible devant le flux d'autodiffusion des atomes de carbone à la surface du NTC, la croissance du carbure d'aluminium va être pilotée par la diffusion des atomes de carbone dans le carbure. C'est pourquoi nous proposons une nouvelle approche pour établir une cinétique.

Hypothèse 2 : Croissance par diffusion via l'interface

Les travaux de HD. Steffens sont très intéressants mais ils postulaient que le carbone est dissous dans l'aluminium liquide pour alimenter la croissance des carbures. Nous avons vu, sur le diagramme de phase qu'à l'équilibre le carbone n'est pas soluble. La première hypothèse n'est donc pour nous pas nécessairement la bonne approche. Si elle permet d'expliquer la germination du carbure (issue d'une sursaturation locale et spontanée de carbone, par la présence d'un défaut notamment), la croissance doit se faire par un autre mécanisme.

Pour cette deuxième hypothèse, nous considérons que le carbone n'est pas dissous dans l'aluminium liquide mais qu'il diffuse vers le carbure via l'interface carbone / carbure pour alimenter la croissance.

Nous ferons d'abord un rappel de la théorie concernant la cinétique de croissance des précipités en forme d'aiguille. Nous verrons que le coefficient de diffusion du carbone dans le carbure pilote alors la vitesse de croissance. C'est pourquoi nous calculerons un coefficient de diffusion d'après les considérations cristallographiques vues dans le chapitre bibliographique (page 19) pour établir un modèle cinétique.

Une démarche de corrélation par intégration d'images des observations expérimentales issues de nos essais et de la littérature permettront également de remonter à un coefficient de diffusion du carbone pour former le carbure. Une cinétique expérimentale sera alors donnée comme référence pour la croissance en deux dimensions (longueur, largeur) des carbures d'aluminium.

Rappels théoriques sur la croissance des précipités en forme d'aiguilles (9)

La vitesse de croissance des précipités en forme d'aiguille, la vitesse de croissance dans le sens le plus long est donnée par :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D}{C_{\beta} - C_r} \times \frac{\Delta C}{kr} \quad (4.27)$$

Où :

- D est le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice ($m^2.s^{-1}$),
- C_{β} est la concentration (%at.) de soluté dans le précipité (phase fille),
- C_r est la concentration (%at.) d'équilibre du soluté avec la matrice, réputée atteinte à l'interface, en tenant compte de la courbure de l'interface (effet Gibbs-Thomson),
- $\Delta C = C_0 - C_r$, avec C_0 la concentration de soluté dans la matrice (phase mère),
- k une constante géométrique ≈ 1 ,
- r le rayon de la tête hémisphérique en pointe de précipité (m).

Le rapport

$$\frac{C_0 - C_r}{kr} \quad (4.28)$$

traduit le gradient de diffusion du soluté vers l'interface où l'on considère que r est une grandeur caractéristique de diffusion.

Ce rapport intégré à l'équation (4.27) peut s'écrire :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D}{kr} \times \frac{C_0 - C_r}{C_{\beta} - C_r} \quad (4.29)$$

Ce modèle pose comme hypothèse que le système est rigoureusement binaire, l'influence éventuelle d'autres éléments pouvant affecter le champ de diffusion (éléments d'alliages ou impuretés) n'est pas pris compte.

Une autre hypothèse intrinsèque au modèle est que le soluté est dissous et réparti de façon homogène dans la matrice, qu'il est donc disponible pour diffuser et alimenter la croissance des carbures. Dans notre cas, cela revient à considérer les NTC comme des réservoirs de carbone.

Enfin, ce modèle est usuellement donné, et éprouvé, pour les transformations diffusives en phase solide. Le coefficient de diffusion que nous chercherons à établir est le coefficient de diffusion du carbone dans le carbure.

Ces différentes considérations nous amènent à penser que ce modèle est pertinent pour notre étude. Nous allons maintenant calculer le coefficient de diffusion du carbone dans le carbure en nous basant sur des considérations cristallographiques.

Calcul du coefficient de diffusion du carbone dans Al_4C_3 : approche cristallographique

La formule générale du coefficient de diffusion a été vue dans le chapitre bibliographique et nous la rappelons ici :

$$D = \beta \cdot \nu \cdot \alpha^2 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.30)$$

Avec :

- β le nombre de direction de sauts possibles (sans dimension),
- ν la fréquence de saut de Debye (10^{13} s^{-1}),
- α^2 la distance interatomique dans la maille (m),
- Q l'énergie d'activation de diffusion ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- k_B et T respectivement la constante de Boltzmann et la température k_B et T respectivement la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) et la température (K).

La structure du carbure d'aluminium étant rhomboédrique de paramètres :

- $a = 0,3335 \text{ nm}$,
- $b = 0,3335 \text{ nm}$,
- $c = 0,85422 \text{ nm}$,
- $\alpha = 78,743^\circ$,
- $\beta = 78,743^\circ$,
- $\gamma = 60^\circ$,

on reconstruit une structure cubique équivalente en se basant sur le module de forme du cube $V/S = 1/6$. On trouve que la distance interatomique moyenne vaut $\bar{\alpha} = 0,59557 \text{ nm}$ que l'on reporte dans l'équation (4.30).

En première approche, on pose également l'hypothèse que l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le carbure correspondant à l'énergie libre de formation du carbure à 730°C (température d'élaboration) : $Q = -188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, car c'est bien l'énergie qu'il a fallu fournir pour que du carbone diffuse afin de former le carbure.

Finalement, le coefficient de diffusion vaut :

$$D_C^{Al_4C_3} = 5,63 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.31)$$

On applique le modèle théorique de croissance en aiguille pour un carbure de rayon 5 nm :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D_C^{Al_4C_3}}{kr} \times \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \quad (4.32)$$

$$\Leftrightarrow dL = \frac{D_C^{Al_4C_3}}{kr} \times \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \times dt \quad (4.33)$$

On intègre sur 120 secondes pour trouver la longueur L_{120} obtenue après 2 min.

$$\int_0^{L_{120}} L dL = \int_0^{120} \frac{D_C^{Al_4C_3}}{kr} \times \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \times dt \quad (4.34)$$

Avec, comme la phase mère et la phase fille sont inversées dans ce cas :

- C_0 la concentration en soluté dans le NTC (100%),
- C_r la concentration %at de soluté dans le précipité (42%),
- C_β la concentration %at d'équilibre de soluté avec dans la phase fille (ici l'aluminium liquide),
- k une constante géométrique ≈ 1 ,
- r le rayon de la tête hémisphérique en pointe de précipité.

Numériquement, avec ce modèle, la longueur obtenue au bout de 120 secondes est :

$$L_{120} = 432 \text{ nm} \quad (4.35)$$

La longueur obtenue au bout de 180 secondes est :

$$L_{180} = 530 \text{ nm} \quad (4.36)$$

ce qui est une valeur raisonnable d'après les observations expérimentales.

La validité de ce modèle dépend de la validité des hypothèses. Bien que l'autodiffusion du carbone à 730°C soit lente a priori ($10^{-39} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), la diffusion du carbone en surface du NTC est probablement plus rapide que dans la masse mais est inconnue à ce jour.

Corrélation par intégration d'images

Une autre approche envisageable pour déterminer le coefficient de diffusion de carbone pilotant la croissance du carbure est une approche empirique par corrélation d'images. Nous appelons ce coefficient D_c pour le différencier du coefficient $D_c^{A_4C_3}$ précédemment calculé. Les postulats de départ de cette démarche sont les suivants :

- les NTC peuvent être considérés comme isolés les uns des autres,
- les carbures germent instantanément sur des défauts de surface du NTC,
- ils croissent par un phénomène diffusif dans le NTC (pas par dissolution dans l'aluminium liquide puis précipitation).

Connaissant les paramètres d'élaboration des échantillons Al – NTC, des observations en transmission systématiques peuvent être menées pour établir une distribution de taille (longueur et diamètre) des carbures observés. Ce travail n'a pu être fait dans le cadre de la thèse faute de disponibilités des moyens d'observations mais nous proposons une première tentative en se basant nos observations et la littérature.

La corrélation par intégration d'image permet en outre de définir une cinétique de croissance des carbures en longueur et en largeur. Le Tableau 20 synthétise les données que nous avons pu référencer dans la littérature concernant les composites élaborés par métallurgie liquide, et exploiter. Elles sont peu nombreuses. Nous avons également observé quelques carbures dans nos échantillons élaborés par métallurgie liquide (Figure 4-39) et que nous incluons dans cette étude.

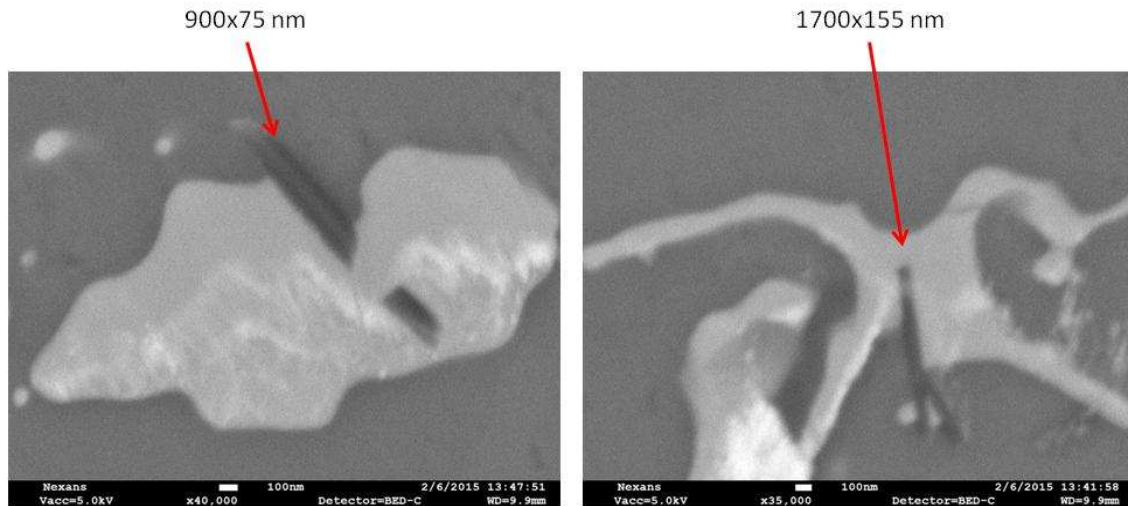


Figure 4-39 : Carbures d'aluminium sur un échantillon fortement chargé en NTC

Tableau 20 : Détermination des cinétiques de croissance des carbures d'aluminium par corrélation d'images

t (s)	L (nm)	∅ (nm)	r (nm)	dL/dt (m.s ⁻¹)	dr/dt (m.s ⁻¹)	référence
120	900	75	38	7,50E-09	3,13E-10	Ce travail
	1700	155	78	1,42E-08	6,46E-10	
Moyenne	1300	115	58	1,08E-08	4,79E-10	
écart-type	566	57	28	4,71E-09	2,36E-10	
180	340	10	5	1,89E-09	2,78E-11	(80)
	620	42	21	3,44E-09	1,17E-10	
	325	67	34	1,81E-09	1,86E-10	
	-	17	9	-	4,72E-11	
	-	83	42	-	2,31E-10	
Moyenne	428	44	22	2,38E-09	1,22E-10	
écart-type	166	31	16	9,23E-10	8,72E-11	
3600	-	22	11	-	3,06E-12	(82)
	-	11	6	-	1,53E-12	
Moyenne		17	8		2,29E-12	
écart-type		8	4		1,08E-12	
Moyenne globale	705	56	28	7,61E-10	3,02E-11	

Les valeurs obtenues par (82) sont très petites. La taille des carbures est sensiblement la même que dans nos travaux ou ceux de (80) alors que le temps d'élaboration a été d'une heure. Ce résultat tend à dire que la croissance des carbures n'est pas linéaire.

Les cinétiques de croissances obtenues sont 1 à 10 nm.s⁻¹ pour la longueur du carbure et de 0,1 à 0,5 nm.⁻¹ pour le rayon. La cinétique moyenne obtenue en longueur, si on ne considère que le temps d'élaboration inférieur ou égal à 180 s, est de 6,23 nm. La cinétique moyenne en largeur correspondante est de 0,3 nm.

De ces valeurs, on peut calculer un coefficient de diffusion du carbone pour former le carbure à 730°C :

$$D_c = \frac{d\bar{L}}{dt} \times k \times \bar{r} \times \frac{c_\beta - C_r}{C_0 - C_r} \quad (4.37)$$

$$D_c = 1,08 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.38)$$

qui est du même ordre de grandeur que ce nous avons calculé à l'équation (4.31).

Le rapport des cinétiques de croissance en longueur et en largeur vaut :

$$\frac{\frac{d\bar{r}}{dt}}{\frac{d\bar{L}}{dt}} = 4,8 \times 10^{-2} \quad (4.39)$$

On peut alors poser un modèle empirique de corrélation par intégration d'images qui prend en compte la croissance selon la longueur en L :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = k \times \frac{D_c}{\bar{r}} \times \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \quad (4.40)$$

Et selon la largeur en r :

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = 4,08 \times 10^{-2} \times \frac{d\bar{L}}{dt} \quad (4.41)$$

Avec :

- $D_c = 1,08 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
- $k = 1$,
- $C_0 = 1 \text{ at.}$,
- $C_r = 0,42 \text{ at.}$,
- $C_\beta = 0 \text{ at.}$.

Conclusions des considérations cinétiques de croissance des carbures

Nous avons vu que les carbures d'aluminium croissent en forme d'aiguille. L'étude des modèles a permis de déterminer une cinétique de croissance de carbure d'aluminium par des considérations diffusives à travers le carbure plutôt que par dissolution du carbone dans l'aluminium liquide. Le coefficient de diffusion calculé en se basant sur des considérations cristallographiques $D_C^{Al_4C_3} = 5,63 \times 10^{-16} m^2.s^{-1}$ est très proche du coefficient de diffusion déterminé avec la méthode de corrélation par intégration d'images $D_c = 1,08 \times 10^{-16} m^2.s^{-1}$. La croissance du carbure d'aluminium est donc bien pilotée par un mécanisme diffusif des atomes de carbone via le carbure plutôt que par précipitation d'atomes de carbone préalablement dissous l'aluminium liquide.

La cinétique empirique associée à notre démarche s'exprime par :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = k \times \frac{D_c}{\bar{r}} \times \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \quad (4.42)$$

Une application systématique de la démarche par intégration d'échelle permettra d'affiner les valeurs de D_c ainsi que la cinétique de croissance en r , actuellement donnée par :

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = 4,08 \times 10^{-2} \times \frac{d\bar{L}}{dt} \quad (4.43)$$

4.3.4. CONCLUSIONS

Les considérations thermodynamiques ont montré qu'en l'absence d'une barrière protectrice, type oxyde, les renforts auront tendance à être dégradés par leur passage dans l'aluminium à l'état liquide :

- Le cuivre déposé sera dissous dans l'aluminium liquide.
- Les NTC formeront des carbures d'aluminium.

Les considérations cinétiques ont permis de montrer à quel point des phénomènes dégradants interviendront vite :

- le cuivre, sous forme sphérique de rayon r sera dissous à un taux supérieur à $-\frac{dr}{dt} = 165 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est instantané à l'échelle des nanoplots de cuivre. L'élaboration d'une couche superficielle oxydée sur les plots fait chuter expérimentalement ce taux à $-\frac{dr}{dt} = 165 \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$;
- le carbure d'aluminium semble se former instantanément par endroits. Une cinétique de croissance a pu être déterminée empiriquement, et elle correspond à des estimations par des modèles décrits plus haut, à un taux de l'ordre de : $\frac{dL}{dt} = 1 \text{ à } 10 \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le dépôt métallique sur les NTC est le seul moyen que nous connaissions qui protège les NTC de la carburation et qui favorise le mouillage pour intégrer les NTC dans l'aluminium. Néanmoins, on a vu que le dépôt est dissous en l'absence d'une barrière d'oxyde protectrice.

Nous préconisons donc d'aller vers une méthode de ce type pour élaborer des composites Al – NTC, sous réserve que l'oxyde protecteur remplisse bien son rôle dans la durée. En effet, si l'oxyde se déchire durant l'état liquide, il perd tout son bénéfice. Par contre, si l'alumine est suffisamment robuste pour résister au passage à l'état liquide et qu'il est possible de la déchirer dans la matrice solidifiée par une déformation intense du composite (laminage, tréfilage), alors l'interface Al – Cu – NTC sera ainsi établie et le transfert de charge (mécanique et /ou électrique) également.

4.4. CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SOLIDIFICATION DU COMPOSITE AL – NTC

4.4.1. INTRODUCTION

La germination hétérogène est un mécanisme diffusif catalysé par des particules étrangères présentes dans le métal liquide se solidifiant. Ces particules sont de taille nanométrique car elles ne sont guère plus grandes que le rayon critique que l'on calcule pour une surfusion donnée.

L'étude bibliographique nous avait appris que les NTC pouvaient être rejetés aux joints de grains (cas le plus courant) ou être piégés dans les dendrites d'aluminium sous réserve d'avoir une vitesse de refroidissement suffisamment importante pour que le front de solidification avance à une vitesse $220 \mu\text{m.s}^{-1}$ (cas des Al – nanoTiB₂ nano) et $3200 \mu\text{m.s}^{-1}$ (cas des Al – nanoAl₂O₃). Ces vitesses étant inatteignables expérimentalement, nous avons admis que les NTC sont systématiquement repoussés aux joints de grains.

Dans un premier temps, nous proposons dans cette partie d'étudier l'effet des NTC sur la germination hétérogène de l'aluminium afin de voir s'ils peuvent la favoriser. De la même façon, nous verrons si les plots de cuivre déposés à la surface des NTC jouent un rôle affinant. Notre étude se fera sur la base des calculs de rayon critique et de surfusions associées, ainsi que sur les intensités de germination qui en découlent. Les résultats seront confrontés aux résultats obtenus dans la section précédente.

Dans un deuxième temps, nous chercherons à caractériser les modes de refroidissement possible avec notre moule de barreaux afin de déterminer une stratégie d'élaboration (au niveau du refroidissement) qui permette de maintenir la dispersion des NTC, obtenue depuis l'état liquide, à l'état solide. Des simulations de remplissage et solidification obtenues avec le logiciel NovaFlow & Solid CV™ (Novacast) viendront appuyer l'étude en vue d'établir la carte de Kurz associée à notre moule et notre matériau (macrostructure en fonction des gradients de température et des vitesses de front).

En conclusion de cette partie, nous nous efforcerons de mettre en perspective les différents résultats afin de guider les travaux futurs pour l'élaboration de composite Al – NTC à propriétés améliorées.

4.4.2. INFLUENCE DES NTC SUR LA GERMINATION

Démarche de l'étude

Pour étudier l'influence des NTC sur la germination hétérogène, nous allons appliquer les équations vues dans l'étude bibliographiques (page 22) aux NTC, au cuivre, au carbure d'aluminium et à l'alumine. En effet, nous considérons que ces quatre substrats, qui se forment et/ou coexistent pendant l'étape liquide, sont susceptibles de modifier les énergies de germination. Nous les comparerons à la germination homogène de l'aluminium afin de voir leur pouvoir germinant.

Afin de rester cohérents avec le modèle de la germination hétérogène, nous posons comme hypothèses dans un premier temps que les quatre substrats considérés (NTC Cu, Al_4C_3 , et Al_2O_3) sont plats au regard du germe qui se forme dessus. Nous commenterons les résultats des calculs en les rapprochant des considérations du procédé d'élaboration.

Dans un deuxième temps, nous discuterons ces résultats en insistant sur la forme des NTC et sur comment leur géométrie va justement influencer l'énergie de germination. L'effet du cuivre et du carbure d'aluminium comme substrat affinant sera également discuté et comparé. Les calculs seront rapprochés à des mesures de surfusion réalisées au laboratoire.

Application du modèle de la germination hétérogène.

Validité des hypothèses

Hypothèse sur les NTC

Afin de fixer les calculs, nous considérons que les NTC sont assimilés à des cylindres rigides et fermés à leurs extrémités. Nous admettons alors que les germes se forment sur les faces planes aux extrémités. Le diamètre des NTC étant de 10 nm, le rayon critique ne peut excéder 5 nm sinon le germe ne sera pas stable pour croître. C'est ce qu'illustre la Figure 4-40 (10).

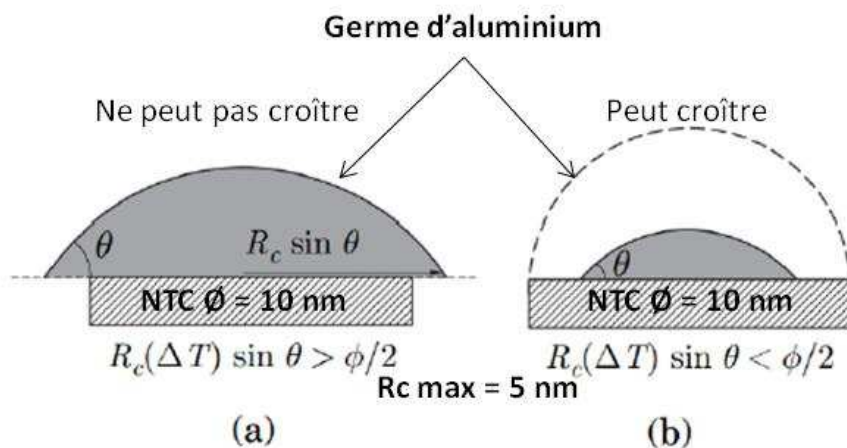


Figure 4-40 : (a) Le rayon critique est trop grand par rapport au diamètre du substrat, germination impossible (b) germination possible (tiré de (10))

Pour la suite des calculs, nous considérerons donc que le rayon critique à mettre en œuvre est de 5 nm.

Hypothèse sur le cuivre

Nous cherchons, avant de présenter les calculs, à vérifier que l'hypothèse formulée concernant le substrat cuivre est satisfaisante (substrat plat). Les plots que nous observons au microscope électronique à balayage ont un diamètre moyen de 100 nm. La surface de contact entre le plot et la calotte sphérique de rayon = 5 nm peut-elle être considérée comme plane ? Pour cela, nous effectuons une construction géométrique à l'échelle (Figure 4-41).

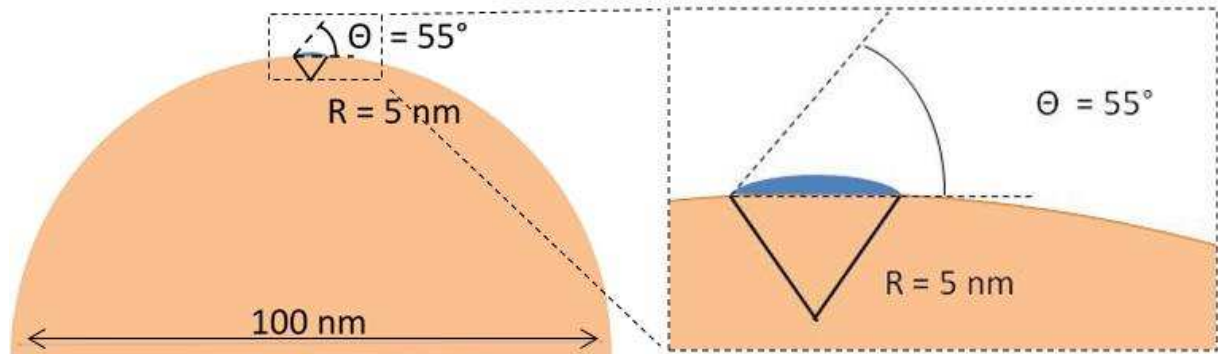


Figure 4-41 : Calotte sphérique de rayon 5 nm sur une boule de diamètre 100 nm, la surface de contact peut être admise comme étant plane.

La construction géométrique permet d'admettre en première approche que l'aire de contact entre le nanoplot et le germe d'aluminium qui se forme peut être considérée comme plane, l'aluminium ayant un angle de mouillage de 55° avec le cuivre (50).

Hypothèse sur Al₂O₃

Avec un angle de mouillage plus élevé, comme ≈90°, l'angle de mouillage d'Al₂O₃ par l'aluminium liquide (51), cette hypothèse de substrat plat est discutable. Nous l'admettrons quand même pour la suite en postulant que cela dénotera un cas plus « favorable » que la réalité.

Hypothèse sur Al₄C₃

La structure des carbures d'aluminium en aiguille, particulièrement observée Figure 4-37, permet d'admettre l'hypothèse que le carbure d'aluminium est bien un substrat plat pouvant servir à la germination hétérogène. Les dimensions que nous avons mesurées (quelques dizaines de nanomètres de large et quelques centaines que nanomètres de longueur) permettent à un germe de rayon critique 5 nm de se former.

Rayon critique et surfusion

Nous avons admis que le rayon critique maximum est de 5 nm. Le rayon critique d'un germe et la température nécessaire pour l'activer (la surfusion) sont liés par la formule :

$$(10) \quad r^* = \frac{2 \times \Gamma_s / l}{\Delta T} \quad (4.44)$$

Avec :

- $\Gamma_s / l = 9,12 \times 10^{-8}$ est le coefficient de Gibbs-Thomson (10),
- ΔT la surfusion.

On peut donc représenter graphiquement l'évolution du rayon critique en fonction de la surfusion $r^* = f(\Delta T)$. Sur la Figure 4-42, on voit que la surfusion associée à un germe de rayon critique $r^* = 5 \text{ nm}$ vaut 36,5°C. C'est donc cette surfusion que nous considérerons pour nos calculs. On peut déjà remarquer que 36,5°C est une valeur de surfusion importante.

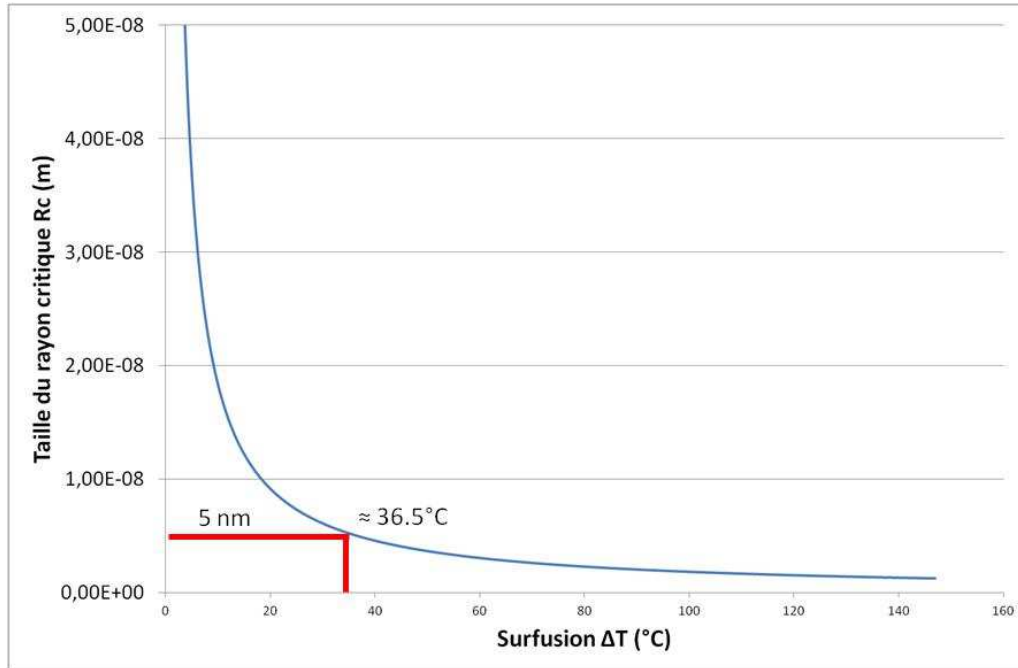


Figure 4-42 : Taille de rayon critique actif en fonction de la surfusion

Energies de germination pour $\Delta T = 36,5^\circ C$

Les énergies de germination hétérogène sont calculées par la formule vue dans le chapitre bibliographique (équation (2.23) page 26) et sont données Figure 4-43 :

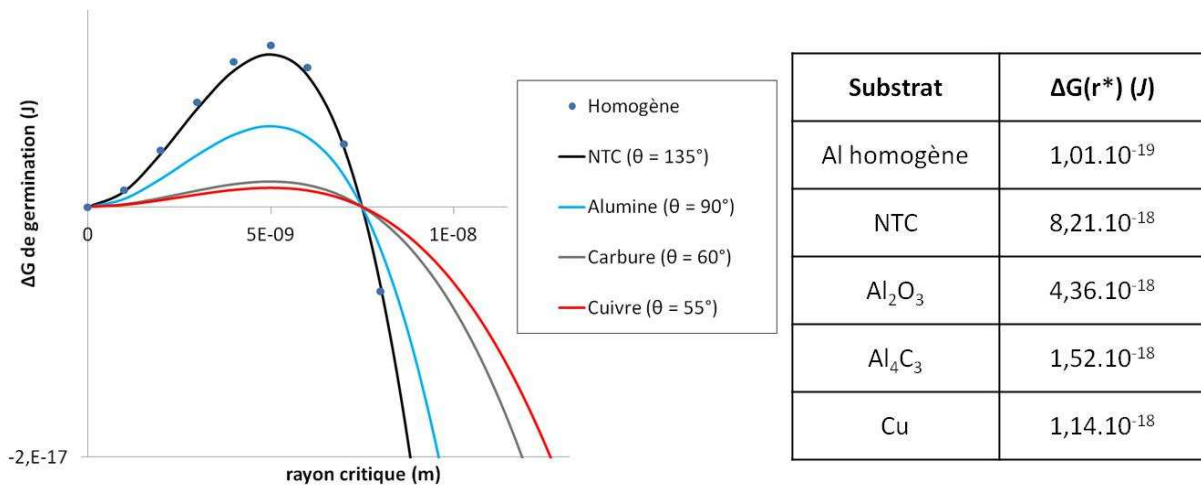


Figure 4-43 : Energies de germination hétérogène

On voit que l'énergie de germination sur les NTC (courbe noire, $8,21 \cdot 10^{-18}$ J) est pratiquement la même que pour la germination homogène de l'aluminium (points bleus, $1,01 \cdot 10^{-19}$ J). L'alumine (courbe bleu clair) a une énergie de germination ($4,36 \cdot 10^{-18}$ J) deux fois moins grande que celle sur les NTC, mais trois fois plus grande que sur les carbures d'aluminium (courbe grise, $1,52 \cdot 10^{-18}$ J). L'énergie de germination la plus faible est celle sur le substrat cuivre (courbe rouge, $1,14 \cdot 10^{-18}$ J).

Ce résultat était attendu vu les angles de mouillage considéré. On retient qu'il faut tout de même 10 fois moins d'énergie pour la germination hétérogène sur les carbures et le cuivre que pour la germination homogène de l'aluminium, très proche de celle nécessaire à la germination sur les NTC.

Intensités et vitesses de germination

Les intensités de germination sur les différents substrats sont calculées selon l'équation (2.21) du chapitre bibliographique ainsi le temps nécessaire pour atteindre une intensité de germination raisonnable ($1 \text{ germe cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) est mis en parallèle (Figure 4-44).

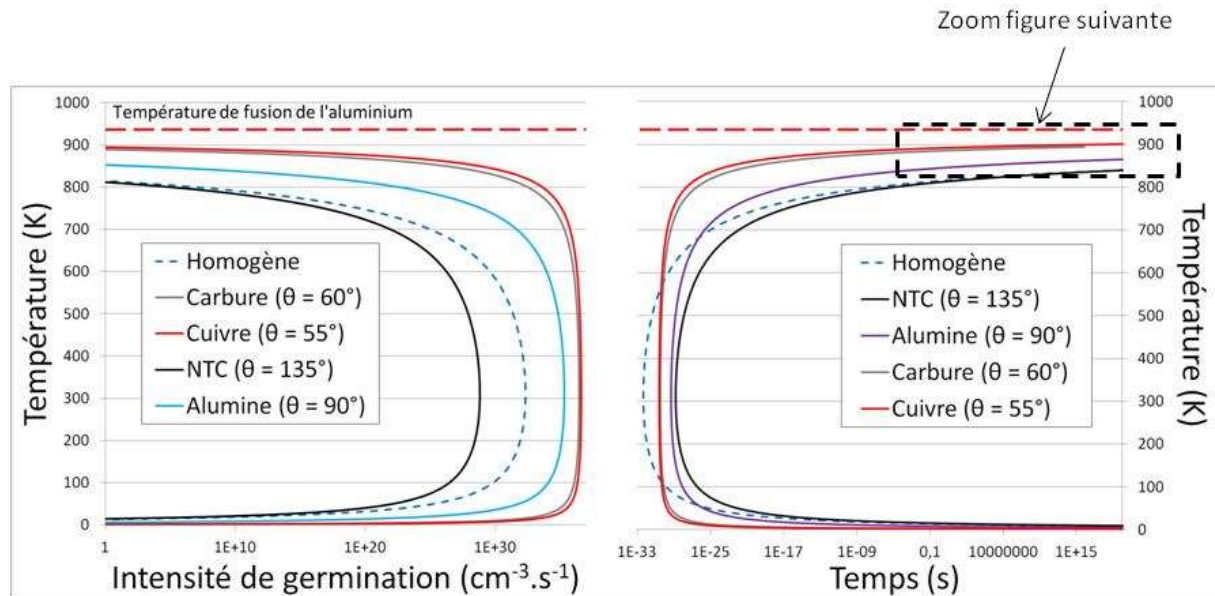
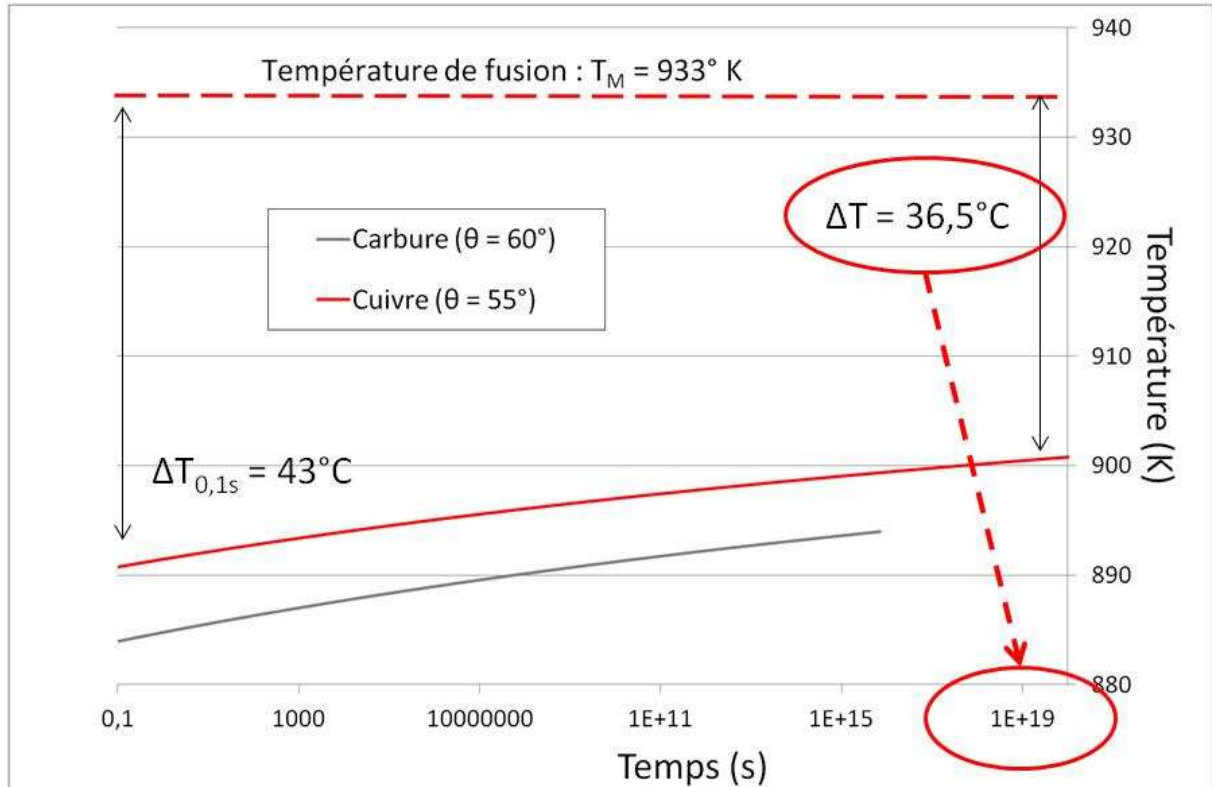


Figure 4-44 : Intensité de germination en fonction de la surfusion et temps d'incubation pour 1 germe par cm^3 et par seconde

On voit sur la Figure 4-44, partie de gauche, que l'intensité de germination est pratiquement la même sur les plots de cuivre (courbe rouge) que sur les carbures (courbe gris) quel que soit le niveau de surfusion considéré. Pour obtenir la même intensité de germination sur les autres substrats, la surfusion à mettre en œuvre est plus importante. Pour l'alumine par exemple, il faut 50°C de surfusion supplémentaire pour une intensité de 1 germe par cm^3 et par seconde.

La Figure 4-45 page suivante présente un zoom du coin supérieur droit de la Figure 4-44, partie de droite. On y voit que le temps requis pour obtenir une intensité de 1 germe par cm^3 est de l'ordre de 1×10^{19} secondes, soit $3,2 \cdot 10^8$ millénaires ! C'est un peu long ... A contrario, pour atteindre l'intensité de germination voulue, il ne faudrait plus que 0,1 seconde à condition de mettre en œuvre une surfusion de 43°C . Une surfusion supplémentaire de 7°C permettrait de réduire significativement le temps d'incubation pour 1 germe par cm^3 , mais ce ne sont pas des surfusions atteignables avec l'aluminium pur en procédé industriel.

Figure 4-45 : Temps d'incubation d'un germe par cm^3 et par seconde

Discussions sur les résultats des calculs

Nous avons considéré que les germes se forment sur l'extrémité plane d'un cylindre fermé. Le fait est que les NTC ne sont pas nécessairement fermés, et quand ils le sont, l'extrémité est de forme convexe. Nous avons donc étudié un cas favorable.

Il faudrait considérer le cas où l'aluminium germe sur les génératrices des NTC. On comprend alors que les volumes et les surfaces de contact changent. Il est difficile d'estimer comment l'aluminium se « déposerait » sur le NTC, comment il l'engloberait, notamment à cause de l'angle de mouillage. En effet, à ces échelles de taille, quel est l'impact réel de l'angle de mouillage ? D'une manière générale, on peut admettre qu'avec un angle de mouillage supérieur à 90° , la germination hétérogène n'est pas favorable (12).

Concernant les plots de cuivre, on a vu que pour favoriser la germination, ils doivent être gros afin que l'aire de contact entre le cuivre et le germe soit considérée plane. Notons qu'il est possible d'obtenir une surface directement plane en pratiquement des dépôts de cuivre depuis une phase vapeur de cuivre (12) (84). La Figure 4-46 montre des cubes de cuivre obtenus par dépôt pratiqué au laboratoire sur NTC depuis du cuivre en phase vapeur.

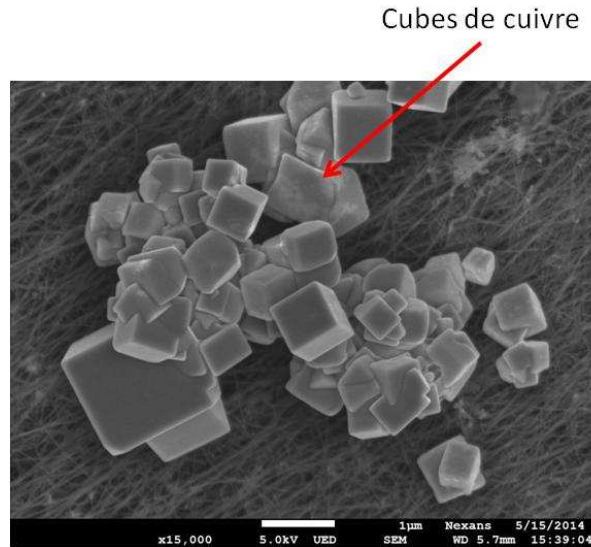


Figure 4-46 : Cuivre en forme de cubes obtenus par un dépôt sur des NTC depuis une phase vapeur de cuivre (crédit : N. Masquelier, T. Paniagua)

Néanmoins, nous avons vu que le cuivre se dissout très vite dans l'aluminium liquide. Si l'on veut dimensionner des plots ou cubes de cuivre qui soient suffisamment gros pour servir de germes actifs au moment de la solidification, après un temps d'immersion des NTC cuivrés de trois minutes, alors la teneur finale du bain d'aluminium en cuivre sera tellement grande que cet alliage n'aura plus d'intérêt en application électrique.

Si la surface de plots / cuivre pouvant servir de germes actifs est oxydée et que, comme on l'a vu précédemment, il se forme une couche d'alumine, nous avons vu que l'angle de mouillage de l'aluminium sur l'alumine était de toute façon trop défavorable à la germination.

Il reste que les carbures sont les seuls éléments que nous identifions comme pouvant, éventuellement, favoriser la germination hétérogène dans l'aluminium. Cependant, pour une application électrique, on ne souhaite pas forcément leur présence. Ce point est à étudier car on peut imaginer que les NTC soient englobés dans une dendrite d'aluminium pur grâce à une interface carbure. La déformation sévère a posteriori à l'élaboration pourrait alors créer une interface mécanique qui favoriserait le transfert de charge électrique dans le matériau composite, amenant à une conductivité électrique améliorée. Cet effet d'interface mécanique améliorant la conductivité électrique a été démontré durant la thèse de Guy-Marie Vallet dans le cadre du consortium MC+.

Toutefois, des analyses thermiques pratiquées sur les barreaux solidifiants montrent des surfusions de l'ordre de 3 à 4°C. Le rayon critique de germination hétérogène correspondant à ces surfusions est de 45 à 60 nm. C'est encore possible sur les carbures d'aluminium mais nous pensons que c'est avant tout la germination à la paroi du moule qui pilote la solidification de nos barreaux composites. L'effet germinant des NTC, cuivrés ou non, et ou ayant carburé, est, selon nous, négligeable.

Conclusions sur le pouvoir germinant des NTC

Nous avons calculé la surfusion nécessaire pour favoriser des germes de rayon critique correspondant aux extrémités des NTC, en considérant également le cas où les NTC sont :

- cuivrés,
- carburés,
- recouverts d'une couche d'alumine.

Comme attendu, nous avons montré que la germination hétérogène sur ces différents substrats est plus favorable que la germination homogène. La germination hétérogène sur le cuivre est la plus favorable car c'est l'élément sur lequel l'angle de mouillage par l'aluminium liquide est le plus faible.

Nous avons calculé que le temps d'incubation d'une intensité de germination raisonnable (1 germe par cm^3) était bien trop grand pour être atteint. La surfusion à mettre en œuvre pour obtenir une telle intensité rapidement (100 ms) est de l'ordre de 43°C . C'est une surfusion beaucoup plus importante que celle que nous avons mesurée expérimentalement (3°C).

Nous avons vu que les cas considérés sont des cas favorables car les surfaces des substrats ne sont pas planes, sauf dans le cas du cuivre déposé par condensation solide. Nous avons également rappelé que la dissolution rapide du cuivre dans l'aluminium était fortement limitante pour notre application.

De cette partie de l'étude, nous pouvons conclure et admettre que les NTC ne favorisent pas la germination hétérogène de l'aluminium dans les conditions actuelles. La germination aux parois du moule est prépondérante et c'est elle qui pilote la solidification. Et donc, les NTC seront localisés aux joints de grain en fin de solidification.

4.4.3. OBTENTION D'UNE STRUCTURE DE COULEE A DISPERSION DE NTC OPTIMISEE

Introduction

Dans cette partie, nous faisons suite aux enseignements tirés des deux parties précédentes, notamment au fait que :

- Si les NTC sont bien dispersés dans le four de mélange, ils ne le sont plus après la coulée.
- Les NTC sont rejetés aux joints de grains pendant la solidification.

Nous chercherons donc ici à obtenir une structure de coulée la plus fine possible. En effet, sous réserve que les NTC soient bien entraînés dans le moule à la coulée, nous admettons que plus la quantité de joints de grains est importante, meilleure sera la dispersion des NTC dans la matrice solidifiée. La déformation a posteriori (laminage et tréfilage) n'influera pas de manière significative sur la dispersion des NTC ainsi obtenue brute de coulée.

Pour nous guider, nous avons réalisé des simulations de remplissage et de solidification dans le moule n°2 (moule massif) avec le logiciel NovaFlow & Solid CV™ en faisant varier les paramètres process à notre disposition : le poteyage appliqué dans le moule et la température initiale du moule.

Les gradients thermiques simulés et les vitesses de refroidissement sont utilisés pour construire la carte de Kurz associée à notre procédé (alliage et modes de solidification). Des macrographies ont été réalisées pour relier la macrostructure aux paramètres simulés. Des instrumentations du moule sont à venir pour corrélérer la réalité expérimentale à la simulation, mais sont encore en cours d'étude lors de la rédaction de ce mémoire.

Protocole expérimental

La grappe de coulée correspondant au moule n°2 (entonnoir, descente, attaque et empreinte des barreaux) a été modélisée avec le logiciel Catia V5 pour produire un fichier exploitable par le logiciel NovaFlow & Solid CV™.

La Figure 4-47 montre le modèle utilisé pour la simulation du remplissage et du refroidissement avec poteyage 100% isolant ou 100% conducteur. Dans le logiciel, un moule est construit autour de cette grappe de coulée. Les propriétés du moule sont paramétrables dans le logiciel (dimension, matériau, température) pour correspondre au cas réel. Nous avons paramétré la simulation pour qu'elle intègre en plus des « capteurs » en 6 points d'un barreau, ceci afin de déterminer les gradients thermiques à tout instant. En effet, ces capteurs restituent les températures locales, ainsi que les vitesses de refroidissement et la quantité de phase liquide présente à tout instant t du remplissage et de la solidification. Leur position, au bord de la paroi et au centre du barreau, respectivement dans la partie basse, la partie centrale et la partie haute permet de déterminer les gradients de solidification à ces endroits. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux parties basse et haute.

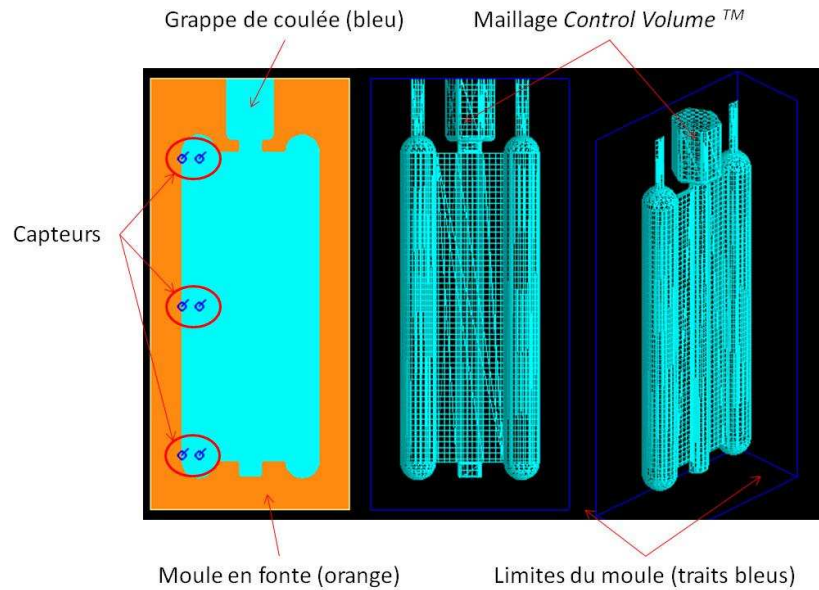


Figure 4-47 : Moule construit par NovaFlow & Solid CVTM et maillage de la grappe de coulée (modèle utilisé pour étudier le refroidissement avec poteyage 100% conducteur ou 100% isolant)

Le logiciel ne permet pas de définir des poteyages différents sur le moule. Afin d'étudier le cas comportant une solution avec des poteyages différents, un noyau de paroi² a été modélisé qui englobait l'entonnoir ainsi que la descente de coulée et les attaques de coulée. La Figure 4-48 montre le modèle ainsi construit pour la simulation.

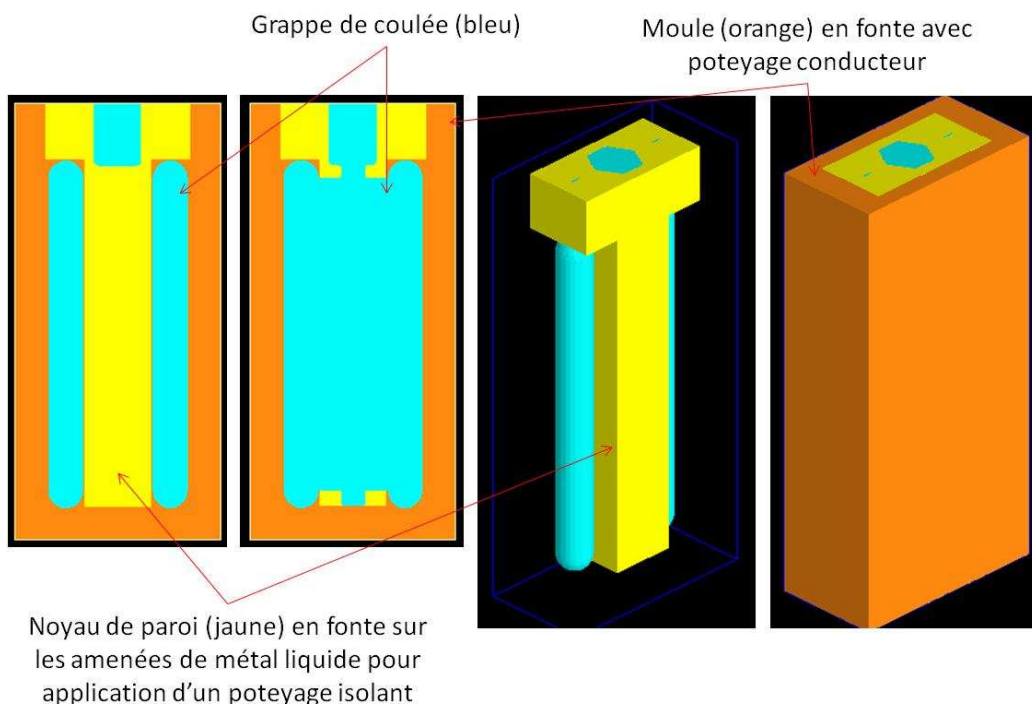


Figure 4-48 : Moule construit avec un noyau de paroi permettant l'application d'un poteyage isolant sur les amenées de métal (modèle utilisé pour étudier le refroidissement avec poteyage mixte).

² Terme de fonderie : un noyau de paroi est un bloc placé dans le moule et enveloppant tout ou partie de la pièce coulée

4.4. - Contribution à l'étude de la solidification du composite Al – NTC

Grâce à cet artifice, nous avons pu configurer un poteyage isolant ($0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) dans les amenées de métal et un poteyage conducteur ($129 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) dans l'empreinte pièce. Les épaisseurs de poteyage introduites dans les paramètres de calculs étaient de $300 \mu\text{m}$ pour le poteyage conducteur et $400 \mu\text{m}$ pour le poteyage isolant (préconisation d'utilisation des poteyages). Bien qu'ils ne soient pas représentés sur la Figure 4-48, des capteurs ont également été paramétrés pour déterminer les vitesses de refroidissement et les gradients thermiques.

L'alliage A1350 a été défini dans le logiciel en paramétrant sa composition en fer (0,09% masse) et en silicium (0,04% masse). La base de données interne de diagrammes de phases a ainsi permis de calculer la température de liquidus (T_l) et de solidus (T_s) de l'alliage (respectivement $659,76^\circ\text{C}$ et $657,92^\circ\text{C}$) ainsi que ses propriétés (chaleur latente de fusion et conduction thermique du solide).

Les paramètres de remplissage ont été définis via l'interface présentée Figure 4-49.

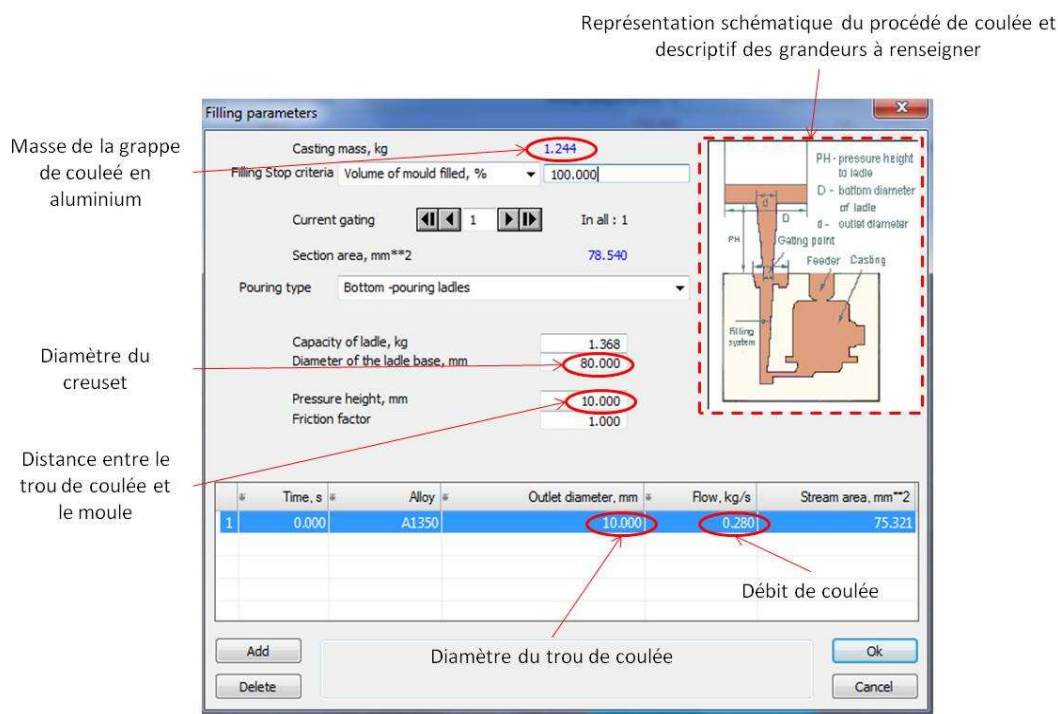


Figure 4-49 : Interface de saisie des paramètres de coulée

Un jet de coulée de diamètre 10 mm a été considéré. La coulée dans le logiciel a été paramétrée pour correspondre à notre procédé :

- température de coulée : 750°C ,
- coulée quenouille avec trou de coulée diamètre 10 mm,
- hauteur de coulée 10 mm,
- diamètre de la poche de coulée 80 mm.

Le modèle de refroidissement du logiciel se base sur :

- le calcul de l'évacuation de la chaleur par convection à travers le moule,
- l'évacuation de la chaleur par radiation sur la face supérieure (métal en contact avec l'air).

Des grappes de coulée ont été obtenues expérimentalement pour correspondre aux paramètres simulés sur le logiciel. Des coupes métallographiques ont été réalisées aux endroits où nous avons disposé les « capteurs » dans le logiciel (parties basse et haute uniquement). Ces coupes ont été préparées par polissage abrasif jusqu'au grade 1200, puis une attaque chimique au chlorure de cuivre

CuCl₂ a été réalisée pour révéler la macrostructure brute de solidification. Des clichés ont ensuite été réalisés à la loupe binoculaire.

Résultats

Nous avons étudié l'effet du poteyage appliqué selon qu'il était :

- 100% conducteur,
- 100% isolant,
- Mixte.

Dans chaque cas, l'effet de la température initiale du moule a également été étudié : 20°C (froid) et 150°C (chaud).

Résultats des simulations avec poteyage 100% conducteur

Nous présentons ici les résultats des simulations de remplissage et de solidification dans le cas où le poteyage appliqué est un poteyage conducteur uniquement. La fonction du poteyage conducteur est de favoriser la solidification en favorisant le transfert de chaleur à l'interface métal / moule. Le poteyage est ici une suspension semi-colloïdale de carbone (environ 10%wt. de carbone en suspension) commercialisée par Fosco (Dycote 11). Nous verrons le cas avec moule chaud et le cas avec moule froid.

Moule chaud

La Figure 4-50 montre le remplissage du moule avec poteyage 100% conducteur.

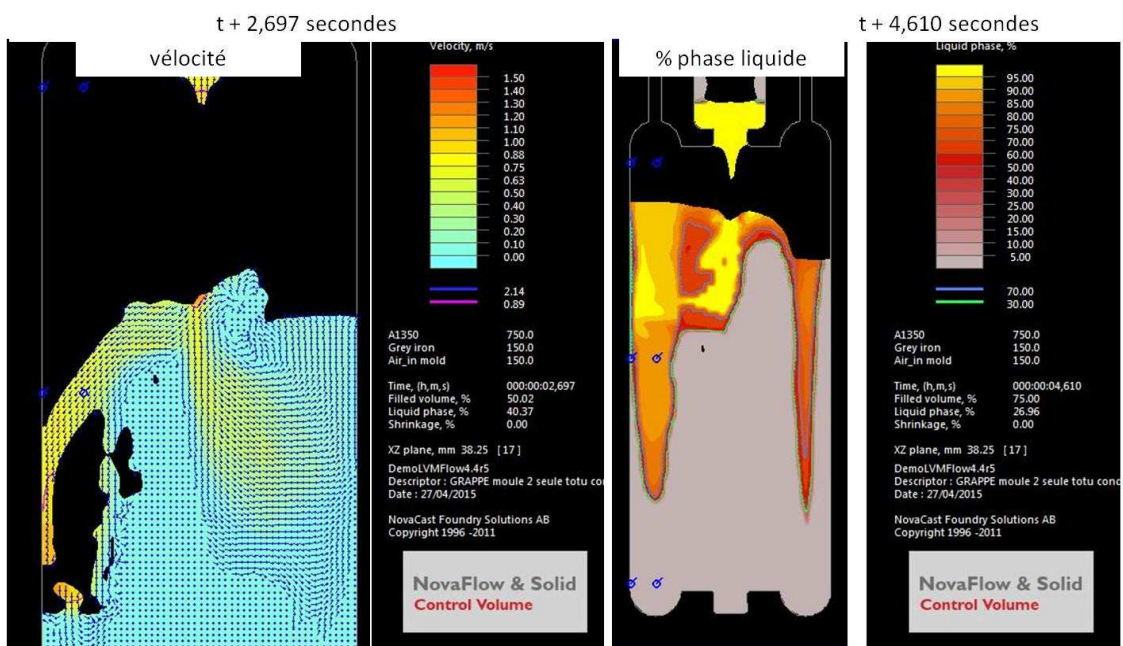


Figure 4-50 : (gauche) Vitesse du métal pendant le remplissage montrant des zones turbulentes, (droite) remplissage non symétrique du moule.

Il n'est pas « bon ». La coulée est turbulente : on voit sur la partie gauche les vecteurs vitesses représentant la vitesse du métal (échelle de 0 à 1,5 m.s⁻¹). Le métal coule par à-coups dans l'empreinte et des entrainements d'air sont susceptibles de se produire. La partie droite confirme que le moule ne se remplit pas de façon symétrique. En effet, on constate par la simulation que le métal solidifie déjà dans les amenées de métal (entonnoir, descentes). Cela conduira à des barreaux en

mauvaise santé métallurgique (entraînement d'oxydes). Nous n'avons donc pas cherché à caractériser leur macrostructure de solidification.

Moule froid

La Figure 4-51 montre les résultats de simulation de coulée en moule froid avec un poteyage 100% conducteur.

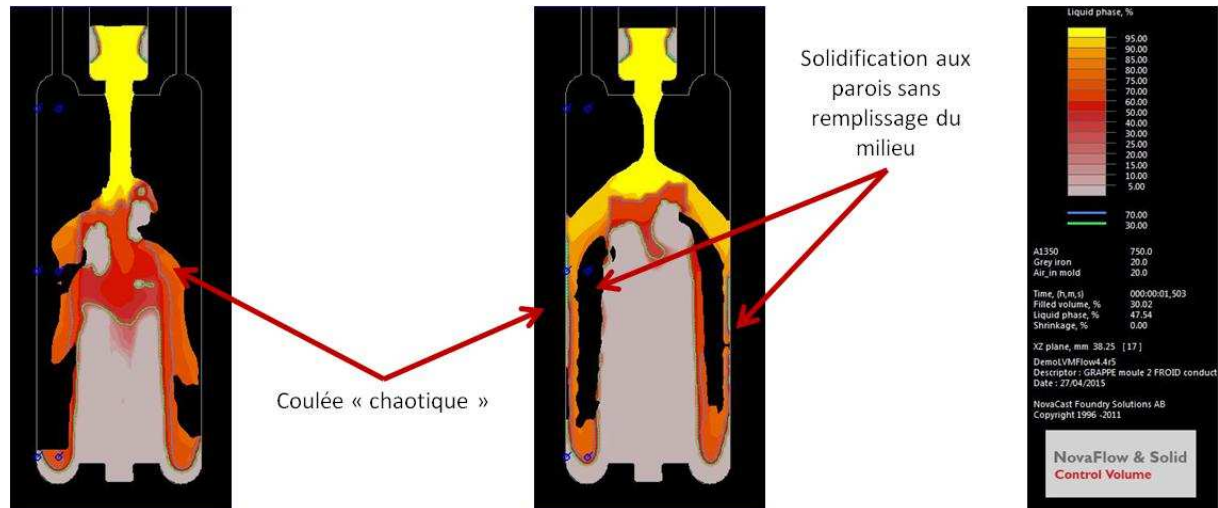


Figure 4-51 : simulation de remplissage du moule n°2 froid avec poteyage conducteur

On constate que le métal solidifie dans les attaques de coulée. Peu de métal est ainsi amené à l'empreinte des barreaux. Le métal qui y parvient solidifie à la paroi et le métal liquide ne remplit pas l'empreinte. Nous n'avons donc pas pu caractériser les macrostructures issues de ce mode de solidification.

Le poteyage conducteur remplit son rôle de conduction : il favorise la solidification du métal. Lorsqu'il est appliqué partout dans le moule, le métal solidifie aux endroits où l'on a besoin qu'il soit bien liquide : l'entonnoir, la descente et les attaques de coulée. De ce fait, le moule est mal rempli et les barreaux obtenus expérimentalement sont très mauvais : poreux et avec des reprises (vague de métal liquide qui arrive sur du métal déjà solide), comme les simulations l'avait prévu.

Ce n'est donc pas une solution exploitable pour nos essais. Nous proposons maintenant de caractériser le refroidissement du métal dans un moule où un poteyage 100% isolant a été appliqué.

Poteyage 100% isolant

Après avoir simulé et expérimenté le cas où le poteyage appliqué dans le moule était conducteur uniquement, nous voyons maintenant le cas où le poteyage est isolant uniquement.

La fonction du poteyage isolant est de retarder la solidification du métal en agissant comme barrière thermique à l'interface métal / moule. Le poteyage isolant est ici une suspension de particules (75 μm) d'aluminosilicate de chaux commercialisée par Fosco (Dycote 34). Nous verrons le cas avec moule chaud et le cas avec moule froid.

Moule chaud

La Figure 4-52 montre la grappe de coulée telle qu'elle se trouve à $t + 16$ secondes ($t = 0$ étant le début de la coulée) en cours de solidification.

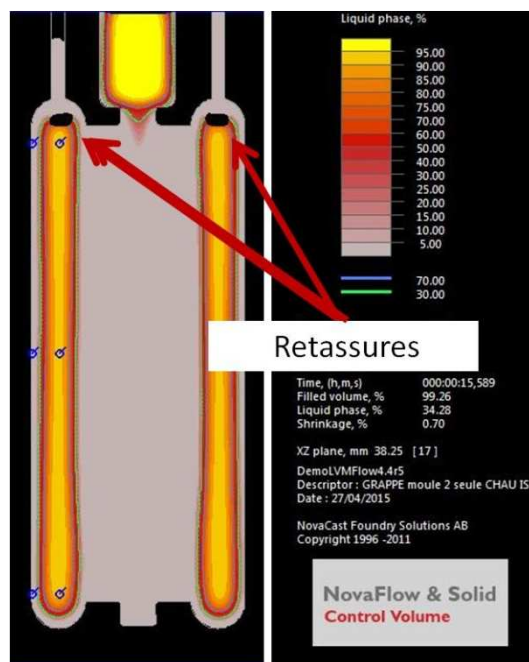


Figure 4-52 : Simulation du remplissage du moule n°2 chaud avec poteyage isolant

On y voit que le métal encore liquide (en jaune) se trouve dans l'entonnoir de coulée et dans les barreaux. Les parties grises représentent le métal déjà solide. Ce pourrait être un bon point pour nous car cela permettrait de conserver le NTC dans les barreaux mais de grosses retassures sont visibles en haut des barreaux. Il est possible que les NTC soient rejetés dans ces retassures.

L'analyse thermique (courbe de température en fonction du temps) issue des capteurs (bas et haut) de la simulation est donnée Figure 4-53 :

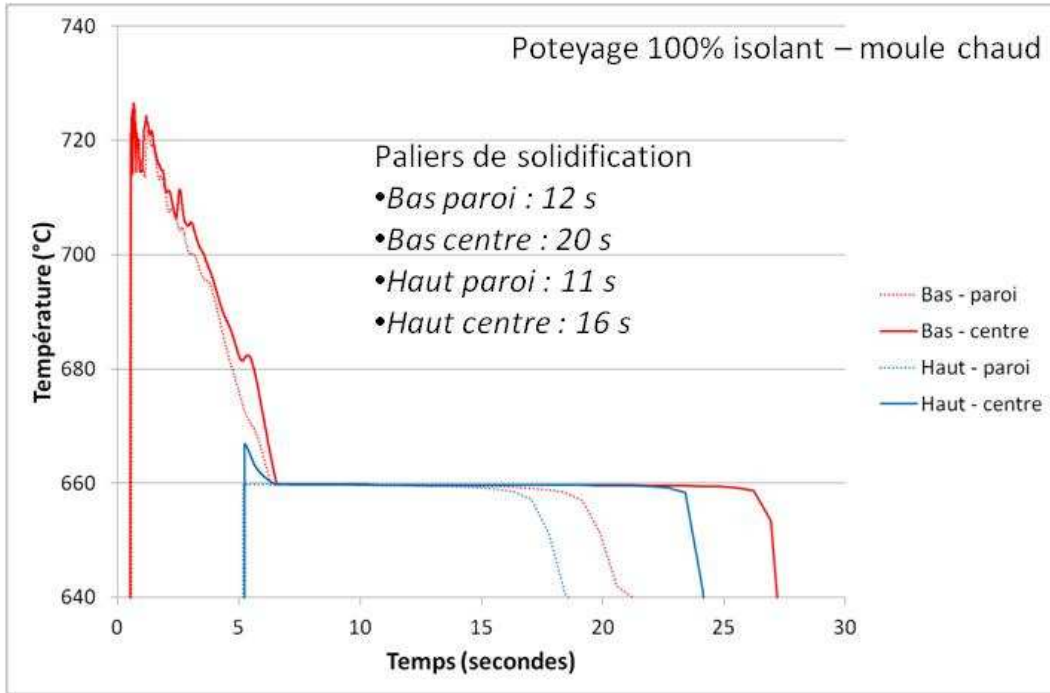


Figure 4-53 : Analyses thermiques de la coulée en moule n°2 chaud avec poteyage isolant uniquement

Les paliers de solidification sont supérieurs à 10 secondes dans tous les cas et sont bien plans. D'après ce qui a été vu dans l'étude bibliographique Figure 2-14, on s'attend à obtenir une structure colonnaire.

Les Figure 4-54 et Figure 4-55 montrent des zooms de l'analyse thermique.

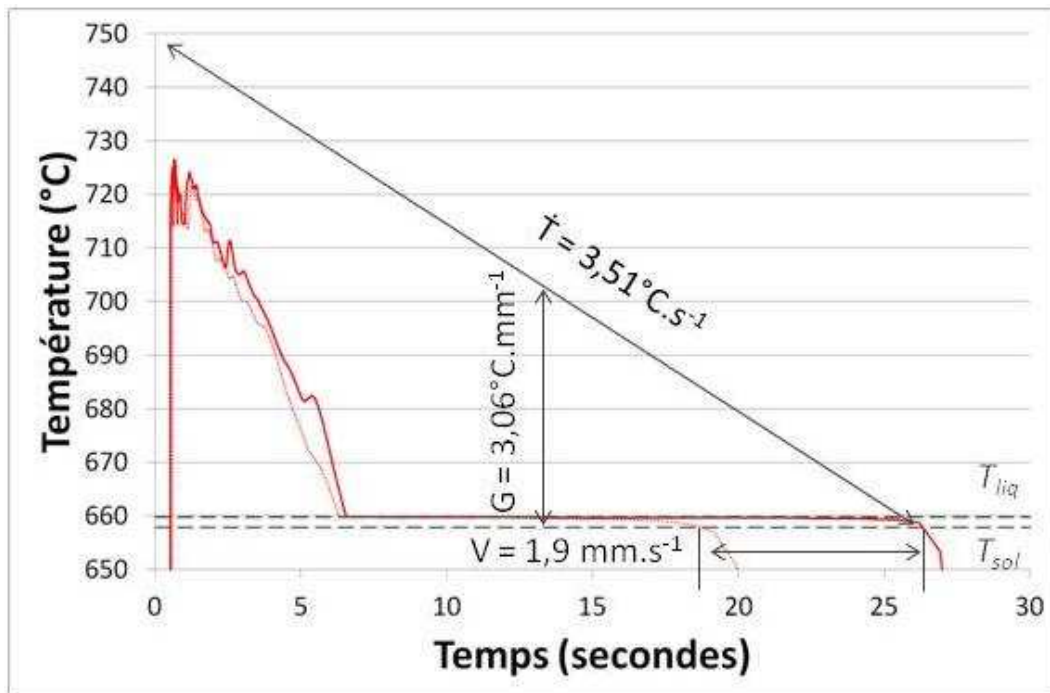


Figure 4-54 : Caractérisation de la solidification en bas du barreau

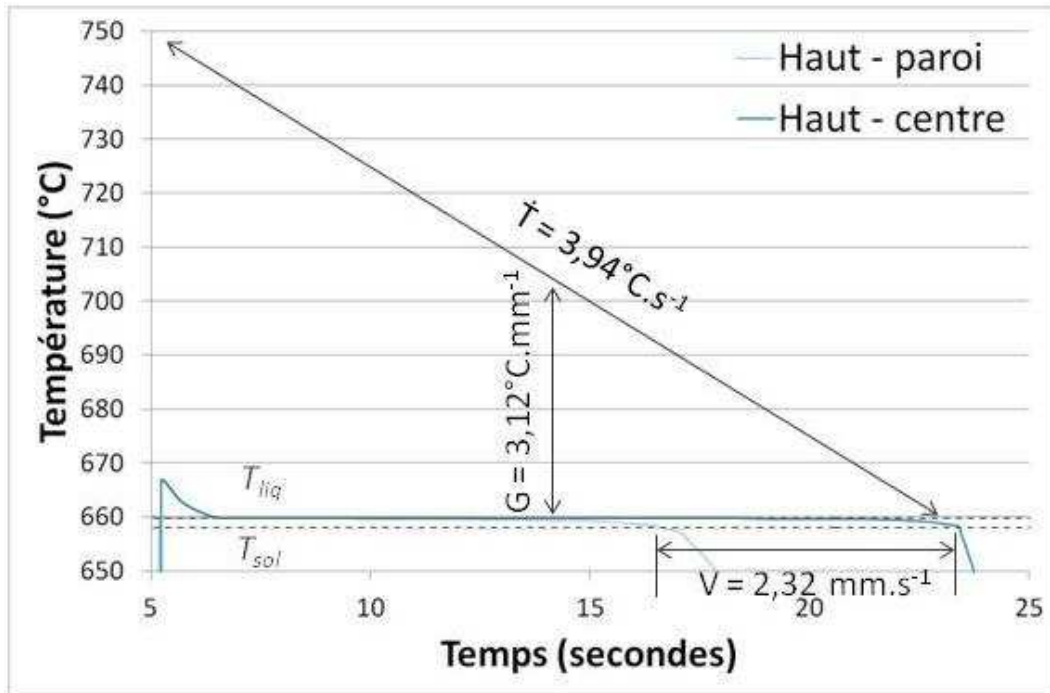


Figure 4-55 : Caractérisation de la solidification en haut du barreau

La distance entre les deux courbes est connue (14,75 mm). Ces zooms permettent donc de caractériser la solidification, notamment les grandeurs globales concernant :

- la vitesse de refroidissement de la solidification \dot{T} : l'alliage étant coulé à 750°C à l'instant $t=0$, \dot{T} ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) ici obtenue en déterminant sur le graphique le temps t_{sol} nécessaire à pour atteindre la température de solidus T_{sol} selon la relation $\frac{750-T_{sol}}{t_{sol}}$,
- le gradient thermique moyen G ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$) est obtenu ici par la relation $\frac{750-T_{sol}}{14,75}$, 14,75 étant la distance entre le capteur situé à la paroi du moule et celui situé au centre,
- la vitesse d'avance du front v ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) est déterminée par la relation $\frac{14,75}{t_f}$; t_f est lue sur le graphique comme la différence de temps entre laquelle la température de solidus T_{sol} est atteinte à la paroi du moule puis au centre du barreau ($t_f = t_{sol}^{paroi} - t_{sol}^{centre}$), donc sur une distance de 14,75 mm.

Le Tableau 21 synthétise ces grandeurs. On voit que le bas du barreau est soumis à des conditions de refroidissement moins intenses que le haut du barreau. En effet, la solidification s'amorce par le bas du barreau alors que le métal est encore à 720°C quand il y arrive mais toute la partie supérieure maintient le bas au chaud. Le haut du barreau alimente le bas du barreau en métal liquide au refroidissement, c'est d'ailleurs pour cela qu'on observe des retassures dans le haut (principe de la masselotte en fonderie).

Tableau 21 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage isolant

	Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
\dot{T} ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	3,51	3,94	3,73
G ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$)	3,06	3,12	3,09
v ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	1,9	2,32	2,12

4.4. - Contribution à l'étude de la solidification du composite Al – NTC

Nous avons mesuré une vitesse refroidissement moyenne de $3,73^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons déterminé un gradient de température moyen de $3,09^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$. La vitesse moyenne du front de solidification correspondante est donc de $2,12\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Figure 4-56 montre les macrostructures obtenues.

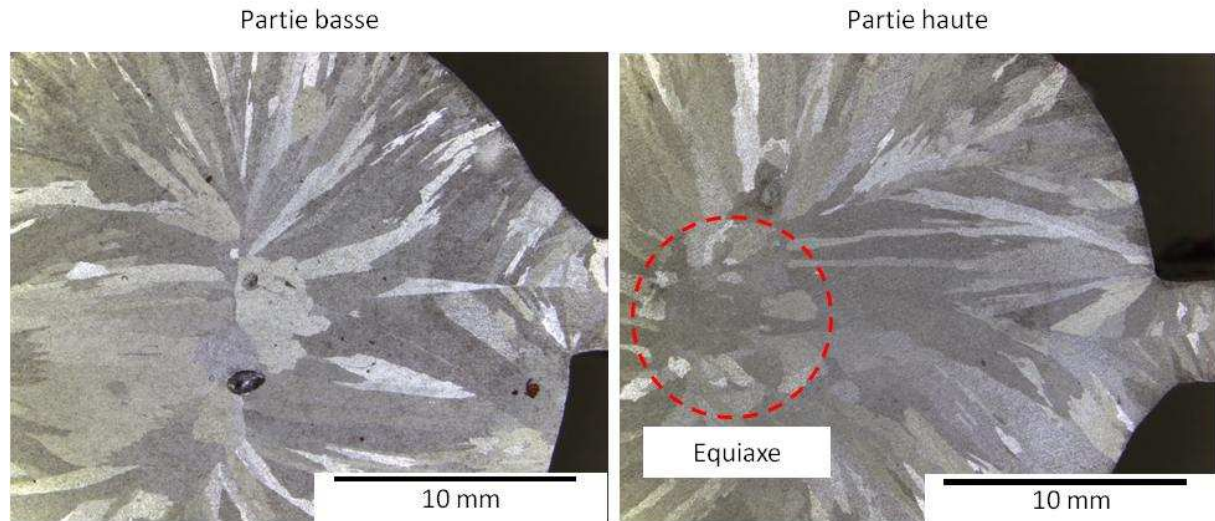


Figure 4-56 : Macrostructure de coulée en moule n°2 chaud avec poteyage isolant (structure colonnaire)

La macrostructure est majoritairement colonnaire, sauf dans la partie haute : une petite zone équiaxe est observée. Les grains sont grossiers.

Moule froid

La Figure 4-57 montre les résultats de la simulation en moule froid avec poteyage isolant uniquement.

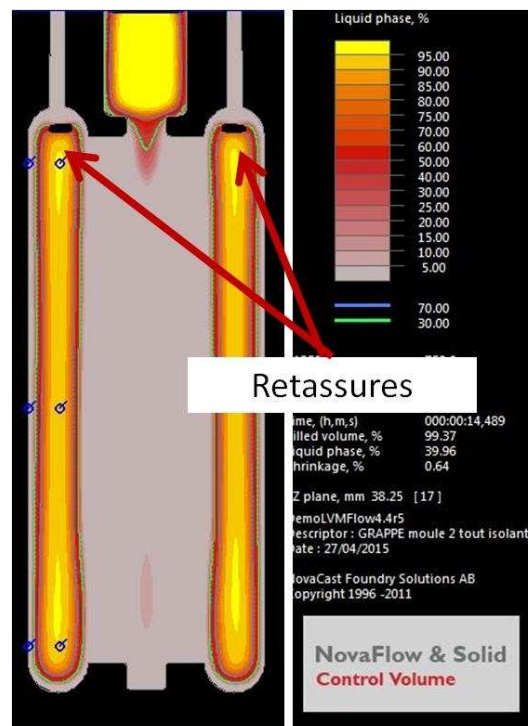


Figure 4-57 : Simulation de remplissage du moule n°2 froid avec un poteyage isolant

La solidification se termine ici encore bien dans le barreau mais induit la formation de macroretassures. Ces paramètres de coulée ne pourront pas donner les barreaux que nous recherchons.

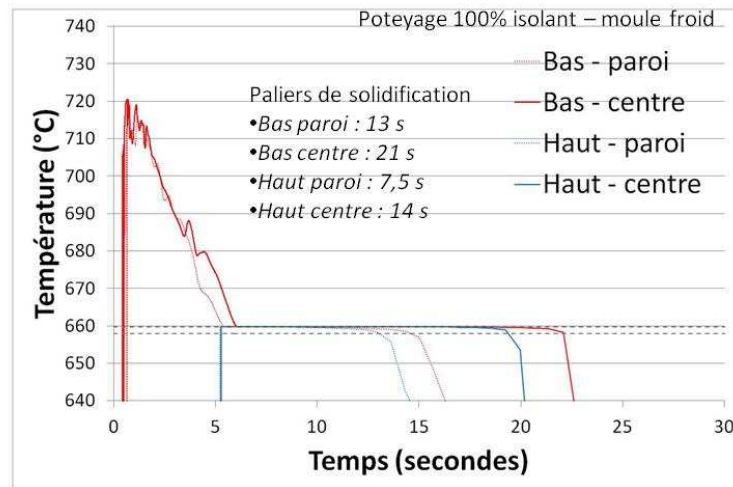


Figure 4-58 : Analyses thermiques issue des capteurs haut et bas du barreau coulé en moule froid avec poteyage isolant uniquement

La Figure 4-58 montre les analyses thermiques issues des capteurs haut et bas du barreau coulé en moule froid avec poteyage isolant uniquement. Les paliers de solidification sont indiqués. Concernant le bas du barreau, ils sont sensiblement aussi longs (13 s et 21 s respectivement à la paroi et au centre) que ceux observés en moule chaud. Par contre, ils sont nettement plus courts dans la partie haute du barreau (7,5 s et 14 s respectivement à la paroi et au centre) que lors du refroidissement en moule chaud. Le métal est donc plus refroidi dans le haut du barreau en moule froid qu'en moule chaud, ce qui est normal par ailleurs.

Les Figure 4-59 et Figure 4-60 montrent les grandeurs caractéristiques de solidification dans le moule n°2 froid avec poteyage isolant uniquement, respectivement en bas et en haut du barreau.

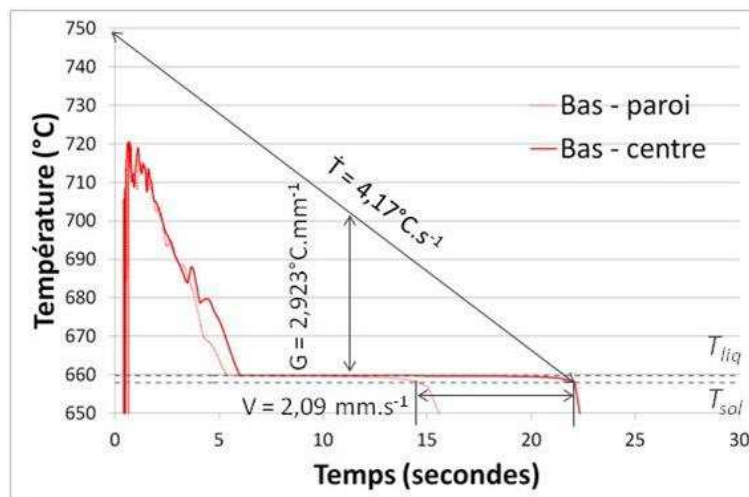


Figure 4-59 : Caractérisation de la solidification en moule froid avec poteyage isolant, bas du barreau

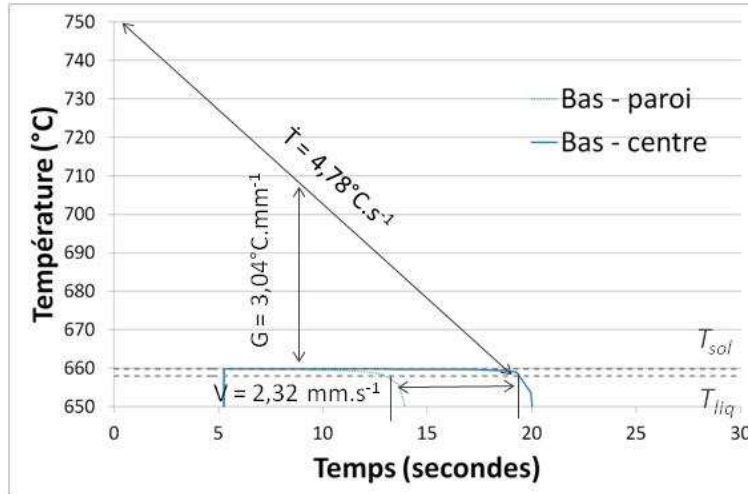


Figure 4-60 : Caractérisation de la solidification en moule froid avec poteyage isolant, haut du barreau

Le Tableau 22 synthétise les grandeurs de solidification.

Tableau 22 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage isolante

	Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
\dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	4,17	4,78	4,48
G ($^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$)	2,93	3,04	2,99
v ($\text{mm}.\text{s}^{-1}$)	2,09	2,32	2,21

Ici encore, le bas est soumis à un refroidissement moins intense que le haut du barreau. Nous avons déterminé une vitesse de refroidissement moyenne de $4,48^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$, un gradient thermique moyen de $2,99^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ et une vitesse de front correspondant de $2,21 \text{ mm}^{-1}$.

La Figure 4-61 montre les macrostructures obtenues avec un tel mode de refroidissement.

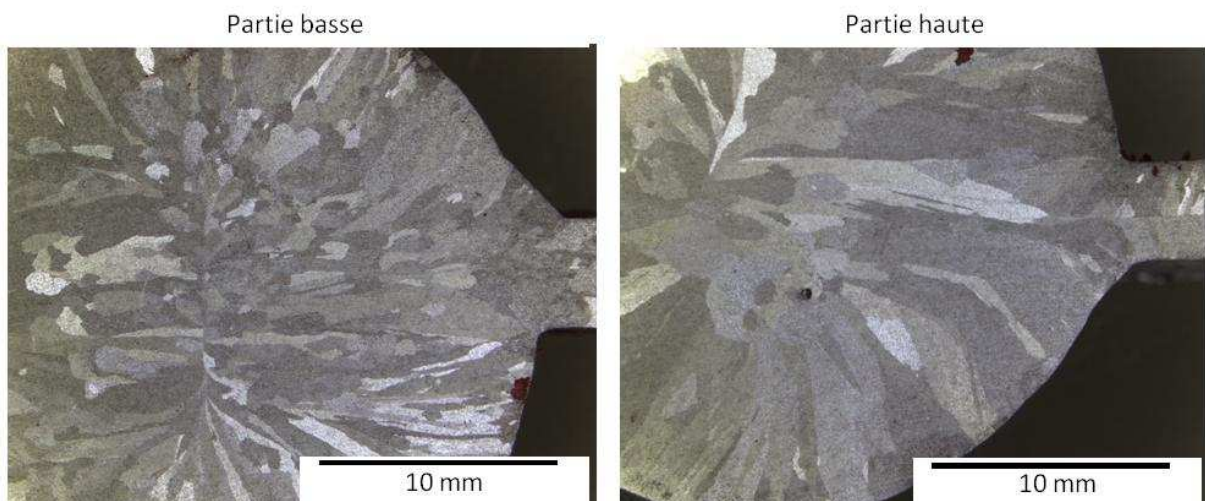


Figure 4-61 : Macrostructures de solidification obtenues dans le moule n°2 froid avec poteyage isolant

On voit que les grains sont colonnaires en haut et en bas. Une compétition entre grains équiaxes et colonnaires semblent avoir eu lieu car certains grains sont moins colonnaires.

La solidification commence plus tôt dans le moule froid, on le voit sur l'analyse thermique Figure 4-60 car la température ne dépasse pas la température du liquidus ($659,76^{\circ}\text{C}$). Cela veut dire que des

grains ont commencé à germer pendant le remplissage et ont pu être essaimés ensuite, et « couler » dans le liquide. Cela expliquerait la présence plus importante de grains équiaxes plus petits (que dans le haut) et prisonniers dans les grains colonnaires en bas du barreau.

La structure obtenue sur le haut du barreau en moule froid semble plus grossière que celle obtenue en moule chaud. C'est un résultat surprenant à mettre sur le compte des incertitudes liées à la rugosité de surface. Si la surface était plus rugueuse avec le moule chaud (essai qui a chronologiquement eu lieu après celui en moule froid) parce que le poteyage s'use, alors il est possible que la germination soit plus favorisée localement et mène à une structure plus fine mais néanmoins toujours colonnaire. Or, nous ne recherchons pas une structure colonnaire.

Nous allons maintenant étudier le cas où nous appliquons deux poteyages différentes dans le moule : poteyage isolant dans les amenées de métal et poteyage conducteur dans l'empreinte pièce.

Poteyage mixte

Ici nous étudions les structures de solidification obtenues dans le moule avec un poteyage conducteur appliqué dans les empreintes de barreaux et un poteyage isolant dans les amenées de métal (entonnoir, descente, attaques). Comme précédemment, nous verrons ce qu'il se passe avec moule chaud et avec moule froid. Nous présenterons pour chaque cas les résultats de la simulation ainsi que les structures de coulée obtenues expérimentalement.

Moule chaud

La Figure 4-62 montre la simulation de remplissage du moule n°2 chaud avec poteyage mixte.

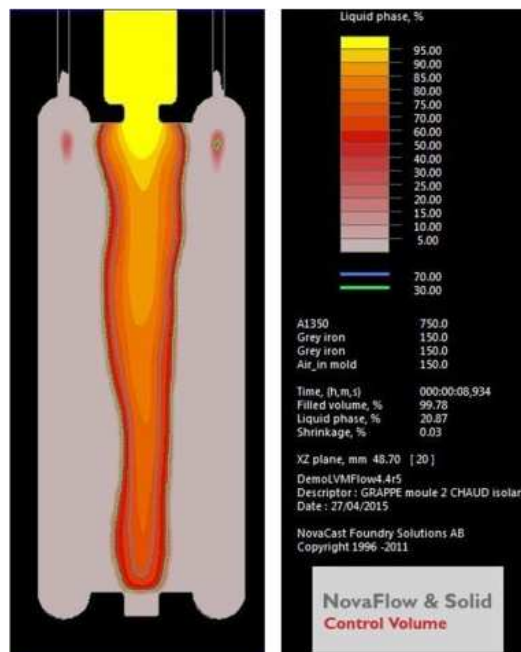


Figure 4-62 : Simulation de remplissage du moule n°2 chaud avec poteyage mixte

On y voit qu'une partie de la solidification se termine dans les barreaux, comme précédemment, mais à l'inverse du cas précédent, aucune macrorétassure n'est prévue ni n'a été vue expérimentalement.

La Figure 4-63 montre les analyses thermiques fournies par la simulation. Les paliers de solidification sont indiqués.

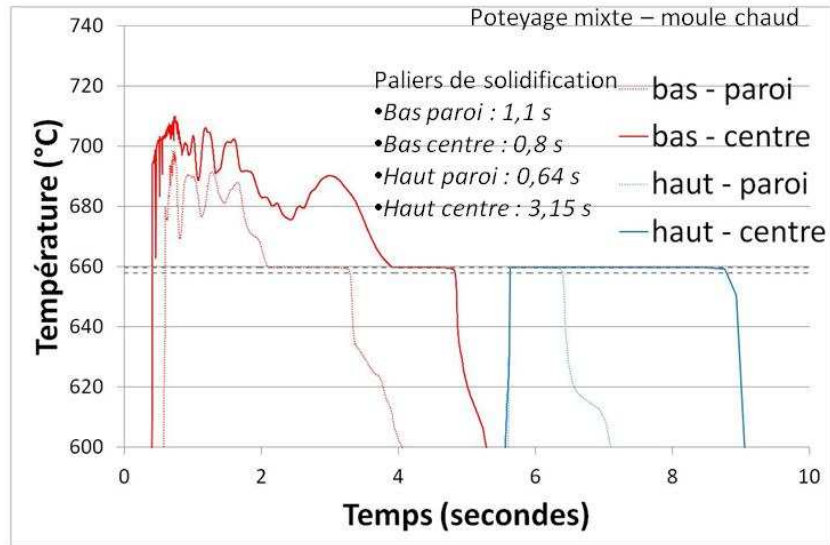


Figure 4-63 : Analyses thermiques issues des capteurs haut et bas d'après les simulations de coulée en moule chaud avec poteyage mixte

Les paliers de solidification sont très courts par rapport au cas précédent avec poteyage isolant uniquement : le bas du barreau présente des paliers de l'ordre de la seconde, le haut présente un palier inférieur à 1 seconde à la paroi et de 3 secondes au centre du barreau. Les grandeurs caractéristiques de la solidification sont présentées aux Figure 4-64 et Figure 4-65, respectivement pour le bas et le haut du barreau.

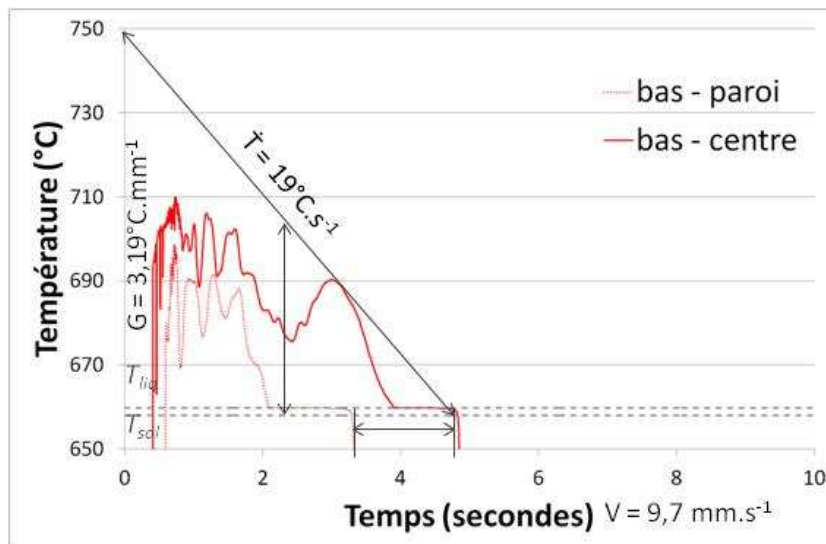


Figure 4-64 : Caractéristiques de solidification dans le moule n°2 chaud avec poteyage mixte, bas du barreau

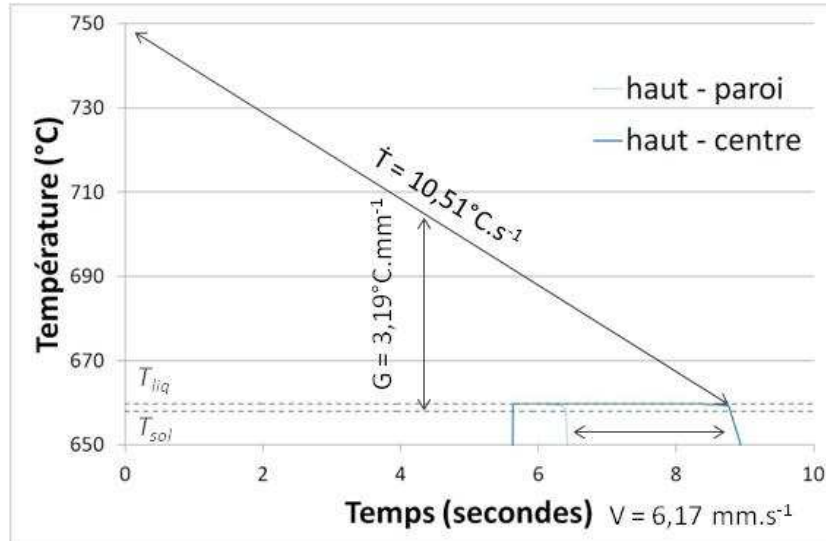


Figure 4-65 : Caractéristiques de solidification dans le moule n°2 chaud avec poteyage mixte, haut du barreau

Le Tableau 23 synthétise les grandeurs de solidification.

Tableau 23 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage mixte

	Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
\dot{T} ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	19	10,51	14,6
G ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$)	3,19	3,19	3,19
v ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	9,7	6,17	7,9

Ici, le bas est soumis à un refroidissement plus intense que le haut du barreau. Le métal y solidifie très vite au contact de la paroi. Le poteyage conducteur permet une évacuation de la chaleur remarquable tant et si bien que même si le métal liquide se réchauffe un peu avant de solidifier (Figure 4-63), la vitesse de refroidissement est de $19^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons déterminé une vitesse de refroidissement moyenne de $14,6^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, un gradient thermique moyen de $3,19^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$ et une vitesse de front correspondant de $7,9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Figure 4-66 montre les structures brutes de solidification obtenues. On voit des porosités à la surface du barreau dans la partie haute. La fin du remplissage a peut-être été un peu turbulente. On observe également que les grains sont 100% colonnaires sur toute la longueur du barreau. La partie basse, qui solidifie en premier, présente des grains colonnaires plus fins que le haut du barreau. Ce résultat est à rapprocher aux vitesses de refroidissement et du front de solidification, respectivement plus importantes dans le bas que dans le haut du barreau.

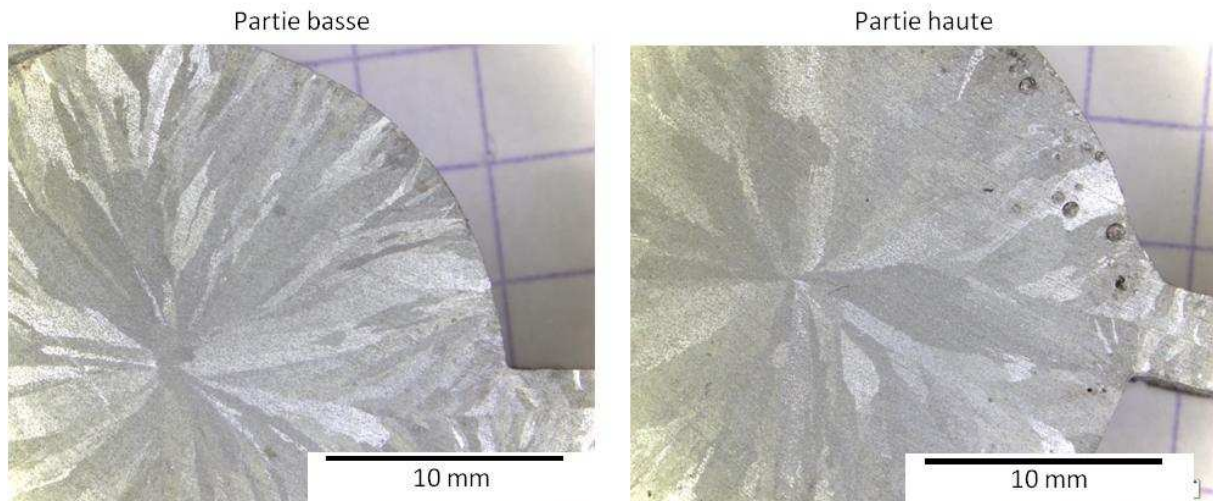


Figure 4-66 : Macrostructures de solidification dans le moule n°2 chaud avec poteyage mixte

Moule froid

La Figure 4-67 montre qu'une zone de dernière solidification a lieu dans le barreau sans que des retassures ne soient visibles sur le barreau solidifié, ce qui est vérifié expérimentalement.

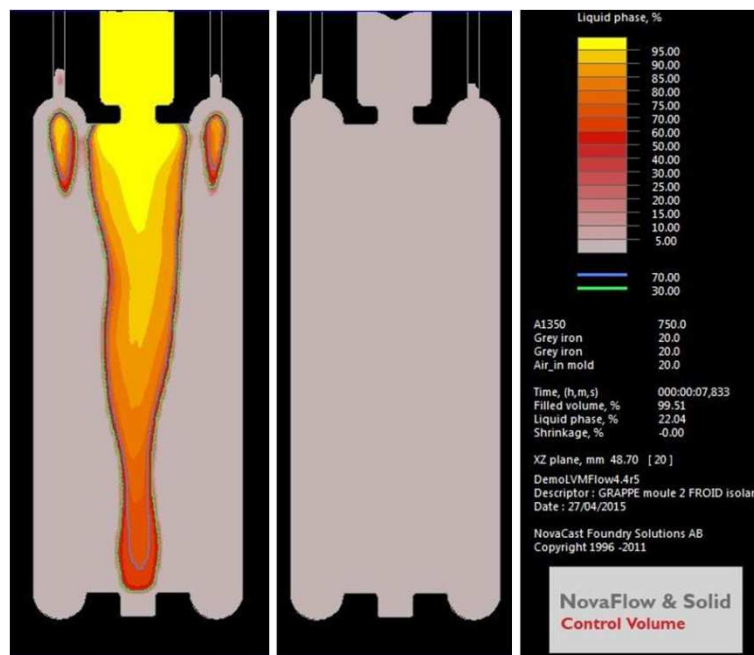


Figure 4-67 : Simulation de remplissage du moule n°2 froid avec un poteyage mixte

La Figure 4-68 montre les analyses thermiques simulées avec le moule n°2 froid où un poteyage mixte est mis en œuvre. Les temps de paliers de solidification sont indiqués.

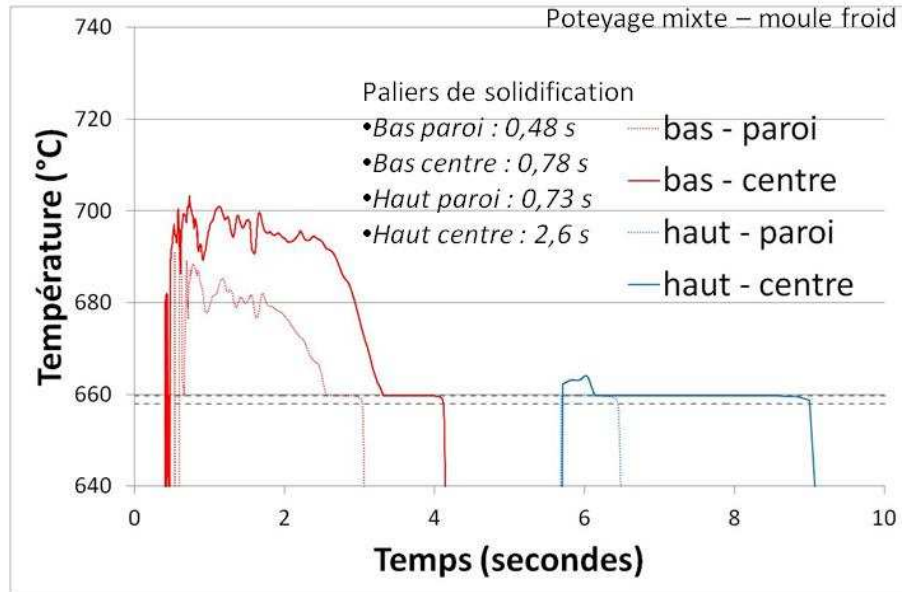


Figure 4-68 : Analyses thermiques issues des capteurs de la simulation avec poteyage mixte dans le moule n°2 froid

Les paliers de solidification sont très courts (inférieurs à 1 seconde), plus encore qu'avec moule chaud. Seul le haut du barreau au centre présente un palier 2,6 s. La solidification est instantanée mais on n'observe pas de recalescence qui serait synonyme de croissance équiaxe.

Les grandeurs caractéristiques de la solidification sont présentées aux Figure 4-70 et Figure 4-71 , respectivement pour le bas et le haut du barreau.

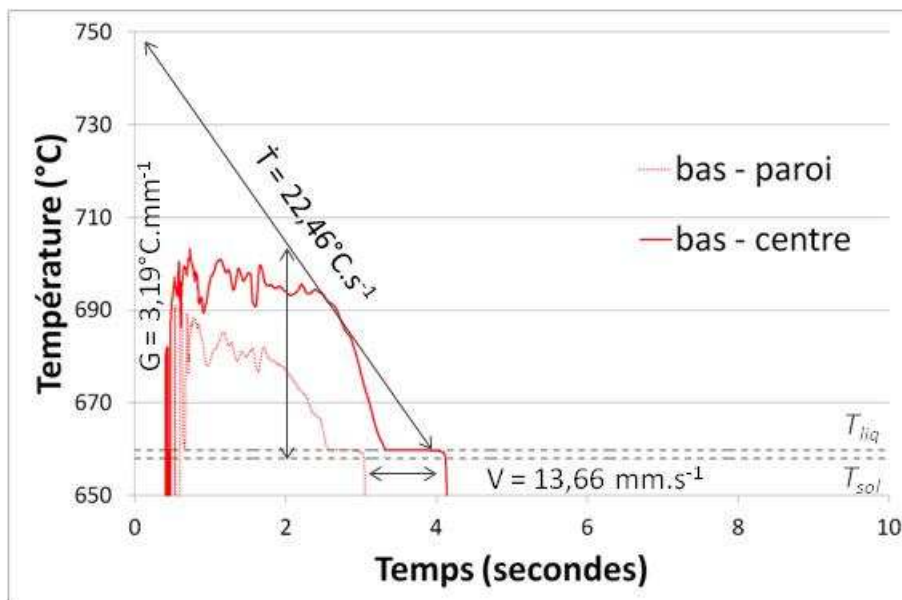


Figure 4-69 : Caractéristiques de solidification du moule n°2 froid avec poteyage mixte, bas du barreau

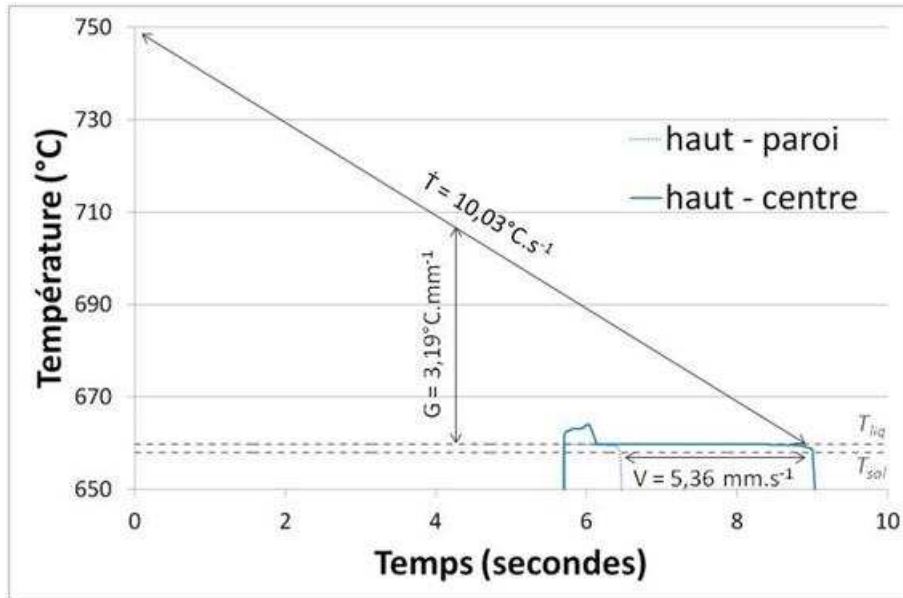


Figure 4-70 : Caractéristiques de solidification du moule n°2 froid avec poteyage mixte, haut du barreau

Le Tableau 24 synthétise les grandeurs de solidification.

Tableau 24 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage mixte

	Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
\dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	22,46	10,03	16,23
G ($^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$)	3,19	3,19	3,19
v ($\text{mm}.\text{s}^{-1}$)	13,66	5,36	9,51

Ici encore, le bas est soumis à un refroidissement plus intense que le haut du barreau. Le métal y solidifie très vite au contact de la paroi. Nous avons déterminé une vitesse de refroidissement moyenne de $16,23^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$, un gradient thermique moyen de $3,19^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ et une vitesse de front correspondant de $9,51 \text{ mm}^{-1}$.

La Figure 4-71 montre que la structure de solidification obtenue est bien fine comme nous le cherchions. C'est donc vers ces paramètres qu'il faut aller pour obtenir une dispersion fine des NTC dans le solide.

Un résultat étonnant tout de même est l'existence d'une zone colonnaire très fine dans le bas du barreau et non dans le haut. La structure recherchée est néanmoins obtenue de cette façon, nous continuerons donc avec ces paramètres pour les essais futurs.

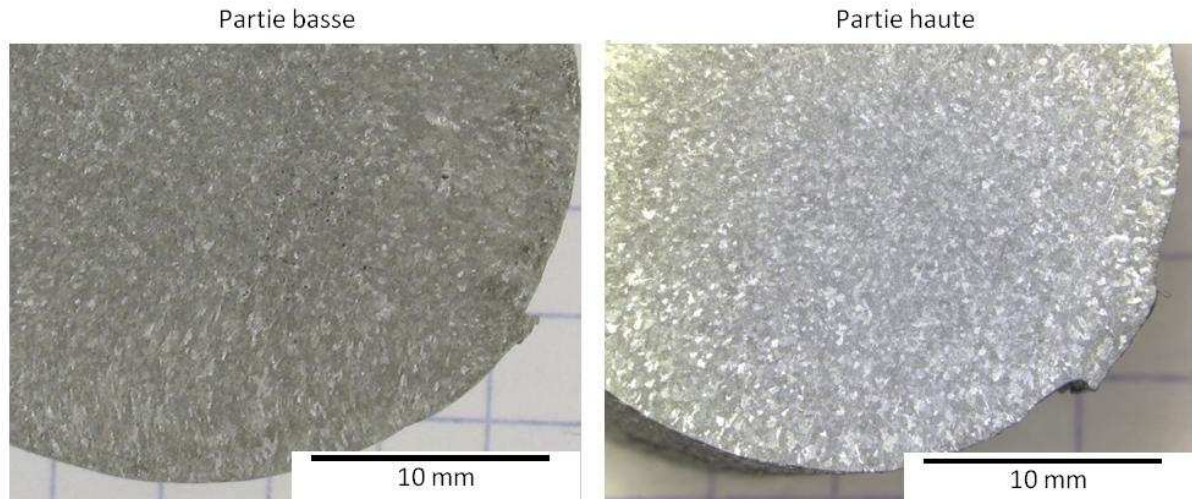


Figure 4-71 : Structures de solidification obtenues avec le moule n°2 froid et un poteyage mixte

Conclusions et perspectives

Nous avons étudié la solidification de l'aluminium pur A1350 selon 6 modes différents. Des poteyages différents ont été simulés et expérimentés : 100% conducteur, 100% isolant et mixte. L'application d'un poteyage 100% conducteur dans tout le moule ne permet pas de couler des barreaux sains.

Pour les autres cas, la simulation nous a permis d'établir les grandeurs caractéristiques de solidification que nous synthétisons ici (Tableau 25):

Tableau 25 : Synthèse des grandeurs caractéristiques de solidification des cas étudiés

		Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
Moule chaud poteyage 100% isolant	\dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	3,51	3,94	3,73
	G ($^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$)	3,06	3,12	3,09
	v ($\text{mm}.\text{s}^{-1}$)	1,9	2,32	2,12
		Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
Moule froid poteyage 100% isolant	\dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	4,17	4,78	4,48
	G ($^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$)	2,93	3,04	2,99
	v ($\text{mm}.\text{s}^{-1}$)	2,09	2,32	2,21
		Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
Moule chaud poteyage mixte	\dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	19	10,51	14,6
	G ($^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$)	3,19	3,19	3,19
	v ($\text{mm}.\text{s}^{-1}$)	9,7	6,17	7,9
		Bas du barreau	Haut du barreau	Moyenne
Moule froid poteyage mixte	\dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$)	22,46	10,03	16,23
	G ($^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$)	3,19	3,19	3,19
	v ($\text{mm}.\text{s}^{-1}$)	13,66	5,36	9,51

Les vitesses de solidification sont plus intenses avec le poteyage mixte qui a permis d'affiner la structure, surtout quand le moule est froid.

De ces essais, nous retenons que nous devons utiliser le moule n°2 froid avec un poteyage mixte pour obtenir une structure équiaxe fine. Nous pensons que cela nous permettra de garder une dispersion homogène des NTC après solidification de l'aluminium.

Le diagramme de Kurz de notre procédé est donné Figure 4-72. On voit que les structures obtenues semblent suivre la logique prévue par le diagramme modèle que nous avons présenté dans l'étude bibliographique et que nous rappelons Figure 4-73, à l'exception faite du haut du barreau solidifié en moule froid avec poteyage mixte.

La structure fine obtenue avec le bas de barreau solidifié en moule froid avec poteyage mixte se trouve bien dans le coin supérieur. Ce diagramme expérimental de Kurz nécessitera d'être approfondi.

L'analyse conjointe de la simulation et de l'expérimental ont permis de guider notre choix de procédé de coulée : nous retenons une coulée dans un moule froid avec un poteyage mixte.

Afin d'affiner le travail expérimental, des coulées instrumentées seront réalisées ultérieurement pour contrôler la simulation et ajuster notre diagramme de Kurz. Ces travaux étant en cours, nous ne pouvons pas les présenter dans ce mémoire.

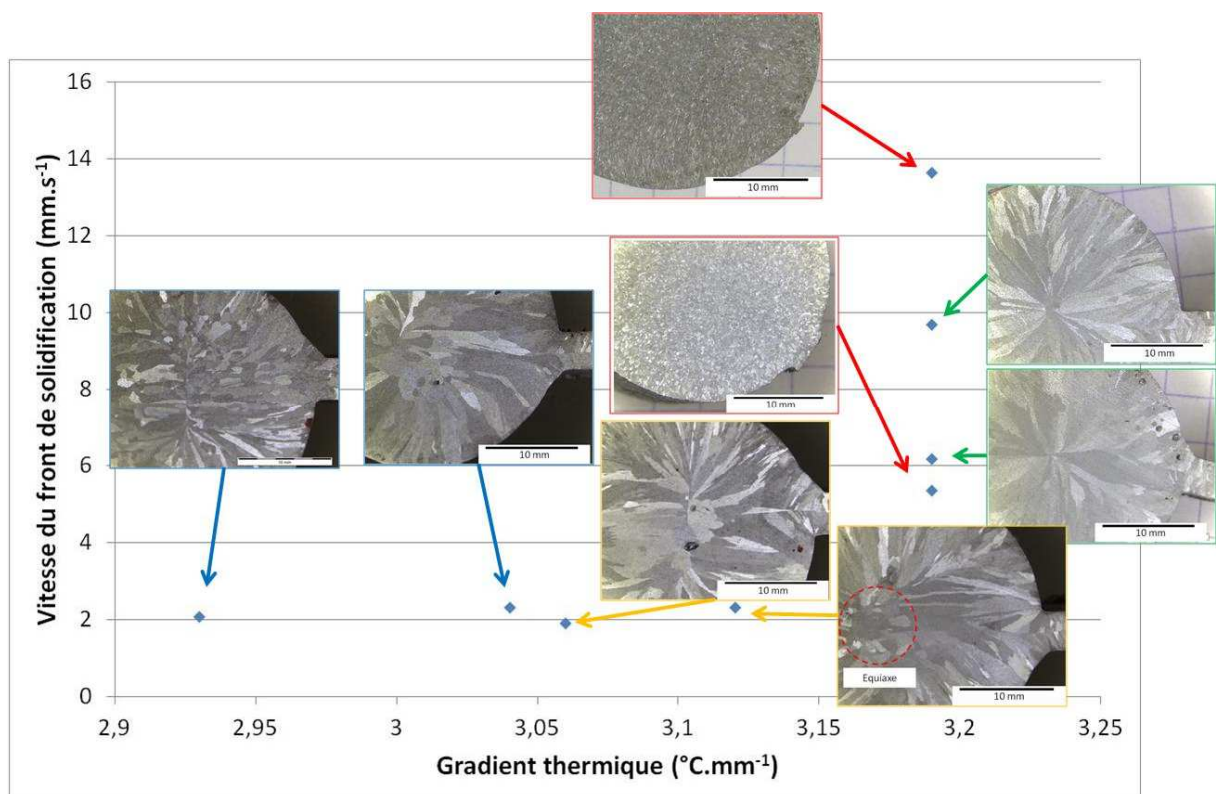


Figure 4-72 : Diagramme de Kurz relatif à notre procédé d'élaboration

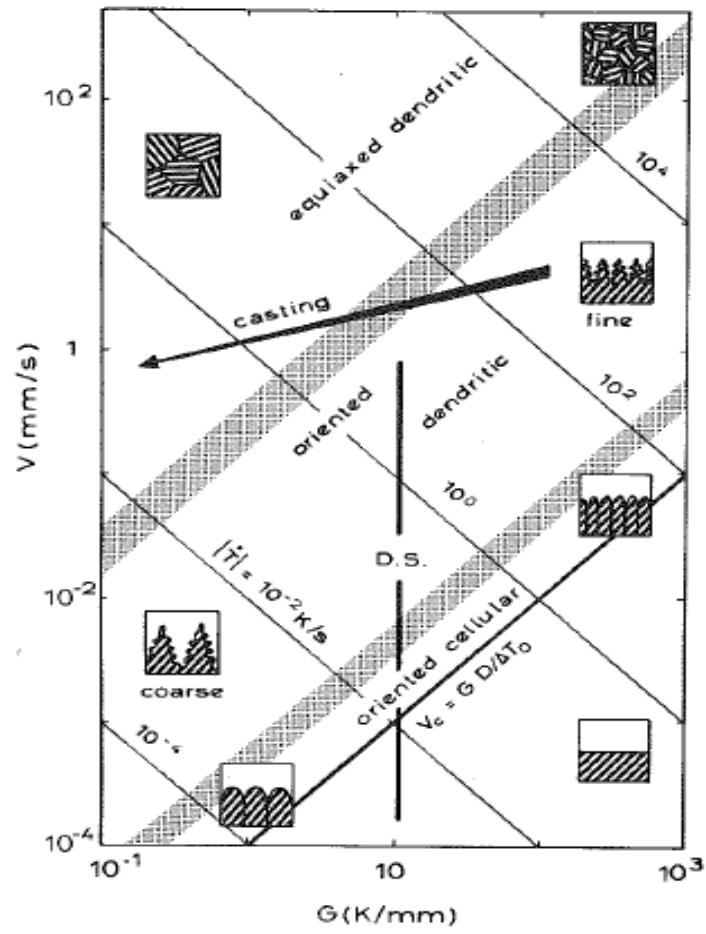


Figure 4-73 : Diagramme de Kurz théorique

4.4.4. CONCLUSION

Dans cette section, nous avons vu pourquoi les NTC n'influencent pas la germination hétérogène de l'aluminium. Nous ne pouvons donc pas espérer activer la germination sur les NTC pour qu'ils soient intégrés au centre d'une dendrite d'aluminium. Les problèmes de mouillabilité et la géométrie des NTC sont à l'origine de ce résultat.

Les calculs ont montré que seuls le cuivre et le carbure d'aluminium pouvaient potentiellement avoir une action sur la germination, sous réserve que le cuivre ne soit pas dissous et qu'il y ait suffisamment de carbures. Dans le cas général, c'est la germination à la paroi qui pilote la solidification et les NTC sont rejetés aux joints de grains.

Les vitesses de refroidissement à mettre en œuvre pour piéger les NTC dans les dendrites grâce à un front de solidification perturbé, sont trop grandes pour être atteintes expérimentalement. C'est pourquoi nous avons cherché à déterminer des paramètres de coulée dans notre moule, avec l'appui des méthodes de simulation, qui permettent d'obtenir la structure la plus fine possible afin de garantir malgré tout une dispersion optimale des NTC dans notre barreau solidifié. Nous avons retenu qu'il nous faudrait couler le liquide dans le moule initialement froid et avec un poteyage mixte (conducteur dans l'empreinte pièce et isolant dans les amenées de métal).

4.5. CONCLUSIONS CONCERNANT L'ÉLABORATION DES COMPOSITES AL – NTC

Nous avons élaboré et caractérisé des composites Al – NTC avec des moyens expérimentaux développés pour l'occasion. Nous avons vu que les NTC permettent bien un effet composite sur le matériau obtenu, notamment en ce qui concerne la résistance mécanique qui a pu être améliorée de 10% relativement à une référence. Néanmoins, l'effet attendu sur l'amélioration de la conductivité électrique n'a en revanche pu être atteint.

Nous avons apporté des éléments de réponses qui expliquent ce résultat. Tout d'abord, nous nous sommes rendus compte, grâce au dosage du carbone sur nos échantillons, que les rendements matière liés à l'intégration des NTC étaient très mauvais (inférieurs à 15%). Il n'est donc pas étonnant que la conductivité électrique n'ait pas été améliorée significativement.

En outre, nous avons observé des zones riches en inclusions d'oxydes particulièrement épaisses. Les caractérisations microstructurales ont montré que les NTC sont prisonniers à l'intérieur de ces inclusions d'oxydes et isolés de la matrice. De la même façon, on comprend qu'ils ne puissent alors pas remplir leur effet composite sur la conduction électrique.

Le mode d'élaboration, pendant la phase liquide, a également été modélisé pour comprendre ce qu'il se passait dans le liquide. Nous avons pu constater que, contrairement à ce que nous pensions au départ, un brassage rapide n'est pas la meilleure solution. En effet, dans la littérature, il est admis que le brassage rapide disperse mieux les renforts dans le liquide, et c'est vrai comme nous l'avons vérifié en simulation. Néanmoins, le brassage rapide gêne l'entraînement des renforts au moment de la coulée du métal liquide par le fond du creuset. Nous avons ainsi montré qu'un compromis entre dispersion et vitesse de coulée sera à trouver.

Durant nos observations microstructurales, nous avons observé des carbures et des phases riches en cuivre dans les précipités Al_3Fe couramment rencontrés dans les alliages A1350. Pour y faire suite, nous avons entrepris une étude thermodynamique et cinétique pour prédire le comportement des poudres composites dans l'aluminium liquide. Nous avons montré que **le cuivre se dissout instantanément à l'échelle du procédé d'élaboration**. Nous avons également montré qu'une solution pour prévenir sa dissolution était de l'oxyder préalablement. Une couche d'alumine pourrait se former et le protégerait durant son contact avec le métal liquide. Les opérations de laminage et tréfilage, réalisées a posteriori, devraient déchirer ce voile pour rétablir un contact matrice / renfort.

Nous avons également tenté de modéliser la croissance des carbures d'aluminium. Pour cela nous avons confronté le modèle théorique général et un modèle proposé par HD. Steffens (80). Nous avons cherché à proposer une autre approche en nous basant sur le modèle général de croissance des précipités en forme d'aiguille :

- d'abord en nous basant sur la diffusion du carbone à travers une couche de carbure (même problème que la croissance des couches d'oxydes) avec des considérations cristallographiques uniquement,
- ensuite en mettant en œuvre une démarche de corrélation par intégration d'images pour remonter au calcul du coefficient de diffusion du carbone pour former le carbure.

En première approche, nous avons conclu que le carbone diffuse à travers le carbure d'aluminium, le NTC étant considéré comme un réservoir, avec un coefficient de diffusion calculé (via des hypothèses simples) de $5,63 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En deuxième approche, la corrélation d'images proposée a permis

de déterminer expérimentalement un coefficient de diffusion de $1,08 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur.

Nous pouvons donc conclure que le cuivre perd instantanément son rôle d'agent mouillant au profit des carbures d'aluminium formés qui sont très gros. Ces carbures d'aluminium témoignent de la dégradation des NTC dans l'aluminium liquide mais également d'une interface Al – NTC. Nous savons cependant qu'en l'absence de dépôt de cuivre, l'introduction dans le bain liquide des NTC ne se fait pas (absence de mouillage). Un enjeu majeur sera de maîtriser la présence de cuivre à l'interface en minimisant toutefois la formation des carbures.

La solution consistera à intégrer les NTC avec dépôt de cuivre dans l'aluminium liquide le plus tard possible dans le process d'élaboration pour minimiser la perte en cuivre et la formation des carbures. La solution présentée en étude bibliographique qui consiste à placer des NTC à l'entrée d'un moule coulé sous haute pression (48) est une solution intéressante pour obtenir des barreaux (en coulée haute pression, le métal solidifie en un temps de l'ordre de la seconde). Une autre solution envisagée est l'injection des poudres composites dans le puits de solidification en coulée continue. Le montage expérimental dans sa configuration actuelle, qui avait pour but de reprendre le schéma d'élaboration industrielle de Nexans, ne permettra pas de réaliser ces types d'élaboration.

Enfin, les considérations liées à la solidification des composites ont été abordées et traitées. Les calculs ont démontré que les NTC ne peuvent pas être des activateurs de la germination hétérogène de l'aluminium. Etant donné l'angle de mouillage élevé de l'aluminium sur le carbone, ce résultat était attendu et a été démontré expérimentalement. Nous avons vu que si le cuivre et le carbure d'aluminium peuvent être des germes hétérogènes à la solidification, c'est avant tout la germination à la paroi qui favorise la solidification du liquide composite.

Pour clore cette partie sur l'élaboration de composites Al – NTC, nous avons cherché à déterminer les meilleurs paramètres de solidification pour garantir une dispersion optimale des renforts dans le composite solide. Nous avons retenu qu'il nous faudrait couler le liquide dans le moule initialement froid et avec un poteyage mixte (conducteur dans l'empreinte pièce et isolant dans les amenées de métal).

5. CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

5.1. BILAN DE LA THESE ET RESULTATS MARQUANTS

Etant donné le challenge technique que représentait l'élaboration de composites Al –NTC et leur caractérisation fine, domaines dans lesquels nous n'avions aucun savoir-faire préalable, nous avons abordé le travail expérimental avec une **démarche par intégration d'échelle**. Nous avons commencé du plus gros, les fibres de carbone (FC) pour aller ensuite vers plus petit (les NFC) et terminer avec les NTC.

5.1.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En première partie de ce mémoire, l'étude bibliographique a introduit les concepts clés de l'élaboration par métallurgie liquide : la prédiction thermodynamique des réactions physicochimiques, la diffusion des espèces, la germination et la croissance du solide dans le liquide. Plus particulièrement, nous avons mis en évidence le rôle joué par la température dans les mécanismes de germination hétérogène et comment l'instabilité du front de solidification conditionne la structure de coulée obtenue. Les structures de coulée issues des procédés de coulée continue ont été passées en revue et nous avons vu quels étaient les moyens de les influencer. La littérature nous a appris que les objets nanométriques comme **les NTC ne peuvent pas être capturés par le front de solidification**, aussi nous avons vu que pour obtenir une structure de coulée fine, permettant une bonne homogénéité des NTC dans le solide, il faudrait mettre en œuvre un refroidissement intense et un gradient de température élevé.

La deuxième partie de cette étude bibliographie a porté sur les propriétés physiques de composites à matrice métalliques renforcés de NTC. Après une introduction sur les NTC comme matériau nouveau à fort potentiel et de l'aluminium pur comme matrice pour application électrique, nous avons vu que peu de résultats sont disponibles au sujet de l'augmentation de la conductivité électrique du matériau composite par rapport au matériau de référence, spécialement en ce qui concerne les matrices aluminium. L'élaboration de nanocomposites à matrice aluminium par métallurgie liquide a ensuite été tout particulièrement traité. Nous avons vu que **l'aluminium mouille mal le carbone** et que cela poserait problème. Les solutions permettant de favoriser le mouillage des NTC ont été discutées et nous avons retenu **qu'un dépôt cuivre ou un dépôt de carbure de silicium** serait une solution envisageable. Comme nous avons mis en évidence que **les challenges supplémentaires à relever seraient la dispersion et l'alignement des NTC dans la matrice**, un état de l'art des composites NTC à matrices aluminium a été établi dans le but de dégager des paramètres procédés permettant une bonne élaboration. Un brassage rapide des NTC dans le liquide pour les disperser, une coulée en moule refroidi et une déformation intense à l'état solide pour les aligner sont les solutions qui sont ressorties de l'état de l'art.

5.1.2. TRAVAUX EXPLORATOIRES ET REALISATION DES MOYENS D'ESSAIS

En première partie de notre démarche par intégration d'échelle, nous avons étudié l'élaboration de composites Al – FC. Tout de suite, les problèmes liés au mouillage pour l'intégration et la dispersion des renforts dans le métal liquide avant sa coulée ont été perçus et des solutions ont été trouvées conformément aux conclusions de la bibliographie : **un dépôt de cuivre** (ou de carbure de silicium) sur les renforts ainsi que le **brassage mécanique** ont permis de surmonter ces problèmes techniques. La caractérisation des interfaces par microscopie électronique à balayage a été déterminante pour valider ce point.

La deuxième partie des travaux exploratoires a présenté les moyens expérimentaux d'élaboration mis au point pour obtenir les conditions d'élaboration optimales d'après les enseignements tirés des premiers essais et de l'étude bibliographique. Deux fours électriques à induction en cascade ont permis de mettre au point un protocole d'élaboration de composites Al – NFC : de l'aluminium sain,

prélevé du four supérieur servant de réserve, est acheminé dans le four inférieur où les NFC, conditionnées dans une cartouche, sont introduites par l'intermédiaire d'un injecteur conçu par l'équipe du NRC Lens. Ce système de conditionnement des renforts a d'ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Un premier résultat remarquable a été obtenu concernant l'élaboration de composites Al – NFC : un composite a présenté une amélioration par rapport à l'aluminium de référence de + 29% en résistance maximale à la traction tout en maintenant un niveau de conductivité électrique supérieure à 60% IACS. **Une étude sur les différents mécanismes de contribution à l'amélioration de la résistance élastique a permis de mettre en lumière la contribution réelle des NFC** sur l'amélioration constatée. En effet, le cuivre apporté par le dépôt sur les NFC entre en solution solide dans l'aluminium et le durcit. Un gain net, c'est-à-dire contribution du cuivre déduite, de +44% MPa a ainsi été déterminé expérimentalement.

Ces premiers essais avec des objets nanométriques ont mis en lumière à quel point **l'observation des NFC et des interfaces matrice / renfort est compliquée avec des moyens de microscopie électronique à balayage**. Les échantillons élaborés par métallurgie liquide sont particulièrement sujets à ce problème. En effet, contrairement à une élaboration par métallurgie des poudres, on ne sait pas exactement où se situent les NTC dans la matrice ni même s'ils y sont vraiment.

5.1.3. ELABORATION DE COMPOSITES AL – NTC

En étape ultime de notre démarche par intégration d'échelle, l'étude a en premier lieu porté sur l'élaboration de composites Al – NTC et la caractérisation de leurs propriétés électriques et mécaniques. La propriété de conduction électrique était notre fil d'Ariane. De nombreux essais ont été réalisés de façon systématique grâce aux poudres qui nous étaient fournies fonctionnalisées et revêtues de cuivre par le partenaire Novapack, plus particulièrement par G. Lacombe.

Bien qu'aucun échantillon n'ait pu présenter de conductivité électrique améliorée, nous avons démontré un effet composite sur les caractéristiques mécaniques du matériau. **Un gain net de 10% sur la résistance mécanique**, par rapport à la référence, a été obtenu **en maintenant le même niveau de conductivité électrique** que l'aluminium de référence.

Nous attribuons ce résultat (conductivité absolue égale ou inférieure à la référence) à plusieurs facteurs :

- les analyses de dosage carbone ont mis en évidence des **mauvais rendements matière des NTC** que nous avons obtenus (14% de rendement en carbone),
- **les NTC** que nous avons introduits **ont formé des carbures d'aluminium** (non conducteurs).

Etant données les teneurs que nous avons réellement obtenues dans le composite (inférieur à 0,15 % dans le meilleur des cas), leur contribution à la conductivité électrique n'était peut-être pas suffisamment perceptible. Ces analyses carbone dont nous avons relevé l'absence dans l'étude bibliographique, ont apporté un résultat pourtant essentiel à la compréhension du comportement électrique de nos composites.

En deuxième lieu, nous avons abordé une étude globale de notre procédé, aussi bien en ce qui concerne le parcours des NTC dans le liquide et les cinétiques de réactions qui s'y produisaient qu'au niveau de l'influence des poudres sur la germination et les paramètres de solidification. En particulier, nous avons pu constater grâce à des simulations numériques que, contrairement à ce qui est communément admis, un **brassage rapide du bain n'est pas la solution adéquate**. Un compromis est à définir entre la dispersion des NTC dans le liquide (via le brassage) et l'entraînement des particules dans le jet de coulée.

En nous basant sur un modèle de dissolution que nous avons éprouvé, nous avons calculé que **le dépôt cuivre se dissout instantanément** à l'échelle de temps du procédé sauf si une barrière d'oxyde est mise en place pour le protéger. Le coefficient de transfert de masse associé à cette réaction a été calculé et est inférieur à 100 nm.s^{-1} . En l'absence d'une telle barrière protectrice d'oxyde, nous avons vu que les NTC réagissent avec l'aluminium pour former le carbure Al_4C_3 .

Nous avons donc montré qu'en métallurgie liquide, l'intégration de poudres composites Cu – NTC à une matrice aluminium pose de nombreux problèmes quant à l'obtention d'une interface matrice / renfort satisfaisante et la survie des NTC (c'est-à-dire leur préservation). **La maîtrise de l'interface et de la transformation des NTC en carbures nous apparaît comme un point clé de la stratégie d'élaboration.** C'est pourquoi nous avons déterminé la cinétique de croissance des carbures d'aluminium.

Une démarche de corrélation par intégration d'images, couplée au modèle général de croissance des précipités en forme d'aiguille, nous a permis d'établir ce modèle de croissance des carbures d'aluminium :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \times \frac{D_c}{k \times \bar{r}} \times \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \quad (5.1)$$

Avec $D_c = 1,08 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = 4,08 \times 10^{-2} \times \frac{d\bar{L}}{dt} \quad (5.2)$$

Les calculs de germination hétérogène ont montré que seuls le cuivre et **les carbures d'aluminium peuvent favoriser la germination hétérogène de l'aluminium** mais qu'ils restent mineurs au regard de la germination aux parois du moule, d'autant que le cuivre se dissout dans l'aluminium. Des simulations numériques de remplissage et de solidification, couplées à des mesures expérimentales nous ont ensuite guidé pour obtenir une structure équiaxe la plus fine possible car nous pensons que c'est une telle structure qui permettra de mieux maintenir les NTC dispersés dans le solide.

Tout notre procédé a ainsi pu être modélisé : le brassage, les réactions physicochimiques et leurs cinétiques, la coulée et la solidification des barreaux composites. Nous avons, grâce à ces modèles, pu proposer des pistes d'optimisation pour les études futures.

5.2. ANALYSE DE L'ENVIRONNEMENT ET PERSPECTIVES D'ETUDES

Un point qui nous paraît crucial pour réussir à élaborer des composites à conductivité électrique améliorée grâce aux NTC, est la maîtrise des NTC et de leur approvisionnement. En effet, la mise au point à l'échelle pré-industrielle de composites Al – NTC (ou toute autre matrice) à conductivité électrique améliorée passe par la production répétable et à grande échelle de NTC dont on est sûr qu'ils sont conducteurs individuellement et en réseau.

Ensuite, la mise au point d'un procédé de fonctionnalisation à grande échelle avec dépôt métallique sur les NTC est également indispensable selon nous. La mise au point d'une métallurgie composite ayant les propriétés recherchées nécessite des dizaines (cela a été le cas avec nos travaux) voire des centaines de coulées car la démarche de recherche doit être rigoureuse et systématique. De fortes teneurs en NTC doivent pouvoir être testées et chaque paramètre doit pouvoir être testé plusieurs fois pour obtenir une information fiable.

La maîtrise des rendements matières liés à la manipulation des NTC et l'élaboration de composites NTC à matrices métalliques **est un enjeu majeur** pour les études futures.

La nature des NTC est également à étudier. Nous avons étudié l'effet composite induit par des NTC multiparois. Les NTC monoparoi et bi-parois sont réputés meilleurs conducteurs. Une étude d'élaboration de composites avec ces NTC (mono et bi-parois) sera à mener et leur propriétés à comparer à celles obtenues avec les NTC multiparois.

Nous pensons également que le travail de modélisation du procédé que nous avons commencé doit être poursuivi et amélioré, notamment en ce qui concerne l'hydrodynamique des suspensions de NTC et la physicochimie. Il s'agit en particulier de développer des modèles qui tiennent compte :

- de la géométrie des NTC et de leur souplesse,
- des tensions de surface entre le NTC et l'aluminium, ainsi que des angles de mouillages associés aux différentes phases (cuivre, carbure, oxyde) rencontrées durant l'élaboration et leur impact sur le comportement du NTC dans le liquide,
- des différences de densité et de l'évolution de la densité selon que le dépôt sur le NTC se dissout ou non,
- d'un régime permanent de coulée avec injection continue de NTC et de la solidification qui en résulte. Concrètement, il s'agit d'arriver à modéliser dans ce cas une coulée composite continue.

La solution coulée continue, parce que nous pensons qu'elle permet de s'affranchir en partie des problèmes de dispersion dans le four de mélange, est la solution qui est actuellement étudiée au NRC Lens pour la production de composites Cu – NTC. En effet, avec une matrice cuivre liquide, la dissolution du dépôt devient un atout pour intégrer les poudres et il n'y a plus aucun risque de formation de carbures (aucun carbure de cuivre n'est thermodynamiquement stable). Le problème des voiles d'oxydes est également oublié.

Un autre enjeu de l'étude des nanocomposites élaborés sera **la caractérisation fine des interfaces** et la compréhension des phénomènes interfaciaux. A l'heure actuelle, la caractérisation à l'interface NTC / matrice dans un composite, élaboré par métallurgie liquide notamment, reste une prouesse technique qu'il faudra sécuriser et rendre systématique. Des travaux ont été entrepris à l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET, UMR CNRS 8207) de l'université de Lille 1 et ont permis de réaliser des observations remarquables dans le cadre de la thèse de François Housear (45). Un échange de bonnes pratiques au niveau national permettra à toute la communauté de progresser.

Enfin, et pour élargir les horizons de recherche, nous souhaitons donner notre opinion sur l'élaboration de composites à matrice métallique ayant une conductivité électrique améliorée. Nous pensons que cela nécessite des innovations de rupture. Notamment, il faut être prêt à admettre que les moyens d'élaborations conventionnels de fil ébauche ne sont peut-être pas adaptés et il faut être prêt à explorer d'autres solutions.

En métallurgie liquide par exemple, la coulée gravité ne nous apparaît pas comme étant la solution idéale. La différence de densité entre la matrice et le renfort est telle que le renfort a tendance à remonter en surface, sauf brassage adéquat délicat à dimensionner et mettre en œuvre. C'est pourquoi nous pensons qu'une solution de coulée continue par le haut plutôt que par le bas serait pertinente. C'est un cas d'élutriation (séparation des sédiments en faisant circuler un fluide à une vitesse connue) appliqué au métal liquide et aux renforts. De telles coulées existent industriellement mais ne sont pas mises en œuvre pour la production de composites.

Toujours en métallurgie liquide, il faut peut-être envisager une solution de production non continue, comme l'infiltration de préformes (réseau en volume de NTC) judicieusement architecturées pour

qu'en fin de transformation (après laminage et tréfilage), le réseau infiltré soit encore percolant et la propriété de conduction maintenue.

De la même façon, les autres métallurgies ou les autres renforts sont peut-être les bonnes solutions à mettre en œuvre. L'extrusion en continue de poudres assemblées par métallurgies des poudres est une voie intéressante à explorer. Nous avons fait le choix des NTC, mais le graphène peut également être mis en œuvre par un dépôt à la surface d'un câble. Le bon substrat sera à trouver pour obtenir une adhérence graphène – substrat satisfaisante mais une telle solution nous affranchirait des contraintes liées à l'élaboration par métallurgie liquide.

Nous tenions à conclure en ouvrant d'autres pistes de recherche. Le chemin à parcourir pour l'élaboration de composites à matrice métallique ayant une conductivité électrique améliorée est encore long et parsemé de verrous scientifiques et techniques à lever.

6. ANNEXES

6.1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES CABLES

6.1.1. LIEN ENTRE RESISTANCE ET CONDUCTIVITE

La conductivité électrique σ des câbles est l'inverse de la résistivité ρ .

$$\sigma (S.m^{-1}) = \frac{1}{\rho (ohm.m)} \quad (6.1)$$

La résistivité d'un matériau est définie par sa résistance électrique d'un tronçon de 1 m de long et d'1 m² de section. La résistance d'un matériau de longueur L et de section S est donc donnée par :

$$R (\Omega) = \rho (\Omega.m) \times \frac{L (m)}{S (m^2)} \quad (6.2)$$

Pour définir la conductivité d'un matériau, on mesure sa résistance électrique sur un échantillon de géométrie connue. Cela est souvent fait par la méthode dite des 4 pointes (*four probe method* en anglais) sur le banc présenté Figure 6-1.

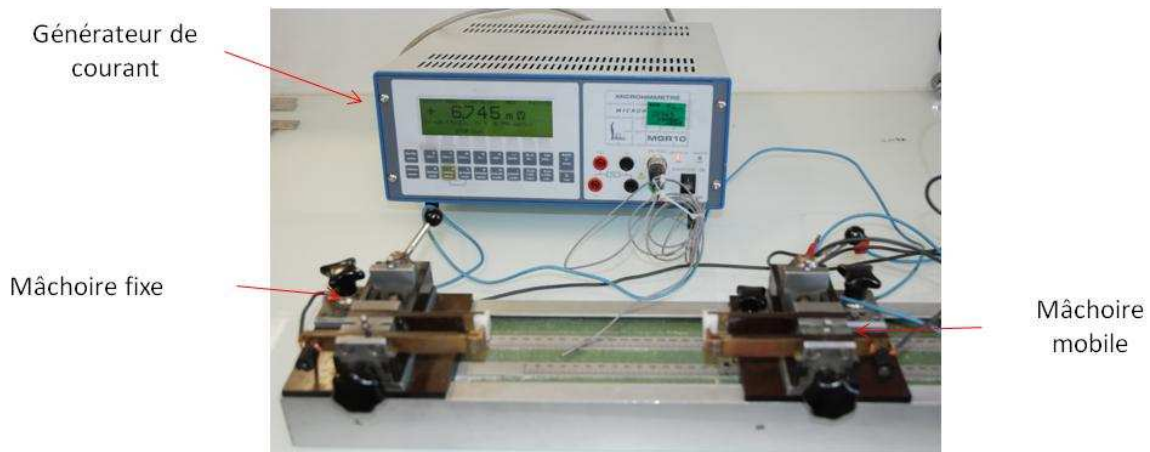


Figure 6-1 : Banc de mesure de résistance

Un câble de section connue S est serré entre deux mâchoires. Chaque mâchoire est constituée d'un mors et d'un couteau. Le câble est ainsi serré par deux mors et par deux jeux de couteaux distants d'une longueur connue L.

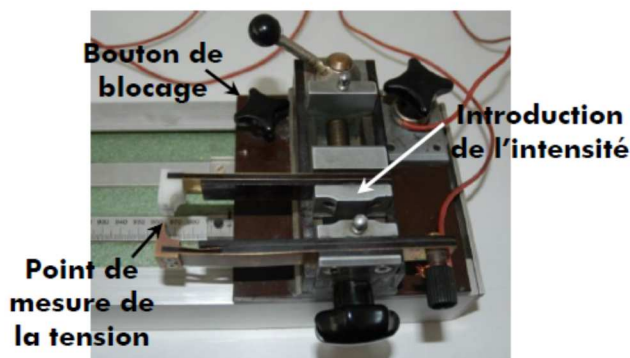


Photo 1 : Mâchoire mobile (Mâchoire située à gauche).

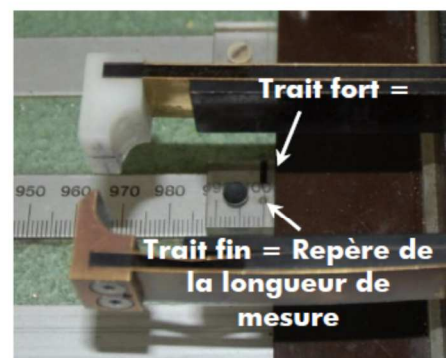


Photo 2 : Repère (Trait fin) pour le réglage de la longueur.

Figure 6-2 : Détails des mâchoires du banc de mesure

La photo 1 Figure 6-2 montre que le courant électrique d'intensité connue I est injecté dans le câble par les mors (« introduction du courant »), et la tension électrique est mesurée entre les deux couteaux (« point de mesure de la tension»). La résistance est ainsi déterminée par la loi d'Ohm comme le rapport de l'intensité (U) sur le courant (I) :

$$R (\Omega) = \frac{U (V)}{I (A)} \quad (6.3)$$

La résistivité du matériau étant connue, la conductivité électrique est alors déduite.

La résistance augmente avec la température d'un coefficient α selon l'équation (85) :

$$R = R_0 \times (1 + \alpha \times (T - 20)) \quad (6.4)$$

Où :

- R est la résistance du matériau à la température T .
- R_0 est la résistance du matériau à 20°C
- α est le coefficient de température du matériau. Pour l'aluminium, $\alpha = 0.00405$.

C'est pourquoi, la température de l'échantillon doit être stabilisée pour obtenir une valeur de résistance fiable. En pratique, le banc de mesure est dans une pièce où la température est contrôlée et on met à « reposer » le câble environ 2 heures avant de procéder aux mesures. Le câble reste également un temps significatif (de 30 min à une nuit entière) pour que la mesure moyenne de résistance soit représentative.

L'erreur de mesure sur les conductivités électriques est de l'ordre 0,2% pour les résistances mesurées sur des fils de longueurs supérieures à 60 cm. En deçà de 60 cm, l'erreur de mesure varie de 0,2% à 1%.

6.1.2. CONDUCTIVITE IACS

La conductivité électrique en $S.m^{-1}$ étant obtenue par mesure de la résistance, on définit couramment la conductivité selon le standard *International Annealed Copper Standard* (IACS) établi en 1913 (86). Elle définit la conductivité relative par rapport à la conductivité du cuivre pur recuit qui vaut $58.10^6 S.m^{-1}$. Cette conductivité relative est donnée en %IACS :

$$\%IACS_{matériau} = \frac{\sigma_{matériau} (S.m^{-1})}{58 \times 10^6 (S.m^{-1})} \times 100 \quad (6.5)$$

ou encore, si on considère les résistivités :

$$\%IACS_{matériau} = \frac{1.724 \times 10^{-8} (\Omega.m)}{\rho_{matériau} (\Omega.m)} \times 100 \quad (6.6)$$

- Le cuivre pur recuit produit par Nexans a une conductivité électrique de 101,4 %IACS (les techniques de purification du cuivre ont permis de gagner 1,4 % de conductivité en un siècle).
- L'aluminium A1350 a une conductivité de 62,5 (%IACS).

6.2. CLASSIFICATION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

La Norme européenne EN 485-2 classe les alliages d'aluminium en 8 familles en fonction de l'élément d'alliage principal. On distingue Tableau 26 plusieurs classes d'alliages en fonction de leur aptitude au durcissement :

Tableau 26 : Classes d'alliages d'aluminium

Aluminium à durcissement par écrouissage	Aluminium à durcissement structural
<ul style="list-style-type: none">• A1xxx : Al pur industriels (> 99% Al)• A3xxx : Al – Mn (0,5 à 1.5%)• A5xxx : Mg (0,5 à 5%)• A8xxx : Al – Fe (0,6 à 2%) – Si (0,3 à 1%)	<ul style="list-style-type: none">• A2xxx : Al – Cu (2 à 6%)• A4xxx : Al – Si (0,8 à 1.7%)• A6xxx : Al – Mg (0,5 à 1,5%) – Si (idem)• A7xxx : Al – Zn (5 à 7%) – Mg (1 à 2%)

Les éléments d'alliages vont agir sur la métallurgie de l'aluminium et modifier ses propriétés physiques pour les améliorer. Cette amélioration des propriétés mécaniques se fait par écrouissage (introduction de dislocations dans le matériau pour le durcir) ou par durcissement structural (précipitation contrôlée des éléments d'alliages en solution qui durcit le matériau en gênant la déformation).

Les alliages pour application électrique sont issus des familles A1xxx et A6xxx.

6.3. METHODE DE DEPOT DE CUIVRE UTILISE DURANT LA THESE

Les dépôts en voie liquide sont très étudiés dans la littérature (16). Ils possèdent l'avantage de pouvoir individualiser et déposer efficacement un métal à la surface des CNT (dépôt homogène et reproductible). Deux grands types de dépôts en voie liquide sont disponibles dans la littérature :

- les dépôts dits *electroless*,
- les dépôts dits *Molecular Level Mixing*.

Pour la thèse, c'est le dépôt *Molecular Level Mixing* qui a été utilisé. Le principe du Molecular Level Mixing est illustré à la Figure 6-3.

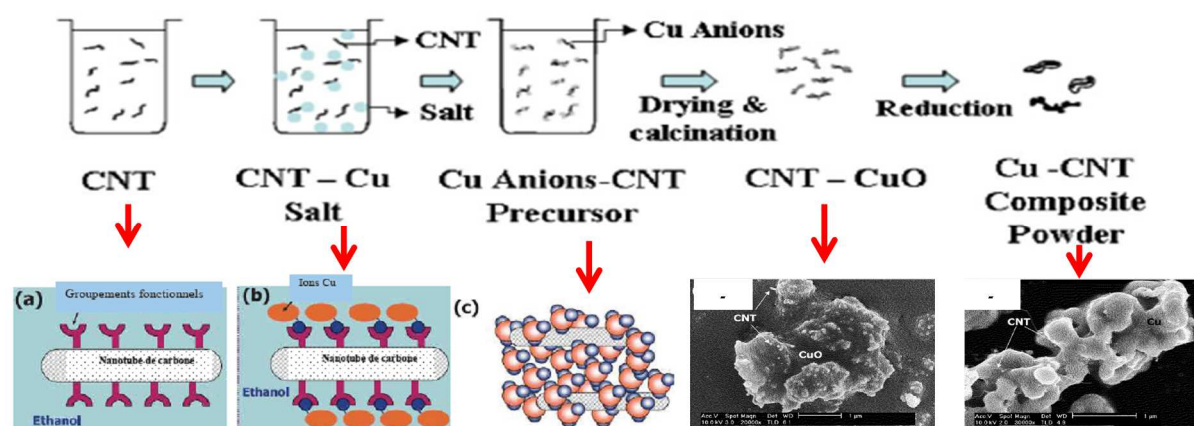


Figure 6-3 : *Molecular Level Mixing* : activation chimique avant oxydation-réduction (15)

(a) Un traitement à l'éthanol ou à l'acide disperse les fibres et « fonctionnalise » leur surface avec des liaisons COH. (b) Des ions cuivre sont ajoutés (sous forme de sulfate ou de sel) à la solution. (c) Les ions cuivre catalysent et croissent sous forme de plots. (d) La poudre obtenue est éventuellement mélangée est calcinée pour oxyder le cuivre. (e) L'ensemble est ensuite réduit sous flux d'hydrogène. Le cuivre est présent sous forme de « plots ».

Silvain *et al* (64) ont mis au point et optimisé un procédé qui ressemble au *Molecular Level Mixing* et qui est retenu pour le projet MC+. Les CNT sont traités dans une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 pendant 30min à $80^\circ C$, puis sont mélangés avec de la poudre de cuivre dendritique. L'ensemble est ensuite calciné puis réduit sous azote hydrogéné. La liaison matrice renfort se fait par un pont oxygène phosphore. Il est possible de faire varier les paramètres temps et températures des différentes étapes, l'aspect du dépôt final de cuivre sur le substrat en est alors modifié, ce qu'illustre la Figure 6-4.

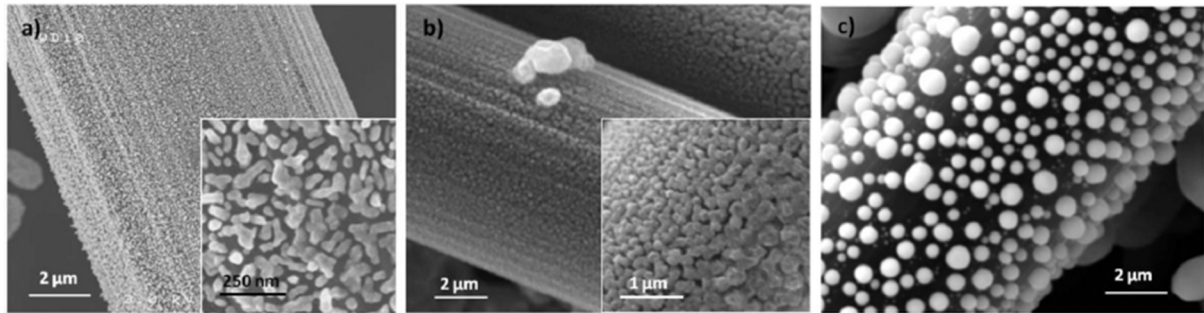


Figure 6-4 : Effet des temps de réduction sur la forme du cuivre déposé sur fibres de carbone d'après (a) 10min (b) 30min (c) 60min (issu de (64))

Ces dépôts permettent un revêtement de cuivre principalement, ou de nickel, car c'est opportun en métallurgie des poudres pour des applications à matrice cuivre. Les dépôts de cuivre sont opportuns pour des matrices aluminium également car Cu et Al réagissent pour former un intermétallique Al_2Cu qui forme une interface forte. En métallurgie liquide, le dépôt de Cu permet un meilleur mouillage par l'aluminium liquide.

6.4. NOTIONS SUR LA PRATIQUE DE L'INDUCTION

Lorsque ce n'est pas précisé, les formules et figures présentées ci-dessous sont issues de (85).

6.4.1. LA FUSION PAR INDUCTION

Un four électrique à induction est constitué d'un inducteur isolé du métal liquide par un réfractaire qui peut être acide, neutre ou basique. La Figure 6-5a illustre que lorsqu'une charge est placée dans le centre de la bobine et qu'un courant électrique circule dans l'inducteur, la charge chauffe. Un champ magnétique est généré par la circulation du courant dans l'inducteur. Ce champ magnétique traverse la charge et y induit des courants. Ce sont ces courants qui, par effet Joule, font chauffer la charge. Ces courants ne circulent pas dans toute la charge, mais seulement en surface comme le montre la Figure 6-5b.

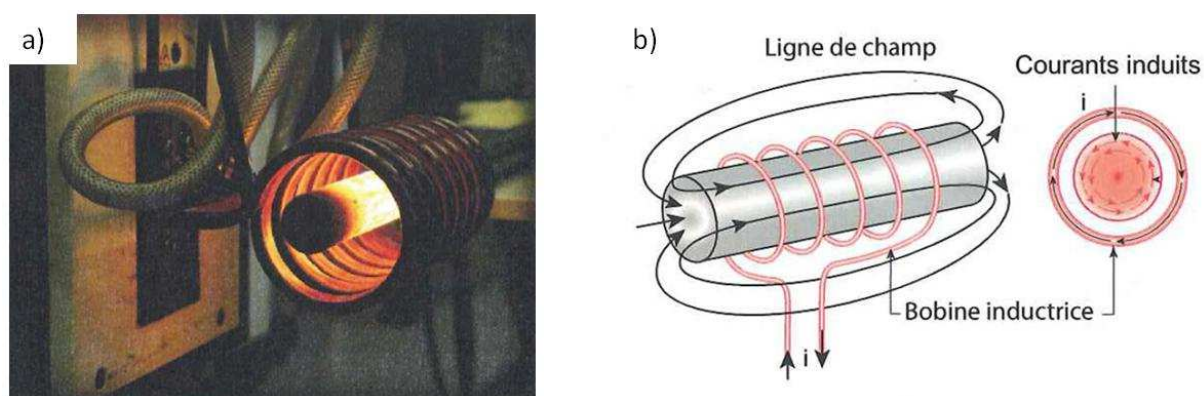


Figure 6-5 : a) Illustration de la chauffe par induction, b) mise en évidence des courants induits en surface (87)

La profondeur de pénétration des courants induits, appelée épaisseur de peau, et notée δ , est reliée à la fréquence de fonctionnement du four et les propriétés du matériau par :

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{\rho \times 10^7}{\mu_r \times f}} \quad (6.7)$$

Avec :

- δ l'épaisseur de peau (m),
- ρ la résistivité ($\Omega \cdot m$),
- μ_r la perméabilité relative,
- f la fréquence du courant (Hz).

On peut tracer des courbes propres à chaque métal pour obtenir la dimension des morceaux à enfourner dans un four électrique à induction (87).

L'épaisseur de peau est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence. Plus une charge est petite – comme des poussières par exemple – plus il faudra monter en fréquence pour réussir à fondre cette charge, c'est ce qu'illustre la Figure 6-6. La chaleur induite en surface est ensuite homogénéisée dans toute la charge par conduction.

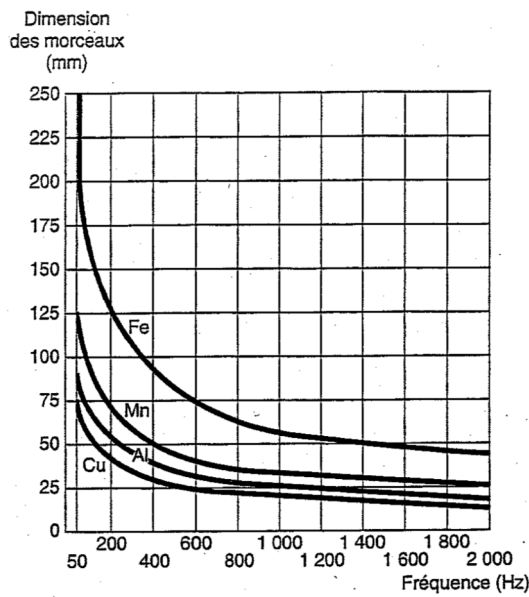


Figure 6-6 : Dimensionnement des charges de divers métaux en fonction de leur épaisseur de peau

6.4.2. L'INDUCTION COMME MOYEN DE BRASSAGE

Le champ magnétique issu de l'inducteur interagit avec les courants électriques et crée des forces de Laplace électromagnétiques qui brassent le bain et permettent généralement une bonne homogénéisation du métal liquide élaboré dans un four électrique à induction. Ce brassage, appelé brassage électromagnétique naturel, fait apparaître un « dôme » de métal liquide à la surface du bain (Figure 6-7).

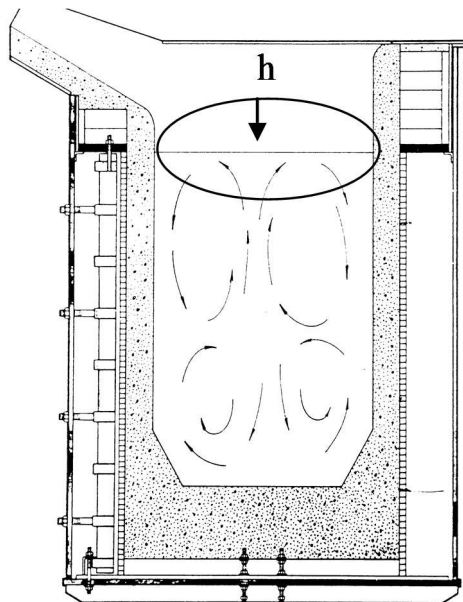


Figure 6-7 : Brassage magnétique dans le four

L'amplitude de ce brassage est inversement proportionnelle à la densité du métal et à la racine carrée de la fréquence appliquée au four. La hauteur h du dôme est donnée par :

$$h = \frac{P}{d} \times \sqrt{\frac{1}{\rho \times f}} \quad (6.8)$$

Avec :

- P la puissance spécifique (W),
- d la densité du métal liquide,
- ρ la résistivité du métal liquide ($\Omega.m$),
- f la fréquence du four (Hz).

L'utilisation de plusieurs bobines permet de modifier le brassage électromagnétique naturel pour brasser le liquide dans le sens voulu. Ainsi il est possible de ne brasser qu'une zone choisie de métal liquide. Il est également possible de supprimer le dôme et de brasser tout le bain en direction du bas du creuset par exemple.

6.4.3. L'INDUCTION POUR L'ELABORATION DE NOS COMPOSITES

La fusion d'un métal peut être directe, c'est-à-dire que le courant est induit directement dans la charge métallique. Les notions d'épaisseur de peau et de brassage vues à l'instant prennent alors toute leur importance.

La fusion peut également être indirecte. Dans le cas des métaux fortement conducteurs, le rendement électrique d'un four à induction étant moins bon que pour des matériaux moins conducteurs, on peut choisir de chauffer le creuset plutôt que directement la charge métallique. Le creuset chauffe selon les mêmes modalités que vues précédemment, et la chaleur est ensuite transmise par conduction à la charge placée au centre du creuset. Le brassage n'est alors plus observé car les forces de Laplace sont induites dans le creuset solide et non plus dans le liquide.

C'est la fusion indirecte qui a été retenue pour les essais d'élaboration de composites au vu des matériels dont nous disposons et de nos besoins.

Pour répondre à des problématiques de dispersion des NTC dans le métal liquide pour lesquelles le brassage mécanique a montré ses limites pendant la thèse, il est envisagé pour la suite d'utiliser la fusion directe et de moduler le brassage électromagnétique.

6.5. FLUX ET PROFILS DE DIFFUSION

La température permet d'activer la diffusion que ce soit dans le cas de métaux purs ou d'alliages. Les atomes diffusant de façon aléatoire, la différence de composition de soluté B entre un point L_1 de composition C_B^1 et un point L_2 de composition C_B^2 dans une matrice A, va donner la force motrice nécessaire à la diffusion.

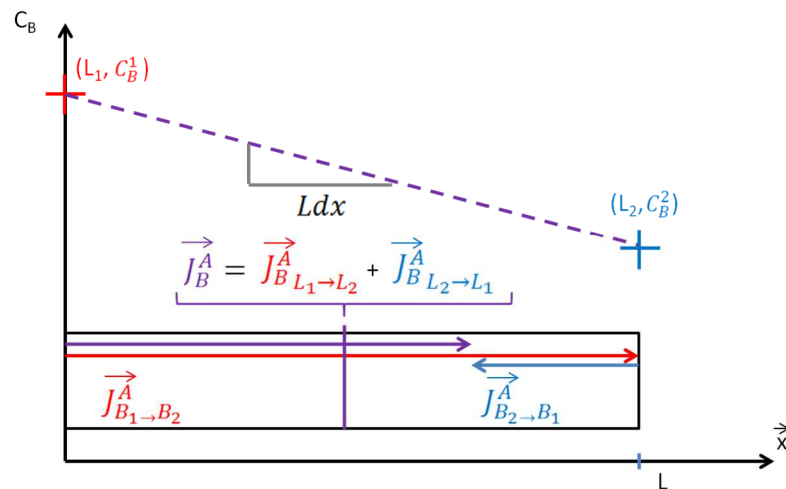


Figure 6-8 : Profil et flux de diffusion

La Figure 6-8 montre que le flux de diffusion total \vec{J}_B^A des atomes B présents dans une matrice A, à travers une section entre L_1 et L_2 , est la somme des flux de B allant respectivement de L_1 vers L_2 et de L_2 vers L_1 . On voit que ce flux est proportionnel au gradient de concentration chimique de l'espèce B entre les points L_1 et L_2 . C'est donc bien ce gradient qui donne la force motrice à la diffusion. Et comme c'est le coefficient de diffusion de B dans A qui détermine la vitesse de diffusion du soluté B dans la matrice A, le flux de B dans A – en régime permanent – s'exprime par :

$$\vec{J}_B^A \text{ at.cm}^2.\text{s}^{-1} = -D_B^A \cdot \vec{\nabla} C_B = -D_B^A \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6.9)$$

$$\Rightarrow J_B^A \text{ at.cm}^2.\text{s}^{-1} = -D_B^A \cdot \frac{C_B^2 - C_B^1}{L_2 - L_1} \quad (6.10)$$

On reconnaît la première loi de Fick qui régit les phénomènes de diffusion en régime permanent. Cet exemple est un cas idéal où le profil de diffusion est linéaire et indépendant du temps. Il permet de bien comprendre les concepts de la diffusion. Lorsque l'on veut calculer des cinétiques, l'intégration de la deuxième loi de Fick le permet :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.11)$$

La solution de l'équation différentielle (6.11) permet de connaître la composition en soluté d'un point L_x de coordonnées x à tout instant t :

$$C(x, t) = C_B^1 - (C_B^2 - C_B^1) \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \times \sqrt{D_B^A \times t}}\right) \quad (6.12)$$

La fonction erreur :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (6.13)$$

permet d'illustrer l'évolution du profil de diffusion au cours du temps. La Figure 6-9 montre un exemple de l'évolution du profil de diffusion.

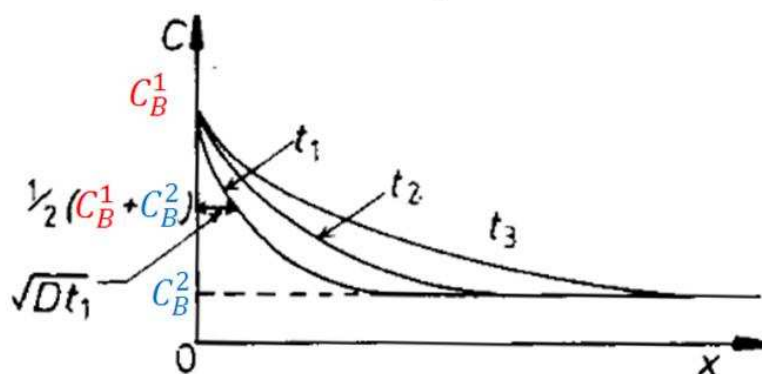


Figure 6-9 : Evolution du profil de diffusion avec le temps (d'après (9))

6.6. CINETIQUE DE CROISSANCE DES PRECIPITES DANS LES MATRICES SOLIDES

6.6.1. MODELE GENERAL

La vitesse de croissance des précipités sphériques dans des matrices solides exprimée en fonction du coefficient de diffusion est donnée par le modèle général ((88) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{kD}{kR + D} \times \frac{C_0 - C_\alpha^{éq}}{C_\beta - C_\alpha} \quad (6.14)$$

Qui devient :

$$dR = \frac{kD}{kR + D} \times \frac{C_0 - C_\alpha^{éq}}{C_\beta - C_\alpha} \times dt \quad (6.15)$$

Où :

- R est le rayon du précipité, considéré sphérique (m),
- k est la constante de réaction, le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$),
- D est le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant ($m^2.s^{-1}$),
- C_0 est la concentration en soluté dans la matrice (%at. ou %wt.),
- $C_\alpha^{éq}$ est la concentration d'équilibre lue sur le diagramme d'équilibre en tenant compte de l'effet Gibbs-Thomson (%at) si le précipité a une forme non plane (%at. ou %wt.),
- C_α est la concentration à l'équilibre lue sur le diagramme d'équilibre (pour la résolution de l'équation, on pose $C_\alpha^{éq} = C_\alpha$) (%at. ou %wt.),
- C_β est la concentration %at de soluté dans le précipité.

Deux hypothèses sont alors envisagées :

- hypothèse 1 : la croissance d'un précipité sphérique par réaction interfaciale,
- hypothèse 2 : la croissance d'un précipité sphérique par diffusion,
- hypothèse 3 : la croissance d'un précipité en forme d'aiguille.

6.6.2. HYPOTHESE 1 : CROISSANCE PAR REACTION INTERFACIALE

La vitesse de réaction interfaciale est supposée suffisamment rapide pour ne pas limiter la croissance du précipité. Dans ce cas, cela revient à dire que le coefficient de diffusion est petit devant le coefficient de transfert de masse ($D \ll kR$). Le terme qui caractérise la vitesse de croissance en fonction de sa géométrie devient :

$$\frac{kD}{kR + D} \sim \frac{D}{R}, \text{ pour } D \ll kR \quad (6.16)$$

Le modèle vu à l'équation (6.15) se simplifie selon l'expression suivante :

$$dR = \frac{D}{R} \times \frac{c_0 - c_\alpha^{éq}}{c_\beta - c_\alpha} \times dt \quad (6.17)$$

On reconnaît ici la forme du modèle de croissance de précipités en forme d'aiguilles vu dans le paragraphe « Rappels théoriques sur la croissance des précipités en forme d'aiguilles » à la page 171. C'est pourquoi nous pouvons dire que la croissance de précipité en forme d'aiguille est un mécanisme diffusif non limité par le transfert de masse à l'interface.

6.6.3. HYPOTHESE 2 : CROISSANCE PAR DIFFUSION

Ici, la diffusion est suffisamment rapide pour ne pas limiter la croissance. C'est la vitesse de réaction interfaciale qui va être déterminante pour la cinétique de croissance. Dans ce cas, on considère que le coefficient de diffusion l'emporte sur le transfert de masse ($D \gg kR$). Il vient :

$$\frac{kD}{kR + D} \sim k, \text{ pour } D \gg kR \quad (6.18)$$

Le modèle se simplifie alors selon l'expression :

$$dR = k \times \frac{c_0 - c_\alpha^{\text{éq}}}{c_\beta - c_\alpha} \times dt$$

k est le coefficient de transfert de masse.

6.7. TABLES DES FIGURES

Figure 2-1 : Schématisation du mouillage (2)	14
Figure 2-2 : Angle de mouillage et surface rugueuse, modèles de Wenzel et Cassie	15
Figure 2-3 : Diagramme d'Ellingham des oxydes (4)	17
Figure 2-4 : Coefficients de diffusion des métaux dans l'aluminium.....	20
Figure 2-5 : Variation d'énergie libre des phases liquide et solide en fonction de la température (d'après (8))	21
Figure 2-6 : Evolution énergétique lors de la solidification d'un embryon	22
Figure 2-7 : Contribution des termes surfacique et volumique sur la variation d'énergie volumique...	23
Figure 2-8 : Energie de germination homogène de l'aluminium en fonction de la taille du germe.....	24
Figure 2-9 : Intensité de germination et temps d'incubation dans l'aluminium en fonction de la température, germination homogène et hétérogène	25
Figure 2-10 : Calotte sphérique pour la germination hétérogène, issu de (11)	26
Figure 2-11 : Energies de germination en fonction de l'angle de mouillage	27
Figure 2-12 : Effet de l'angle de mouillage sur (a) l'intensité de germination, et sur (b) le temps de germination de 1 germe/cm ³	27
Figure 2-13 : Représentation d'une cavité sous forme de cône (10).	28
Figure 2-14 : Macrostructure et courbes d'analyse thermique correspondantes (12)	30
Figure 2-15 : Représentation schématique des structures de solidification d'alliage monophasé en fonction des grandeurs v (mm.s ⁻¹) et G (°C.mm ⁻¹) (12).....	31
Figure 2-16 : Sédimentation d'une particule en fonction de sa taille et comportements possibles à la solidification pour une vitesse de solidification donnée	32
Figure 2-17 : Structure usuelle de solidification en lingot (18)	34
Figure 2-18 : (a) et (b) Mise en évidence d'une structure plus fine par la rugosité du moule (a) et (b); (c) Augmentation de la proportion de grains équiaxes (en %) avec une hauteur de coulée plus importante.....	35
Figure 2-19 : Solidification dans une coulée continue (d'après (20)).....	36
Figure 2-20 : Schéma de coulée continue sur roue (procédé Southwire), procédé industriel utilisé à Nexans Lens.	37
Figure 2-21 : Structures de solidification obtenues par coulée continue de cuivre avec (haut) une vitesse de coulée lente et (bas) une vitesse rapide.	37
Figure 2-22 : (a) Coulée continue traditionnelle avec puits de solidification; (b) principe de la coulée continue OCC.....	38
Figure 2-23 : Différents procédés possibles avec la coulée OCC (a) par le bas, (b) par le bas après un col de cygne, (c) par le haut, (d) horizontale	38
Figure 2-24: Evolution des publications parues traitant des MMC-NTC au 25.02.2015	40
Figure 2-25 : Figure 2 25 : Chiralité des NTC.....	41
Figure 2-26 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de nanotubes de carbone (24)	43
Figure 2-27: Influence des éléments d'alliages sur la conductivité de l'aluminium (issu de (25)).....	44
Figure 2-28 : Challenges à relever pour élaborer des MMC-NTC, familles et exemples de procédés ...	47
Figure 2-29 : Comparatif des améliorations relatives en R_M et dureté obtenues par (a) métallurgie des poudres (issu de (45)) et (b) par voie de fonderie (détail page 56)	50
Figure 2-30 Cinétique de mouillage d'Al pur liquide sur (Cv) carbone vitreux, (Cp) carbone pyrolytique,(Cpg) graphite pseudo monocristallin (51)	52
Figure 2-31 : angle de mouillage à 700°C sous hydrogène entre (a) Al et graphite, (b) Al et graphite revêtu de cuivre (50).....	54
Figure 2-32 : Angle de mouillage entre des pellets (b) de NTC bruts et (c) de NTC recouverts de SiC (53)	54
Figure 3-1 : Fibres de carbone brutes après broyage	68

Figure 3-2 : Cuivre dendritique utilisé pour le dépôt de cuivre (66)	68
Figure 3-3 : Protocole de dépôt de cuivre sur les fibres de carbone (dépôt réalisé par le partenaire Novapack)	69
Figure 3-4 : Dépôt de SiC sur NTC (a - c) et mise en évidence du dépôt SiC (d), extrait de (53)	70
Figure 3-5 : (a – c) Protocole de dépôt SiC sur les fibres de carbone, (b) Fibres de carbone revêtues de SiC.	71
Figure 3-6 : Microanalyse EDS sur des NFC avec dépôt SiC	71
Figure 3-7 : Forme générale des échantillons et zones de prélèvement d'échantillons	72
Figure 3-8 : Fibres de carbone non intégrées à l'aluminium	73
Figure 3-9: Fibres dans porosité suite à refroidissement naturel (a) et fibres intégrées dans la matrice suite à refroidissement par trempe à l'eau (b)	74
Figure 3-10 : Schématisation du protocole d'élaboration pour l'essai brassage EM naturel	75
Figure 3-11 : Effet du brassage EM : (gauche) fibres dans porosité (droite) quelques fibres intégrées à la matrice	75
Figure 3-12 : Schématisation du protocole d'élaboration pour l'essai brassage mécanique	76
Figure 3-13 : Fibres intégrées dans la matrice après brassage mécanique.....	76
Figure 3-14 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C	77
Figure 3-15 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C	77
Figure 3-16 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C	77
Figure 3-17 : Couche d'alumine entre l'aluminium et la fibre de carbone.....	78
Figure 3-18 : Schéma d'un sucre de poudre composite Cu – FC.....	79
Figure 3-19 : Fibres enfournées sous forme de sucre (a) quelques fibres sont dans la matrice, (b) le sucre est resté compact et les fibres n'ont pas pu être intégrées dans l'aluminium liquide	80
Figure 3-20 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 900°C	81
Figure 3-21 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 900°C	81
Figure 3-22 : Intérieur d'un sucre en fin de fusion.....	82
Figure 3-23 : Fibres dans un sucre en fin de fusion	82
Figure 3-24 : Fibres dans un sucre en fin de fusion	83
Figure 3-25 : Poudre composite Cu - FC intégrée avec papillote en papier	83
Figure 3-26 : Fibres avec SiC intégrées dans la matrice d'aluminium A1350, brassage mécanique.	85
Figure 3-27 : Fibre de carbone revêtue de SiC dans une matrice A1350.....	86
Figure 3-28 : Fibre de carbone revêtue de SiC dans une matrice A1350.....	86
Figure 3-29 : Fibres aux joints de grain dans A1350 avec pollution Cu.....	87
Figure 3-30 : Fibres avec dépôt SiC aux joints de grain dans matrice AA6201.....	88
Figure 3-31 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C	88
Figure 3-32 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C	88
Figure 3-33 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 670°C	89
Figure 3-34 : Micrographie et microanalyse sur échantillon élaboré à 900°C	89
Figure 3-35 : Vue d'ensemble du montage expérimental (crédit : JD Process).....	92
Figure 3-36 : Représentation graphique du brassage électromagnétique naturel dans un four à induction.....	95
Figure 3-37 : Dispersion des particules simulée avec le logiciel Comsol (crédit : Sébastien Dablement).....	96
Figure 3-38 : Vues latérales et cavalière du four de fusion (crédit : JD Process).....	97
Figure 3-39 : Vues latérales et cavalière du four de mélange (crédit : JD Process).....	98
Figure 3-40 : Injecteur conçu par Nexans (crédit : JD Process)	99
Figure 3-41 : Contacteur permettant la mise en route de l'actionneur de coulée (crédit : JD Process).	99
Figure 3-42 : Moule métallique n°1	100
Figure 3-43 : Simulation du remplissage et de la solidification du moule n°1	100
Figure 3-44 : Défauts de coulée sur barreaux obtenus avec le moule n°1.....	101
Figure 3-45 : Simulation montrant un remplissage doux des barreaux et vues du moule n°2	101
Figure 3-46 : Grappe de coulée des barreaux obtenue avec le moule n°2	102

Figure 3-47 : Barreaux de coulée obtenus avec le moule n°2.....	102
Figure 3-48 : Nanofibres de carbone brute observées au FEG (crédit : Nicolas Masquelier).....	105
Figure 3-49 : Poudre composite Cu - NFC après dépôt de cuivre (crédit : Nicolas Masquelier).....	105
Figure 3-50 : Echantillonnage pour transformation des barreaux en fil ébauche.....	106
Figure 3-51 : Cupules formés durant le test de traction (crédit : N. Masquelier).....	108
Figure 3-52 : Microanalyse sur une NFC potentielle qui est en fait une crête de cupule (crédit : N. Masquelier).....	108
Figure 3-53 : NFC dans la matrice sur faciès de rupture (crédit : N. Masquelier).....	109
Figure 3-54 : Présence de cuivre aux NFC, détectée par microanalyse (crédit : N. Masquelier).....	109
Figure 3-55 : images MET sur composites Al – NFC déformés à chaud (crédit : M. Le Troëdec).....	110
Figure 3-56 : Evolution des résistances maximale à la traction et élastique (respectivement R_M , R_e) et de l'allongement (A%) en fonction de la teneur massique en NFC sur les composites déformés à froid (a) et à chaud (b).....	113
Figure 3-57 : Courbes des constantes mécaniques typiquement rencontrées dans la littérature, ici une matrice A2024 (Al – 4% Cu) renforcée de NTC par métallurgie des poudres (35).....	114
Figure 3-58 : Densité de dislocations en fonction du taux d'écroutissage	116
Figure 3-59 : Contribution Hall-Petch de nos échantillons	117
Figure 3-60 : Contribution du cuivre en solution solide dans de l'aluminium A1350 déformé à froid .	118
Figure 3-61 : Contribution du cuivre en solution solide dans de l'aluminium A1350 déformé à 450°C	119
Figure 3-62 : Références et composites déformés à chaud : Résistance élastique mesurée vs. résistance élastique calculée par les contributions	120
Figure 3-63: Résistance mécanique des composites déformés à froid en fonction de leur teneur en cuivre	122
Figure 3-64 : Contribution du cuivre sur la résistance mécanique des composites déformés à froid et quantification de la contribution « nette » des NFC en fonction de leur teneur en cuivre jusque 0,1%wt	123
Figure 3-65 : Résistance mécanique des composites déformés à 450°C en fonction de leur teneur en cuivre	123
Figure 3-66 : Conductivité électrique des barreaux composites Al – NFC déformés à froid en fonction de leur teneur massique en cuivre	126
Figure 3-67 : Conductivité électrique des barreaux composites Al – NFC déformés à 450°C en fonction de leur teneur massique en cuivre	126
Figure 3-68 : Résistance mécanique des échantillons déformés à froid en fonction du temps d'immersion des NFC et de la température du bain liquide	128
Figure 3-69 : Résistance mécanique des échantillons déformés à chaud en fonction du temps d'immersion des NFC et de la température du bain liquide	129
Figure 4-1 : Conductivité électrique des composites en fonction de la teneur massique en NTC.....	136
Figure 4-2 : Conductivités électriques des composites Al - NTC en fonction de % masse NTC obtenus en fonction du conditionnement à la livraison des NTC : (gauche) NTC secs, (droite) NTC humides	137
Figure 4-3 : Conductivités électriques des composites élaborés dans le moule n°2 : (gauche) avec NTC secs, (droite) avec NTC humides.....	137
Figure 4-4 : Traces de surfactant utilisé par Nanocyl pour maintenir les NTC humides en solution....	138
Figure 4-5 : Résistance mécanique mesurée sur des composites Al - NTC	139
Figure 4-6 : Micrographie optique sur fil ébauche élaboré avec NTC humides	140
Figure 4-7 : Observation au MEB-FEG de NTC prisonniers dans une inclusion d'oxydes.....	141
Figure 4-8 : Spectre de microanalyse montrant la présence de cuivre avec les NTC	141
Figure 4-9 : Cartographie montrant la présence de cuivre, de carbone et d'oxygène au niveau de l'inclusion d'oxydes	142
Figure 4-10 : NTC dans une porosité.....	142
Figure 4-11 : NTC dans une porosité : (gauche) mesures de diamètre confirmant que ce sont des NTC et (droite) cartographie EDS montrant que le cuivre n'est pas détecté	143

Figure 4-12 : Précipité typiquement rencontré dans les grains d'aluminium composite.....	144
Figure 4-13 : Microanalyses sur un précipité montrant localement la présence d'une phase contenant du cuivre	145
Figure 4-14 : Micrographie MEB d'un carbure d'aluminium et microanalyse associée. La détection du pic du bore nous conforte dans l'idée qu'il s'agit là d'un carbure.	145
Figure 4-15 : Autre micrographie MEB d'un carbure d'aluminium et microanalyse associée. La détection du pic du bore nous conforte dans l'idée qu'il s'agit là d'un carbure.	146
Figure 4-16 : Résultats de la simulation avec Comsol de la coulée d'une suspension de particules brassées à 450 tours.min ⁻¹ (crédits : Sébastien Dablement).....	148
Figure 4-17 Résultats de la simulation avec Comsol de la coulée d'une suspension de particules brassées à 20 tours.min ⁻¹ (crédits : Sébastien Dablement).....	149
Figure 4-18 : Différents cas étudiés	151
Figure 4-19: Etude du cuivre en contact avec l'aluminium liquide	152
Figure 4-20 : Diagramme d'équilibre Al-Cu montrant la solubilité du cuivre dans l'aluminium liquide	153
Figure 4-21 : Section des cylindres après dissolution dans A1350 à 730°C en fonction du temps.	156
Figure 4-22 : Section relative des cylindres après dissolution dans A1350 à 730°C en fonction du temps.....	156
Figure 4-23 : Cylindres en cuivre immergés : évolution du rayon en fonction du temps dans notre système et comparaison aux prévisions du modèle	157
Figure 4-24 : Cas étudié	158
Figure 4-25 : Diagramme d'Ellingham des espèces cuivre et aluminium.....	159
Figure 4-26 : Parcours moyen (Dt) en angströms (Å) d'un atome de cuivre dans l'alumine solide à 800°C, exprimé en fonction du temps.	161
Figure 4-27 : Evolution de l'aire des cylindres oxydés en surface (traits pleins) en fonction du temps et comparaison avec les cylindres de cuivre non oxydés (tirets)	162
Figure 4-28 : Evolution relative de la section des cylindres oxydés dans le temps et teneur en cuivre associée du bain d'A1350 liquide.	163
Figure 4-29 : Evolution du rayon des cylindres oxydés en surface, en fonction du temps	163
Figure 4-30 : Coefficients de transfert de masse Cu à travers Al ₂ O ₃ des cylindres	164
Figure 4-31 : conclusions de l'étude thermodynamique et cinétique du cuivre dans l'aluminium liquide	166
Figure 4-32 : Etude du cas où de l'oxygène est présent à l'interface NTC / aluminium.....	167
Figure 4-33 : Diagramme d'Ellingham de formation des oxydes d'aluminium et de carbone	168
Figure 4-34 : Comportement du NTC avec oxygène présent à l'interface	169
Figure 4-35 : Cas sans oxygène à l'interface NTC / aluminium.....	170
Figure 4-36 : Diagramme de phase binaire Al - C.....	170
Figure 4-37 : Carbures observés dans des composites Al – FC (a) et (b) (79), (c) et (d) (80)	172
Figure 4-38 : Carbures observés dans des composites Al – NTC : a) élaboré par métallurgie des poudres (H. Kwon, 2010), élaboré par métallurgie liquide : b) et c) (L. Ci, 2006)	172
Figure 4-39 : Carbures d'aluminium sur un échantillon fortement chargé en NTC	178
Figure 4-40 : (a) Le rayon critique est trop grand par rapport au diamètre du substrat, germination impossible (b) germination possible (tiré de (10))	183
Figure 4-41 : Calotte sphérique de rayon 5 nm sur une boule de diamètre 100 nm, la surface de contact peut être admise comme étant plane.	184
Figure 4-42 : Taille de rayon critique actif en fonction de la surfusion.....	185
Figure 4-43 : Energies de germination hétérogène	185
Figure 4-44 : Intensité de germination en fonction de la surfusion et temps d'incubation pour 1 germe par cm ³ et par seconde.....	186
Figure 4-45 : Temps d'incubation d'un germe par cm ³ et par seconde	187
Figure 4-46 : Cuivre en forme de cubes obtenus par un dépôt sur des NTC depuis une phase vapeur de cuivre (crédit : N. Masquelier, T. Paniagua).....	188

Figure 4-47 : Moule construit par NovaFlow & Solid CV TM et maillage de la grappe de coulée (modèle utilisé pour étudier le refroidissement avec poteyage 100% conducteur ou 100% isolant).....	191
Figure 4-48 : Moule construit avec un noyau de paroi permettant l'application d'un poteyage isolant sur les amenées de métal (modèle utilisé pour étudier le refroidissement avec poteyage mixte).	191
Figure 4-49 : Interface de saisie des paramètres de coulée.....	192
Figure 4-50 : (gauche) Vitesse du métal pendant le remplissage montrant des zones turbulentes, (droite) remplissage non symétrique du moule.....	193
Figure 4-51 : simulation de remplissage du moule n°2 froid avec poteyage conducteur.....	194
Figure 4-52 : Simulation du remplissage du moule n°2 chaud avec poteyage isolant	195
Figure 4-53 : Analyses thermiques de la coulée en moule n°2 chaud avec poteyage isolant uniquement	196
Figure 4-54 : Caractérisation de la solidification en bas du barreau.....	196
Figure 4-55 : Caractérisation de la solidification en haut du barreau	197
Figure 4-56 : Macrostructure de coulée en moule n°2 chaud avec poteyage isolant (structure colonnaire).....	198
Figure 4-57 : Simulation de remplissage du moule n°2 froid avec un poteyage isolant	198
Figure 4-58 : Analyses thermiques issues des capteurs haut et bas du barreau coulé en moule froid avec poteyage isolant uniquement.....	199
Figure 4-59 : Caractérisation de la solidification en moule froid avec poteyage isolant, bas du barreau	199
Figure 4-60 : Caractérisation de la solidification en moule froid avec poteyage isolant, haut du barreau	200
Figure 4-61 : Macrostructures de solidification obtenues dans le moule n°2 froid avec poteyage isolant	200
Figure 4-62 : Simulation de remplissage du moule n°2 chaud avec poteyage mixte.....	201
Figure 4-63 : Analyses thermiques issues des capteurs haut et bas d'après les simulations de coulée en moule chaud avec poteyage mixte	202
Figure 4-64 : Caractéristiques de solidification dans le moule n°2 chaud avec poteyage mixte, bas du barreau	202
Figure 4-65 : Caractéristiques de solidification dans le moule n°2 chaud avec poteyage mixte, haut du barreau	203
Figure 4-66 : Macrostructures de solidification dans le moule n°2 chaud avec poteyage mixte.....	204
Figure 4-67 : Simulation de remplissage du moule n°2 froid avec un poteyage mixte	204
Figure 4-68 : Analyses thermiques issues des capteurs de la simulation avec poteyage mixte dans le moule n°2 froid.....	205
Figure 4-69 : Caractéristiques de solidification du moule n°2 froid avec poteyage mixte, bas du barreau	205
Figure 4-70 : Caractéristiques de solidification du moule n°2 froid avec poteyage mixte, haut du barreau	206
Figure 4-71 : Structures de solidification obtenues avec le moule n°2 froid et un poteyage mixte	207
Figure 4-72 : Diagramme de Kurz relatif à notre procédé d'élaboration	208
Figure 4-73 : Diagramme de Kurz théorique.....	209
Figure 6-1 : Banc de mesure de résistance	220
Figure 6-2 : Détails des mâchoires du banc de mesure	220
Figure 6-3 : <i>Molecular Level Mixing</i> : activation chimique avant oxydation-réduction (15)	223
Figure 6-4 : Effet des temps de réduction sur la forme du cuivre déposé sur fibres de carbone d'après (a) 10min (b) 30min (c) 60min (issu de (64)).....	224
Figure 6-5 : a) Illustration de la chauffe par induction, b) mise en évidence des courants induits en surface (87).....	225
Figure 6-6 : Dimensionnement des charges de divers métaux en fonction de leur épaisseur de peau.....	226
Figure 6-7 : Brassage magnétique dans le four.....	226

Figure 6-8 : Profil et flux de diffusion.....	228
Figure 6-9 : Evolution du profil de diffusion avec le temps (d'après (9))	229

6.8. INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Libre parcours moyen des électrons (EMFP) dans des NTC (Diboine, 2012).....	41
Tableau 2: propriétés thermiques mécaniques des NTC (extrait de (23))	42
Tableau 3 : Comparaison des propriétés physiques entre NTC et les métaux (Al et Cu)	42
Tableau 4 : Propriétés de conduction de composites NTC.....	46
Tableau 5 : Procédé d'élaboration d'Al-NFC et ses propriétés physiques (50).....	57
Tableau 6 : Elaboration d'un composite Al-NTC et ses propriétés physiques (61).....	58
Tableau 7 : Procédé d'élaboration d'un composite Al-NTC et ses propriétés physiques [46].....	58
Tableau 8 : Procédés d'élaboration Al fortement alliés - NTC et leurs propriétés physiques (respectivement : (42), (48), (53)).....	59
Tableau 9 : compositions en éléments principaux des nuances A1350 et AA6201 (65).....	67
Tableau 10 : Propriétés physiques des nuances utilisées (65).....	67
Tableau 11 : Propriétés physiques des fibres de carbone.....	68
Tableau 12 : Résistivité électrique des composés aux interfaces	91
Tableau 13 : Propriétés physiques des nanofibres de carbone (données fournisseurs).....	104
Tableau 14 : Caractéristiques des composites A1350 - NFC déformés à froid.....	111
Tableau 15 : Caractéristiques des composites A1350 - NFC déformés à chaud	112
Tableau 16 : Résistance mécanique sur composite entièrement déformé à 450°C et amélioration nette	124
Tableau 17 : Résistance mécanique mesurée sur partie haute déformée à froid et amélioration nette	124
Tableau 18 : R_e théorique et expérimentale des échantillons à R_e améliorée, R_M expérimentale, et comparaison de la différence $R_M - R_e$	125
Tableau 19 : Données numériques pour le calcul des coefficients de transfert de masse (cas du cuivre oxydé)	164
Tableau 20 : Détermination des cinétiques de croissance des carbures d'aluminium par corrélation d'images.....	178
Tableau 21 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage isolant.....	197
Tableau 22 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage isolante	200
Tableau 23 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage mixte	203
Tableau 24 : Caractéristiques de solidification en moule n°2 chaud avec poteyage mixte	206
Tableau 25 : Synthèse des grandeurs caractéristiques de solidification des cas étudiés.....	207
Tableau 26 : Classes d'alliages d'aluminium	222

6.9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. *Les surfaces super-hydrophobes*. **Quéré, Y.** 1, 2005, Images de la physique, pp. 239-244.
2. *Lois du mouillage et de l'imprégnation (J2140)*. **Quéré, Y.** [éd.] Techniques de l'ingénieur. 2003, Techniques de l'ingénieur, pp. 1 - 15.
3. **C. Chaussin, G. Hilly.** 1. Prédiction des réactions chimiques. *Métallurgie (2) - Elaboration des métaux*. s.l. : Dunod, 1974, Vol. 2, 1, pp. 1 - 10.
4. *Equilibres thermodynamiques en sidérurgie*. **Rist, André.** M1730, 1974, Techniques de l'ingénieur, pp. 1 - 33.
5. *Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys - A review*. **K.E. Knippling, D.C. Dunand, D. S.** 3, 2006, Z. Metallkd., Vol. 97, pp. 246 - 265.
6. **Smithells, C.** *Metals Reference Book 5th Edition*. s.l. : Butterworth & Co, 1976.
7. *Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al : critical evaluation and correlation*. **Y. Dong, Y.A. Chang.** 363, 2003, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, pp. 140-151.
8. **Glicksman, ME.** 2. Thermodynamics of Crystal-Melt Phase change. *Principles of Solidification*. s.l. : Springer, 2011, pp. 27 - 52.
9. **DA. Porter, KE. Easterling, MY. Sherif.** 5 - Diffusional Transformations in Solids. [éd.] CRC Press. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3ème. s.l. : Taylor & Francis, 2009, 5, pp. 261 - 382.
10. **Rappaz, M et Dantzig, JA.** 7. Nucleation. *Solidification*. s.l. : EPFL Press, 2009, pp. 249 - 285.
11. **Bédel, Marie.** *Etude de la formation des structures de solidification et des macroségrégations en coulée semi-continue d'aluminium*. Département SI2M, équipe 302, Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198. Nancy : s.n., 2014. Mémoire de thèse. thèse soutenue le 28/01/2014.
12. **W. Kurz, DJ. Fisher.** *Fundamentals of Solidification*. s.l. : Trans Tech Publications, 1989. 0-87849-522-3.
13. *Microstructure and hardness of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al-Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing*. **Schultz, B, Ferguson, J. & Rohatgi, P.** 530, 2011, Materials Science and Engineering: A, pp. 87 - 97.
14. *Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets*. **Tjong, S.** 74, 2013, Materials Science and Engineering, pp. 281-350.
15. *Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review*. **SR. Bakshi, DL. & Agarwal, A.** 55, 2010, International Materials Reviews, pp. 41 - 64.
16. *Potential and Challenges of MMC reinforced with CNF and CNT*. **E. Neubauer, M. Kitzmantel, M. H. P. A.** 70, 2010, Composites Science and Technology, pp. 2228-2236.

-
17. *Theoretical study and pathways for nanoparticle capture during solidification of metal melt.* **JQ. Xu, LY. Chen, H. C. X. L.** 24, 2012, Journal of Physics: Condensed Matter, pp. 1 - 9.
 18. **Phillibert, J.** III - Transformations structurales. [auteur du livre] J Philiibert, et al. *Métallurgie : du minerai au matériau.* s.l. : Dunod, 2013, pp. 511 - 746.
 19. **Ohno, A.** 2. Controlling the macro structure of cast metals. *Solidification - The Separation Theory and its practical applications.* s.l. : Springer-Verlag, 1987, pp. 42 - 82.
 20. —. 3. Application of the Separation Theory. *Solidification - The Separation Theory and its practical applications.* s.l. : Springer-Verlag, 1987, pp. 83 - 118.
 21. **Wikipedia.** Les nanotubes de carbone. <http://fr.wikipedia.org>. [En ligne] 2012. [Citation : 29 04 2015.] http://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube_de_carbone.
 22. *Carbon nanotubes properties and application.* **Popov, NV.** 2004, Materials Science and Engineering, Vol. 43, pp. 61–102.
 23. **Diboine, J.** *Revêtement composite par voie humide sur fil conducteur.* NRC Lens, Nexans. 2012. Rapport de stage au NRC Lens. NRC Lens.
 24. *Carbon nanotubes: Amino functionalization and its application in the fabrication of Al-matrix composites.* **Singhal, SK, et al.** 215 - 216, 2012, Powder Technology, pp. 254-263.
 25. **Masquelier, N.** *Caractérisation et modélisation de transformations microstructurales pour la mise au point d'une nouvelle génération d'alliages d'aluminium pour conducteurs électriques.* Groupe de Physique des Matériaux - UMR CNRS 6634, Université de Rouen . Rouen : s.n., 2010. Mémoire de thèse.
 26. *Highly conductive nanostructured Cu-Cr-MWCNT composite.* **N.D.H. Munroe, P. G.** 2008, Materials Science and Technology, Nanotube reinforced Metal Matrix Composites, pp. 2309-2318.
 27. *Effect of addition of Ni and Ag on Cu-CNT composites electrical conductivity.* **N.D.H. Munroe, S. A.** Pittsburgh, Pennsylvania : s.n., 2008. Proceedings from the Materials Science & Technology Conference. Vol. 4, pp. 2298 - 2308. Session : Properties of Nanotube MMCs.
 28. *Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites.* **S. M. Uddin, Mahmud, T., et al.** [éd.] Elsevier. 70, 2010, Composites Science and Technology, pp. 2253-2257.
 29. **Vallet, Guy-Marie.** *Élaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Électriques Améliorées pour Application Filaire.* Groupe 4 - Métallurgie et Matériaux Fonctionnels, Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux. Pessac : s.n., 2014. Mémoire de thèse.
 30. *Aluminium matrix composites reinforced by Mo-coated CNT.* **Nie, J-H., et al.** 6, 2011, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,, Vol. 18, pp. 695-702.
 31. *Mechanical and thermal properties of carbon nanotube/aluminum composites consolidated by spark plasma sintering.* **J. Wu, H. Zhang, Y. Zhan, & X. Wang.** 41, 2012, Materials & Design,, pp. 344–348.
 32. *Fabrication of aluminum / carbon nanotube composites and their electrical properties.* **C. Xu, B. Wei, R. Ma, J. Liang, X. Ma D. & Wu,.** 37, 1999, Carbon, pp. 855 - 858.

33. *An approach to obtaining homogeneously dispersed CNT in Al powder for preparing reinforced Al matrix composites.* **He, C.** 19, 2007, *Advanced materials*, pp. 1128-1132.
34. **Vincent, Cécile.** *Le composite Cuivre nanofibres de carbone.* Groupe 4 - Métallurgie et Matériaux Fonctionnels, Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux. Pessac : s.n., 2008. Mémoire de thèse.
35. *Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites.* **C. Deng, D. Wang, X. Zhang & Li, A.** 444, 2007, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 138 - 145.
36. *Interface in carbon nanotube reinforced aluminum silicon composites: Thermodynamic analysis and experimental verification.* **SR. Bakshi, AK. Keshri, V. Singh, S. Seal & A. Agarwal.** 481, 2009, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 207 - 213.
37. *Fabrication and characterization of Al-matrix composites reinforced with amino-functionalized carbon nanotubes.* **S. Singhal, R. Pasricha, S. Teotia, G. Kumar & R. Mathur.** 72, 2011, *Composites Science and Technology*, pp. 103 - 111.
38. **Dour, G.** *Aide-Mémoire Fonderie : Alliages - Procédés - Propriétés d'usage - défauts.* s.l. : Dunod, 2009.
39. *Élaboration des composites à particules (M2448).* **J. Masounave, NV.** 1996, *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1 - 22.
40. *Metal matrix composites: production by the stir casting method.* **J. Hashim, L. Looney & M. Hashmi.** 92 - 93, 1999, *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 1 - 7.
41. *Processing and properties of copper-coated carbon fibre reinforced aluminium alloy composites.* **BB. Singh, M. Balasubramanian.** 209, 2009, *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 2104 - 2110.
42. *Compcasting of A356-CNT composite.* **B. Abbasipour, B. Niroumand, SM. Vaghefi.** 20, 2010, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, pp. 1561 - 1566.
43. *Processing of a carbon nanotubes--Fe82P18 metallic glass composite.* **Li, Y. et Q. Ya, B. Wei, J. Liang, D. Wu,.** 17, 1998, *Journal of Materials Science Letters*, pp. 607-609.
44. *Laser-deposited carbon nanotube reinforced nickel matrix composites.* **J. Hwang, A. Neira, T. Scharf, J. Tiley, R. Banerjee.** 59, 2008, *Scripta Materialia*, pp. 487 - 490.
45. **Housaer, F.** *Elaboration et caractérisation de composites Al - NTC obtenus par métallurgie des poudres.* UMR CNRS 8207 Unité Matériaux Et Transformations,, Université de Lille 1. 2015. Mémoire de thèse.
46. *Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique.* **SM. Zhou, XB. Zhang, ZP. Ding, CY. Min, CI. Xu, G. & WM Zhu.** 38, 2007, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, pp. 301 - 306.
47. *Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting.* **H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Nakanishi, T. Matsunaga, K. Shinozaki, H. Sakamoto, T. Tsukada, C. Masuda, M. Yoshida.** 495, 2008, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 282 - 287.
48. *CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting.* **Q. Li, CA. Rottmair, RF. Slinger.** 70, 2010, *Composites Science and Technology*, pp. 2242 - 2247.

-
49. *A new technique for dispersion of carbon nanotube in a metal melt.* X. Zeng, G. Zhou, Q. Xu, Y. Xiong, C. Luo, J. Wu. 527, 2010, Materials Science and Engineering: A, pp. 5335 - 5340.
50. *Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites by a liquid process.* SI. Oh, JY. Lim, YC. Kim, J. Yoon, GH. Kim, J. Lee, YM Sung, JH. Han. 542, 2012, Journal of Alloys and Compounds, pp. 111-117.
51. N. Eustathopoulos, MG. Nicholas, B. Drevet. *Wettability at high temperatures.* s.l. : Pergamon, 1999.
52. *Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys.* K. Landry, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos. 254, 1998, Materials Science and Engineering: A, pp. 99 - 111.
53. *SiC formation on carbon nanotube surface for improving wettability with aluminum.* KP. So, JC. Jeong, JG. Park, HK. Park, YH Choi, DH. Noh, DH Keum, HY. Jeong, C. Biswas, CH. Hong, YH. Lee. 74, 2013, Composites Science and Technology, pp. 6 - 13.
54. *Fabrication of continuous carbon fiber-reinforced aluminum–magnesium alloy composite wires using ultrasonic infiltration method.* T. Matsunaga, K. Matsuda,. 38, 2007, Composites: Part A, pp. 1902 - 1911.
55. *Fabrication of aluminium composites reinforced with carbon fibres by a centrifugal infiltration process.* JR. Sanchez, A. Urena. 41, 2010, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, pp. 1605 - 1611.
56. *Effects of mechanical alloying on an Al6061- CNT composite fabricated by semi-solid powder processing.* Y. Wu, GY. Kim, AM. Russel. 538, 2012, Materials Science and Engineering: A, pp. 164 - 172.
57. *Recent Developments on Ultrasonic cavitation Based solidification processing of bulk magnesium nanocomposites.* G. Cao, H. Konishi, X. Li. 2008, International Journal of Metalcasting, pp. 57 - 68.
58. *Effect of heat treatment on mechanical and electrical properties of compocast dispersion-strengthened coppers.* Ichikawa, K. 57, 1993, Nippon Kinzoku Gakkaishi, pp. 1310-1316.
59. *Processing of advanced Al/SiC particulate metal matrix composites under intensive shearing - A novel Rheo-process.* S. Tzamtzis, N. Barekar, NH. Babu, J. Patel, B. Dhindaw, Z. Fan. 40, 2009, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, pp. 144 - 151.
60. *Chemical stability of CNT in the 2024 Al matrix.* Deng. 61, 2007, Materials letters, pp. 904-907.
61. *Carbon nanotube reinforced aluminum composite fabricated by semi-solid powder processing.* Y. Wu, GY. Kim. 211, 2011, Journal of Materials Processing Technology, pp. 1341 - 1347.
62. W. Kurz, JP. Mercier, G. Zambelli. 11 - Facteurs influençant les propriétés mécaniques. *Introduction à la science des matériaux.* 2ème éd. s.l. : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1995, Vol. 1, 11, pp. 247 - 267.
63. Dupeux, Michel. II.6 - Propriétés mécaniques. *Aide-Mémoire Science des Matériaux.* s.l. : Dunod, 2004, pp. 89 - 130.
64. JF. Silvain JM. Heintz, C. Vincent. 1055422 France, 2010.
65. *Données numériques sur les alliages d'aluminium de transformation.* Develay, Roger. M445, 1989, Techniques de l'ingénieur, pp. 1 - 49.

66. **Metallurgy, Brutt.** DENDRITIC ELECTROLYTIC COPPER POWDER. [En ligne] [Citation : 07 05 2015.] http://www.brutt.com.br/cobre_en.html.
67. **Stucky, Michel.** *Métallurgie des alliages légers (cours)*. s.l. : Ecole Supérieure de Fonderie et de Forge, 2010.
68. *Effects of CNF dispersion on mechanical properties of CNF reinforced A7xxx nanocomposites.* **JY. Lim, SI. Oh, CY. Kim, KK. Jee, YM. Sung, JH. Han.** 556, 2012, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 337 - 342.
69. **Mouquet, Olivier.** *La fusion par induction (cours)*. s.l. : Ecole Supérieure de Fonderie et de Forge, 2010.
70. **M. Tiryakioglu, JT. Staley.** 3 - Physical Metallurgy and the Effect of Alloying Additions. [auteur du livre] D. Scott MacKenzie George E. Totten. *Handbook of aluminium, vol. 1 - Physical Metallurgy and Processes*. s.l. : Marcel Dekker, 2003, Vol. 1, pp. 81 - 210.
71. *The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper–aluminum alloys processed by equal channel angular pressing.* **CX. Huang, W. Hu, et al.** 556, 2012, *Materials Science & Engineering*, pp. 938-647.
72. <http://www.nanocyl.com/jp/NC7000-TDS>. NANOCYL. <http://www.nanocyl.com/>. [En ligne] [Citation : 26 04 2015.] <http://www.nanocyl.com/jp/NC7000-TDS>.
73. Nanocyl™ NC 7000 Thin Multiwall Carbon Nanotubes. <http://www.nanocyl.com/>. [En ligne] [Citation : 26 04 2015.] <http://www.nanocyl.com/jp/Products-Solutions/Products/Nanocyl-R-NC7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotube>.
74. *The isothermal transfert from solid to liquid in metal systems.* JM Lommel, B. Chalmers. 1959, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 215, pp. 499 - 508.
75. *Mass transfer to microparticles in agitated systems.* Piero M. Armenante, Donald J. Kirwan. 12, 1989, *Chemical Engineering Science*, Vol. 44, pp. 2781 - 2796.
76. *Dissolution rate of Stationnary Sold Copper Cylinder into Molten Al-Cu and Mg-Cu Alloys.* H. Katayama, T. Momono, M. Doe, H. Saitoh. 2, 1994, *ISIJ International*, Vol. 34, pp. 171 - 176.
77. Thermite. *Wikipedia*. [En ligne] 21 02 2015. [Citation : 26 03 2015.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Thermite>.
78. *SIMS Study of copper diffusion into bulk alumina.* F. Moya, EG. Moya, D. Juvé, D. Tréheux, C. Grattepain, M. Aucouturier. [éd.] Pergamon Press. 1993, *Scripta metallurgica et materialia*, Vol. 28, pp. 343 - 348.
79. *Microstructure and mechanical properties of graphite and fiber-reinforced high-purity aluminum matrix composite.* X. Wang, GQ. Chen, B. Li, GH. Wu. 44, 2009, *Journal of Material Sciences*, pp. 4303–4307.
80. *Caride formation in aluminium - carbon fibre reinforced composites.* HD. Steffens, B. Reznik V. Krzhanov. 32, 1997, *Journal of Materials Science*, pp. 5413 - 5417.
81. *Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials.* H. Kwon, DH. Park, JF. Silvain, A. Kawasaki. 70, 2010, *Composites Science and Technology*, pp. 546–550.

-
82. *Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum*. L. Ci, Z. Ryu, N. Jin-Phillipp, M. Rühle. 54, 2006, *Acta Materialia*, pp. 5367 - 5375.
83. Chernov, A. *Modern Crystallography III - Crystal Growth*. [éd.] Springer-Verlag. s.l. : Springer Berlin, 1984. Vol. 36. 978-3-642-81835-6.
84. Guillot, JB. *Principes de la solidification (cours)*. s.l. : Ecole Supérieure de Fonderie et de Forge, 2009. Support de cours.
85. Dan Bialod, Jean-Pierre Saint-Germain, Véronique Igne, Lorraine Missenard. *Induction Conduction électrique dans l'industrie*. s.l. : CFE DOPEE85, 1996.
86. *Conducteurs métalliques*. Delomel, Jean-Charles. [éd.] Techniques de l'ingénieur. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 10 05 2003, Techniques de l'ingénieur, pp. 1 - 13.
87. Gauché, Jean-Pierre. *Pratique de l'induction en fonderie*. s.l. : Editions Techniques des Industries de la Fonderie, 2010.
88. Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade. Partie 3 : Transformations Structurales. *Métallurgie : Du minerai au matériau*. s.l. : Dunod, 2013, 3, pp. 511 - 747.
89. *Wettability and spreading kinetics of molten aluminum*. Leon, CA. 41, 2006, *Journal of Materials Science*, pp. 5081 - 5087.
90. *Novel Al-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes*. RP. Bustamantez-Bustamante, I. Estrada-Guel, W. Antonez-Flores, Miki-Yoshida, M. et Ferreira, P. & Martinez-Sanchez, R. 450, 2008, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 323 - 326.
91. *Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube aluminum composites*. A. Esawi, K.Morsi, A. Sayed, AA. Gawad, & P. Borah. 508, 2009, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 167 - 173.
92. *Electricité Photovoltaïque - Matériaux et marchés (be8579)*. Slaoui, A. [éd.] Techniques de l'ingénieur. 2013, Techniques de l'ingénieur, pp. 1 - 12.
93. *Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming*. T. Laha, Y.Chen, D. Lahiri & A.Agarwal,. 40, 2009, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, pp. 589 - 594.
94. *Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying*. SR. Bakshi, V. Singh, K. Balani, DG. McCartney, S. Seal, & A. Agarwal. 202, 2008, *Surface and Coatings Technology*, pp. 5162 - 5169.
95. *Effect of sintering on thermally sprayed carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite*. A.Agarwal, T. Laha &. 480, 2008, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 323 - 332.
96. *Enhanced electrical conduction in aluminum wires coated with carbon nanotubes*. RH. Castro, P. Hidalgo & EC. Diniz. 65, 2011, *Materials Letters*, pp. 271 - 274.
97. *Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field*. A. Oliva-Aviles, F. Aviles, V. Sosa. 49, 2011, *Carbon*, pp. 2989 - 2997.
98. *Magnetic enhancement of thermal conductivity in copper-carbon nanotube composites produced by electroless plating, freeze drying, and spark plasma sintering*. E. Khaledhi, M. Torikachvili. 79, 2012, *Materials Letters*, pp. 256-258.

99. *Alignment of weakly magnetic metals during solidification in a strong magnetic field.* ZHI. Sun, X. Guo. 551, 2012, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 568-577.

100. *Multiphase electromagnetic stirring of low conducting liquids.* R. Ernst, D. Perrier. 1, 2005, *The international journal for computation and mathematics in electrical and electronic engineering*, Vol. 24, pp. 334 - 343.

Titre en français

Composites aluminium - nanotubes de carbone pour application électrique : élaboration par métallurgie liquide, mise en forme et caractérisation.

Résumé en français

L'allègement des structures, et notamment des câbles électriques, est un enjeu majeur pour les industries aéronautique et ferroviaire, grandes consommatrices en ressources énergétiques. L'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme renforts dans l'élaboration de matériaux composites à matrice aluminium est une solution prometteuse pour obtenir un matériau à propriétés améliorées. L'élaboration par métallurgie liquide en four à induction d'un matériau Al-NTC fait face à des challenges tels que l'intégration et la dispersion des NTC dans l'aluminium liquide.

Une démarche par intégration d'échelles a été mise en œuvre avec des fibres et des nanofibres de fibres de carbone (NFC), et a permis d'identifier que la présence d'une interface cuivrée à la surface des renforts et un brassage mécanique sont les points clés pour favoriser le mouillage et la dispersion des NTC. Un matériau Al-NFC à propriétés mécaniques améliorées a été élaboré et la contribution du cuivre apporté par l'interface a pu être quantifiée. La contribution des NFC sur l'amélioration de la résistance élastique par rapport à l'aluminium de référence est de +44% avec des paramètres d'élaboration optimisés.

Le comportement des NTC avec et sans interface cuivre dans l'aluminium liquide a été étudié selon des considérations thermodynamiques et cinétiques. Un modèle de croissance de carbures d'aluminium a ainsi pu être établi théoriquement et calibré expérimentalement avec une méthode de corrélation par intégration d'images. L'influence des NTC sur la germination hétérogène de l'aluminium a également été étudiée et une méthode permettant d'obtenir des éprouvettes à structure équiaxe fine a été déterminée.

Mots-clés : Nanotubes – Métallurgie – Fusion (métallurgie) – Propriétés mécaniques – Solidification – chauffage par induction – Chimie des surfaces – Alliages légers

Titre en anglais

Aluminium – carbon nanotubes composites for electrical application : elaboration by liquid metallurgy route, shaping and caracterisation

Résumé en anglais

L'allègement des structures, et notamment des câbles électriques, est un enjeu majeur pour les industries aéronautique et ferroviaire, grandes consommatrices en ressources énergétiques. L'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme renforts dans l'élaboration de matériaux composites à matrice aluminium est une solution prometteuse pour obtenir un matériau à propriétés améliorées. L'élaboration par métallurgie liquide en four à induction d'un matériau Al-NTC fait face à des challenges tels que l'intégration et la dispersion des NTC dans l'aluminium liquide.

Une démarche par intégration d'échelles a été mise en œuvre avec des fibres et des nanofibres de fibres de carbone (NFC), et a permis d'identifier que la présence d'une interface cuivrée à la surface des renforts et un brassage mécanique sont les points clés pour favoriser le mouillage et la dispersion des NTC. Un matériau Al-NFC à propriétés mécaniques améliorées a été élaboré et la contribution du cuivre apporté par l'interface a pu être quantifiée. La contribution des NFC sur l'amélioration de la résistance élastique par rapport à l'aluminium de référence est de +44% avec des paramètres d'élaboration optimisés.

Le comportement des NTC avec et sans interface cuivre dans l'aluminium liquide a été étudié selon des considérations thermodynamiques et cinétiques. Un modèle de croissance de carbures d'aluminium a ainsi pu être établi théoriquement et calibré expérimentalement avec une méthode de corrélation par intégration d'images. L'influence des NTC sur la germination hétérogène de l'aluminium a également été étudiée et une méthode permettant d'obtenir des éprouvettes à structure équiaxe fine a été déterminée.

Keywords : Nanotubes – Metallurgy – melting (metallurgy) – Mechanical properties – Solidification – induction heating – Chemistry of surfaces – Light alloys.