



HAL
open science

Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés thermiques adaptatives

Benjamin Thomas

► **To cite this version:**

Benjamin Thomas. Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés thermiques adaptatives. Matériaux. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0140 . tel-03348738

HAL Id: tel-03348738

<https://theses.hal.science/tel-03348738>

Submitted on 20 Sep 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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

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

Par Benjamin THOMAS

**Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés
thermiques adaptatives**

Sous la direction de : Jean-François SILVAIN

Soutenue le 18 septembre 2019

Membres du jury :

Rapporteurs :

Mme. Anne JOULAIN
M. Didier BOUVARD

Professeur, Institut P', Université de Poitiers
Professeur, SIMAP, Grenoble INP

Examineurs :

Mme. Catherine DEBIEMME-CHOUVY
M. Jean-Marc HEINTZ
M. Mario MAGLIONE
M. Yann LE PETITCORPS
M. Guillaume LACOMBE

Directeur de recherche, LISE, Sorbonne Université
Professeur, ICMCB, Bordeaux INP
Directeur de recherche, ICMCB, CNRS
Professeur, LCTS, Université de Bordeaux
Ingénieur R&D, Composite Innovation SAS, Pessac

Invité :

M. Renaud de LANGLADE

Président, Composite Innovation SAS, Pessac

Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés thermiques adaptatives

Résumé :

Du fait leur conductivité thermique élevée, les matériaux composites à matrice métallique et renfort carbone possèdent un fort potentiel d'application pour la gestion thermique en électronique. Ces travaux présentent le développement d'un nouveau procédé pour la synthèse de matériaux composites Ag/rGO (argent / « reduced Graphene Oxide ») et Ag/GF (argent / « Graphite Flakes ») par métallurgie des poudres. Ce procédé, inspiré des méthodes de « molecular level mixing », permet d'obtenir des poudres composites Ag/rGO dans lesquelles les nano-renforts sont individualisés jusqu'à une concentration volumique de 1 %. Lorsqu'il est appliqué à la synthèse de matériaux composites Ag/GF, ce dernier permet l'élaboration de matériaux composites denses avec une concentration volumique en graphite jusqu'à 70 % et une conductivité thermique jusqu'à 675 W.m⁻¹.K⁻¹ (426 W.m⁻¹.K⁻¹ pour l'argent pur). En outre, il a été montré que le procédé d'élaboration des poudres composites Ag/GF a une forte influence sur l'anisotropie structurale des matériaux massifs ainsi que sur la résistance thermique d'interface extrinsèque Ag-graphite. Le procédé d'élaboration développé dans ces travaux permet ainsi d'obtenir des matériaux ayant une conductivité thermique jusqu'à 19 % supérieure à celle des matériaux obtenus par un procédé de mélange conventionnel. Néanmoins, comme la plupart des matériaux composites métal/GF (à matrice Cu, Al, Mg et Fe), la dilatation thermique des matériaux composites Ag/GF présente des « anomalies ». En effet, l'anisotropie de leur coefficient d'expansion thermique (CTE) est opposée à leur anisotropie structurale, leur CTE a une dépendance anormalement élevée vis-à-vis de la température et ces matériaux présentent une instabilité dimensionnelle en cyclage thermique. S'il est communément admis dans la littérature que ces anomalies sont la conséquence des contraintes internes générées lors de l'élaboration des matériaux (du fait de la différence de CTE entre matrice et renfort), ce phénomène reste mal compris et difficile à maîtriser. Une part importante de ces travaux est consacrée à l'étude de ces « anomalies » et en particulier à l'étude de l'influence des propriétés mécaniques de la matrice d'argent sur la dilatation thermique des matériaux composites. Grâce à la combinaison des caractérisations d'EBSD, de DRX, de microdureté instrumentée et de microscopie, des phénomènes clés responsables des propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/GF ont pu être identifiés. En particulier, il a été montré qu'une part importante des contraintes internes est relaxée via la déformation plastique de la matrice d'argent et la déformation pseudo plastique du graphite lors du refroidissement post-densification des matériaux composites. Ainsi, le contrôle des propriétés mécaniques de la matrice métallique (en particulier de sa limite d'élasticité) permet d'atténuer les anomalies en CTE et confère une meilleure stabilité dimensionnelle aux matériaux composites Ag/GF lors d'un cycle thermique. L'addition de rGO dans la matrice d'argent des matériaux composites Ag/GF a également permis de réduire l'instabilité dimensionnelle des matériaux jusqu'à 50 % grâce aux propriétés d'amortissement du rGO.

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

Silver/Carbon composite materials with tunable thermal properties

Abstract :

Due to their high thermal conductivity, metal matrix composite materials reinforced with carbon allotropes exhibit a high potential application for thermal management in electronics. This work deals with the elaboration of new synthesis process to produce Ag/rGO (silver/reduced Graphene Oxide) and Ag/GF (silver/Graphite Flakes) composite materials. This process, based on “molecular level mixing” methods, makes it possible to obtain Ag/rGO composite powders with individualized nano-reinforcements up to a concentration of 1 % in volume. Applied to the synthesis of Ag/GF composite materials, it allows to synthesize dense composite materials with a graphite concentration up to 70 % in volume and with a thermal conductivity up to $675 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($426 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for pure silver). Moreover, it has been shown that Ag/GF powders elaboration process has a strong influence on the structural anisotropy of bulk materials as well as on the extrinsic thermal boundary resistance Ag-graphite. The process developed in this work allows Ag/GF composite materials to reach thermal conductivity up to 19 % higher than the same materials synthesized by conventional mixing powder process. However, like most metal/GF composite materials (with Cu, Al, Mg and Fe matrix), thermal expansion of Ag/GF composite materials shows “anomalies”. Indeed, the anisotropy of their coefficient of thermal expansion (CTE) is opposed to their structural anisotropy, their CTE has an abnormally high dependence on temperature and these materials exhibit dimensional instability during thermal cycling. While it is commonly admit in literature that these “anomalies” are the consequence of internal stresses generated during materials densification (because of CTE mismatch between matrix and reinforcement), this phenomenon remains poorly understood and difficult to control. A significant part of this work is devoted to the study of these anomalies and especially to the study of the influence of matrix mechanical properties on composite materials thermal expansion. Thanks to EBSD, XRD, instrumented microhardness and microscopy analysis, key phenomena responsible of thermomechanical behavior of Ag/GF composite materials have been identified. Especially, it has been shown that a large part of the internal stresses is relaxed by plastic deformation of silver matrix and pseudo-plastic deformation of graphite during the post-densification cooling step of the materials. Thus, the control of mechanical properties of metallic matrix (especially of its elastic limit) makes it possible to attenuate the anomalies in CTE and confers a better dimensional stability to Ag / GF composite materials during thermal cycling. Finally, the addition of rGO in silver matrix of Ag/GF composites materials has also reduced material dimensional instability by up to 50 % thanks to the damping properties of rGO.

Keywords: Composite; Silver; Carbon; Thermal conductivity; Coefficient of thermal expansion.

Table des matières

Introduction générale.....	8
Contexte de l'étude	8
Objectif et structure du manuscrit	11
I. Bibliographie	13
I.1 Propriétés des matériaux et bases théoriques.....	13
I.1.1 Propriétés des renforts carbonés	13
I.1.2 Propriétés de la matrice d'argent	18
I.2 Propriétés thermiques et thermomécaniques des matériaux composites	20
I.2.1 Modes de conduction thermique.....	20
I.2.2 Propriétés thermiques des matériaux composites	25
I.2.3 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites	29
I.3 État de l'art des CMMs à renforts GF et GNP.....	34
I.3.1 Généralités	34
I.3.2 Les CMMs à renfort GF et GNP.....	37
I.4 Conclusion	55
II Synthèse et caractérisation des matériaux composites	56
II.1 Stratégie	56
II.2 Elaboration des poudres composites.....	57
II.2.1 Choix des conditions expérimentales pour le procédé MLM	58
II.2.2 Synthèse des poudres nano-composites Ag/rGO.....	63
II.2.3 Synthèse des poudres micro-composites Ag/GF.....	64
II.2.4 Synthèse des poudres composites multi-renforts	65
II.3 Morphologie & composition des poudres composites.....	66
II.4 Densification des poudres composites	73
II.5 Caractérisation des matériaux massifs	74
II.5.1 Argent pur.....	75
II.5.2 Matériaux composites Ag/GF :.....	77
II.5.3 Matériaux composites Ag/rGO et Ag-1rGO/GF.....	84
II.6 Conclusion	89
III Propriétés thermiques des matériaux	91
III.1 Contexte théorique.....	91
III.1.1 Introduction.....	91
III.1.2 Conductivité thermique théorique des matériaux composites Ag/GF.....	93

III.1.3	Conclusion :	99
III.2	Propriétés thermiques des matériaux composites Ag/GF	99
III.2.1	Conditions expérimentales	99
III.2.2	Résultats expérimentaux	100
III.2.3	Distribution d'orientation des GFs	104
III.2.4	Confrontation des résultats expérimentaux au modèle théorique	106
III.2.5	Influence de la taille latérale des renforts	110
III.2.6	Conclusion	111
III.3	Propriétés thermiques des matériaux composites Ag/rGO	112
III.3.1	Conductivité thermique théorique des matériaux composites Ag/rGO	112
III.3.2	Conductivité thermique expérimentale des matériaux Ag/rGO	116
III.4	Conductivité thermique des matériaux composites multi-renforts Ag-rGO/GF	118
III.5	Conclusion	119
IV	Propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux composites	121
IV.1	Méthodologie et mesures de référence	121
IV.2	Propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/GF	122
IV.2.1	Evolution théorique du CTE	122
IV.2.2	CTE des matériaux composites AgM/GF	123
IV.2.3	Influence de la taille latérale des GFs	129
IV.3	Propriétés thermomécaniques des matériaux composites AgMLM/GF	133
IV.3.1	Evolution du CTE en température	133
IV.3.2	Déformations plastiques	138
IV.3.3	Conclusion	139
IV.4	Caractérisation mécanique des matrices d'argent	140
IV.4.1	Dureté instrumentée	140
IV.4.2	DRX en température	141
IV.4.3	Microscopie	146
IV.4.4	Conclusion	148
IV.5	Propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/rGO	149
IV.6	Propriétés thermomécaniques des matériaux composites multi-renforts	151
IV.7	Conclusion	154
V	Conclusion générale	157
	Références bibliographiques	163

Introduction générale

Contexte de l'étude

Les composants électroniques sont actuellement indispensables pour le fonctionnement de notre société et occupent une place croissante dans de nombreux domaines industriels. Ce développement est dû à l'augmentation rapide de l'efficacité des composants actifs, ainsi qu'à leur miniaturisation. Le perfectionnement des puces électroniques passe notamment par des fréquences de fonctionnement élevées, ce qui génère leur échauffement (par effet joule ou perte de commutation). Le flux de chaleur qui parcourt les modules électroniques a ainsi augmenté conjointement à leurs performances [1] (cf. Figure 1.a) :

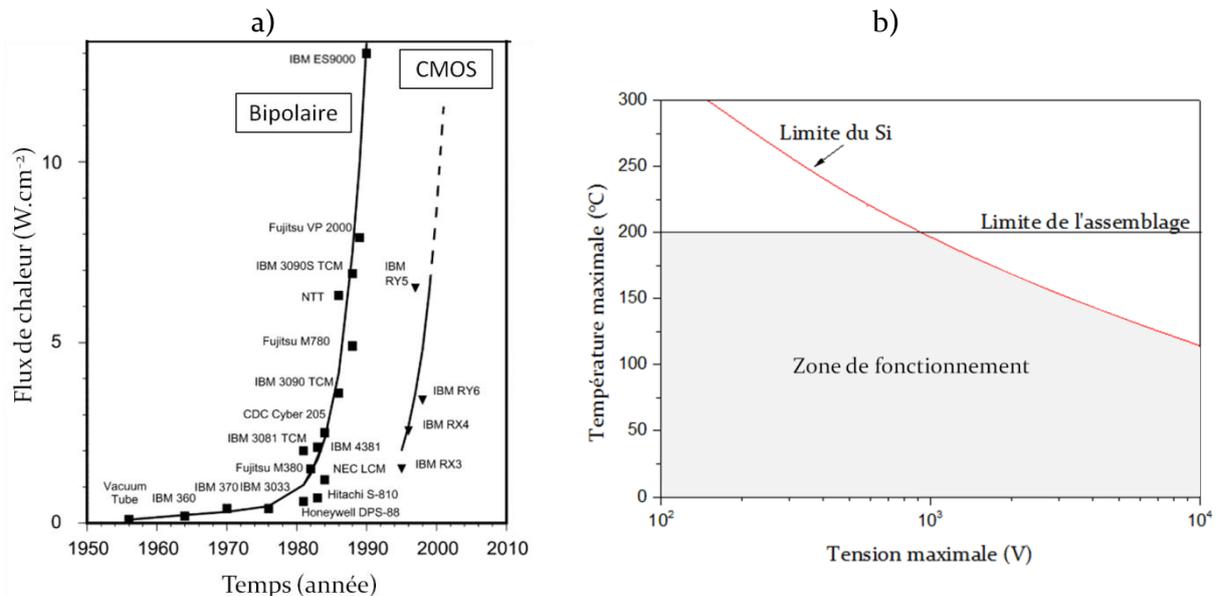


Figure 1 : a) Evolution du flux de chaleur dans les ordinateurs au cours du temps [1] et b) température nominale de fonctionnement d'une puce de silicium en fonction de la tension utilisée [2].

Ce phénomène est notamment marqué dans le domaine de l'électronique de puissance. Ce type d'électronique, dite de commutation (ne faisant intervenir que des cycles d'interrupteurs ouverts et fermés), gère l'alimentation électrique d'un système pour qu'elle soit utilisable par les autres systèmes électroniques présents en aval. Ces composants sont donc principalement des transformateurs et des régulateurs de tension.

Un module de puissance est constitué d'un assemblage de plusieurs éléments (cf. Figure 2.a) :

- Une puce électronique, composée d'un matériau semi-conducteur (Si, GaN, SiC, etc.), qui est l'élément actif du système.
- Le support de la puce, généralement un DBC (« Direct Bonding Copper »), est un matériau céramique (Al_2O_3 , AlN, Si_3N_4 , etc.) qui permet de soutenir mécaniquement la puce et de l'isoler électriquement du reste de l'assemblage.
- Un drain thermique, généralement en cuivre. Situé au plus près de la puce électronique, il permet d'évacuer rapidement la chaleur générée par celle-ci vers le radiateur du système.
- Un radiateur, généralement en aluminium, qui a pour but de dissiper la chaleur générée par l'assemblage afin de maintenir la puce à sa température optimale de fonctionnement.
- Des brasures, qui assurent la cohésion mécanique de l'ensemble de ces éléments ($Sn_{96,5}Ag_{3,5}$, $Sn_{95,6}Ag_{3,5}Cu_{0,9}$, etc.).

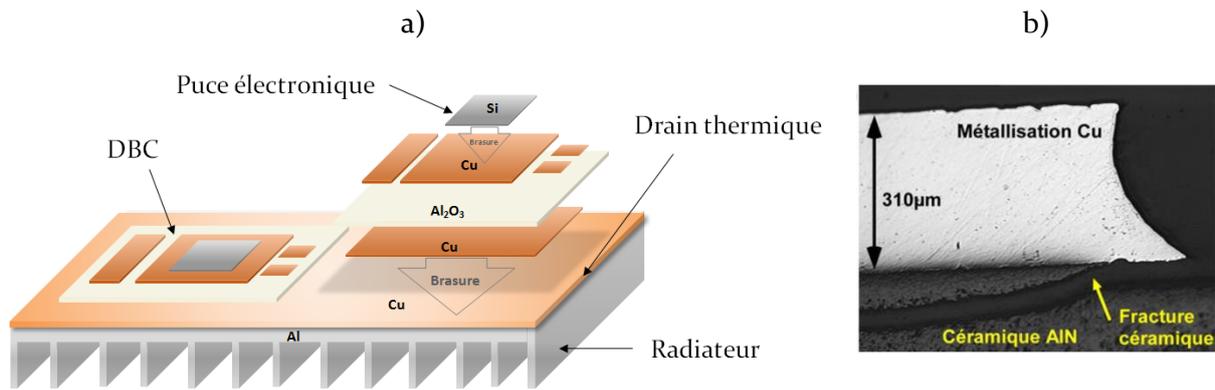


Figure 2 : a) Représentation schématique d'un module de puissance électronique, b) micrographie d'une fracture conchoïdale du substrat céramique d'un module de puissance après 90 cycles thermiques ($-30/180^{\circ}\text{C}$) [2].

La miniaturisation de ces modules couplée à l'augmentation de leur puissance et de leur fréquence de fonctionnement, conduit à une densité d'énergie considérable au sein de l'assemblage. Or il est nécessaire de maintenir le composant actif en dessous d'une certaine température, pour assurer son fonctionnement optimal (cf. Figure 1.b). La gestion thermique dans ces modules est donc devenue un facteur critique pour leur développement [1][3]. En pratique, on peut augmenter la quantité de chaleur pouvant être dissipée par le radiateur en jouant sur sa taille, sa morphologie, ou en utilisant un système actif pour les cas les plus énergétiques (ventilation, refroidissement liquide, etc.) [3]. Néanmoins, la miniaturisation des puces électroniques conduit à des densités locales d'énergie très importantes, à tel point qu'une surchauffe des composants actifs peut avoir lieu même si le radiateur est correctement dimensionné pour dissiper l'énergie thermique globale du système [4]. Ainsi, le transfert thermique au plus proche de la puce devient un facteur clé. Diverses technologies de refroidissement local actif ont donc été développées par l'industrie microélectronique, comme par exemple, le refroidissement liquide direct (le liquide caloporteur est directement en contact avec la puce électronique) [1]. Néanmoins, ces technologies performantes ne sont pas toujours applicables car plus contraignantes et moins fiables qu'un refroidissement « tout solide ».

En outre, un module de puissance est un assemblage de matériaux de nature très différentes (cf. Figure 2.a), et donc de propriétés différentes, notamment en termes de coefficient d'expansion thermique (CTE) (cf. Tableau 1). Ces discordances de CTE, couplées au cyclage thermique du module lors de son utilisation, génèrent des contraintes thermomécaniques. À terme, ces contraintes s'accumulent aux interfaces de l'assemblage et provoquent la rupture d'un élément ou des joints de brasure (cf. Figure 2.b). C'est actuellement le phénomène principal qui limite la durée de vie de ces modules. Afin d'augmenter leur performance tout en les fiabilisant, il serait donc avantageux d'utiliser un drain thermique alliant à la fois une conductivité thermique (CT) maximale tout en ayant un CTE proche de celui des substrats céramiques. Néanmoins, il est rare qu'un matériau réunisse ces deux propriétés. Si le diamant fait figure d'exception (CT jusqu'à $3300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [5] et CTE proche de 1.10^{-6} K^{-1} [5]), son coût et la complexité de sa mise en œuvre sont un frein à son utilisation.

Tableau 1 : Conductivité thermique, coefficient d'expansion thermique et densité des principaux matériaux utilisés dans les modules de puissance électroniques [6], [7].

Élément	Composition	CT (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	CTE (.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Densité
Puce électronique	Si	146	2,6	2,3
	GaN	130	13,4	6,1
	SiC	370-490	2,8	3,2
Substrat céramique	Al ₂ O ₃	36	6,8	3,8
	AlN	170	4,7	3,2
	Si ₃ N ₄	90	2,7	3,4
Drain thermique/ radiateur/packaging	Cu	403	17	9,0
	Al	239	23	2,7

L'emploi de matériaux composites est alors une bonne alternative pour la fabrication de nouveaux drains thermiques à propriétés multiples. De plus ces matériaux peuvent offrir de nouvelles possibilités de gestion du flux thermique grâce à leur architecture modulable. Ils sont par exemple des candidats idéaux pour la fabrication de diffuseurs thermiques (matériaux d'interface thermique permettant de diffuser rapidement la chaleur d'une source ponctuelle sur une grande surface). Ainsi, de nombreuses études sur l'élaboration de ce type de matériau sont actuellement en cours. Des matériaux composites à matrice métallique sont d'ailleurs déjà utilisés dans certains systèmes. Le plus connu étant certainement le matériau composite Al/SiC (utilisé comme drain thermique dans l'électronique de la station spatiale internationale, dans les voitures hybrides Toyota[®], dans certains notebooks, etc. [8]). Néanmoins, si les matériaux composites actuels permettent de fiabiliser les assemblages, leur CT reste relativement faible face à celle du cuivre pur (~ 170 W.m⁻¹.K⁻¹ pour Al/SiC-63%_{vol} [9]).

L'une des voies les plus prometteuses pour atteindre des CT élevées est d'utiliser des allotropes de carbone en tant que renfort dans une matrice métallique. En effet, ces matériaux sont parmi les rares à allier une très haute CT à un faible CTE. L'utilisation du diamant dans une matrice d'argent a par exemple permis d'obtenir des matériaux composites alliant une très haute CT (entre 550 et 650 W.m⁻¹.K⁻¹) à un CTE proche de celui des céramiques (entre 6.10⁻⁶ et 8.10⁻⁶ K⁻¹) [9]. Du fait de leur coût élevé, ces matériaux sont utilisés dans des applications de hautes performances (en micro et optoélectronique), comme les diodes laser GaAs [9]. Néanmoins et malgré des performances remarquables, ce type de matériau reste peu utilisé en grande partie à cause de la complexité de son élaboration (de la synthèse du matériau en lui-même jusqu'à son usinage)[9][8].

Plus récemment, l'émergence d'allotropes de carbone nanométriques comme les nanotubes de carbone et le graphène, a suscité un vif intérêt dans le domaine des matériaux composites (cf. Figure 3). Ces nanomatériaux cumulent en effet des propriétés électriques, thermiques et mécaniques exceptionnelles. Le graphène, découvert en 2004 par A. Geim et C. Novoselov, détient le record de la plus haute conductivité thermique mesurée sur un matériau à température ambiante (jusqu'à 5300 W.m⁻¹.K⁻¹) [10] et son utilisation en tant que renfort dans un matériau composite est présentée comme l'une de ses applications les plus prometteuses par ses concepteurs [11].

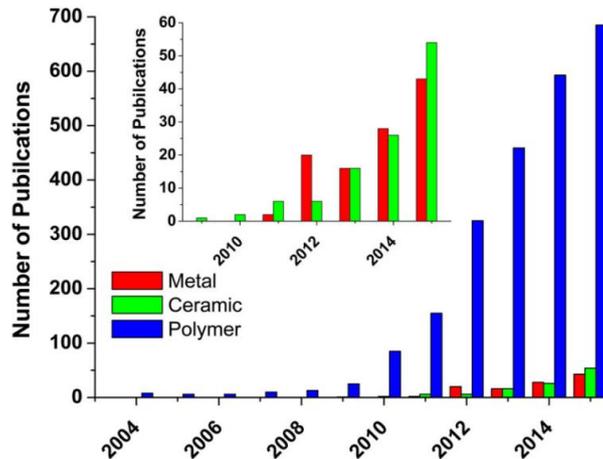


Figure 3 : Evolution du nombre de publications sur l'utilisation du graphène en tant que renfort dans un matériau composite à matrice polymère, céramique et métallique.(source: Scopus) [12].

Objectif et structure du manuscrit

L'objectif de ces travaux est de développer un nouveau matériau de type composite, capable de remplacer avantageusement les drains thermiques conventionnels.

Pour ce faire, on souhaite réaliser un matériau ayant :

- Une CT maximale, supérieure à celle du cuivre.
- Un CTE compris entre 2.10^{-6} et $10.10^{-6} K^{-1}$ pouvant être modulé.

Dans cet objectif, cette étude portera sur l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique (CMMs) et renforts carbonés. L'argent, du fait de son excellente conductivité thermique, a été sélectionné pour constituer la matrice du matériau composite. Le « graphène » et le graphite (sous forme de microplaquettes appelées « graphite flakes » (GFs)) constitueront les renforts dans le but d'obtenir un matériau composite à haute CT et faible CTE. La métallurgie des poudres a été sélectionnée comme procédé d'élaboration car elle est adaptée à l'utilisation de ces renforts à structure anisotrope. La microstructure, les propriétés thermiques et thermomécaniques des matériaux composites ont été étudiées et mis en relation avec les conditions d'élaboration des matériaux.

La formulation de poudres nano-composites étant une problématique récente, une part importante de ces travaux a consisté au développement d'un procédé de synthèse adapté à l'incorporation de nanoparticules de carbone dans une matrice d'argent. Les mécanismes permettant le transfert de propriétés entre la matrice et les renforts ont également été étudiés en confrontant les résultats expérimentaux à différents modèles théoriques. En particulier, il a été montré que le procédé de fabrication des poudres et la distribution d'orientation des renforts dans la matrice, sont des facteurs clés pour l'obtention de matériaux à haute CT. De plus, des phénomènes inattendus concernant le CTE de ces matériaux composites ont été observés lors de ces travaux, et dans le même temps, des résultats analogues ont été rapportés dans la littérature. Ces phénomènes sont actuellement mal compris et une partie importante de ce manuscrit se consacre à leur étude. Une hypothèse quant à leur origine sera proposée en se basant sur les résultats expérimentaux, et confrontée à celles actuellement formulées dans la littérature.

Ce manuscrit sera donc constitué de quatre parties majeures. La première portera sur la présentation des concepts généraux et des modèles théoriques utilisés dans la suite dans ces travaux, ainsi que sur l'état de l'art des matériaux composites à matrice métallique (CMMs) et à renfort graphite et nanoparticules de carbone. La seconde partie présentera les procédés utilisés pour la synthèse des poudres et des matériaux composites massifs Ag/graphite et Ag/nano-carbone, ainsi que leur caractérisation chimique et microstructurale. La troisième partie se concentrera sur la présentation et l'interprétation des propriétés thermiques de ces matériaux. Enfin, une quatrième partie sera consacrée à l'étude de l'expansion thermique de ces matériaux et à l'identification des phénomènes thermomécaniques qui gouvernent les différentes anomalies mesurées. Dans cet objectif, des caractérisations complémentaires seront présentées et une hypothèse sera formulée en prenant en compte des résultats publiés dans la littérature.

I. Bibliographie

I.1 Propriétés des matériaux et bases théoriques

I.1.1 Propriétés des renforts carbonés

I.1.1.1 Le graphite

Le graphite est l'une des formes allotropiques naturelles du carbone, au même titre que le diamant et le carbone amorphe. De maille cristalline hexagonale, il adopte une structure anisotrope de type lamellaire. Il est constitué de feuillets dans lesquels les atomes de carbone (hybridés sp^2) sont fortement liés par des interactions covalentes (liaisons courtes de 0,142 nm). Les feuillets sont reliés entre eux par des liaisons faibles, de type Van Der Walls, ayant une distance de 0,335 nm [13] (cf. Figure I-1). Du fait de cette structure particulière, le graphite présente des propriétés anisotropes. On distingue donc ses propriétés longitudinales (mesurées dans la direction des plans graphitiques) de ses propriétés transverses (mesurées dans la direction perpendiculaire aux plans graphitiques). Dans le plan, le recouvrement des orbitales π des atomes de carbone permet au graphite de contenir des électrons libres et ainsi d'être un conducteur électrique de type métallique ($1,0 \cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ en longitudinal, $2,4 \cdot 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ en transverse [14]). Sa conductivité électrique reste cependant bien inférieure à celle des métaux comme le cuivre ($5,96 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) ou l'argent ($6,3 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). En revanche, c'est l'un des matériaux naturels qui possède la plus haute CT (seulement surpassé par le diamant). Dans la direction des plans graphitiques, cette dernière peut atteindre $1910 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25 °C [15] (mais entre 5 et $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (25 °C) dans la direction transverse [15]) alors que l'argent, le métal ayant la plus haute CT, n'atteint que $426 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (25 °C). Enfin, son CTE est lui aussi anisotrope, avec une valeur longitudinale de $-1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction transverse [16].

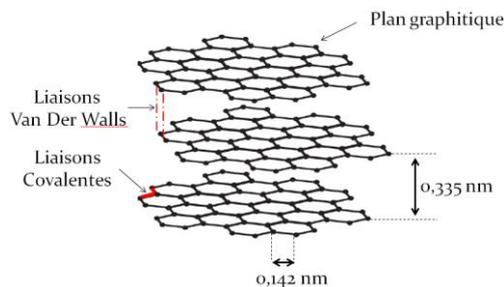


Figure I-1 : Représentation schématique de la structure du graphite.

La CT du graphite est néanmoins très dépendante de la qualité de sa structure. De ce fait, on distingue différentes classes de graphite selon son état cristallin (dans la suite de cette partie, les CT mentionnées sont données à 25°C et dans la direction longitudinale du graphite) :

- Le graphite amorphe (ou microcristallin) qui possède une CT isotrope et faible ($0,2$ à $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
- Le graphite macrocristallin naturel sous forme de paillettes (nommé GFs pour « Graphite Flakes »), extrait de différents minerais comme le quartzite ou le marbre principalement en Chine et au Brésil. Sa qualité est variable et dépend de la taille de ses cristallites et de leur alignement [17], au même titre que sa CT comprise entre $150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $1500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [18]. Des recuits de graphitisation peuvent être effectués pour améliorer sa qualité.

- Le graphite pyrolytique, qui est un graphite synthétique produit par traitement thermique d'un élément organique (coke ou brai) à haute température et sous atmosphère réductrice. Le taux de réarrangement des atomes de carbone en structure hexagonale (graphitisation) et par conséquent la qualité du graphite, dépend de sa température d'élaboration (cf. Figure I-2). On distingue le graphite pyrolytique régulier (PG), élaboré entre 1500°C et 2200°C, et possédant une CT d'environ 1500 W.m⁻¹.K⁻¹, du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), élaboré entre 2200°C et 3000°C (avec ou sans compression uniaxiale) et dont la CT peut atteindre 1900 W.m⁻¹.K⁻¹ [15].

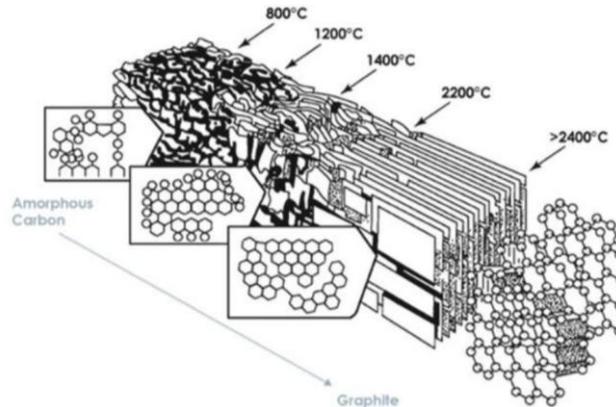


Figure I-2 : Représentation schématique de la graphitisation du carbone amorphe par traitement thermique [19].

I.1.1.2 Le graphène

Comme énoncé précédemment, le graphène est une nanostructure de carbone isolée pour la première fois en 2004 par A. Geim et C. Novoselov (prix Nobel de physique 2010) à l'université de Manchester. Il peut être décrit comme un monocristal de graphite ne comportant qu'un seul plan graphitique et dont l'enroulement forme un nanotube de carbone (cf. Figure I-3). Par conséquent, son épaisseur est celle d'un atome de carbone et on le qualifie de cristal bidimensionnel [20]. C'est cette structure particulière qui lui confère des propriétés hors normes et sa découverte fut perçue comme une révolution dans le monde de la physique. Tout d'abord parce que son existence même est une anomalie physique. Paradoxalement, les propriétés théoriques de ce matériau sont en effet connues depuis les années 1950 [21]–[23] suite à l'étude du graphite. Néanmoins ce matériau était considéré comme purement fictif [24], [25], puisque les calculs thermodynamiques montraient qu'en l'absence d'un substrat cristallin, un cristal bidimensionnel ne pouvait exister au-delà de 0 K (l'agitation thermique provoquerait sa fusion ou sa destruction) [26], [27]. Sa stabilité ou sa métastabilité est attribuée à sa largeur micrométrique, à la force des liaisons covalentes entre les atomes de carbone, et au plissement en 3 dimensions de sa surface qui permettrait de minimiser son énergie libre [11].

Ses propriétés mécaniques sont remarquables puisqu'il est à la fois extrêmement rigide dans le plan (module d'Young de l'ordre de 1 TPa) [28] et flexible dans sa direction transverse [11]. Comme énoncé précédemment, c'est aussi le matériau qui détient la plus haute CT à température ambiante (5300 W.m⁻¹.K⁻¹) [29] ainsi que la plus haute mobilité électronique (entre 100 000 cm².V⁻¹.s⁻¹ [11] et 200 000 cm².V⁻¹.s⁻¹ [30] selon les sources). Ses propriétés de conduction seront abordées plus en détails dans la partie I.2.1 du manuscrit. Pour finir, son CTE longitudinal est compris entre -8.10⁻⁶ K⁻¹ [31] et -2.10⁻⁶ K⁻¹ [32], [33] à température ambiante et varie de façon importante avec la température [33].

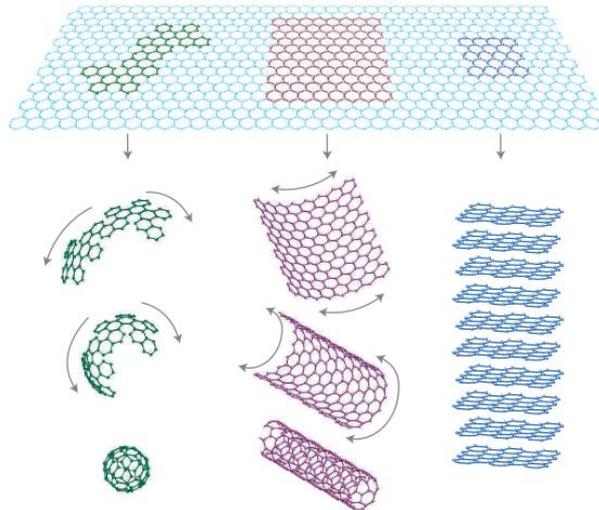


Figure I-3 : Formation d'allotropes de carbone à partir du graphène (fullerène, nanotube de carbone et graphite), qui peut être considéré comme la brique élémentaire des matériaux Csp^2 [11].

1.1.1.3 Les différents types de graphène

Le graphène peut être synthétisé selon de nombreuses méthodes :

- Par exfoliation mécanique du graphite (HOPG), à l'aide d'un adhésif: c'est de cette manière qu'il a été isolé pour la première fois [11]. Le graphène obtenu est de très bonne qualité mais il doit être trié pour sélectionner les mono-feuillets et la quantité produite est minime. L'exfoliation mécanique peut aussi être automatisée ce qui permet de produire une grande quantité de « graphène » mais la qualité de celui-ci est alors incomparable, principalement de par le nombre de feuillets qui le compose (mélange de 1 à plusieurs dizaines de feuillets par particule).

- Par épitaxie: un substrat de carbure de silicium est chauffé à une température d'environ 1300°C sous vide ou sous atmosphère d'argon. Cela provoque l'évaporation du silicium présent à la surface du SiC et les atomes de carbone se réarrangent (graphitisation) en structure hexagonale [30]. Il est ainsi possible d'obtenir des feuillets de grande dimension et de haute qualité mais les quantités produites restent faibles.

- Par dépôt chimique en phase vapeur (CVD): en présence d'un hydrocarbure gazeux (C_2H_4 , CH, etc.) et de dihydrogène, un substrat de cuivre est chauffé à 1000°C ce qui provoque la décomposition catalytique du gaz en graphène (cf. Figure I-6). Selon les conditions, on peut obtenir un monocristal parfait, mais on obtient souvent un graphène poly-cristallin de grande dimension (jusqu'à 0,75 m) et composé de plusieurs couches graphitiques [34]. Les quantités produites sont plus importantes que pour les deux méthodes précédentes mais restent relativement faibles pour des applications composites.

- Par exfoliation mécanique chimiquement assistée [35] : cette méthode consiste à exfolier directement des particules de graphite grâce à l'énergie de cavitation générée par des ultrasons. Contrairement à l'exfoliation chimique qui vise à affaiblir les liaisons inter-feuillets en insérant des liaisons Csp^3 dans la structure du graphite, cette méthode repose sur des interactions non-covalentes. En solution aqueuse, on utilise des composés d'intercalation ou des tensioactifs afin de faciliter l'exfoliation. Ils peuvent être polaires (sodium dodecyl sulfate (SDS), Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SBDS), etc.), dans ce cas la partie hydrophobe du tensioactif s'adsorbe sur les plans graphitiques via des interactions de Van-Der-Waals et la partie hydrophile permet la mise en suspension des particules par répulsion électrostatique.

L'exfoliation du graphite est facilitée car les interactions inter-feuillets sont affaiblies par transfert de charge. Des tensioactifs apolaires de type polymère (PVP, gomme arabique, Pluronic P-123[®]) peuvent également être utilisés. Dans ce cas, le tensioactif se fixe sur les plans graphitiques de la même façon qu'un tensioactif polaire mais permet la mise en suspension des particules par répulsion stérique. Ce sont actuellement les tensioactifs les plus efficaces recensés dans la littérature pour obtenir du graphène par exfoliation du graphite en solution (cf. Figure I-4). Des molécules aromatiques (pyrène [36], pérylène [37]) peuvent également stabiliser le graphène grâce à des interactions π - π qui vont permettre une adsorption sur le graphène sans réaction avec ce dernier, et le stabiliser par répulsion électrostatique. Pour finir, il est possible d'utiliser un solvant dont la tension de surface est plus faible que celle de l'eau (70 mN.m^{-1}) comme le diméthylformamide (DMF) ou le N-méthyl-pyrrolidone (NMP) (40 mN.m^{-1}), ce qui facilite l'exfoliation du graphite en graphène [35].

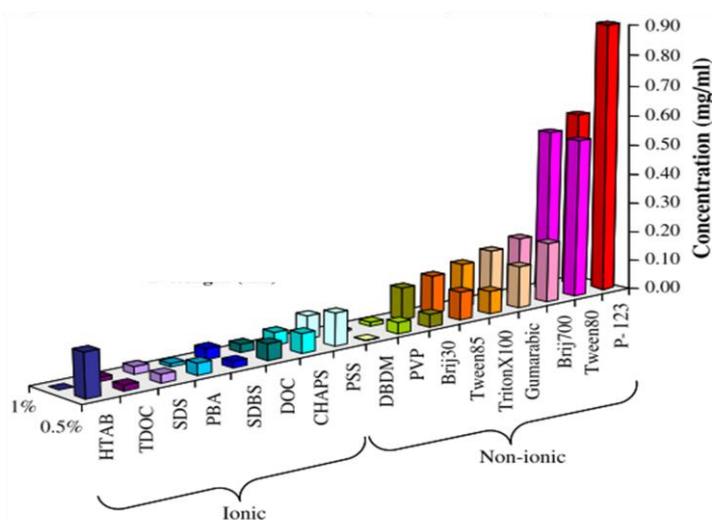


Figure I-4 : Efficacité des tensioactifs en termes de concentration de graphène obtenu par exfoliation chimiquement assistée du graphite en solution aqueuse [35].

Qu'elle fasse intervenir des tensioactifs ou des solvants à faible tension de surface, l'exfoliation du graphite chimiquement assistée conduit à des concentrations variables (de 0,01 à 1 mg/l)[38]-[40] mais à des rendements faibles (de l'ordre de 1%) [38]. Le graphène produit est un mélange de mono-feuillet (jusqu'à 28 %) [38] et de multi-feuillets contenant peu de défaut cristallin. Néanmoins cette méthode génère une pollution importante du graphène qu'il est très difficile d'éliminer totalement même dans le cas de l'utilisation de solvant à faible tension de surface (du fait de leur haut point d'ébullition).

- Par exfoliation chimique du graphite : ce type de méthode fait intervenir le graphite comme précurseur et se décompose en plusieurs étapes. La première consiste à affaiblir les liaisons inter-feuillets du graphite via différentes méthodes. La plus répandue est celle inventée par Hummers [41] et consiste en une oxydation modérée du graphite via un traitement dans l'acide sulfurique concentré en présence d'un oxydant puissant (KMnO_4). On obtient ainsi une suspension aqueuse d'oxyde de graphite. Celui-ci a la même structure que le graphite mais possède une distance inter-feuillet beaucoup plus importante (entre 8 et 9 Å, contre 3,35 Å pour le graphite), si bien que des molécules d'eau peuvent s'intercaler entre les feuillets, ce qui facilite leur exfoliation. À ce stade, divers procédés d'exfoliation sont alors envisageables. Par voie sèche, on fait subir un choc thermique (1000°C) à l'oxyde de graphène.

L'évaporation rapide de l'eau intercalée entre les feuillets permet de générer une pression suffisante pour provoquer leur exfoliation. Cependant il est en général plus avantageux de procéder en solution par traitement ultrasonore (l'énergie de cavitation permettant d'exfolier l'oxyde de graphite), afin d'obtenir une suspension d'oxyde de graphène. Cette suspension est stable (jusqu'à une concentration de 1 à 3 mg/l [42], [43]) sans ajout de tensioactif car les groupements oxygénés présents en surface des particules permettent une répulsion électrostatique efficace (cf. Figure I-5) [42], [44]. L'étape finale consiste à éliminer ces groupements par un traitement réducteur ($\text{NaBH}_{4(\text{aq})}$, $\text{N}_2\text{H}_{4(\text{aq})}$, traitement thermique sous atmosphère réductrice, etc.).

Cette méthode permet d'obtenir des feuillets micrométriques de graphène (1 à 5 feuillets) en grande quantité. Néanmoins ce type de graphène contient de nombreux défauts car le greffage des groupements oxygènes détruit en partie de la structure conjuguée du graphène en créant des liaisons Csp^3 (cf. Figure I-5), et cette structure n'est que partiellement régénérée après réduction. On le qualifie donc d'oxyde de graphène réduit (rGO) pour le différencier du graphène « parfait ».

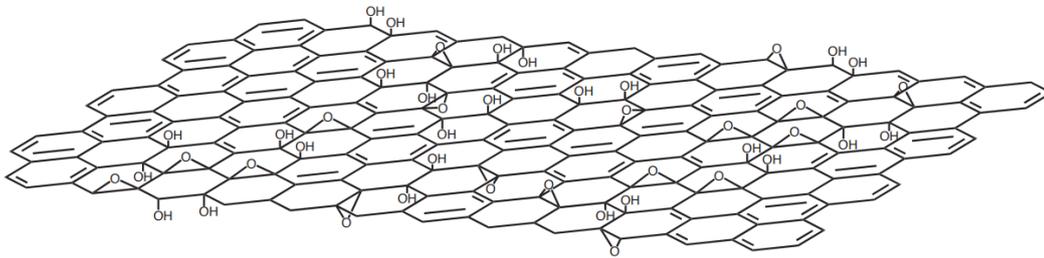


Figure I-5 : Représentation schématique de l'oxyde de graphène [43].

Ces différentes méthodes de synthèse permettent donc d'obtenir une qualité variable de graphène. Or, l'exceptionnelle CT mentionnée précédemment n'est atteignable que par du graphène monocristallin, strictement mono-feuillet et contenant peu de défauts structuraux. En effet, les propriétés du graphène chutent rapidement avec le nombre de feuillets qui le composent jusqu'à atteindre celles du graphite à partir d'une dizaine de plans graphitiques seulement (cf. Figure I-6.b) [45]. On parle alors de « SLG » (Single Layer Graphene) pour du graphène mono-feuillet, de « BLG » pour du graphène bi-feuillet, de « FLG » (Few Layer graphene) pour un mélange de 1 à 5 feuillets et de « MLG » (Multi Layer Graphene) pour une dizaine de feuillets. Le terme « GNP » englobe quant à lui le rGO et le MLG (Graphite Nano-Platelets). Malheureusement, seules les techniques d'épitaxie et d'exfoliation mécanique permettent actuellement d'obtenir du SLG monocristallin mais en quantité extrêmement réduite (quelques μg) et donc à un prix prohibitif. La CVD permet quant à elle d'obtenir du FLG jusqu'au MLG en quantité supérieure. Si cette méthode est parfaitement adaptée à la production de films de graphène pour la fabrication d'écrans par exemple, elle l'est beaucoup moins pour la production de poudre de graphène et les quantités restent faibles pour une application composite [30]. L'exfoliation du graphite chimiquement assistée conduit quant à elle à une importante pollution et à de faibles rendements. L'exfoliation chimique du graphite est ainsi l'une des seules méthodes actuelles permettant une production de « graphène » à un prix raisonnable. Le « graphène » produit par cette méthode est composé de peu de feuillets (FLG) mais présente des défauts structuraux qui dégrade fortement ses propriétés intrinsèques. Néanmoins elle a l'avantage de permettre l'obtention d'une suspension stable de nano-renfort en solution aqueuse, ce qui, nous le verrons ultérieurement, est un paramètre important pour la synthèse de poudres nano-composites.

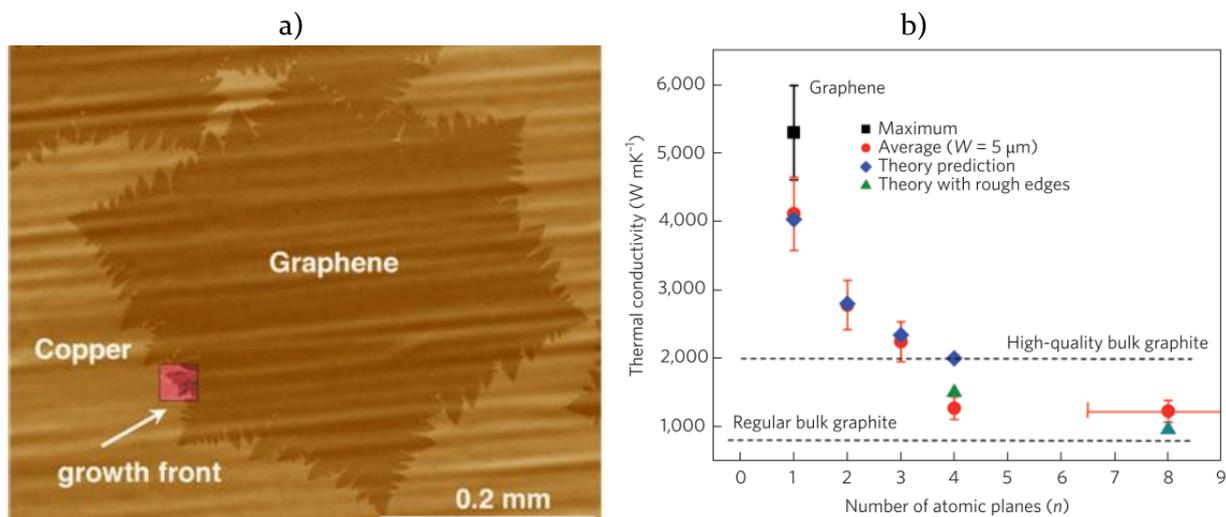


Figure I-6 : a) Micrographie d'un cristal de graphène synthétisé par CVD sur un substrat de cuivre [30], b) évolution de la conductivité thermique longitudinale du graphène en fonction du nombre de feuillets qui le constitue [29].

I.1.2 Propriétés de la matrice d'argent

L'argent est un métal de transition ductile de structure cubique face centrée. C'est le métal ayant la plus haute conductivité thermique et électrique (cf. Tableau I-1). De plus, c'est un métal résistant à l'oxydation qui se réduit donc très facilement ($E^\circ = 0,8 \text{ V}$) comparé à d'autres métaux de transition comme le cuivre ($E^\circ = 0,16 \text{ V}$) ou l'aluminium ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$). Cette propriété est intéressante dans le cadre de cette étude puisqu'elle offre de nombreuses possibilités pour la synthèse de poudres nano-composites Ag/graphène. En effet, il sera montré ultérieurement (chapitre I.3) que les méthodes de type « molecular level mixing » (réduction chimique d'un sel métallique dans une suspension de nano-renfort) apparaissent comme les plus prometteuses dans la littérature.

Tableau I-1 : Propriétés et prix de quelques métaux de transitions [7]. * Les potentiels standard sont donnés pour les couples d'oxydoréduction suivants: $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$; $\text{Au}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$; $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$; $\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$.

Métal	CT ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Conductivité électrique ($10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)	E_o^* (V/ESH)	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Prix (€/Kg)	CTE (10^{-6} K^{-1})
Argent	426	63	0,79	10,50	430	20
Or	317	45,4	1,83	19,3	36 470	14
Cuivre	403	59,6	0,159	8,96	6	17
Aluminium	239	37,7	-1,66	2,70	2	23,5

L'application la plus connue de l'argent est certainement la joaillerie où il est utilisé pour son éclat blanc brillant. Dans ce cas, il s'agit en réalité d'un alliage d'argent et de cuivre à 7,5 %_m, qui constitue l'argent sterling.

Cet alliage a de meilleures propriétés mécaniques que l'argent pur mais est sensible à l'oxydation interne. En effet, une propriété particulière de l'argent est que, s'il résiste bien à l'oxydation (l'oxyde d'argent se décompose au-dessus de 153°C à pression atmosphérique (cf. Figure I-7), l'oxygène gazeux peut s'y solubiliser (solubilité de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ dans les conditions standards) et y diffuser en quantité non négligeable.

C'est un paramètre important à considérer dans le cadre des matériaux composites à matrice argent, car tout élément d'addition sensible à l'oxydation causera des problèmes d'oxydation interne dans le matériau final. De plus, à l'état liquide, cette solubilité de l'oxygène augmente de façon spectaculaire (environ 40 fois supérieure à celle de l'état solide). L'argent est ainsi capable de dissoudre jusqu'à 25 fois son volume en oxygène. Si l'argent est fondu en présence d'oxygène, il ne s'oxyde pas (cf. Figure I-7) mais libère une importante quantité de gaz lors de sa solidification, ce qui mène à l'obtention d'un solide poreux et saturé en oxygène. Ce phénomène appelé rochage, doit aussi être pris en compte dans le procédé d'élaboration des matériaux composites à matrice argent.

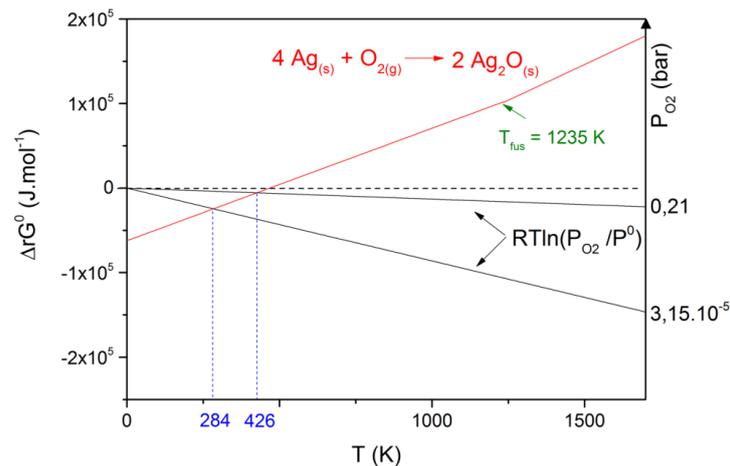


Figure I-7 : Diagramme d'Ellingham de l'argent et pression partielle d'oxygène à pression atmosphérique et sous un vide primaire de $1,5 \cdot 10^{-4}$ bar (atmosphère de frittage des matériaux lors de ces travaux).

Malgré son prix élevé (430 €/Kg) de nombreuses applications industrielles utilisent l'argent (cf. Figure I-8) :

- Du fait de la miniaturisation, il est de plus en plus utilisé dans l'industrie électronique pour sa conductivité électrique et thermique, et sa résistance à l'oxydation. On le retrouve par exemple dans les connectiques, les matériaux d'interface thermique (TIM, graisse thermique, etc.), les LEDs, et les brasures.
- Dans le domaine électrique il est très présent dans les batteries et les panneaux photovoltaïques où l'on exploite sa photosensibilité pour convertir l'énergie optique en électricité.
- Dans l'optique on utilise son très bon pouvoir réflecteur (IR et visible) pour la fabrication de miroirs.
- Il trouve enfin de nombreuses applications dans les nanotechnologies, la médecine (pour son pouvoir antibactérien), les équipements de l'industrie chimique (pour sa résistance aux acides et aux bases), la catalyse (combustion du CO et de l'oxyde d'éthylène), la chimie analytique, la photographie argentique et dans des applications mécaniques pour son pouvoir autolubrifiant.

La consommation mondiale d'argent devrait ainsi fortement augmenter dans les années à venir avec la démocratisation des nouvelles technologies (voitures électriques, piles à combustible, développement du photovoltaïque et des nanotechnologies) [46].

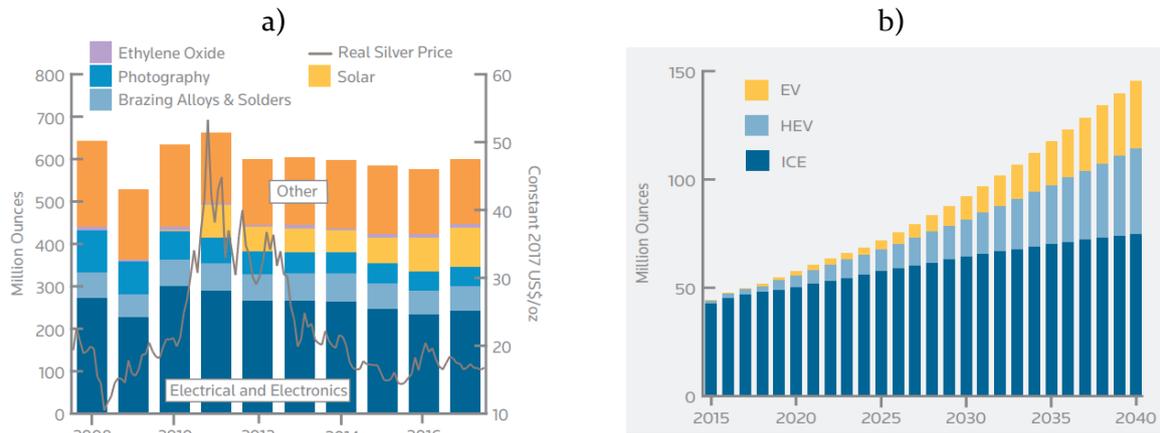


Figure I-8 : a) Consommation mondiale d'argent par domaine d'application industriel, b) prévision de la consommation d'argent par le secteur automobile, ICE : catalyseurs, EV : véhicules électriques, HEV : véhicules hybrides. source : [46].

I.2 Propriétés thermiques et thermomécaniques des matériaux composites

Compte tenu du contexte général de ces travaux, l'étude des transferts thermiques entre matrice et renfort au sein des matériaux composites constitue une part importante de ce manuscrit. Cette partie présente les bases théoriques nécessaires à la compréhension de ces phénomènes ainsi qu'à l'étude des propriétés thermomécaniques des matériaux composites.

L'énergie thermique se matérialise à l'échelle microscopique par l'énergie cinétique des atomes soumis à un mouvement d'oscillation autour de leur position d'équilibre, appelée agitation thermique. Le transfert thermique peut ainsi être considéré comme un transfert d'énergie interne sous l'effet d'un gradient de température, se faisant de façon analogue à un processus de diffusion. Il existe trois natures différentes de transfert thermique : le transfert par radiation, par convection et par conduction. Au sein d'un matériau dense, seul le transfert thermique par conduction (sans déplacement de matière) peut avoir lieu. On parle alors de conductivité thermique. Cette grandeur, notée K , quantifie la capacité de la matière à transporter de l'énergie thermique par unité de longueur et de température, et s'exprime par conséquent en $W.m^{-1}.K^{-1}$. Elle est reliée à la masse volumique ρ , à la capacité calorifique massique C_p , et à la diffusivité thermique a du corps considéré par la relation :

$$K(T) = a(T)\rho(T)C_p(T) \quad (I.1)$$

Il est à noter que l'ensemble de ces termes dépendent de la température et que, sans précision sur ce point, les valeurs mentionnées ci-après ne sont valables qu'à 25 °C.

La diffusivité thermique est aussi un paramètre à considérer dans le contexte de notre étude. En effet, cette grandeur caractérise la vitesse surfacique du flux de chaleur dans les matériaux (en $m^2.s^{-1}$) et donc l'inertie thermique d'un matériau. Cette propriété est importante dans toute application faisant appel à des régimes transitoires de transfert thermique ou nécessitant un passage rapide à un état stationnaire.

I.2.1 Modes de conduction thermique

Dans un solide cristallin, la CT se fait grâce aux électrons libres et aux phonons. Chacun de ces modes de conduction contribuant de manière plus ou moins importante à la CT globale d'un matériau. On a ainsi $K_{tot} = K_{électron} + K_{phonon}$

1.2.1.1 Conductivité thermique électronique

Ce mode de conduction se fait par l'intermédiaire des électrons libres. Ce sont ces particules qui vont permettre un transfert thermique en diffusant leur énergie cinétique dans l'ensemble du matériau selon l'équation :

$$K_e = \frac{1}{3} n C_e v_e l_e \quad (I.2)$$

Où n est le nombre d'électron de conduction par unité de volume, C_e la capacité calorifique d'un électron, v_e et l_e la vitesse et le libre parcours moyen des électrons, respectivement.

On retrouve donc principalement ce mode de conduction dans les métaux. De plus, on observe souvent une corrélation entre conductivité thermique et électrique dans ces matériaux. En effet, dans l'hypothèse où le mouvement des électrons dans la matière se fait sans perte d'énergie (hypothèse notamment valable proche de 0 K), la CT électronique K_e est reliée à la conductivité électrique σ_e par la relation de Wiedemann-Franz [47] :

$$\frac{K_e}{\sigma_e T} = L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (I.3)$$

Où L est la constante de Lorenz.

Le Tableau I-2 montre la valeur du quotient $\frac{K_{tot}}{\sigma_e T} = L^*$ calculée pour des métaux classés par ordre de conductivité électrique. On remarque que cette valeur est proche de L pour l'ensemble de ces métaux. Cela montre que la CT dans l'argent et les autres métaux se fait majoritairement par les électrons, et que la CT via les phonons est largement minoritaire dans ces matériaux.

Tableau I-2 : Conductivité thermique globale, conductivité électrique (25°C) et L^* de quelques métaux par ordre de conductivité thermique [7].

Métal	K (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	σ_e (10 ⁶ S.m ⁻¹)	L^* (10 ⁻⁸ W.Ω.K ⁻²) à 25°C
Ag	426	63,0	2,27
Cu	403	59,6	2,27
Au	317	45,2	2,35
Al	239	37,7	2,13

1.2.1.2 Conductivité thermique phononique

Dans un solide cristallin, sous l'effet de l'énergie thermique et de leurs interactions, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Certains régimes de vibration, appelés modes normaux de vibration, possèdent une fréquence bien définie. Ainsi, dans ces modes, tous les atomes du réseau cristallin vibrent à la même fréquence. Cette dernière est déterminée par les interactions entre les atomes et donc par leur nature ainsi que par la structure du réseau cristallin. Néanmoins, selon l'énergie interne du matériau, plusieurs modes normaux de vibration sont possibles. Or à l'échelle atomique, les échanges d'énergie obéissent aux lois de la mécanique quantique et les atomes ne peuvent passer d'un mode normal à un autre qu'en s'échangeant une énergie bien définie, égale à nhv , où n est un demi-entier, h est la constante de Plank, et v l'écart de fréquence de vibration entre deux modes normaux. Ces quanta d'énergie échangés par les modes normaux peuvent alors adopter le même comportement qu'une particule en mouvement. Ils sont donc considérés, à l'instar des photons, comme des quasi-particules ayant une énergie cinétique hv et appelées phonons.

Ainsi, la CT des matériaux cristallins peut être décrite comme un transfert d'énergie thermique via les mouvements des phonons selon l'équation (I.4) et représenté par la Figure I-9.

$$K_p = \frac{1}{3} C_p v_p l_p \quad (I.4)$$

Où C_p est la capacité calorifique des phonons, v_p leur vitesse et l_p leur libre parcours moyen.

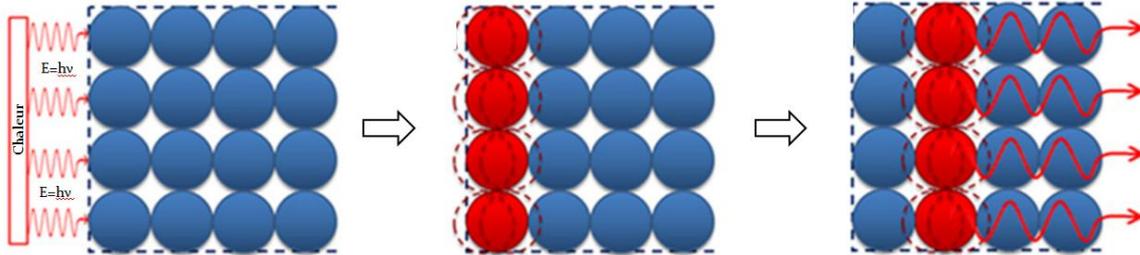


Figure I-9 : Représentation schématique du transfert thermique phononique [48].

Ce type de conduction se retrouve dans la plupart des allotropes du carbone. Le diamant étant certainement l'exemple le plus connu, car il est à la fois le meilleur conducteur thermique naturel ($2190 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le diamant naturel [49] et jusqu'à $3300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le diamant synthétique [5]) tout en étant un excellent isolant électrique. Le graphite quant à lui, est à la fois conducteur électrique et thermique. Les liaisons hybridées Csp^2 qui constituent ses plans graphitiques sont en effet conjuguées, ce qui permet aux électrons des orbitales Π d'être libres et de conduire l'électricité de la même manière que dans les métaux. Sa conductivité électrique est comprise entre 2.10^5 S.m^{-1} et 4.10^5 S.m^{-1} dans les plans graphitiques alors qu'elle est trois fois inférieure dans la direction perpendiculaire à ces plans [13]. Néanmoins cette conductivité électrique reste faible comparée à sa CT ($K_e \cong 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon l'équation (I.3)), et ce sont donc les phonons qui sont responsables de la majeure partie de sa CT. Cela s'explique par une vitesse et un libre parcours moyen des phonons particulièrement élevés dans les plans graphitiques [15] ($l_p \cong 1 \mu\text{m}$, par conséquent, la conductivité du graphite baisse à partir d'une taille de cristallite inférieure à $2 \mu\text{m}$). On montre ainsi par le calcul que K_p peut atteindre des valeurs proches de $1900 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans les plans graphitiques [15] contre seulement 5 à $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à travers ces plans [15], du fait de la nature des liaisons inter-plans (de type Van Der Walls).

Comme nous l'avons vu précédemment, la propagation des phonons est dépendante de la structure cristalline et de la nature des atomes qui la constitue. De ce fait, K_p est très sensible à la présence de défauts cristallins ou d'impuretés qui vont provoquer une chute rapide de la CT en diffusant les phonons. C'est pourquoi il n'existe pas de valeur exacte de la CT du graphite, car celle-ci est extrêmement dépendante de sa qualité structurale et donc de son procédé d'élaboration [45] ($[1700-1900] \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour du HOPG et jusqu'à $0.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour du graphite microcristallin, qui devient un isolant thermique) (cf. Figure I-10). Dans le graphite, la CT est donc la plupart du temps extrinsèque (sauf dans le cas d'un HOPG quasi-monocristallin) [45], c'est-à-dire que ce sont les défauts (désordre, joints de grains, etc.) qui dictent la CT du matériau et non la structure intrinsèque de son réseau cristallin. De plus, sa CT diminue fortement avec l'augmentation de la température (T) à partir de 100 K (phénomène de diffusion Umklapp des phonons particulièrement visible lorsque la CT du graphite est intrinsèque [50]) (cf. Figure I-10).

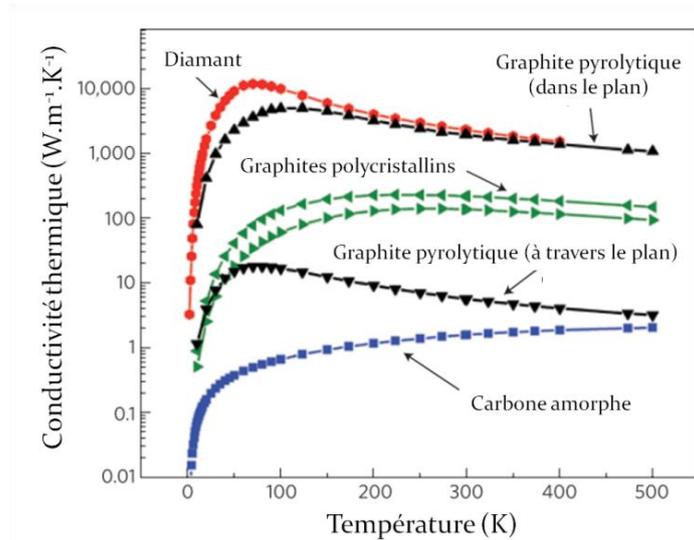


Figure I-10 : Conductivité thermique de différents allotropes de carbone en fonction de la température [45].

1.2.1.3 Cas du graphène

Le graphène est un cas particulier car, d'un point de vue électrique, ce n'est ni un conducteur métallique, ni un isolant pur. Plus précisément, il peut être considéré comme un semi-conducteur à gap nul, ou comme un métal dont la bande de conduction et de valence sont seulement en contact, sans se chevaucher (on parle alors de semi-métal) (cf. Figure I-11.a).

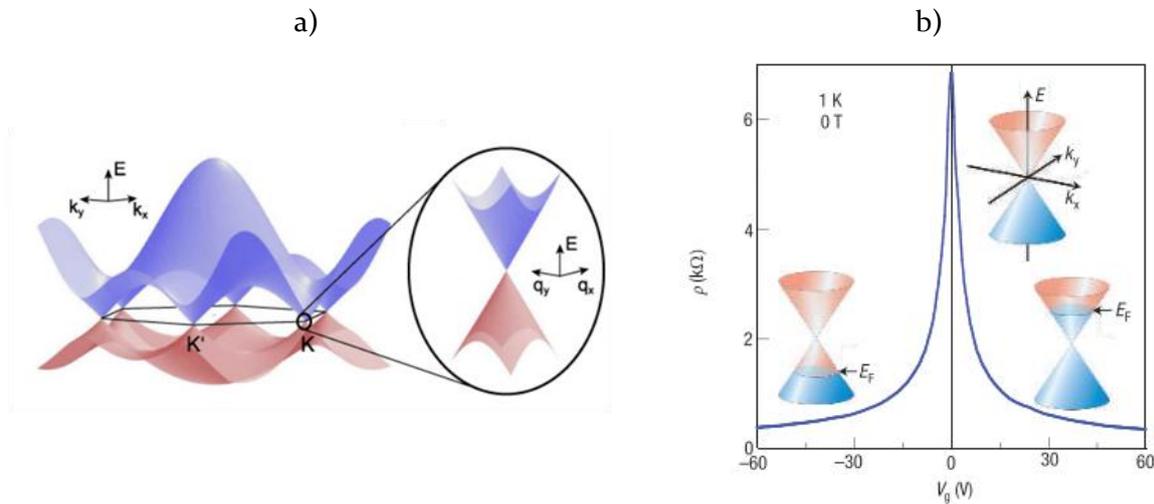


Figure I-11 : a) Structure de bande du graphène et b) évolution de sa résistance en fonction du champ électrique [11].

Le graphène est donc un conducteur qui, paradoxalement, ne contient pas de porteur de charge. Ses propriétés de conduction se révèlent sous l'effet d'un champ électrique V généré par effet capacitif [51]. En soumettant le graphène à V , cela provoque son dopage et donc l'apparition de porteurs de charge, comme les électrons libres. La résistance du graphène diminue donc sous l'effet de V , mais de manière beaucoup plus rapide qu'attendue (dès les plus faibles champs électriques, alors qu'il y a très peu de porteur de charge) (Figure I-11.b). Cela indique que la vitesse des porteurs de charge est extrêmement élevée (limite théorique de $1.10^5 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300 K [11], mesurée à $1,5.10^4 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [11]). De plus, le même phénomène est observé que V soit négatif ou positif, ce qui traduit que la conduction dans le graphène peut à la fois se faire par les trous et les électrons. Dans ces conditions, c'est l'un des seuls matériaux qui combine une densité de porteurs de charge importante ($>10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [11]) à une mobilité de porteurs de charge en régime balistique [52].

Cette caractéristique rend le graphène très prometteur pour la fabrication de transistor à effet de champ à très haute fréquence (THz) [52]. Il est cependant difficile de comparer directement certaines propriétés électriques de ces nanomatériaux avec celles de matériaux massifs comme le cuivre ou l'argent. En effet, à cette échelle, que le mode de conduction soit diffusif ou balistique, les relations classiques comme la loi d'Ohm ne sont plus valables [51] car la conduction électrique est régie par la physique mésoscopique [51]. Par exemple, la résistance (R) change de signification (peut être considérée comme le coefficient de transmission de l'onde électrique traversant le nanomatériau) et n'est plus reliée à la résistivité (r) par les dimensions de l'objet considéré ($R \neq r \frac{L}{S}$) [51]. Des équivalences peuvent néanmoins être trouvées afin de comparer ces matériaux à des matériaux plus conventionnels. Les plus hautes conductivités électriques équivalentes mesurées sur un feuillet de graphène classique, demeurent légèrement inférieures à celle de l'argent dans les cas pratiques, alors que sa conductivité électrique théorique est supérieure d'environ 35% [53]. Cependant, une équipe de chercheurs français [54] a récemment mesuré des conductivités électriques bien supérieures à celle de l'argent mais en utilisant des nano-rubans de graphène produit par épitaxie. S'ils sont astucieusement dimensionnés, ces nano-rubans permettent de repousser la limite théorique de mobilité des porteurs de charge dans le graphène à $1.10^7 \text{ cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$ à température ambiante [54] ce qui équivaut à une résistance de 1Ω par mètre carré de nano-rubans de graphène contre $1 \text{ K}\Omega$ calculé pour du graphène parfait [54]. La Figure I-12 est tirée de cette publication et compare de nombreux résultats de conductivité électrique et de mobilité électronique du graphène obtenu par différents auteurs, avec celle de l'argent.

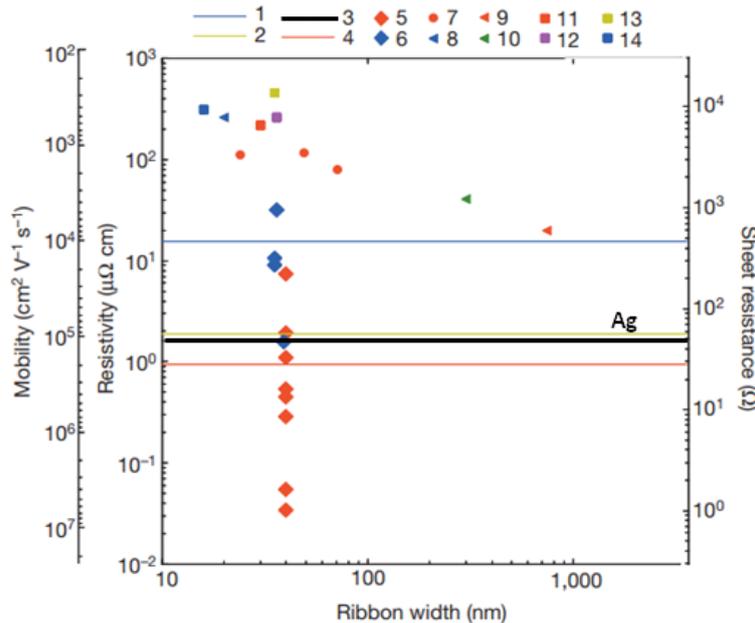


Figure I-12 : (5-6) Propriétés de transport électrique de nano-rubans de graphène produits par épitaxie comparées à celles de graphènes produits par exfoliation : (1) graphène 2D sur substrat SiO_2 [55]; (2) graphène sur substrat BN [56]; (3) argent massif ; (4) limite théorique du graphène [55], et à celles de nano-rubans produits par lithographie : (7) [57]; (8) [58]; (9) [59]; (10) [60]; (11) [61]; (12) [62]; (13) [63]; (14) [64] ; mesurées pour une densité de porteur de charge de 10^{12} cm^{-2} .

Ces propriétés électriques ne sont néanmoins valables qu'en présence d'un champ électrique générant une densité de porteurs de charge d'environ 10^{12} cm^{-2} . En l'absence de champ électrique, le graphène n'ayant plus de porteur de charge, sa conductivité est minimale (de $6,5 \text{ K}\Omega$ [11] à un $1 \text{ K}\Omega$ [29] selon les sources et le type de graphène) (cf. Figure I-11.b) et proportionnelle au quantum de conductance G_0 ($\cong \frac{4e^2}{h} = 2G_0 = 1,55.10^{-4} \text{ S}$ avec e la charge élémentaire et h la constante de Planck) [11].

En conséquence, et en l'absence de champ électrique, la conductivité thermique du graphène est essentiellement assurée par les phonons [50]. *Gosh et al.* ont ainsi montré par la relation de Wiedemann–Franz (équation (I.3)) que la contribution des électrons à la CT globale du graphène est proche de 1% [29]. Même pour un graphène dopé, de récents travaux ont montré que K_e n'atteint pas plus de 10% de la CT totale du graphène à température ambiante [65]. Ainsi, les valeurs mesurées de 2600 à 5300 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sont en très grande majorité dues aux phonons et plus précisément aux phonons acoustiques [50]. Or Nika et al.[50] ont démontré par le calcul que ces phonons de basse énergie sont très sensibles aux effets de bord, qui provoquent leur diffusion. Ainsi, lorsque la largeur d'un feuillet de graphène devient du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen de ces phonons, soit 775 nm [29], la CT de graphène chute fortement (cf. Figure I-13) et ce, d'autant plus que la température est élevée (car CT intrinsèque donc gouvernée par la diffusion Umklapp [50] avec une dépendance en $1/T$, valeurs mesurées de 710 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 500 K [66], 630 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 600 K [67]).

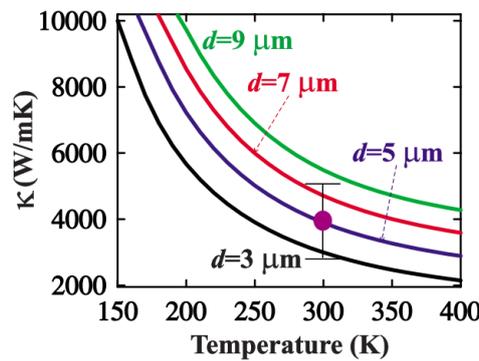


Figure I-13 : Evolution de la conductivité thermique du graphène en fonction de sa taille latérale [68].

De même, l'exceptionnelle CT du graphène mono-feuillet provenant du fait que les phonons n'ont plus d'interactions avec ceux des feuillets adjacents (qui sont présents dans le graphite), cette propriété chute rapidement lorsque le graphène est constitué de plusieurs feuillets, pour atteindre les valeurs du graphite conventionnel lorsqu'il est composé d'une dizaine de plans graphitiques [45] (cf. Figure I-6.b).

Pour conclure, il apparaît que les métaux et les allotropes de carbone comme le graphite et le graphène, ont un mode de conduction thermique très différent. Ainsi, Dans un matériau composite métal/carbone, la CT va à la fois faire intervenir les électrons libres (dans la matrice) et les phonons (dans les renforts). Dans ces conditions, on comprend que la CT globale du matériau composite ne va pas dépendre uniquement de la CT intrinsèque des éléments qui le constituent, mais également de la nature des interactions entre les électrons libres de la matrice métallique et les phonons des renforts carbonés. La partie suivante se consacre donc à la description de ces interactions électron-phonon.

I.2.2 Propriétés thermiques des matériaux composites

I.2.2.1 Introduction

Si la masse volumique ρ et la capacité calorifique massique C_p d'un composite peuvent être calculées avec une précision acceptable en utilisant les lois des mélanges suivantes :

$$\rho_C = v_m \rho_m + v_r \rho_r \quad (I.5)$$

$$C_{pC} = x_m C_{p_m} + x_r C_{p_r} \quad (I.6)$$

Ce n'est pas le cas de la diffusivité et donc de la CT qui en découle [69] [69]. En effet, de nombreux paramètres sont à prendre en compte en plus des fractions volumiques et massiques de chacun des constituants. Ceci est d'autant plus vrai dans les matériaux composites métal/graphite car le mode de conduction de la chaleur se fait de façon très différente dans ces deux matériaux. On peut donc se poser la question de l'efficacité du transfert de propriété thermique entre des renforts conduisant la chaleur par les phonons et une matrice conduisant la chaleur par les électrons. Ce transfert dépend des interactions électrons/phonons à l'interface métal-renfort, et fait alors intervenir la notion de résistance thermique d'interface.

1.2.2.2 Notion de résistance thermique d'interface

Dans un matériau composite, le transfert d'énergie thermique entre une matrice conductrice de chaleur via les électrons et un renfort conducteur de chaleur via les phonons, peut se faire selon deux mécanismes [70] :

- Soit les électrons de la matrice interagissent directement avec les phonons du renfort. On a donc un couplage électron/phonon à l'interface [70], [71].
- Soit il y a d'abord une interaction entre les électrons et les phonons de la matrice puis ces derniers interagissent avec les phonons du renfort. Dans ce cas, le couplage à l'interface est de type phonon/phonon [70], [71].

Dans ces deux modes de couplage, le passage des phonons ou des électrons de la matrice vers le renfort va dépendre des perturbations engendrées par l'interface, elles mêmes dues à la différence d'état énergétique des porteurs (phonons et électrons) présents de part et d'autre de l'interface. Les échanges thermiques entre les métaux et les conducteurs phononiques sont donc loin d'être idéaux ce qui engendre l'apparition d'une résistance thermique d'interface (phénomènes de diffusion, de réflexion et de réfraction analogues à une interface optique).

Dans le cas d'un matériau composite métal/graphite ou métal/graphène, il a été montré que le second mode de couplage est prépondérant [70]-[72]. Il fait donc intervenir une première résistance thermique interne dans la matrice R_{ep} (couplage électron/phonon) puis une seconde résistance à l'interface R_{pp} (couplage phonon/phonon) (cf. Figure I-14).

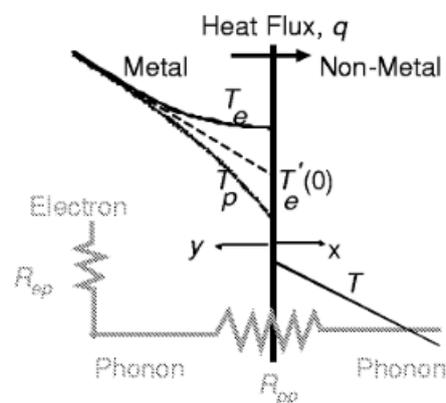


Figure I-14 : Représentation des résistances thermiques générées par le passage d'un flux de chaleur d'un métal vers un non métal (R_{ep} et R_{pp} sont en série) [70].

La résistance thermique totale R_{tot} peut ainsi s'écrire (résistances en série) [70] :

$$R_{tot} = R_{ep} + R_{pp} \quad (I.7)$$

Majumdar [70] a montré que considérer R_{ep} comme négligeable devant R_{pp} (approximation communément rencontrée dans la littérature) pouvait conduire à des erreurs importantes [70] et propose d'estimer l'ordre de grandeur de R_{ep} par la relation :

$$R_{ep} = \frac{1}{\sqrt{G_{ep}K_p}} \text{ où } G_{ep} = \frac{C_e}{\tau} \quad (I.8)$$

Avec C_e la capacité calorifique des électrons, τ le temps de relaxation du transfert d'énergie électron-phonon et K_p la conductivité phononique du métal.

R_{pp} peut quant à elle être estimée en utilisant le modèle AMM (pour « Acoustic-Mismatch Model »)[70], [73], [74] ou DMM (pour « Diffuse-Mismatch Model) [75]–[77] Ces deux modèles sont basés sur la relation de densité d'état des phonons de Debye [75], [76] :

$$R_{pp} = \frac{4}{C_m v_m n_{m \rightarrow r}} \quad (I.9)$$

Où C_m et v_m sont respectivement la capacité thermique volumique et la vitesse de Debye de la matrice métallique, et $n_{m \rightarrow r}$ le coefficient de transmission des phonons (ou de l'énergie thermique) à travers l'interface matrice/renfort. Les deux modèles diffèrent dans la définition de ce coefficient de transmission. Dans le AMM, on considère l'interface comme un continuum mécanique (et non un réseau cristallin), que les phonons peuvent traverser seulement si leur angle d'incidence (θ_{in}) appartient à ce que l'on appelle, le cône critique d'incidence (défini par l'angle critique θ_c) (cf. Figure I-15) [76]. Dans le cas où le phonon arrive avec un θ_{in} en dehors du cône critique, il subit une réflexion totale [76].

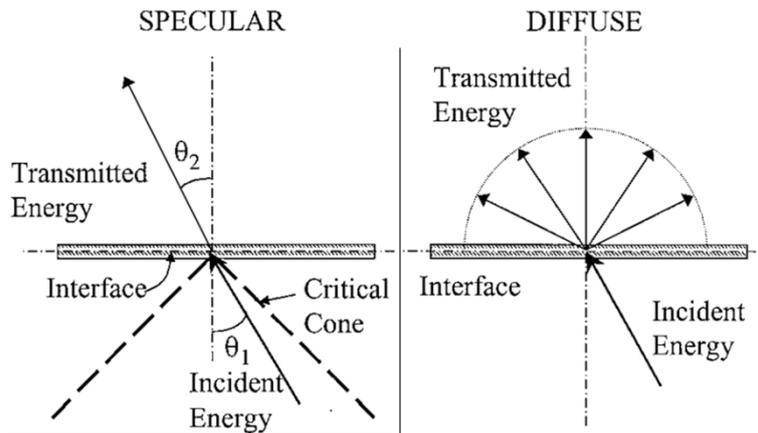


Figure I-15 : Représentation schématique de la transmission spéculaire (AMM) et diffuse (DMM) des phonons à l'interface [78].

Cependant, même lorsque θ_{in} appartient au cône critique, le phonon ne traverse pas nécessairement l'interface (ils possèdent simplement une probabilité non nulle de la traverser) [76]. De plus, lorsque qu'un phonon incident franchit l'interface, sa direction de propagation est déviée de façon analogue à une réfraction optique. Ainsi, le coefficient de transmission utilisé dans le modèle AMM prend la forme suivante [75], [76] :

$$n_{m \rightarrow r} (AMM) = p \times q \approx \frac{4Z_m Z_r}{(Z_r + Z_m)^2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{v_m}{v_r} \right)^2 \quad (I.10)$$

Où p est la probabilité de transmission des phonons ayant un angle d'incidence compris dans le cône critique et q la fraction de ces phonons parmi la totalité des phonons incidents. Z_i représente l'impédance acoustique qui est le produit de la masse volumique ρ_i et de la vitesse de Debye v_i de l'élément considéré, les indices m et r faisant référence à la matrice et au renfort, respectivement.

Dans le modèle DMM, La probabilité de transmission d'un phonon ne dépend plus de son angle d'incidence mais est proportionnelle à sa densité d'état de l'autre coté de l'interface [76], [78], [79]. De plus on considère que tous les phonons qui traversent l'interface y sont diffusés de façon élastique, comme l'illustre la Figure I-15 [76], [78]. Dans ces conditions, le coefficient de transmissions des phonons à l'interface prend la forme :

$$n_{m \rightarrow r} (DMM) \approx \frac{C_r v_r}{C_r v_r + C_m v_m} \quad (I.11)$$

Avec C_i la capacité thermique volumique et v_i la vitesse de Debye. Les indices m et r faisant référence à la matrice et au renfort respectivement.

Compte tenu des hypothèses initiales du modèle AMM (propagation des phonons dans un milieu continu), celui-ci donne une bonne approximation de R_{pp} à basse température, car la longueur d'onde des phonons est élevée dans ces conditions (supérieure au pas du réseau atomique, qui peut alors être considéré comme un milieu continu) [76], [77]. Cela le rend néanmoins sensible à la rugosité de l'interface, si bien que la fiabilité du modèle AMM diminue dans le cas d'une interface non-plane [75]-[77]. A l'inverse, le modèle DMM est adapté à la description de R_{pp} à haute température puisque dans ces conditions, la longueur d'onde des phonons est très courte, ce qui favorise leur diffusion par l'interface. De ce fait, le DMM est insensible à la rugosité de l'interface [75]-[77] (du point de vue d'un phonon de longueur d'onde courte par rapport au pas du réseau atomique, l'interface est nécessairement rugueuse puisque qu'elle est constituée d'un réseau atomique, et cette rugosité provoque la diffusion des phonons) [75]-[77].

Ainsi, à température proche de l'ambiante et pour une interface entre deux matériaux aux propriétés phononiques très différentes comme l'argent et le graphite, les valeurs de R_{pp} calculées via les modèles AMM et DMM peuvent être considérées comme la limite haute et basse de la valeur réelle de R_{pp} , respectivement [76]. En effet, dans ces conditions, les deux types de transmission peuvent avoir lieu sans qu'il soit possible de séparer leur contribution expérimentalement [76]. Notons que d'autres phénomènes peuvent intervenir dans la transmission des phonons à l'interface (diffusion inélastique et multi-phonon) ce qui peut engendrer une diminution de R_{pp} [79], [80]. De plus, l'ensemble de ces modèles ne prennent en compte que la résistance intrinsèque de l'interface (dépendante de la nature des matériaux) ce qui peut conduire à une sous estimation de la résistance thermique réelle puisque des effets extrinsèques, comme par exemple la résistance de contact (pression de contact, porosité, etc...), sont négligés [81].

1.2.2.3 Modèles théoriques

Nan. et al [69] ont développé un modèle mathématique basé sur la théorie de Maxwell-Garnett et nommé « effective medium approximation » (EMA), qui permet de calculer l'évolution de la CT de matériaux composites anisotropes en fonction de nombreux paramètres. La CT d'un matériau composite métal/GF est liée à l'anisotropie de sa structure [82] car les GFs s'alignent dans une direction privilégiée lors de l'élaboration de ces matériaux (cf. Chapitre I.3). Leur CT va donc dépendre de la direction de mesure mais également de la distribution statistique de l'orientation des GFs dans la matrice. Les dimensions et le facteur de forme de ces renforts vont également jouer un rôle important, de même que la résistance thermique d'interface entre matrice et renfort. Le modèle EMA prend en compte l'ensemble de ces paramètres et permet de visualiser leur influence théorique sur la CT des matériaux. Ainsi, il est admis dans la littérature comme le modèle le plus adapté à la description de la CT des matériaux composites métal/GF [82]–[84]. En outre, en confrontant les résultats expérimentaux aux résultats théoriques, on peut estimer certaines valeurs difficilement mesurables expérimentalement, comme par exemple, la résistance thermique d'interface entre matrice et renfort [85]. Par la suite, les CT mesurées dans ces travaux seront comparées aux valeurs calculées via le modèle EMA, qui sera décrit avec précision dans le chapitre III du manuscrit.

1.2.3 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites

1.2.3.1 Coefficient d'expansion thermique des matériaux composites

Le CTE volumique (α_V) d'un matériau décrit sa variation de volume V sous l'effet de la température T à pression constante, selon l'expression :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.12)$$

Dans un solide isotrope, α_V est relié au coefficient d'expansion linéaire α_L par la relation :

$$\alpha_V = 3\alpha_L \quad (1.13)$$

Où

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (1.14)$$

L représentant la longueur du matériau dans la direction considérée.

Dans la plupart des cas, le CTE des matériaux varie peu et de façon linéaire avec la température (sur un intervalle restreint de température de l'ordre de 100 °C). Dans ces conditions et en l'absence de changement de phase dans le domaine considéré, on peut écrire :

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_P = \frac{1}{L_0} \left(\frac{L - L_0}{T - T_0} \right)_P \quad (1.15)$$

Avec L_0 et T_0 la longueur et la température initiales du matériau, respectivement.

L'origine de l'expansion thermique dans les matériaux cristallins provient de la combinaison de deux phénomènes :

- La vibration des atomes autour de leur position moyenne sous l'effet de la température.
- L'anharmonicité du potentiel interatomique aux températures usuelles.

En effet, lorsque la température est supérieure à 0 K, les atomes d'un solide possèdent une énergie thermique se manifestant sous la forme d'une vibration autour de leur position moyenne r . La cohésion de la matière est cependant assurée par l'existence d'une énergie potentielle interatomique. De ce fait, la vibration des atomes sous l'effet de la chaleur est dépendante de ce potentiel interatomique et donc du voisinage de l'atome considéré. Pour des températures proches du zéro absolu, ce potentiel est harmonique, si bien que l'élévation de la température, si elle provoque une augmentation de l'amplitude des vibrations, ne provoque pas le changement de la position moyenne des atomes et donc de dilatation volumique. Cependant, aux températures usuelles, le potentiel interatomique n'est plus harmonique, ce qui explique le changement de la position moyenne des atomes sous l'effet de la température, comme l'illustre la Figure I-16 :

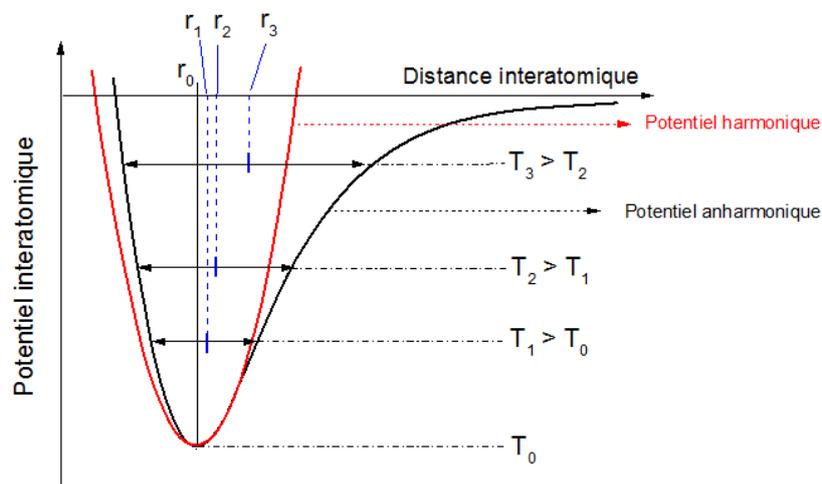


Figure I-16 : Représentation schématique de l'énergie potentielle interatomique harmonique et anharmonique en fonction de la distance interatomique.

De ce fait, il est difficile de contrôler le CTE d'un matériau pur, car il dépend de sa structure et des interactions entre ses atomes et il est plus aisé d'atteindre cet objectif en mélangeant des matériaux différents. Dans le cas des alliages Invar[®], le faible CTE est obtenu grâce à un changement d'état magnétique du fer (permis par la présence d'atomes de Ni en substitution), provoquant une contraction de la maille cristalline. Cette contraction compense la dilatation normale du matériau et permet d'obtenir un CTE proche de 2 ppm/K à 25°C alors que le CTE du Fe et du Ni sont respectivement de 12 ppm/K et 14 ppm/K. Néanmoins, au-delà de sa température de Curie ($\sim 280^\circ\text{C}$), cette magnétostriction ne peut plus avoir lieu et l'Invar[®] retrouve une dilatation conventionnelle (~ 15 ppm/K). Plus récemment, des matériaux avec un CTE très négatif (jusqu'à -30 ppm/K entre 280°C et 340°C) ont même été synthétisés en utilisant ce principe de magnétostriction comme les antiperovskites de nitrure de manganèse [86], [87]. Ces matériaux particuliers sont cependant très spécialisés, et le contrôle du CTE se fait au détriment des autres propriétés, comme par exemple, la CT (13 W/m.K pour l'Invar[®]).

Ainsi, la synthèse de matériaux composites alliant deux matériaux ayant un CTE très différent, apparaît comme la voie la plus simple pour contrôler le CTE d'un matériau sans sacrifier ses propriétés de conduction.

En effet, en première approximation, et sous réserve d'une bonne dispersion des renforts dans la matrice et d'un CTE isotrope pour les deux composants, le CTE d'un composite α_c varie selon une loi des mélanges :

$$\alpha_c = v_m \alpha_m + v_r \alpha_r \quad (1.16)$$

Les indices c , m et r font référence au composite, à la matrice et au renfort, respectivement. Avec v la fraction volumique et α le CTE.

Toutefois, cette formule occulte des paramètres importants comme le module élastique (E) des matériaux et l'apparition de contraintes internes dans le matériau composite. En effet, sous l'effet de la différence de CTE entre les composants, des contraintes internes vont apparaître si le matériau composite est, par exemple, élaboré à haute température. Dans ces conditions, l'élément ayant le plus fort module élastique va influencer de façon prépondérante le CTE global du matériau composite. *Voigt* [88] proposa donc un modèle prenant en compte ce paramètre:

$$\alpha_c = \frac{v_m E_m \alpha_m + v_r E_r \alpha_r}{v_m E_m + v_r E_r} \quad (1.17)$$

Avec E le module d'élasticité du matériau en question. Si ce modèle est plus proche de la réalité, il fait néanmoins l'approximation que la déformation est uniforme dans tout le matériau, ce qui n'est pas le cas lorsque la matrice et le renfort ont des propriétés mécaniques différentes. Ainsi, *Turner* [89] proposa un nouveau modèle prenant en compte les interactions mécaniques entre les composants du matériau et faisant intervenir le module d'élasticité isostatique K :

$$\alpha_c = \frac{v_m K_m \alpha_m + v_r K_r \alpha_r}{v_m K_m + v_r K_r} \quad (1.18)$$

En pratique, les modèles de *Voigt* et de *Turner* sont souvent utilisés pour calculer respectivement les limites haute et basse du CTE d'un matériau composite.

Par la suite *Levin* [90] proposa une formule permettant directement de trouver les limites haute et basse du CTE d'un composite en utilisant la théorie élastique pour déterminer le module isostatique K_c du composite.

$$\alpha_c = v_m \alpha_m + v_r \alpha_r - \frac{\frac{v_m}{K_m} + \frac{v_r}{K_r} - \frac{1}{K_c}}{\frac{1}{K_m} - \frac{1}{K_r}} (\alpha_m - \alpha_r) \quad (1.19)$$

Pour finir, *Schapery* [91] démontra que dans le cas d'un composite anisotrope unidirectionnel, cette relation est simplifiée :

$$\alpha_{//} = \frac{v_m E_m \alpha_m + v_r E_r \alpha_r}{v_m E_m + v_r E_r} \quad (I.20)$$

$$\alpha_{\perp} = (1 + v_r) v_r \alpha_r + (1 + v_m) v_m \alpha_m - \alpha_{//} (v_m v_m + v_r v_r) \quad (I.21)$$

Avec ν le coefficient de Poisson, et α_{\perp} et $\alpha_{//}$ le CTE transverse et longitudinal du composite, respectivement. Cette dernière relation est actuellement la plus utilisée pour calculer le CTE d'un matériau composite à structure anisotrope [92].

Le modèle Schapery sera donc utilisé dans cette étude. Cependant ce modèle peut devenir imprécis si l'écart de CTE entre renfort et matrice est tel qu'il provoque l'apparition d'importantes contraintes internes dans le matériau après son élaboration et de possibles déformations plastiques [93]. Comme évoqué précédemment, le graphite présente un CTE anisotrope (-1 ppm/K le long de ses plans graphitiques et 28 ppm/K à travers ces plans) et très différent de celui de l'argent (20 ppm/K). De plus, étant synthétisé par frittage, la structure du matériau composite est figée à haute température, ce qui, couplé à la différence de CTE, provoque l'apparition d'importantes contraintes internes lors du refroidissement. Ces matériaux réunissent donc tous les paramètres pour sortir du modèle de *Schapery*. Ce dernier sera néanmoins utilisé comme référence afin d'évaluer l'influence de ces contraintes sur le CTE macroscopique des matériaux. De plus, l'ensemble des modèles mettent en évidence l'influence des propriétés mécaniques de la matrice sur le CTE final du matériau composite. Il est donc important d'obtenir des données mécaniques sur nos matériaux. Dans cet objectif, des mesures par microdureté instrumentée ont été réalisées.

1.2.3.2 Mesure des propriétés mécaniques par microdureté instrumentée

Un duromètre instrumenté est basé sur le même principe qu'un duromètre classique mais il permet de mesurer précisément le déplacement de l'indenteur et la force appliquée au cours de l'indentation. On peut ainsi tracer, pour chaque indentation, l'évolution de la charge en fonction du déplacement de l'indenteur et l'on obtient une courbe dite de contrainte/déplacement représentée (Figure I-17.a). On distingue en général trois zones différentes sur ce type de courbe :

- La zone 1 correspond à l'indentation à proprement parler. Après la prise de contact avec l'échantillon, l'indenteur s'enfonce progressivement dans celui-ci et la force appliquée augmente avec le déplacement.
- Une fois la profondeur ou la force limite atteinte (typiquement comprise entre 0,1 N à 10 N dans le cas d'un microduromètre Vickers), la charge est maintenue pendant un temps de pause plus ou moins long correspondant à la zone 2 du graphe.
- Pour finir, dans la zone 3, l'indenteur se retire jusqu'à la perte de contact avec la surface de l'échantillon.

Avec ce type d'appareil, la mesure de la dureté peut se faire de manière classique et par voie instrumentée. Dans notre cas un indenteur Vickers a été utilisé. On accède donc à la dureté Vickers (H_V en Kg/mm^2) en mesurant la taille des diagonales de l'empreinte laissée par l'indenteur en diamant (Figure I-17.b) (pyramide à base carrée avec un angle de 136° entre les faces opposées), selon la formule :

$$H_V = \frac{F}{A} \cong 0,1891 \frac{F}{d^2} \text{ (Kg}_f\text{.mm}^{-2}\text{)} \quad (\text{I.22})$$

Avec A l'aire de contact, F la force appliquée en N, et d la longueur moyenne des diagonales d_1 et d_2 en mm. La valeur de dureté instrumentée est quant à elle donnée directement en Pa en divisant la force maximum enregistrée F_{\max} par l'aire de contact projetée A_c :

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad (\text{I.23})$$

Pour extraire le module d'Young (en compression), on utilise la pente de la courbe en début de décharge (premier tiers de la zone 3, Figure I-17.a). En effet, en début de décharge l'indenteur est encore en contact avec la surface de l'échantillon et l'on observe donc la réponse élastique de celui-ci. *Oliver et Pharr* [94], [95], ont ainsi montré que la réponse élastique d'un échantillon soumis à une indentation obéissait à une loi de puissance :

$$F = \vartheta(h - h_f)^m \quad (\text{I.24})$$

Avec ϑ et m des constantes d'ajustement de la loi de puissance.

Cette théorie est utilisée afin de déterminer la pente S de cette courbe, en faisant correspondre à l'aide d'un logiciel de calcul, le début de la courbe de décharge avec cette loi de puissance. Ceci en faisant varier ϑ et m (avec $1 \leq m \leq 2$) afin d'obtenir le meilleur coefficient de corrélation possible.

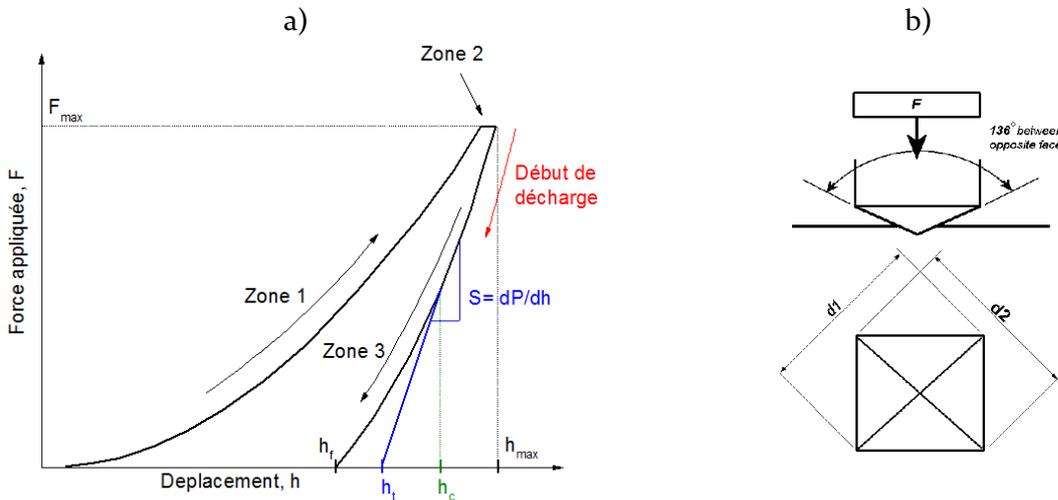


Figure I-17 : a) Représentation schématique d'une courbe de charge / décharge d'indentation et b) de l'empreinte laissée par un indenteur Vickers à la surface d'un échantillon.

Une fois S déterminée, on accède au module élastique réduit E_r puis au module élastique E de l'échantillon selon les relations (I.25) et (I.26):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \left(\frac{dF}{dh} \right)}{2\sqrt{A_c}} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A_c}} \quad (\text{I.25})$$

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (I.26)$$

Avec ν le coefficient de Poisson de l'échantillon, l'indice i faisant référence à l'indenteur en diamant. A_c représente l'aire de contact et est égale à $24,5h_c$ dans le cas d'un indenteur Vickers avec :

$$h_c = h_{max} - \frac{3F_{max}}{4S} \quad (I.27)$$

Pour finir, la limite élastique en compression des échantillons peut être qualitativement calculée [96]–[98] en utilisant la relation (I.28)

$$\sigma_y = \frac{H}{2,8(1,5)^n} \quad (I.28)$$

Avec n le coefficient d'érouissage du matériau.

La théorie d'*Oliver et Pharr* [94] sera utilisée dans cette étude pour relier le CTE des matériaux composites aux propriétés mécaniques de la matrice. Ces dernières peuvent en effet varier selon la microstructure de la matrice, qui est elle-même reliée aux conditions d'élaboration des matériaux et aux contraintes internes.

1.2.3.3 Conclusion

Cette partie a permis de poser les bases théoriques utiles pour identifier les phénomènes mis en jeu lors du transfert de propriétés thermiques et thermomécaniques entre matrice et renfort, dans un matériau composite. Les modèles mathématiques utilisés dans la littérature pour décrire le comportement de ces matériaux ont été introduits. Ces derniers permettent d'accéder à des caractéristiques difficilement mesurables comme la résistance thermique d'interface entre matrice et renfort. Concernant le CTE des matériaux composites, les modèles montrent que celui-ci ne dépend pas uniquement du CTE de chacun de leurs constituants mais aussi de leurs propriétés mécaniques. La théorie d'*Oliver et Pharr* a été décrite car elle sera utilisée dans ce manuscrit pour déterminer le module élastique de différentes matrices d'argent, dans le but d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le CTE global des matériaux.

I.3 État de l'art des CMMs à renforts GF et GNP.

I.3.1 Généralités

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles entre eux. Leur assemblage conduit alors à des propriétés nouvelles que les composants pris séparément ne présentent pas. Ce type de matériau est généralement composé d'une matrice continue dans laquelle sont dispersés des renforts discontinus, l'ensemble formant un matériau dense hétérogène. Les matériaux composites à matrice métallique (CMMs) et à renfort carbone sont prometteurs pour la gestion thermique dans l'électronique de puissance. Les allotropes de carbone comme le diamant, les fibres de carbone, le graphite et le graphène cumulent en effet des propriétés idéales pour ce type d'application, avec une haute CT, un faible CTE et une faible densité.

Leur association avec une matrice métallique doit ainsi permettre d'obtenir des matériaux ayant de nouvelles propriétés, parfaitement adaptées aux applications de type drain thermique [99].

Les facteurs principaux à contrôler lors de leur élaboration sont :

- La dispersion des renforts dans la matrice.
- L'orientation des renforts lorsque ceux-ci sont anisotropes (FC/GF/graphène).
- L'interface entre la matrice et le renfort qui est une zone critique du matériau composite (formation de porosités, réactivité entre renfort et matrice, contraintes mécaniques).

Il est important de prendre en compte la réactivité entre la matrice métallique et les renforts carbonés. On parle de système réactif lorsque que la matrice possède une affinité chimique avec le carbone pouvant mener à la formation d'une interphase entre matrice et renfort lors de l'élaboration du matériau composite. Les matrices composées d'éléments carburigènes comme le Ti, W, Cr et Al forment un système réactif avec le carbone [100], [101]. A l'inverse, les matrices chimiquement inertes envers le carbone comme Ag, Cu et Mg forment un système non-réactif [100], [101]. La formation d'une interphase peut être bénéfique pour la densification et la fiabilité mécanique du composite ainsi que le transfert de propriétés entre la matrice et le renfort. En effet, la formation de liaisons chimiques assure une liaison forte entre les éléments du matériau composite. On parle alors d'interface chimique. Une trop forte réactivité à l'interface peut néanmoins conduire à la consommation des renforts, particulièrement lorsqu'ils sont de taille nanométrique, ou à la formation d'éléments indésirables pour les propriétés recherchées (isolant thermique par exemple). Dans les systèmes non-réactifs, l'interface est qualifiée de mécanique, la liaison entre matrice et renfort est faible et la décohésion (délamination) des éléments peut survenir sous l'effet d'une sollicitation mécanique ou thermique du matériau composite. Dans le cas des matériaux composites métal/carbone, le fretage des renforts assure néanmoins la formation d'une interface mécanique permettant un bon transfert de propriété entre matrice et renfort [101]. Ce phénomène prend place lors du refroidissement du matériau composite suivant son élaboration du fait de la différence de CTE entre matrice et renfort. Les renforts carbonés ayant un faible CTE comparé à celui des métaux, ils vont être fortement comprimés par la matrice lors du refroidissement.

Les techniques d'élaboration de ces matériaux composites sont variées. On distingue les méthodes faisant intervenir une phase liquide pendant la synthèse à celles se déroulant en phase solide et en phase gazeuse.

Dans le cas des CMMs à renfort carbone la voie liquide consiste à mettre en forme le matériau en passant par une étape de fusion de la matrice métallique. Les problèmes majeurs rencontrés sont dus à l'important écart de densité entre la matrice et les renforts carbonés, et à l'augmentation de la réactivité en milieu liquide. En effet, les renforts carbonés flottent à la surface des métaux denses en fusion comme le cuivre et l'argent. Ces méthodes sont donc plutôt réservées pour les matrices ayant une densité voisine de celle des renforts comme l'aluminium et le magnésium. La réactivité entre matrice et renfort doit alors être prise en compte afin d'éviter une consommation excessive des renforts. Pour obtenir un matériau composite isotrope, on utilise généralement le « stir casting » qui permet d'homogénéiser le mélange matrice/renfort par agitation mécanique de la matrice en fusion. Pour la synthèse d'un matériau composite anisotrope, l'infiltration pressurisée d'une préforme rigide de renfort par la matrice en fusion est plus adaptée, car elle permet de contrôler l'orientation et la distribution des renforts et ainsi d'atteindre d'excellentes propriétés thermiques [102].

Des techniques similaires d'infiltration font intervenir le passage de la matrice sous forme gazeuse dans la préforme de renfort et utilisent la pression pour obtenir sa condensation [102].

La synthèse de CMM en voie solide fait intervenir la métallurgie des poudres. La répartition des renforts dans la matrice dépendra en grande partie de l'homogénéité de la poudre composite de départ. Le mélange des poudres de renfort et de matrice est donc l'une des étapes déterminante de ce procédé. La consolidation des poudres composites se fait ensuite par frittage. Les poudres métalliques possèdent une bonne capacité de densification par frittage car les processus de diffusion en phase solide sont rapides dans les métaux. Néanmoins, la zone interfaciale matrice/renfort est le siège de la formation de microporosités car les renforts se comportent comme des hétérogénéités pendant le frittage [100][101], particulièrement pour des systèmes non réactifs comme Ag/C. La présence de porosité à l'interface isole les renforts de la matrice et conduit par conséquent à une dégradation des propriétés macroscopiques du composite. On utilise donc principalement le frittage contraint pour synthétiser ces matériaux, avec des dispositifs comme le pressage à chaud (HP) (cf. Figure I-18.a), le « Spark Plasma Sintering » (SPS) et la compression isostatique à chaud (HIP) afin d'optimiser le contact entre matrice et renfort. Dans ces conditions une température de frittage voisine de 2/3 de la température de fusion de la matrice et une pression de l'ordre de 60 MPa permettent d'obtenir un matériau composite contenant moins 3% de porosité avec un temps de palier de 20 min [101], tant que le taux de renfort n'est pas trop élevé (inférieur à 50%_{vol}) (sauf dans les cas des métaux passivés comme l'Al ou le Zn, qui nécessitent une température de frittage proche de leur température de fusion [100]). Dans le cas de systèmes non-réactifs et afin d'obtenir une densification optimale, des techniques de frittage liquide ainsi que l'application d'un revêtement sur les renforts peuvent être utilisées.

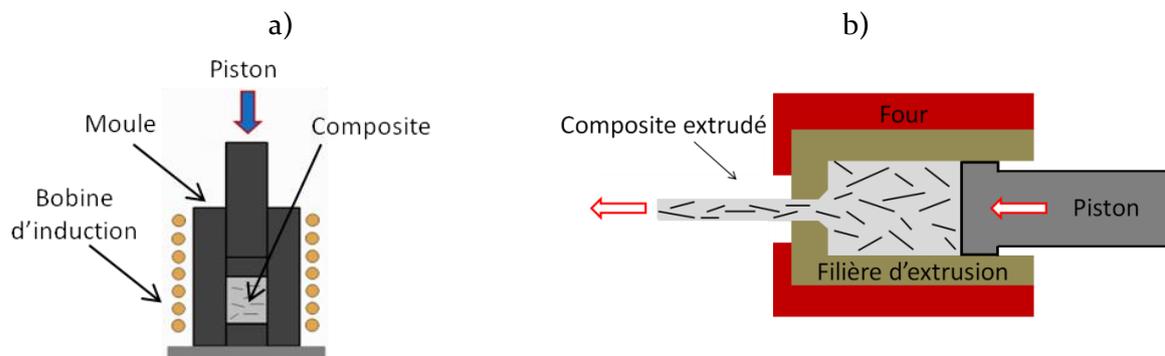


Figure I-18 : Représentation schématique a) d'un dispositif de HP avec chauffage inductif et b) d'extrusion à chaud.

Le frittage liquide correspond à un frittage conventionnel mais en présence d'une faible proportion de phase liquide (quelques pourcents volumiques) localisée aux joints de grains et qui permet de combler les porosités éventuelles. La phase liquide peut être constituée d'un élément ayant une température de fusion inférieure à celle de la matrice ou formant un composé eutectique avec celle-ci. C'est aussi un moyen d'insérer un élément réactif vis-à-vis du carbone dans un système initialement non réactif. La formation d'un dépôt métallique sur les renforts en amont du frittage permet aussi de minimiser la porosité à l'interface métal/renfort. Le dépôt peut être composé du même métal qui constitue la matrice, d'un autre élément formant un eutectique avec celle-ci et/ou d'un élément carburigène. Les matériaux composites Cu/diamant et Ag/diamant à haute CT sont, par exemple, synthétisés en utilisant l'une ou l'autre de ces méthodes.

Si les renforts possèdent des propriétés anisotropes, il est nécessaire de les orienter dans la matrice afin d'exploiter leurs propriétés et maîtriser celles des matériaux composites. La compression uni-axiale appliquée lors du frittage permet une orientation en deux dimensions (2D). Cependant, il peut être nécessaire de l'optimiser par des procédés métallurgiques comme le laminage ou l'extrusion à chaud. Dans ces conditions, le frittage libre peut être utilisé comme première densification. Ces procédés permettent une orientation des renforts par déformation plastique de la matrice et constituent aussi une deuxième étape de densification. La compression uni-axiale et le laminage à chaud permettent une orientation 2D et sont donc adaptés à l'utilisation de renforts à géométrie plane comme le graphite et le graphène. L'extrusion permet quant à elle d'orienter les renforts selon une seule direction (cf. Figure I-18.b) ce qui peut être intéressant lorsque les renforts sont des fibres ou des nanotubes de carbone.

Dans cette étude, la métallurgie des poudres a été sélectionnée pour la synthèse de matériaux composites Ag/graphite et Ag/GNP car elle permet d'exploiter leurs propriétés anisotropes. L'analyse bibliographique se concentrera donc principalement sur les matériaux composites synthétisés à partir de cette méthode.

I.3.2 Les CMMs à renfort GF et GNP

Comme énoncé précédemment (chapitre I.1.1.2), le graphène suscite depuis sa découverte un intérêt croissant dans le domaine des matériaux composites. Si les matériaux composites à matrice polymère ont une longueur d'avance de par leur relative simplicité d'élaboration (procédé basse température, peu de problème de dégradation/réactivité des renforts) (cf. Figure 3), la structure 2D du graphène le rend très prometteur pour les matériaux composites à matrice métallique [12]. Cependant, la capacité de production actuelle du graphène contraint la majeure partie des études à utiliser un graphène obtenu par traitement chimique (exfoliation par ultrasons ou par choc thermique) (cf. Figure I-19). De façon rigoureuse, il s'agit donc de matériaux composites à matrice métallique à renfort GNP (rGO ou MLG).

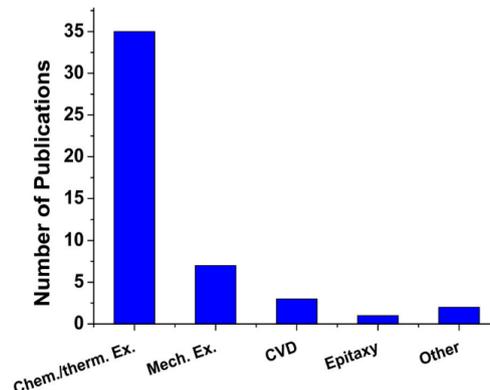


Figure I-19 : Répartition statistique du type de graphène utilisé en tant que renfort dans les composites à matrice métallique et céramique [12]

De plus, la littérature est peu fournie au sujet des CMMs à matrice argent et renfort GF et GNP. La suite de cette partie vise donc à extraire des informations pertinentes de la littérature pour la fabrication de matériaux composites Ag/GF et Ag/GNPs à vocation thermique en balayant un spectre large de composition et de domaine d'utilisation des CMMs à renfort GF et GNP. Le système Ag/C sera considéré comme analogue au système Cu/C tant d'un point de vue chimique que mécanique et dans une moindre mesure au système Al/C.

Les particules de poudre d'aluminium sont en effet passivées par une couche d'alumine, ce qui inhibe en grande partie la formation de carbure d'aluminium lorsque les matériaux sont synthétisés par métallurgie des poudres. Ce système se comporte alors comme un système non réactif [103].

1.3.2.1 Fonctionnalisation des renforts :

La synthèse des poudres composites est une étape déterminante pour les propriétés finales des matériaux fabriqués par métallurgie des poudres. Si les GFs ne réclament pas de préparation particulière pour leur incorporation dans une matrice métallique, ce n'est pas le cas des nano-renfort de carbones comme les GNPs. Les principaux obstacles rencontrés sont les mêmes que dans le cas des nano-composites métal/NTC, à savoir une forte tendance à l'agglomération des nano-renforts [104] menant à un mélange hétérogène. En effet, leur grande surface spécifique et leur facteur de forme conduisent à la formation systématique de microagglomérats lorsqu'ils sont à l'état sec. Ainsi, les méthodes utilisant des poudres de graphène pré-synthétisées à l'état sec font intervenir des étapes de dés-agglomérations de fortes énergies car les agglomérats sont de type cohésifs [104][12]. On rencontre principalement l'utilisation du broyage et des ultrasons.

Le broyage utilise l'énergie mécanique pour dés-agglomérer les GNPs à l'état sec. L'avantage de cette méthode est sa capacité à traiter une grande quantité de poudre et d'effectuer simultanément la dés-agglomération des GNPs et leur mélange avec la poudre métallique. Néanmoins, ce procédé dégrade fortement la structure des renforts (micro-laminations, fractures) [104].

Dans le cas des ultrasons, le traitement se fait par voie humide, afin d'obtenir une suspension colloïdale de nano-renfort. Pour obtenir des suspensions aqueuses de graphène il est cependant nécessaire de greffer des groupements chimiques en surface des nano-renforts afin d'empêcher leur ré-agglomération (due aux interactions de Van Der Waals) en milieu polaire par répulsion électrostatique ou stérique [104]. De plus, la présence de ces groupements polaires facilite la dés-agglomération des nanoparticules par ultrasons ce qui est avantageux car ces derniers ont tendance à réduire significativement la taille latérale des nano-renforts et leur qualité cristalline (fracture induite par cavitation) [105]. On parle alors de fonctionnalisation des nano-renforts et on distingue deux catégories :

- La fonctionnalisation non-covalente : Le principe est de permettre la dés-agglomération des GNPs et de stabiliser la suspension obtenue tout en préservant leur structure (et donc leurs propriétés) intacte. Ce type de fonctionnalisation repose sur l'utilisation de tensioactifs qui, par le biais d'interactions faibles avec le graphène, vont permettre de le stabiliser dans un solvant en diminuant l'effet de sa tension de surface (particulièrement en milieu aqueux où la tension de surface est forte (70 mN.m^{-1})). Les tensioactifs sont les mêmes que ceux utilisés pour l'exfoliation du graphite chimiquement assistée (cf. chapitre I.1.1.3). L'objectif de la fonctionnalisation non covalente est d'obtenir une suspension stable de GNPs en préservant au maximum leurs propriétés. Cette méthode génère néanmoins une pollution très difficile à éliminer et qui impacte significativement les propriétés des GNPs. *Hernandez et al* [39] ont par exemple mesuré la conductivité électrique de films de graphène « pur » synthétisés à partir d'une suspension aqueuse (obtenue par exfoliation du graphite) en utilisant le dodécylbenzènesulfonate de sodium comme surfactant. Par simple filtration sous vide (sans purification), les films présentaient une conductivité moyenne de 35 S.m^{-1} [39]. Après un recuit permettant d'éliminer le surfactant, la conductivité des films monte mais à seulement 1500 S.m^{-1} car l'élimination du surfactant n'est pas totale [39] (elle peut toutefois atteindre 6500 S.m^{-1} mais en utilisant le N-méthyle-pyrrolidone (NMP) comme solvant [38]).

- La fonctionnalisation covalente : Les groupements chimiques sont cette fois fixés de façon covalente au renfort par l'intermédiaire de liaisons Csp^3 . Ils perturbent donc la structure conjuguée du graphène et modifient fortement ses propriétés. C'est pourquoi on retrouve principalement ce type de fonctionnalisation pour des applications électroniques (semi-conducteur) ou d'optique. En effet, dans ces domaines d'application, la structure du graphène est volontairement modifiée en y greffant des groupements électro-attracteurs ou donneurs afin de contrôler le gap entre la bande de valence et la bande de conduction du graphène (pour l'utilisation du graphène en tant que semi-conducteur, le fait que celui-ci soit conducteur en l'absence de porteur de charge est un inconvénient). L'addition de groupements carbène [106], aryle [107] ou nitrène [106] permet ainsi de moduler la largeur de la bande interdite [106] mais peut aussi conduire au dopage du graphène [107]. Pour les matériaux composites, ce type de fonctionnalisation se limite en général en une oxydation contrôlée des GNPs via un agent oxydant. Dans ce cas, l'acide nitrique concentré ou un mélange sulfo-nitrique est souvent utilisé face à l'inertie chimique des liaisons Csp^2 . L'adjonction de groupements oxygénés de type acide carboxylique, hydroxyde et époxyde permet d'obtenir des suspensions stables avec une concentration en GNPs allant jusqu'à 1 mg/ml. En milieu polaire, ces groupements vont en effet se ioniser ce qui va permettre de charger électriquement la surface des GNPs, (comme dans le cas du GO). La répulsion électrostatique entre les GNPs permet alors la formation d'une suspension colloïdale à condition que la force ionique du milieu soit suffisamment élevée pour permettre la formation d'une couche diffuse autour des particules solides (cf. Figure I-20.a). Néanmoins, une force ionique trop élevée conduit à une diminution de l'épaisseur de cette couche. Les particules peuvent alors se rapprocher suffisamment pour que les forces de Van Der Waals dominent la répulsion électrostatique et conduisent à l'agglomération des particules chargées (cf. Figure I-20.b). Tout l'enjeu est donc de trouver le taux de fonctionnalisation adéquate en considérant la force ionique du solvant utilisé et en évitant au maximum la détérioration des GNPs.

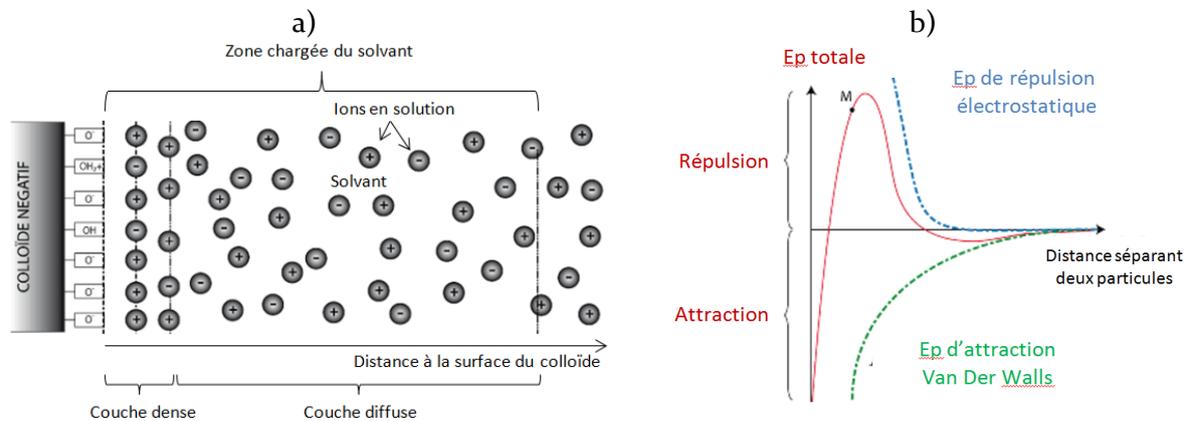


Figure I-20 : Représentation schématique a) de la couche dense et diffuse d'un colloïde négatif en solvant polaire, b) de l'énergie potentielle régnant entre deux particules d'un colloïde.

Pour conclure, on peut voir que la synthèse de poudre nano-composite métal/GNPs passe par un traitement préalable des nano-renforts qui engendre systématiquement leur dégradation. Cela conduit à des propriétés de conduction (thermique et électrique) plus faibles que les propriétés théoriques du graphène. Le mélange mécanique nécessite une haute énergie pour dés-agglomérer les GNPs ce qui cause des dégradations structurales (micro-lamination, fracture...). Le mélange en voie humide provoque quant à lui des dégradations structurale, chimique ou une pollution des GNPs. Paradoxalement, plus les GNPs de départ seront de bonne qualité (nombre de feuillet, pureté et structure cristalline) et plus l'énergie nécessaire à leur dispersion sera importante (et donc leur dégradation).

Ainsi l'utilisation de l'oxyde de graphène (facilement dispersable car hydrophile) comme précurseur de GNP, peut être une bonne alternative. *Becerril et al.* [42] ont en effet synthétisé des films à partir d'oxyde de graphène en suspension aqueuse (réduit par N_2H_4 et traitement thermique) ayant une conductivité électrique de 10000 S.m^{-1} , soit le même ordre de grandeur que les films fabriqués par *Nicolosi et al* par exfoliation du graphite dans le NMP (6500 S.m^{-1}) [38] ce qui traduit une qualité équivalente des GNPs.

1.3.2.2 Synthèse des poudres micro-composites métal / GF

La synthèse des poudres composites métal/GF de carbone se fait principalement par mélange mécanique en voie sèche. Les micro-renforts de carbone ne sont pas sujets à l'agglomération comme les GNPs ce qui facilite grandement leur mélange avec la matrice. On obtient des poudres composites homogènes avec des taux volumiques de GF jusqu'à $\sim 50\%_{\text{vol}}$ [82], [103], [108], [109] via diverses méthodes de mélange. Certains auteurs mélangent les poudres Al/GF et Mg/GF par simple agitation manuelle avec de bons résultats [108], [110]. Néanmoins, dans le cas des matériaux composites Cu/GF et Ag/GF, la forte différence de densité entre la matrice et le renfort peut conduire à un mélange inhomogène. Dans ces conditions, l'utilisation d'un broyeur planétaire [82], [83], [108], [111] ou de type "speed mixer" [112]–[114] permet d'obtenir un mélange homogène mais conduit également à une dégradation structurale des GFs par fracturation et micro-lamination [108], [101]. Ces méthodes privilégient donc l'homogénéité du mélange aux propriétés intrinsèques des GFs et nécessitent un contrôle précis des conditions expérimentales pour ne pas trop détériorer les GFs. Dans le but de diminuer le temps de broyage (et donc la dégradation des renforts) sans générer de pollution, une faible proportion d'éthanol ($\sim 5\%_{\text{vol}}$) est parfois ajoutée aux poudres [115]. Les alternatives à l'utilisation des broyeurs sont les mélangeurs tridimensionnels de type Turbula® [116], [103] et le mélange par agitation en voie liquide (majoritairement dans l'éthanol) [117], [118], qui permettent de préserver les propriétés des renforts mais qui peuvent conduire à des inhomogénéités dans le matériau final [101], [103], [116].

La synthèse de poudre métal /GF ne pose donc pas de problème majeur. Néanmoins, dans le cas de l'utilisation d'une matrice dense comme l'argent le choix de la technique de mélange est différent selon que l'on privilégie l'homogénéité de la poudre ou la préservation des propriétés intrinsèques des renforts.

1.3.2.3 Synthèse des poudres nano-composite métal/GNP

La grande surface spécifique des GNPs et leur tendance à l'agglomération limite fortement la quantité de GNPs pouvant être incorporée dans les nano-composites. Ainsi, le taux volumique de GNP est en général $< 8\%_{\text{vol}}$ pour éviter la présence d'agglomérats qui se comportent comme des porosités dans les matériaux finaux et dégradent leurs propriétés [12]. On distingue principalement les procédés de mélange par voie sèche et humide.

Le mélange des poudres sèches se fait principalement par broyage (majoritairement planétaire, mais aussi par attrition, à lame...) car les mélangeurs par agitation (comme le mélangeur tridimensionnel) ne sont pas efficaces pour ce type de poudre. Ce procédé est utilisé par de nombreux auteurs pour synthétiser des poudres composites métal/GNPs [119]–[122]. Dans ce cas le mélange GNP/poudre métallique se fait donc à sec simultanément à la dés-agglomération des nano-renforts. L'un des avantages de cette méthode est qu'elle permet, dans certaines conditions, de déformer les grains d'une poudre métallique sphérique en forme de plaquettes et ainsi de favoriser l'orientation du graphène pendant les étapes de compaction et de frittage de la poudre (procédé « flake powder metallurgy »)[83], [123], [124]. Néanmoins, les poudres nano-composites synthétisées par broyage présentent encore de nombreux agglomérats de nanoparticules [121] et comme dans le cas des GFs, ce procédé dégrade la structure des renforts (amorphisation) [120] et peut conduire à une contamination de la

poudre (par érosion des éléments du broyeur, oxydation,...). C'est pourquoi certains auteurs ajoutent aux poudres une phase liquide en faible proportion (isopropanole (IPA), diméthylformamide (DMF), NMP, ...) afin de limiter l'échauffement, favoriser la dés-agglomération des GNPs et donc diminuer le temps de broyage et la dégradation des GNPs [104].

Le procédé de mélange par voie humide est aussi fréquemment rencontré dans la littérature. La méthode la plus répandue consiste à mélanger les poudres dans un solvant (eau, acétone, DMF, NMP) à l'aide de l'énergie de cavitation produite par des ultrasons (bain à ultrasons ou sonicateur à pointe) [125]–[127]. Dans ce cas, les GNPs subissent en général un premier traitement de quelques heures aux ultrasons en présence d'un surfactant (ou non, suivant le solvant utilisé et le type de GNPs) pour les dés-agglomérer, puis la poudre métallique est ajoutée. Cette méthode permet une dégradation minimale des GNPs par rapport au broyage, mais provoque une pollution de la poudre en présence de surfactant, même après traitement thermique. Néanmoins, cette pollution peut être évitée en utilisant l'oxyde de graphène comme GNPs, mais il est alors nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire de réduction du renfort. De plus cette méthode est limitée lorsque la matrice est un métal dense comme le cuivre ou l'argent car ces poudres ont tendance à sédimenter en milieu liquide, ce qui conduit à un mélange inhomogène.

Ces méthodes relativement simples furent les premières utilisées pour la synthèse de matériaux nano-composites métal/GNPs. Si elles permettent d'obtenir des matériaux nano-composites massifs avec une amélioration de certaines propriétés mécaniques, les propriétés de transport (électrique et thermique) diminuent par rapport à celles des matrices pures [83], [126]–[128] du fait de la présence de nombreux agglomérats de GNPs (cf. Figure I-21.a et b).

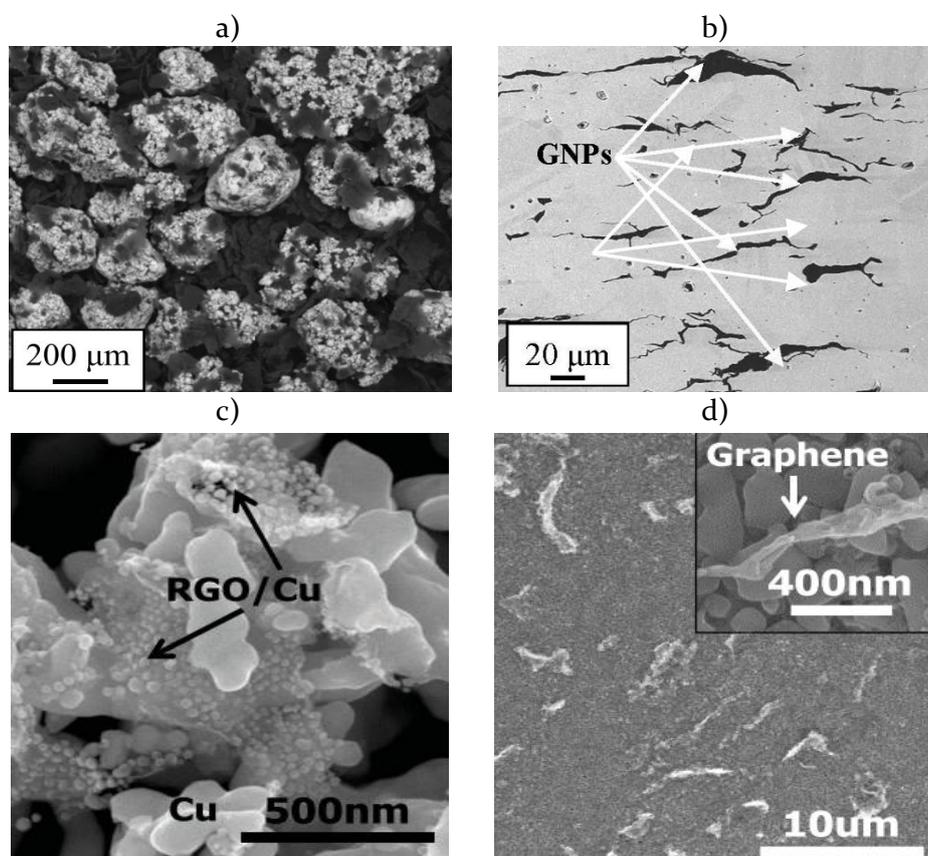


Figure I-21 : Micrographies MEB a) de la poudre composite Cu/GNP et b) du composite massif obtenus par mélange en voie humide [127]. c) De la poudre composite Cu/GNP et d) du composite massif obtenus par MLM [128].

Par la suite, de nombreuses améliorations ont donc été proposées dans la littérature. Certains auteurs utilisent par exemple la sonication et le broyage simultanément ou successivement avec de bons résultats [129], [130]. Néanmoins, l'inconvénient commun à ces méthodes est qu'elles reposent sur la répartition des renforts en surface des poudres métalliques. Compte tenu de la grande surface spécifique des GNPs, la quantité de renfort admissible par la surface de la matrice est très faible et conduit à une superposition/agglomération des renforts. De plus dans les matériaux composites massifs, les GNPs sont localisés aux joints de grains qui constituent alors une concentration de défaut dans les matériaux (joints de grains en lui-même, interface, agglomérats, porosité) ce qui dégrade le transfert de propriété entre matrice et renfort. Pour éviter ces phénomènes, Lee et al. [131] et *GaO et al.* [132] ont développé en parallèle une méthode similaire, appelée « Molecular Level Mixing » (MLM) pour fabriquer des matériaux composites à matrice céramique Al₂O₃/rGO [131] et AlN/rGO [132] et ont démontré l'importance du procédé de fabrication des poudres sur les propriétés finales des matériaux composites massifs. Le MLM repose sur la formation d'un précurseur de la matrice de type oxyde (ou directement de la matrice dans le cas d'une matrice céramique) par l'intermédiaire d'un sel ionique dans une suspension de renfort. L'atout principal de cette méthode, en plus de l'homogénéité du mélange, est qu'une partie des grains de la matrice va croître autour des GNPs qui ne seront plus uniquement localisés aux joints de grains dans le matériau final. Dans le domaine des CMMs à renfort NTC, cette méthode a déjà été reportée, pour la synthèse de matériaux composites Cu/NTC [133]–[136]. *Hwang et al.* [128] l'ont ensuite adaptée pour la synthèse de matériaux composites Cu/rGO et ont montré qu'elle permettait une meilleure dispersion des GNPs que les méthodes usuelles (cf. Figure I-21.c et d). Ils utilisent pour cela un sel de cuivre (CuSO₄) dissout dans une suspension de rGO. L'ajout d'une solution de NaOH à cette suspension provoque la précipitation de l'hydroxyde de cuivre qui se décompose en CuO par chauffage. La poudre nano-composite CuO/GO est ensuite extraite de la solution est traitée à 400°C pendant 3 h sous H_{2(g)} afin d'obtenir une poudre Cu/rGO (cf. Figure I-22).

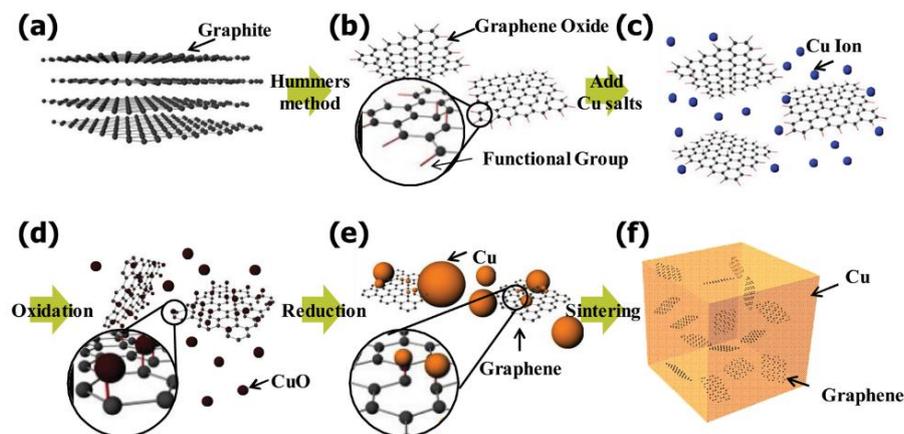


Figure I-22 : Représentation schématique du procédé MLM. a) Graphite de base, b) oxydation du graphite par la méthode de *Hummers*, c) dissolution du sel de Cu dans la suspension de GO, d) oxydation des ions Cu, e) réduction du CuO et du rGO sous H₂, f) composite fritté [128].

Le cuivre pourrait être directement réduit en solution par un agent réducteur, mais les auteurs ont choisi de passer par un intermédiaire oxydé (CuO) afin de :

- Ne pas provoquer la réduction du GO (et donc son agglomération) avant la réduction du Cu.
- Favoriser la formation de liaisons oxygène entre les particules de Cu et de GO.

Cette technique permet d'obtenir des matériaux composites Cu/rGO dont certaines propriétés mécaniques (module d'Young et limite élastique) sont supérieures à celles de la matrice.

Leur conductivité électrique est néanmoins inférieure au Cu pur alors qu'aucune donnée n'est rapportée sur leur CT [128], [131], (cf. Tableau I-3)

Dans le cas de l'argent, la formation de ces ponts oxygène entre les nano-renforts et la matrice n'est pas viable car la liaison Ag-O n'est pas stable en température (se décompose à partir de 153°C à pression atmosphérique (cf. Figure I-7) et serait donc détruite pendant le procédé d'élaboration final (avec libération d'O₂ gazeux à l'interface GNPs/matrice). Pal. et al [137] ont donc modifié cette méthode pour la synthèse de matériau composite Ag/NTC [138], [137] afin d'obtenir directement la matrice d'argent en solution, sans passer par l'intermédiaire d'un oxyde. Dans ce cas, le nitrate d'argent est utilisé comme précurseur ionique, dissout dans une suspension aqueuse de NTC et N₂H₄ est ajouté à la solution afin de provoquer la réduction chimique des ions Ag⁺ en argent natif. Le problème de la réduction du renfort ne se pose pas avec les NTCs. Néanmoins, N₂H₄ est un réducteur extrêmement réactif qui est utilisé comme référence pour la réduction du GO. La synthèse d'un matériau composite Ag/rGO en utilisant cette méthode conduirait donc probablement à la réduction du GO (et donc à son agglomération) pendant la réduction de l'argent. Un paramètre important qui n'est pas mentionné par les auteurs est la concentration maximale de nitrate d'argent admissible dans la suspension de NTC. En effet, une trop forte concentration d'AgNO₃ dans la suspension provoquera l'agglomération des nano-renforts « par effet de sel » car la force ionique de la solution va entraîner une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse assurant la répulsion électrostatique entre les nanoparticules (cf. Figure I-20). Cette technique est néanmoins la seule reportée dans la littérature permettant d'obtenir des matériaux composites métal/NTC ayant une CT supérieure à celle de la matrice pure (cf. Tableau I-3). En 2017 Wang et al. [139] ont utilisé la même méthode pour synthétiser des matériaux composites Ag/rGO et ont montré dans leur étude la supériorité du MLM face aux mélanges mécaniques par des caractérisations mécaniques et électriques sur les matériaux composites massifs (cf. Tableau I-3).

1.3.2.4 *Densification des poudres nano et micro-composites*

Les procédés de densification des matériaux composites métal/GF et métal/GNP sont similaires et correspondent aux procédés classiques de la métallurgie des poudres. On retrouve principalement l'utilisation du frittage contraint avec un chauffage inductif (HP) [44], [121], [140] ou le SPS [83], [125], [128], [141], [142]. L'atmosphère de frittage doit être contrôlée pour éviter l'oxydation des renforts carbonés qui commence entre 400°C et 600°C sous air. Les pressions appliquées sont supérieures à 30 MPa (classiquement 60 MPa) afin de favoriser le frittage de la matrice tout en limitant la formation de porosité à l'interface métal/C. Cette pression est également utile pour favoriser l'orientation des renforts lors du frittage. Dans le cas des micro-composites, les températures conventionnelles de frittage sont utilisées (~ 2/3 de la température de fusion de la matrice, soit ~ 650°C pour l'argent). Par exemple, il a été montré que, à densité équivalente, la température de frittage (sous charge) n'a pas d'influence sur la CT des matériaux composites Cu/GF dans un intervalle compris entre 600°C et 900°C [143]. Dans le cas des matériaux nano-composites, la présence de GNPs aux joints de grains limite les phénomènes de diffusion et s'oppose donc à la densification. Cela peut expliquer les températures de frittages élevées parfois rencontrées dans la littérature [44], [121], [126], [140], [142] (cf. Tableau I-3), particulièrement lorsque le frittage libre est utilisé.

Enfin, des procédés métallurgiques comme l'extrusion et le laminage à chaud sont parfois utilisés en aval du frittage afin d'optimiser l'orientation des GNPs [139].

1.3.2.5 Propriétés des matériaux composites métal /GF

Conductivité thermique :

L'utilisation de GF en tant que renfort dans une matrice métallique permet la synthèse de matériaux composites ayant d'excellentes propriétés thermiques dans la direction d'alignement des plans graphitiques. Des CTs jusqu'à 25% supérieures à celle du cuivre ont ainsi été reportées en élaborant les matériaux composites par broyage planétaire et SPS [82]. Leur CT est néanmoins faible dans la direction perpendiculaire aux plans graphitiques. La Figure I-23.a représente le comportement typique de la CT d'un matériau composite métal/GF (ici Cu/GF) en fonction de la concentration volumique de graphite et de la direction de mesure. On observe de plus une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et celles calculées via le modèle EMA [82]. Les facteurs influençant les propriétés thermiques de ces matériaux composites sont :

- La qualité cristalline et les dimensions des GFs.
- L'orientation des GFs dans la matrice
- La nature et la structure de l'interface matrice/renfort

Nous avons vu précédemment que la qualité cristalline des GFs gouverne leur CT intrinsèque car celle-ci est se fait via les phonons du graphite. Ce paramètre va donc fortement influencer les propriétés thermiques des matériaux composites. De ce fait, les résultats des différentes études ne sont donc pas directement comparables car la CT intrinsèque des GFs utilisés varie entre $500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $1500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [114], [82] et les valeurs mentionnées ne sont souvent que des estimations. Les dimensions latérales des GFs jouent aussi un rôle déterminant sur les propriétés des matériaux composites. Tout d'abord, les GFs de grandes dimensions permettent de diminuer le nombre de GFs incorporées dans la matrice pour un taux volumique donné et par conséquent le nombre d'interfaces métal/renfort, ce qui permet d'augmenter la CT des matériaux composites (en diminuant la résistance thermique d'interface globale du matériau). De plus l'un des paramètres déterminant pour les propriétés de ces matériaux est l'orientation préférentielle des GFs dans la matrice [82], [83], [103], [144]. Or il a été montré que l'augmentation de la taille latérale des GFs conduit à une augmentation de l'anisotropie structurale des matériaux composites et donc de son anisotropie en propriété thermique (principalement par une augmentation de la CT longitudinale) [82], [83]. Une taille latérale supérieure à $\sim 100 \mu\text{m}$ (dépendant de la morphologie de la matrice et des conditions d'élaboration) permet ainsi d'augmenter la CT des matériaux composites (dans la direction d'alignement des GFs) par rapport à des GFs de même qualité mais de taille latérale inférieure [114]. Au delà de ce seuil, les effets de la taille latérale des GFs sur la CT des matériaux deviennent moins sensibles [114]. Il est à noter que la taille des GFs a un effet inverse sur les propriétés mécaniques des matériaux. On constate notamment une augmentation de la résistance en flexion et en compression avec la diminution de la taille des GFs (de $300 \mu\text{m}$ à $60 \mu\text{m}$) [114]. Pour finir, un effet « d'auto-orientation » des GFs est observé à partir d'un taux volumique de renfort d'environ $30\%_{\text{vol}}$ [82], ce qui conduit à une augmentation relative de la CT supérieure au delà de ce seuil (cf. Figure I-23.a).

L'orientation des GFs par compression uni-axiale n'est cependant pas optimale (cf. Figure I-23.c), et la lamination et l'extrusion de ces matériaux sont difficilement réalisables car les matériaux composites métal/GF sont peu ductiles [111]. L'utilisation d'une poudre métallique anisotrope (sous forme de plaquette de morphologie similaire au GF) est alors une bonne alternative pour promouvoir l'orientation des renforts.

Ce procédé (FPM) permet d'obtenir une matrice à microstructure lamellaire et ainsi d'améliorer l'orientation des GFs. *Chamroune et al.* [103] ont ainsi mesuré une augmentation de la CT de 12,5% dans des matériaux composites Al/GF par rapport à une matrice constituée de particules sphériques.

La FPM permet de plus d'obtenir une morphologie d'interface matrice/renfort optimale. Des déformations locales des GFs au niveau de l'interface sont en effet souvent observées (cf. Figure I-23.b) ce qui réduit la conductance thermique d'interface, conduit à la formation de porosité et dégrade la CT des matériaux composites [103].

Une autre façon d'optimiser la structure de l'interface est de procéder à un dépôt métallique sur les GFs avant leur incorporation dans la matrice. Ce dépôt peut être constitué du même métal que la matrice ou d'un élément ayant à la fois une bonne affinité chimique avec le carbone et la matrice afin de promouvoir le transfert de propriété entre ces deux éléments. En plus d'améliorer l'interface, ces dépôts permettent d'augmenter le taux maximal en renfort des matériaux composites car il empêche les contacts directs entre les renforts et la porosité qui y est associée. *Liu et al.* [114] ont ainsi obtenu une CT longitudinale de $612 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec un matériau composite Cu/GF-Cu chargé à 72 %_{vol} grâce à un dépôt préalable de cuivre sur les GFs (par réduction chimique d'un sel de cuivre). A l'inverse *Zhu et al.* [113] ont constaté une baisse de la CT (de l'ordre de 5 à 10 %) lorsque qu'un revêtement de Si est appliqué sur les GFs (par dépôt de silicium dans un sel fondu) malgré la formation d'une interphase de SiC de 300 nm qui permet d'augmenter la résistance à la flexion du matériau [113].

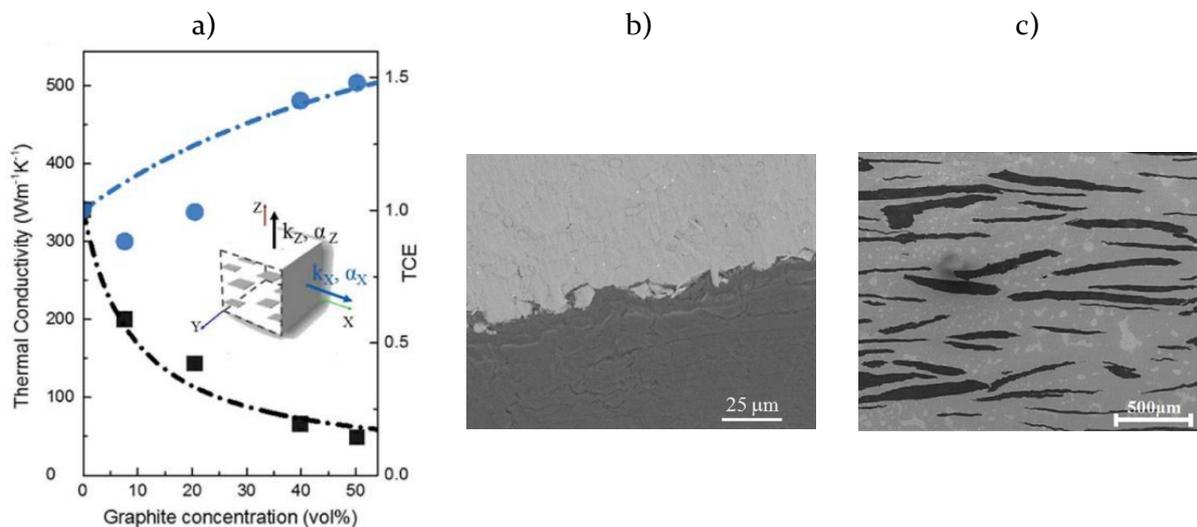


Figure I-23 : a) Conductivité thermique longitudinale et transverse mesurées sur un matériau composite Cu/GF en fonction de la concentration volumique en GF (points) et confrontées aux prévisions théoriques du model EMA (courbes) [82], et micrographies MEB b) de l'interface métal/GF dans un matériau composite Al/GF à matrice sphérique [145] et c) d'un matériau composite Cu/GF [115].

La formation d'une interphase a aussi été accomplie sans dépôt préalable d'un élément carburigène sur le renfort. L'incorporation de chrome dans une matrice de cuivre a par exemple permis la formation d'une interphase de carbure de chrome pendant le frittage d'un matériau composite Cu/GF [111]. *Ren et al.* [111] ont ainsi mesuré qu'une addition de 2%_{wt} de chrome dans la matrice de cuivre permet de passer d'une CT de $560 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $628 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une concentration en GF de 50%_{vol} mais que cette valeur chute à $508 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un taux de chrome de 5%_{wt}. La résistance à la flexion des matériaux est également maximale pour un taux de chrome de 2%_{wt}.

Pour conclure, la structure et la CT des matériaux composites métal/GF fabriqués par métallurgie des poudres sont fortement anisotropes. On constate une augmentation importante de la CT par rapport à la matrice pure dans la direction d'alignement des GFs et une diminution importante de la CT perpendiculairement à cette direction.

La maîtrise de l'orientation des GFs dans la matrice apparaît comme le facteur clé pour l'obtention de matériaux composites métal/GF à haute CT. Le modèle EMA prenant en compte cette orientation, il permet de prédire avec une bonne précision la CT de ces matériaux. Augmenter l'orientation des renforts permet une augmentation importante de la CT longitudinale tout en entraînant une faible diminution de la CT transverse. Le revêtement des GFs par un élément métallique avant la synthèse du matériau permet, a priori, d'augmenter la concentration maximale en GF dans les matériaux composites et donc leurs propriétés thermiques. La formation d'une interphase entre matrice et renfort via un élément carburigène peut aussi amener à une augmentation de la CT en améliorant le transfert de propriété entre matrice et renfort mais peut également conduire à une diminution de la CT par multiplication des interfaces et par diminution de la CT de la matrice. La présence d'une interphase semble néanmoins permettre l'augmentation de certaines propriétés mécaniques des matériaux composites, comme leur résistance à la flexion.

Coefficient d'expansion thermique (CTE) :

Si l'anisotropie en CT des matériaux composites métal/GF est intuitive et prévisible, notamment par le modèle EMA, il n'en est pas de même pour leur CTE. Pour rappel le CTE des GFs est d'environ 28 ppm.K⁻¹ perpendiculairement aux plans graphitiques et d'environ -1 ppm.K⁻¹ le long des plans graphitiques. Les GFs étant orientées perpendiculairement à la direction de la pression de frittage (direction Z), on s'attend donc à une augmentation du CTE selon l'axe Z et à une diminution du CTE selon les axes X et Y (pour une matrice comme Cu, Al et Ag, avec un CTE isotrope de respectivement 17 ppm.K⁻¹, 23,5 ppm.K⁻¹ et 20 ppm.K⁻¹). Or des résultats totalement inverses sont mentionnés dans certaines études. *Kurita et al.* [145] observent par exemple une diminution très faible du CTE (22 ppm.K⁻¹ avec un taux de GF de 50%_{vol} sans préciser la température de mesure) selon XY dans des matériaux composites Al/GF(10-50%_{vol}). Ils constatent que ces matériaux ne suivent pas les prévisions apportées par les modèles de *Turner* [89] et *Kerner* [146] et attribuent ce phénomène à une dégradation des renforts au niveau de l'interface Al/GF [145], sans apporter de valeur de CTE selon l'axe Z du matériau. D'autres auteurs rapportent par la suite les mêmes observations sur des matériaux composites à matrice Al, Mg et Cu, mais observent de plus une importante diminution du CTE selon la direction Z du matériau [82], [108], [115] (cf. Figure I-24.a et b).

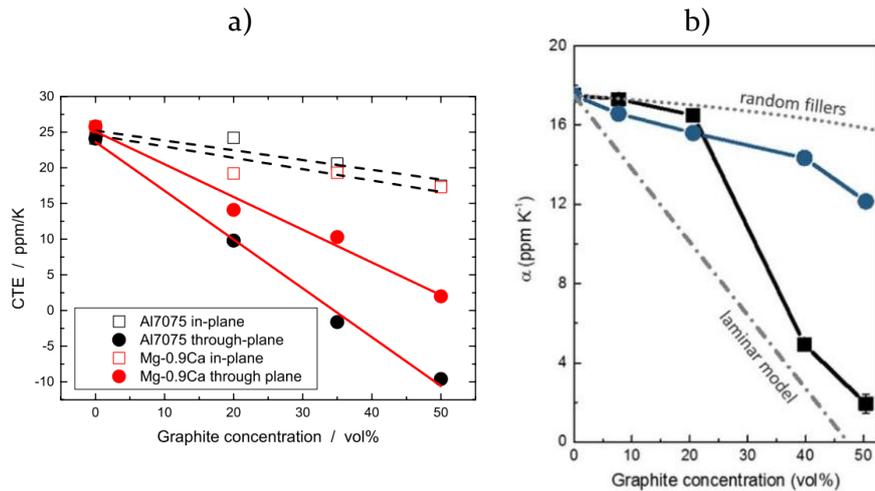


Figure I-24 : Evolution du CTE en fonction de la concentration volumique en GF et de la direction de mesure , a) pour des matériaux composites Al/GF et Mg/GF [108] et b) pour des matériaux composites Cu/GF [82].

Firkowka et al. [82] proposèrent un modèle théorique basé sur la théorie élastique permettant d'expliquer ce phénomène (cf. Figure I-24.b). Ce modèle prend en compte la structure lamellaire des matériaux composites et explique la chute du CTE en Z par l'action des contraintes internes générée par la différence de CTE entre matrice et renfort (combinée à la forte dépendance du coefficient de Poisson du graphite à la température). Le graphite ainsi contraint par la matrice (dans leur cas, une matrice de cuivre) adopterait un CTE transverse non pas de 28 ppm.K⁻¹ mais de -26 ppm.K⁻¹ [82].

Si ce modèle permet une bonne corrélation entre valeurs théoriques et expérimentales [82], [110], [115], *Oddone et al.* [110] montrèrent en 2019 en mesurant le CTE des GFs dans des matrices variées (Al, Cu et alliages) par diffraction des neutrons, que le CTE en Z du graphite contraint dans la matrice était compris entre 27 ppm.K⁻¹ et 31 ppm.K⁻¹ (27,5 ppm.K⁻¹ à l'état libre). Ils en conclurent que si ce modèle échoue dans la description du CTE à l'échelle microscopique, il constitue une approche qualitative du CTE macroscopique des matériaux composites. Les auteurs émettent alors l'hypothèse qu'à l'échelle macroscopique, les contraintes exercées par la matrice sur les GFs (selon XY) provoquent le « plissement » des plans graphitiques pendant la descente en température suivant le frittage [110] (cf. Figure I-25). Le graphite serait donc à l'état « plissé » dans le matériau à température ambiante, ce qui augmenterait son épaisseur effective. Dans cette hypothèse, lorsque la température augmente, la matrice se dilate et le graphite tend à retrouver sa forme initiale. L'épaisseur effective du graphite diminue donc lorsque la température augmente, le CTE apparent des GFs selon Z peut alors être négatif malgré un CTE intrinsèque positif, ce qui explique la diminution du CTE des matériaux composites selon l'axe Z [110]. Deux autres informations importantes émergent de cette publication grâce aux courbes de dilatation thermique fournis. Tout d'abord on observe d'importantes déformations plastiques (DPs) des matériaux composites dans la direction Z lors d'un cyclage thermique entre 30°C et 150°C. Par conséquent, les valeurs de CTE données ne correspondent pas à des déformations purement élastiques et il s'agit donc du CTE apparent des matériaux composites (CTE + DPs). Si l'amplitude de ces déformations diminue avec le nombre de cycle thermique, elles restent présentes même après 6 cycles. Ce type de déformation est souvent visible sur des matériaux frittés et correspond à la relaxation des contraintes thermiques engendrées lors du refroidissement post-frittage. Néanmoins, ces déformations ne sont plus visibles après un unique cycle thermique en temps normal.

De plus, le CTE apparent en Z des matériaux composites varie de façon très importante dans cet intervalle de température, alors qu'il varie peu dans les directions X et Y et qu'aucune DP significative n'est observée dans ces directions.

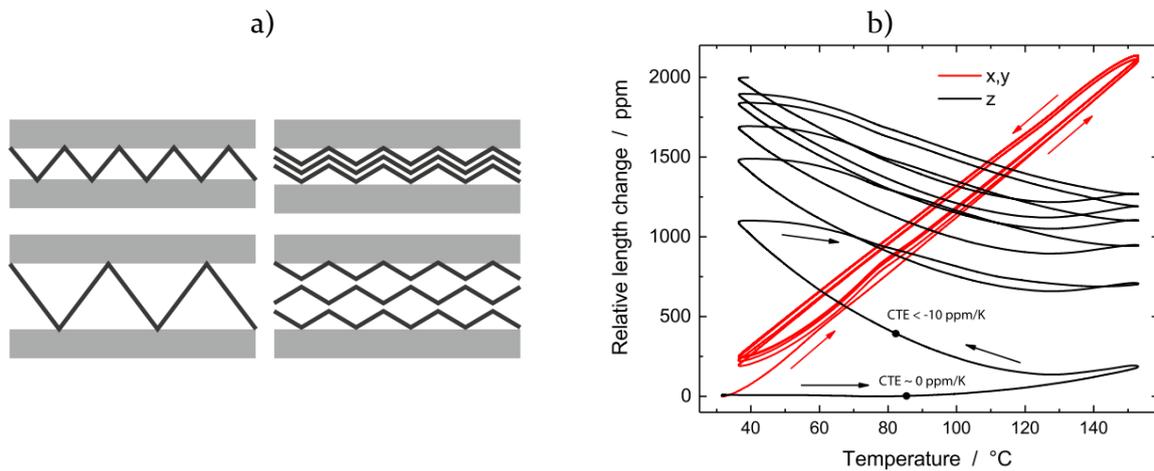


Figure I-25 : a) Illustrations du plissement du GF dans les matériaux composites métal/GF à température ambiante [110] et b) courbe de dilatation thermique d'un matériau composite Al/GF à 50%_{vol} selon l'axe z (courbe noire) et selon l'axe X,Y (courbe rouge) [110].

L'observation d'une DP lors des mesures de CTE est rarement rapportée dans littérature. *Hutsch et al.* [116] avaient pourtant mentionné ce type de comportement dès 2010, avec des DP mesurées dès 60°C sur des matériaux composites Cu/GF et précisent qu'aucune DP n'est observée dans une matrice à haute limite élastique comme le W [116]. Cela suppose que ces DP proviennent de la matrice et sont liées à ses propriétés mécaniques. Les résultats obtenus par *Ren et al.* [111], s'ils ne mentionnent pas de DP, montrent que les propriétés mécaniques de la matrice (addition de chrome dans une matrice de Cu) et/ou la présence d'une interphase (carbure de chrome) entre matrice et renfort ont une forte influence sur le CTE en Z de matériaux composites Cu/GF [111] (cf. Figure I-26.a). Ces auteurs observent de plus une forte augmentation du CTE avec la température selon la direction Z et dans une moindre mesure selon la direction XY (cf. Figure I-26.b). Pour finir, il a été montré que l'addition de fibres de carbone (FCs) dans des matériaux composites Al/GF et Cu/GF permettait de moduler leur CTE [100], [143]. Plus précisément, la présence de FCs fait diminuer le CTE des matériaux composites dans l'axe XY et le fait augmenter dans l'axe Z, si bien que l'on peut obtenir un matériau composite à structure anisotrope mais à CTE isotrope [143]. De plus, *Chamroune* [100] a montré que la présence de FCs permet de diminuer significativement les DP après cyclage thermique et attribue ce phénomène à une minimisation des contraintes exercées sur les GFs par la matrice [100]. Il est néanmoins important de préciser que certains auteurs ne mentionnent pas l'existence de ces DP et observent des résultats inverses en CTE avec une diminution en XY et une faible évolution en Z, en particulier à haut taux de renfort (~70 %_{vol}) [114]. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à forte concentration volumique, le CTE intrinsèque des GFs domine les effets de contraintes internes sur le CTE du matériau composite.

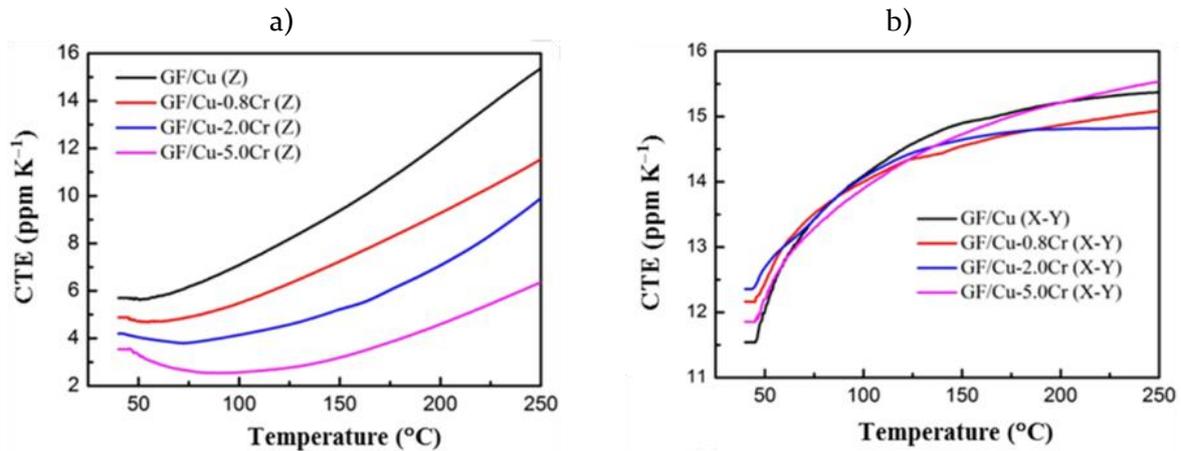


Figure I-26 : Evolution du CTE de matériaux composites Cu-Cr/GF à 50%_{vol} en fonction de la température a) selon l'axe Z et b) selon l'axe X,Y [111].

Pour conclure, le CTE des matériaux composites métal/GF adopte donc un comportement contre intuitif, avec une anisotropie inverse à l'anisotropie structural. Les valeurs de CTE dans la direction Z diminuent fortement avec l'augmentation de la concentration en GF alors que le CTE en XY n'évolue que très peu par rapport au CTE de la matrice pure. De plus le CTE de ces matériaux composites est très sensible à la température, particulièrement dans la direction Z (cf. Figure I-26.a). Certains auteurs observent d'importantes DP lors d'un cyclage thermique à partir de 60°C à 100°C [116], [110]. Dans ce cas, il s'agit donc d'un CTE apparent des matériaux composites qui ne correspond pas à une déformation purement élastique. Ces DP peuvent être dues à une déformation plastique de la matrice et/ou à la dégradation des renforts sous l'effet des contraintes internes générées lors du refroidissement des matériaux par la différence de CTE entre matrice et renfort. Cependant, des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature avec une absence de DP est un CTE en accord avec l'anisotropie structurale.

Conclusion sur les propriétés des matériaux composites métal/GF :

Les matériaux composites métal/graphite sont donc d'excellents candidats pour des applications de type drain thermique. Leur structure et leurs propriétés anisotropes offrent de nouvelles possibilités de gestion du flux thermique. L'addition de GF dans une matrice métallique permet d'obtenir des CT extrêmement élevées dans la direction d'alignement des GFs et plus faible perpendiculairement à cette direction. L'alignement des renforts peut se faire par compression uni-axiale des poudres composites et ne requiert pas de méthodes lourdes comme l'extrusion ou le laminage à chaud. La différence de CTE entre les métaux et les GFs assure le fretage des renforts ce qui permet une bonne cohésion du matériau composite et un bon transfert de propriétés entre matrice et renfort, même dans le cas d'un système non réactif comme Cu/GF et Ag/GF. Néanmoins ces contraintes thermomécaniques influencent fortement le comportement du matériau en cyclage thermique, si bien que son CTE peut présenter une anisotropie inverse à son anisotropie structurale. De plus, le CTE évolue sensiblement avec la température et des déformations plastiques sont observées lors des cyclages thermiques. Ces déformations peuvent conduire à la ruine des matériaux et rendent ces derniers inutilisables en tant que drain thermique. L'existence de DP induirait en effet des contraintes importantes sur les assemblages, supérieures à celles générées par une différence de CTE entre un substrat céramique et un drain thermique classique. Si certaines solutions apparaissent dans la littérature (CMM à renfort multiples GF et FC), ce phénomène demeure mal compris et il est donc nécessaire d'effectuer des investigations supplémentaires.

1.3.2.6 Propriétés des matériaux composites métal /GNP :

Comme énoncé précédemment, la majeure partie des études sur les CMMs à renfort GNP se focalisent sur les propriétés mécaniques des matériaux composites et utilisent principalement Cu, Al et Mg comme matrice. Peu d'études portent sur les propriétés de conduction thermique et électrique de ces matériaux et encore moins sur leur CTE [140]. De ce fait, il est difficile d'identifier clairement les phénomènes déterminant pour les propriétés macroscopiques de ces matériaux. Les auteurs rapportent en général des augmentations du module d'Young, de la contrainte à la rupture et de la limite d'élasticité et une diminution de l'allongement à la rupture et de la ductilité par rapport aux matrices pures (cf. Figure I-27.a et Tableau I-3). Des évolutions contradictoires ont néanmoins été rapportées dans des matériaux composites Al/GNPs [147] (cf. Figure I-27.b).

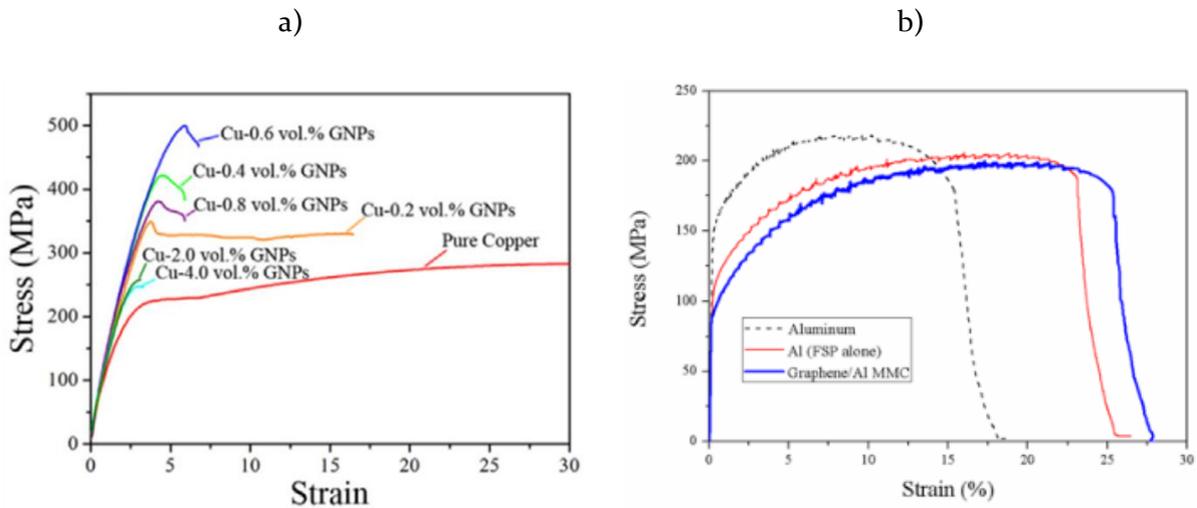


Figure I-27 : Courbes de déformation-contrainte de matériaux composites a) Cu/GNP [148] et b) Al/GNP [147].

Pour le système Cu/GNP qui est très proche du système Ag/GNP, les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour des taux $\leq 8\%_{vol}$ en GNP. Au-delà de cette valeur, on observe une dégradation de ces propriétés due à la présence d'un trop grand nombre d'agglomérats [119], [125], [149], [150]. L'augmentation des propriétés mécaniques dans ces matériaux composites n'est cependant pas uniquement due au transfert de propriété entre la matrice et les GNPs [120], [151]–[153]. Leur présence dans le matériau composite induit en effet une augmentation de certaines propriétés mécaniques de la matrice par affinement de sa microstructure (par inhibition de la croissance des grains lors du frittage ou par recristallisation dynamique pendant le refroidissement post-frittage) [151]–[153], par le mécanisme d'Orowan [120], [151]–[153] (enroulement des dislocations autour des GNPs) et par une augmentation de la densité de dislocations du fait de la différence de CTE entre la matrice et les GNPs [151]–[153] et leur accumulation aux interfaces GNPs/matrice lors d'une déformation [122]. Ces effets se cumulent et il est ainsi difficile d'isoler la contribution des propriétés intrinsèques des GNPs sur les propriétés macroscopiques des matériaux composites. Enfin, il a été montré que les GNPs sont capables de dissiper une quantité importante d'énergie mécanique par plissement, torsion et glissement des feuilletts [12], [154], [155] (cf. Figure I-28). Cette faculté intrinsèque des GNPs (indépendante de la matrice) leur confère un comportement pseudo-plastique qui permet de limiter les dommages dans les matériaux composites sous l'effet d'une contrainte mécanique [12], [154], [155].

Cependant, il ne s'agit pas d'un effet de type « fusible mécanique » car *Lahiri et al.* [155] ont montré que ce phénomène est durable et qu'il n'entraîne pas la détérioration des GNPs. On parle alors d'un effet d'amortissement [12], [154], [155].

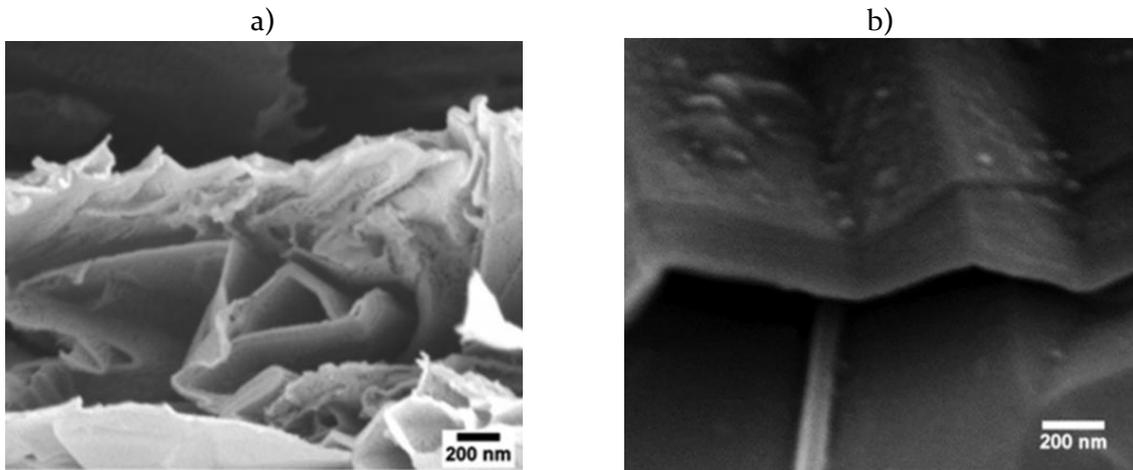


Figure I-28 : Micrographies MEB de GNPs plissées sous l'effet d'une contrainte mécanique de compression [10].

Concernant les propriétés de conduction, les résultats reportés dans la littérature montrent généralement une chute de la CT et de la conductivité électrique (CE) après l'incorporation de GNPs dans une matrice métallique [44], [83], [126]–[128], [139], [140], [142], même lorsque le nano-renfort est un FLG de haute qualité [142], [140]. Comme dans le cas des CMMs à renfort NTC, les raisons invoquées sont la mauvaise dispersion des nano-renforts dans le matériau composite (agglomération), la faible liaison et la résistance d'interface élevée entre matrice et renfort [126], [127], [156]–[158] ainsi que le faible taux de GNP. On remarque néanmoins (cf. Tableau I-3) qu'il est possible d'obtenir une augmentation des propriétés de conduction par rapport à la matrice pure grâce aux GNPs. *Li et al.* [141] ont en effet mesuré une augmentation de la CE de 8% sur des matériaux composites Cu/rGO (rGO de haute qualité, réduit à 1500°C) à 1%_{wt}.

Tableau I-3 : Récapitulatif non-exhaustif des études majeures portant sur les matériaux composites Cu et Ag/GNP et propriétés des matériaux associées. YS = limite élastique, UTS = résistance à la traction, E = module élastique, H_v = dureté Vickers. Les pourcentages correspondent aux variations de la propriété considérée par rapport à celle de la matrice pure.

Composition	Mélange	Densification	Propriétés mécaniques	Propriétés de conduction	réf
Cu/GNP (MLG) 1 % _{vol}	Ultrasons (éthanol) + ball milling	HRDSR	YS +15% UTS +11%	-	[150]
Cu-Ni/GNP (rGO) 0,8 % _{vol}	Dépôt de Ni + ultrasons (EtOH)	SPS 550 °C/5 min/50 MPa	UTS +43%	-	[125]
Cu/GNP (rGO) 2,5 % _{vol}	MLM	SPS 600 °C/3 min/50 MPa	YS +80% E +30%	CE -14%	[128]
Cu/GNP(MLG) 8 % _{vol}	Ball milling	HP 800 °C /15 min/40 Mpa	YS +114% E +37%	-	[121]
Cu/GNP 8 % _{vol}	Ultrasons (EtOH)	Frittage libre + HIP 950 °C /2 h + 900 °C/1 h/100 Mpa	Hv +24%	CT-42% (230 W/mK)	[126]
Cu/GNP 4 % _{vol}	Ultrasons (EtOH)	Frittage libre 950 °C /2 h	Hv +18%	CT - 24% (304 W/mK)	[127]
Cu/GNP (FLG) 0,75 % _{vol}	Croissance de FLG sur flakes de Cu par décomposition de PMMA	HP (FPM) 900 °C/10 min/50 MPa		CT -24% 304 W/mK	[140]
Cu/GNP (MLG) 2,5 % _{vol}	Ball milling	SPS 600 °C/5 min/40 MPa	-	CT -20% (320 W/mK)	[83]
Cu/SLG 0,0017 % _{vol}	Empilement de substrats Cu revêtus de FLG par CVD	SPS 950 °C/10 min	-	CT -12 % (352 W/mk)	[142]
Cu/GNP (rGO) 0,3 % _{vol}	MLM	HP 900 °C/1 h/25 MPa	UTS +17% Hv +25%	CT - 1% (396 W/mK)	[44]
Cu/GNP (rGO) -	Electrodéposition (Film de 200 µm)	-	-	CT +15% 460	[159]
Cu/GNP (MLG) 27 % _{vol}	Electrodéposition (Coating)	-	-	CT+ 57% (640W/mk)	[84]
Cu/GNP (rGO) 1 % _{wt}	Ball milling	SPS 650 °C/ 5 min 60 MPa	-	CE +8%	[141]
Ag/GNP (rGO)	Mélange mécanique	Frittage libre 5 h /740 °C/ H ₂ + Extrusion à 480 °C		CE - 34%	[139]
Ag/GNP (rGO)	MLM	Frittage libre 5 h /740 °C/ H ₂ + Extrusion à 480 °C		CE + 0,1%	[139]

Le rGO a également permis d'obtenir l'une des rares augmentations de CT rapportées dans la littérature sur les CMMs/GNP, avec la synthèse de matériaux Cu/rGO mais par un procédé d'électrodéposition qui sort du cadre de la métallurgie des poudres [159], [84]. En 2017, *Simoncini et al.* [84] sont ainsi les premiers auteurs à présenter une augmentation importante de la CT (+57%, 640 W/mK) dans un matériau composite Cu/GNP sous forme de film. Ils utilisent une méthode d'électrodéposition développée par *Antenucci et al.* [160] permettant d'incorporer jusqu'à 27 %_{vol} de MLG dans une matrice de cuivre tout en favorisant son orientation dans une direction privilégiée. Les auteurs concluent que contrairement à certaines hypothèses avancées dans la littérature, la CT des CMMs/GNP n'est pas gouvernée par la résistance thermique entre GNP et matrice, mais par l'orientation des GNPs dans le matériau. *Boden et al.* [83] avaient déjà avancé cette hypothèse en 2014 en réalisant l'une des études les plus complètes à ce sujet. Après mesure de la distribution d'orientation des GNPs dans leurs matériaux composites à matrice cuivre, ils estimèrent la résistance thermique d'interface à $\sim 1.10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{KW}^{-1}$ [83] en utilisant le modèle EMA (cf. chapitre I.2.2). En prenant en compte ces faibles valeurs de résistance et leur mesure d'orientation des GNPs, ils concluent que la résistance thermique d'interface n'est pas le facteur limitant la CT des CMMs/GNP.

Leur étude mis de plus en évidence que le model EMA est adapté pour décrire l'évolution anisotropique de la CT dans ces matériaux [83] (cf. Figure I-29), justement grâce au fait que l'orientation des GNPs soit le facteur limitant pour la CT de ces matériaux composites.

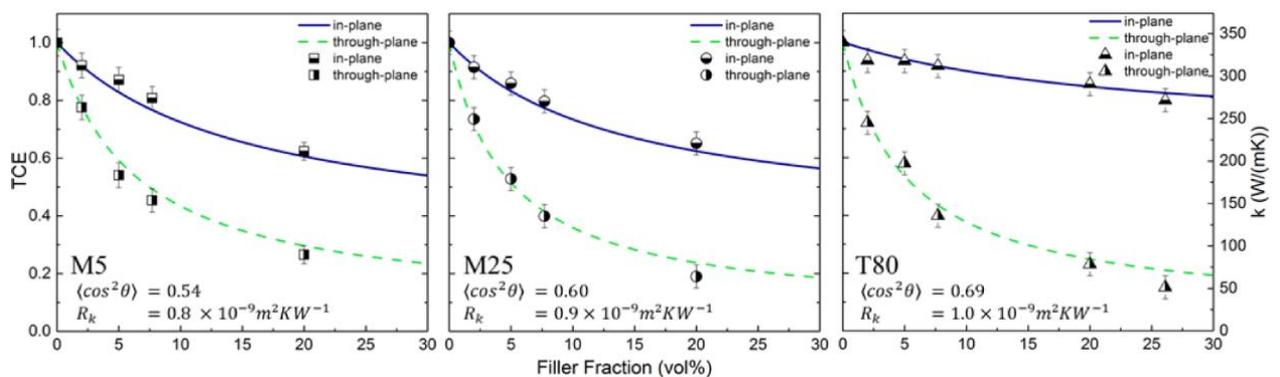


Figure I-29 : CTs expérimentales (points) et modèle EMA (courbes bleus et vertes) des composites Cu/GNPs synthétisés par Boden et al.[83]. M5 $\varnothing = 5 \mu\text{m}$ $e = 20 \text{ nm}$; M25 $\varnothing = 25 \mu\text{m}$ $e = 20 \text{ nm}$; T80 $\varnothing = 80 \mu\text{m}$ $e = 50 \text{ nm}$; avec R_k la résistance thermique d'interface (paramètre de d'ajustement) et $\langle \cos^2 \theta \rangle$ le paramètre d'orientation du model EMA [83].

Ainsi, la taille latérale des GNPs joue un rôle important sur la CT des matériaux car celle-ci influe sur leur capacité à s'orienter (comme dans le cas des GFs) [83]. On peut en effet voir Figure I-29 que l'orientation ($\langle \cos^2 \theta \rangle \rightarrow 1$) et donc la CT longitudinale des matériaux composites Cu/GNP augmente lorsque la taille des GNPs augmente. Notons cependant que les GNPs utilisés dans cette étude ont une épaisseur comprise entre 20 et 50 nm, ce qui correspond à un nombre de feuillets par particule compris entre 60 et 150.

Concernant le CTE des matériaux composites métal/GNP, *Li et al.* [140] sont les seuls à reporter une évolution significative de cette valeur. L'évolution du CTE est alors similaire à celle des matériaux composites métal/GF mais avec des concentrations volumiques en renfort beaucoup plus faibles (cf. Figure I-30). Les auteurs mesurent en effet une diminution de $\sim 12 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ par rapport au cuivre selon la direction Z dans un matériau Cu/GNP à 0,75%_{vol} avec une forte dépendance du CTE en température. Dans la direction XY, une diminution de $\sim 1 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ est observée avec une dépendance moindre en température.

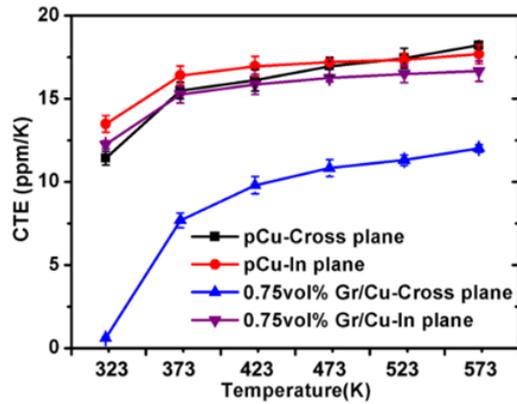


Figure I-30 : Coefficient d'expansion thermique de matériaux composites Cu/GNP à 0,75 %_{vol} [140]

Conclusion sur les matériaux composites métal/GNP.

Les résultats parus dans la littérature montrent à quel point il est difficile d'exploiter les propriétés des nano-renforts dans un CMM, en particulier leurs propriétés électriques et thermiques. La synthèse des poudres nano-composite constitue le principal obstacle. Les procédés de synthèse nécessitent encore des améliorations puisque l'obtention d'une poudre nano-composite dans laquelle les GNPs sont parfaitement dispersés et individualisés reste un challenge, notamment pour un taux en GNP supérieure à 1 %_{vol}. Ces procédés font intervenir des étapes de préparation des GNPs qui dégradent leurs propriétés intrinsèques (ou génèrent une pollution) afin de favoriser leur dispersion dans la matrice métallique. Dans ces conditions, l'utilisation du GO peut être une bonne alternative à l'utilisation du MLG, puisqu'il nécessite moins de préparation. Les voies de synthèse les plus prometteuses qui ressortent de cette analyse bibliographique sont celles du type « molecular level mixing » puisque ce sont celles qui permettent d'obtenir les poudres nano-composites les plus homogènes. Concernant les propriétés mécaniques des matériaux massifs, une amélioration de la dureté et du module élastique (par rapport aux matrices pures) ainsi qu'un effet d'amortissement sont souvent rapportés. Cependant, l'origine de ces améliorations n'est pas clairement identifiée puisque plusieurs mécanismes influent sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. Très peu d'études traitent du CTE de ces matériaux et la plupart n'observe pas de variation significative de cette valeur par rapport au CTE des matrices pures. Cependant, une étude rapporte un CTE ayant un comportement analogue à celui observé dans les matériaux composites métal/GF. Pour finir, le facteur principal à contrôler pour exploiter les propriétés thermiques des GNPs semble être l'orientation des nano-renforts dans la matrice métallique. En effet, les études traitant de la résistance thermique d'interface entre métal et GNP convergent vers la même conclusion : la résistance thermique d'interface n'est pas le facteur limitant de la CT des matériaux composites métal/GNP. Il est cependant important de noter qu'à ce jour, aucune étude ne rapporte une augmentation de la CT (par rapport à la CT de la matrice pure) dans un matériau composite métal/GNP synthétisé par métallurgie des poudres.

I.4 Conclusion

Dans cette partie, les propriétés physiques des matériaux utilisés dans ces travaux ont été présentées. Les bases théoriques et les modèles mathématiques utiles pour identifier les phénomènes mis en jeu lors du transfert de propriétés thermiques et thermomécaniques entre matrice et renfort, ont également été apportés. Enfin, l'état de l'art des CMMs à renfort GF et GNP a été présenté et a permis d'identifier les facteurs clés qu'il est nécessaire de maîtriser, de la synthèse des poudres composites jusqu'aux propriétés finales des matériaux.

La synthèse des poudres composites métal/graphite se fait principalement par mélange mécanique (broyage et mélangeur tridimensionnel). L'étape de mélange peut provoquer une dégradation des renforts et induire une diminution de leurs propriétés intrinsèques. En outre, elle a une influence directe sur le taux d'alignement des GFs dans les matériaux composites massifs et donc sur leurs propriétés finales macroscopiques. Des procédés tels que la FPM ont ainsi été développés et permettent d'optimiser cet alignement. La densification de ces matériaux composites est généralement réalisée par frittage contraint (HP et HIP), afin de minimiser la porosité interfaciale présente dans les matériaux finaux. Les propriétés thermiques de ces matériaux sont très dépendantes du taux d'orientation des GFs dans la matrice. Il a ainsi été montré qu'il est bénéfique d'utiliser des GFs d'une taille latérale supérieure à 100 μm car cela favorise leur alignement dans le plan perpendiculaire à la direction de compression des matériaux. La synthèse de matériaux métal/GF à haute concentration en GF permet d'atteindre de très hautes conductivités thermiques longitudinales ; on observe de plus un meilleur alignement des GFs dans la matrice à partir d'une concentration en GF de 30 %_{vol}. L'augmentation de l'affinité chimique entre la matrice et les GFs, via un élément d'addition carburigène, peut également permettre d'améliorer la CT des matériaux, en diminuant la résistance thermique d'interface métal-GF. Les résultats rapportés dans la littérature sur l'expansion thermique de ces matériaux composites soulèvent en revanche de nombreuses interrogations. Certains auteurs rapportent une anisotropie en CTE qui suit l'anisotropie structurale des matériaux (CTE-L inférieur au CTE-T). D'autres auteurs rapportent une anomalie dans l'anisotropie du CTE, avec un CTE-L supérieur au CTE-T, et une dépendance en température anormalement élevée de cette propriété. Enfin, il a également été rapporté dans quelques études que les matériaux composites métal/GF subissent une déformation irréversible au cours d'un cyclage thermique, avec une expansion plastique des matériaux selon leur direction transverse. Les propriétés thermomécaniques des matériaux composites métal/GF sont donc mal comprises, ce qui est un frein à leur utilisation dans le domaine industriel.

La synthèse de matériaux nano-composites métal/GNP se heurte quant à elle à de nombreux obstacles, principalement rencontrés lors de la synthèse des poudres composites. En effet, la très grande surface spécifique de ces nano-renforts les rend particulièrement sensibles à l'agglomération. Afin d'empêcher ce phénomène, il est nécessaire de fonctionnaliser les GNPs pour induire une répulsion électrostatique ou stérique entre les particules. Cette fonctionnalisation peut être covalente (greffage de groupement chimique en surface des GFs) mais elle entraîne dans ce cas une dégradation de leur structure, ou non covalente (utilisation de tensioactifs) mais cela provoque alors une pollution de surface des GNPs. Dans les deux cas, la fonctionnalisation des GNPs va donc avoir un effet néfaste sur les propriétés finales des matériaux composites. En outre, les GNPs sont souvent mal alignées dans la matrice métallique du fait de leur flexibilité (les GNPs se déforment facilement lors de la compression uniaxiale des poudres composites et épousent la forme des grains métallique). De ce fait, les matériaux composites métal/GNP ne permettent pas actuellement d'obtenir des propriétés thermiques et thermomécaniques supérieures à celles des matrices pures.

II Synthèse et caractérisation des matériaux composites

II.1 Stratégie

La première étape pour la synthèse de matériaux CMMs à renforts GF et GNP, par métallurgie des poudres, est la synthèse des poudres composites. L'analyse bibliographique a permis de mettre en évidence une corrélation entre les propriétés macroscopiques des matériaux composites massifs et certaines caractéristiques des poudres composites. Les facteurs qui ont le plus d'influence sur les propriétés finales des matériaux sont :

- L'homogénéité du mélange entre matrice et renfort.
- La capacité d'orientation des renforts dans la matrice lors de la compression uni-axiale des poudres composites.

Pour un système donné, le premier facteur dépend principalement de la méthode de mélange utilisée, alors que le second dépend de la morphologie de la poudre matricielle et de la taille latérale des renforts. Il a été montré que l'obtention d'un mélange homogène entre matrice et GNP reste l'un des obstacles majeurs pour la synthèse de matériaux nano-composites à matrice métallique. Les méthodes de type MLM sont actuellement parmi les plus prometteuses car elles permettent, a priori, d'obtenir un mélange homogène sans dégrader les GNPs, tout en optimisant les transferts de propriétés aux interfaces métal-renfort. Cette méthode a donc été sélectionnée pour la synthèse de poudres composites Ag/GF et Ag/GNP. Son apport sera évalué en comparant les propriétés des matériaux obtenus avec celles de matériaux Ag/GF synthétisés par voie mécanique. De plus, l'étude bibliographique a permis de mettre en évidence un obstacle majeur à l'utilisation des matériaux composites métal/GF en tant que drain thermique : l'existence de déformations plastiques résiduelles après un cyclage thermique. L'origine de ces Dps n'est pas clairement définie mais les propriétés mécaniques de la matrice semblent jouer un rôle important dans ce phénomène. En outre, il a été montré que ces Dps sont atténuées dans des matériaux composites multi-renfort Al/GF-FC à partir de 10 %_{vol} de FC (pour une concentration totale en renfort de 50 %_{vol}) [100]. Dans ce contexte, la synthèse de matériaux composite multi-échelles (et multi-renforts) Ag/GNP/GF pourrait permettre :

- De modifier les propriétés mécaniques de la « matrice » par addition de GNPs et ainsi de pouvoir moduler le CTE des matériaux composites (à l'échelle du GF, le matériau composite Ag/GNP peut être considéré comme la matrice du matériau composite Ag/GNP/GF).
- D'atténuer ou d'éliminer les DPs qui ont lieu pendant un cycle thermique, en augmentant les propriétés mécaniques de la « matrice Ag/GNP » et/ou en dissipant une partie des contraintes mécaniques par effet d'amortissement (cf. Chap. I.3.2).

Et cela sans trop dégrader les propriétés thermiques par rapport aux matériaux composites de base Ag/GF. Là encore, la méthode MLM apparaît comme la voie la plus adaptée pour la synthèse de ces matériaux nouveaux, puisqu'elle permet le mélange des micro-renforts et des nano-renforts en une seule étape, ainsi que la réduction des nano-renforts in-situ (dans le cas de l'utilisation du GO en tant que nano-renfort).

Lorsque l'oxyde de graphène est utilisé comme nano-renfort, les procédés MLMs reportées dans la littérature passent par la formation d'un oxyde métallique afin de prévenir la réduction du GO et donc son agglomération, tout en formant des liaisons de type C-O-métal entre matrice et renfort. Nous avons vu précédemment que cette stratégie n'était pas applicable pour un matériau composite à matrice argent car la liaison Ag-O n'est pas stable aux températures de frittage des matériaux (cf. Chap. I.1.2).

Certains auteurs ont donc adapté cette méthode à l'argent, en réduisant directement les précurseurs en argent métallique, sans passer par un état intermédiaire oxydé [138], [139]. Ces derniers utilisent l'hydrazine (N_2H_4) (ou sa forme hydratée) afin de réduire les ions Ag^+ et le GO de façon simultanée. Ce composé très réducteur et nocif n'est cependant pas indispensable pour obtenir une réduction de l'argent avec un bon rendement. En effet, compte tenu du potentiel électrochimique élevé du couple $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$ (cf. Chap I.2), de nombreux réducteurs sont utilisables. L'acide ascorbique apparaît alors comme une alternative intéressante : tout d'abord, il permet de réduire les ions $Ag^+_{(aq)}$ avec un rendement supérieur à 99% à température ambiante (rendement mesuré lors de ces travaux). De plus c'est un réducteur modéré beaucoup moins toxique et dangereux que N_2H_4 . Enfin, il est maintenant connu que l'acide ascorbique est un bon substitut à l'hydrazine pour la réduction du GO [161]–[163]. L'avantage face à l'hydrazine est que, du fait de sa réactivité moindre, l'acide ascorbique ne réduit le GO qu'à partir de 60 à 70 °C en solution aqueuse. Il devient ainsi possible de séparer les étapes de réduction de l'argent et du GO en jouant sur la température du milieu réactionnel. Dans ces travaux, les poudres nano-composites Ag/GNP et Ag-GNP/GF ont donc été synthétisées en utilisant une méthode de type MLM modifiée en substituant l'acide ascorbique à l'hydrazine. Enfin, la synthèse des poudres micro-composites métal/GF se fait communément par mélange mécanique. Si certains auteurs étudient l'influence de la morphologie des poudres de départ sur les propriétés des composites massifs (FPM, taille des renfort,...) [83], [103], on constate l'absence d'étude mentionnant l'effet d'un mélange de type MLM sur les micro-composites métal/GF. Dans ces travaux, les poudres composites Ag/GF ont été synthétisées en utilisant le même procédé MLM que celui développé pour les composites Ag/GNP. Dans le but d'observer l'apport du MLM sur les propriétés macroscopiques des matériaux, les poudres Ag/GF ont aussi été synthétisées par mélange mécanique, afin de constituer des matériaux de référence.

II.2 Elaboration des poudres composites

Pour la réalisation des poudres composites Ag/GF par mélange mécanique, la matrice est constituée d'une poudre d'argent atomisée fournie par la société Metalor® dont le diamètre moyen mesuré est de 45 μm (cf. Figure II-1.a). Les renforts utilisés sont de paillettes de graphite (GFs) fournies par la société Yanxin-Graphite® (cf. Figure II-1.b). La taille latérale moyenne des GFs est de 550 μm et leur épaisseur moyenne est de 30 μm (mesurées par analyse de micrographies MEB). Pour la synthèse des matériaux nano-composites, le rGO utilisés est fourni par la société KNANO®. Il s'agit d'oxyde de graphite (précurseur de GO) avec une taille latérale moyenne de 40 μm avant exfoliation (cf. Figure II-1.c). Le nitrate d'argent (Alfa Aesar®, 99,9+%) est utilisé comme précurseur d'argent pour la méthode MLM et l'acide ascorbique (Acros Organics®, 99%) comme agent réducteur.

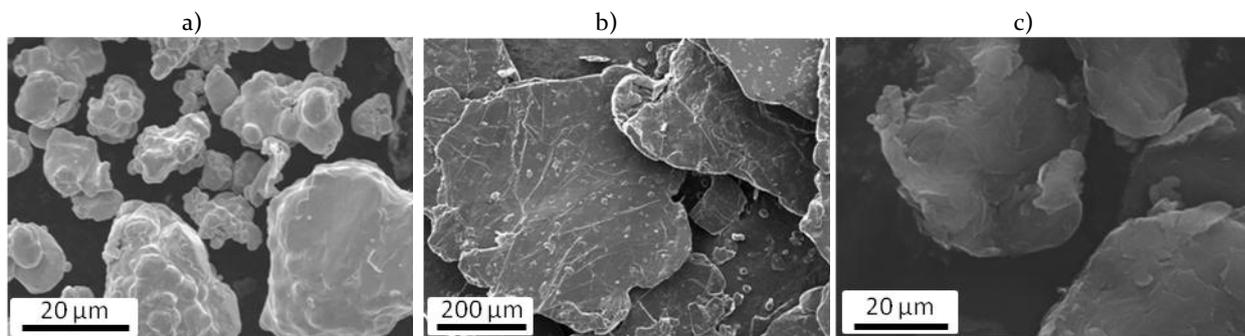
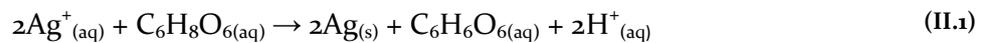


Figure II-1 : Micrographies MEB (tension d'accélération $E = 20$ KV) en électrons secondaires (SE)), a) de la poudre d'argent atomisée fournie par la société Metalor® ; b) des GFs fournies par la société Yanxin-Graphite® ; c) de l'oxyde de graphite.

II.2.1 Choix des conditions expérimentales pour le procédé MLM

II.2.1.1 *Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie de la poudre d'argent*

Nous avons vu précédemment que la morphologie des grains de la matrice d'argent a une influence sur l'orientation des renforts dans les matériaux composites finaux. La première partie de ces travaux s'est donc concentrée sur le contrôle de la morphologie de la poudre d'argent synthétisée par réduction chimique d'un sel ionique en solution aqueuse. En effet, ce type de réaction peut mener à des poudres de morphologie très différente selon les conditions de synthèse. L'utilisation de réducteurs puissants comme l'hydrazine ou le formaldéhyde par exemple ($E^\circ = -0,33$ V et $E^\circ = -0,48$ V, respectivement [164]) conduit à des poudres fines mais polydisperses en taille [165]. L'acide ascorbique, qui est un réducteur moyen ($E^\circ = 0,08$ V [165]), permet un meilleur contrôle de la réduction de l'argent, ce qui rend possible l'obtention d'une poudre « monodisperse » sans utiliser de tensioactifs (qui posent des problèmes de pollution des poudres). La réduction des ions Ag^+ est une réaction rapide (auto-catalytique) régie, dans les conditions de synthèse, par l'équation suivante :



Les principaux paramètres étudiés sont :

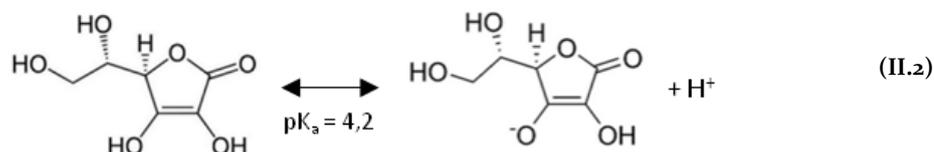
- La concentration des réactifs.
- Le pH du milieu réactionnel.
- La température du milieu réactionnel.
- L'influence de certains ions spectateurs.

Influence de la concentration en réactif :

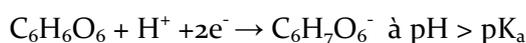
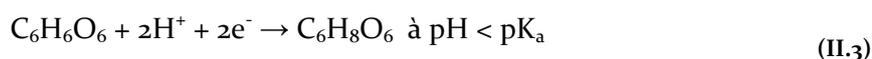
Lorsque l'acide ascorbique (AA) est utilisé comme réducteur, les particules d'argent adoptent naturellement une morphologie sphérique. Néanmoins, la concentration des réactifs et par conséquent, la manière dont ils sont mélangés, ont une influence importante sur la morphologie finale des particules d'argent. En particulier, des concentrations trop élevées en ($[AA] = 1,75 \cdot 10^{-1}$ mol/L $[Ag^+] = 1,17 \cdot 10^{-1}$ mol/L) augmentent la cinétique de réaction ce qui mène à une poudre de morphologie très irrégulière avec des grains en forme de sphère, de polyèdre et de dendrite, avec une forte dispersion en taille et une agglomération des particules (cf. Figure II-2.b). Afin de limiter la quantité de solvant utilisée et de permettre l'utilisation de l'acide ascorbique pour un procédé MLM (excès d'AA suffisant pour la réduction du GO après la réduction des ions Ag^+), la concentration maximale en réactif permettant d'obtenir une poudre sphérique régulière a été déterminée de manière empirique. Les concentrations totales de $7,82 \cdot 10^{-2}$ mol/L en Ag^+ et de $1,17 \cdot 10^{-1}$ mol/L en AA ont été retenues, ce qui correspond à un excès d'AA de 2 N. Ces concentrations sont par la suite nommées « concentrations de MLM », et permettent d'obtenir une poudre d'argent sphérique, quasi-monodisperse (diamètre moyen d'environ 2 μ m) et dans laquelle les particules sont individualisées (cf. Figure II-2.a), avec un rendement supérieur à 99 %. De plus, la façon dont sont mélangées les solutions oxydante et réductrice influe directement sur les concentrations effectives des réactifs dans le milieu réactionnels. Par exemple, une addition progressive (2,5 ml/min) de la solution de nitrate d'argent (avec la concentration de MLM) fait augmenter la concentration effective en AA et fortement diminuer la concentration effective en Ag^+ dans le milieu réactionnel. Par conséquent, cela mène à une morphologie proche de celle obtenue à forte concentration en AA (cf. Figure II-2.b). Le mélange des réactifs doit donc se faire de manière rapide, sous agitation magnétique (300 rpm), afin d'homogénéiser rapidement le milieu réactionnel.

Influence du pH du milieu réactionnel :

Le pH joue un rôle important sur la réduction de l'argent car il influe directement le pouvoir réducteur de l'acide ascorbique. En effet l'acide ascorbique est un acide faible dont l'équilibre acido-basique est décrit par l'équation (II.2) :



Le couple d'oxydoréduction dépend donc du pH :



On en déduit la variation du potentiel de l'AA en fonction du pH grâce à la relation de Nernst :

$$E = E^\circ - 0,059 \times \text{pH} \quad \text{à pH} < \text{pK}_a \quad (\text{II.4})$$

$$E = E^\circ - 0,0295 \times \text{pH} \quad \text{à pH} > \text{pK}_a$$

$$\text{avec } E^\circ \sim 0,08 \text{ V [165]}$$

La réduction de l'argent est donc favorisée en condition basique. Les particules obtenues dans les conditions de MLM (pH initial ~ 4) mais en ajustant le pH du milieu réactionnel à $\sim 1,5$ par addition d'acide nitrique ont une morphologie intermédiaire entre une sphère et une dendrite (cf. Figure II-2.c). Elles ont une forme globalement sphérique ($\varnothing \sim 2\mu\text{m}$) mais leur surface présente de nombreuses excroissances qui sont attribuées à une cinétique de croissance différente de certains plans cristallographiques de l'argent. De plus, les particules forment des agglomérats cohésifs.

A l'inverse, lorsque le milieu réactionnel est rendu basique par addition de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, les particules d'argent présentent une surface lisse et un diamètre plus faible compris entre 100 nm et 500 nm (cf. Figure II-2.d) (l'addition de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ n'a cependant pas qu'un effet sur le pH de la solution car en présence d'ions Ag^+ , il forme le complexe diamminoargent I). Cette réduction du diamètre s'explique par un taux de germination de l'argent plus important dans ces conditions (du fait de la plus forte réactivité de l'AA), ce qui conduit, à quantité de matière égale, à des particules finales plus nombreuses et donc plus petites. Néanmoins, ces dernières forment des agglomérats cohésifs de grande dimension (plusieurs centaines de μm) avec la formation de « ponts » inter-particulaires.

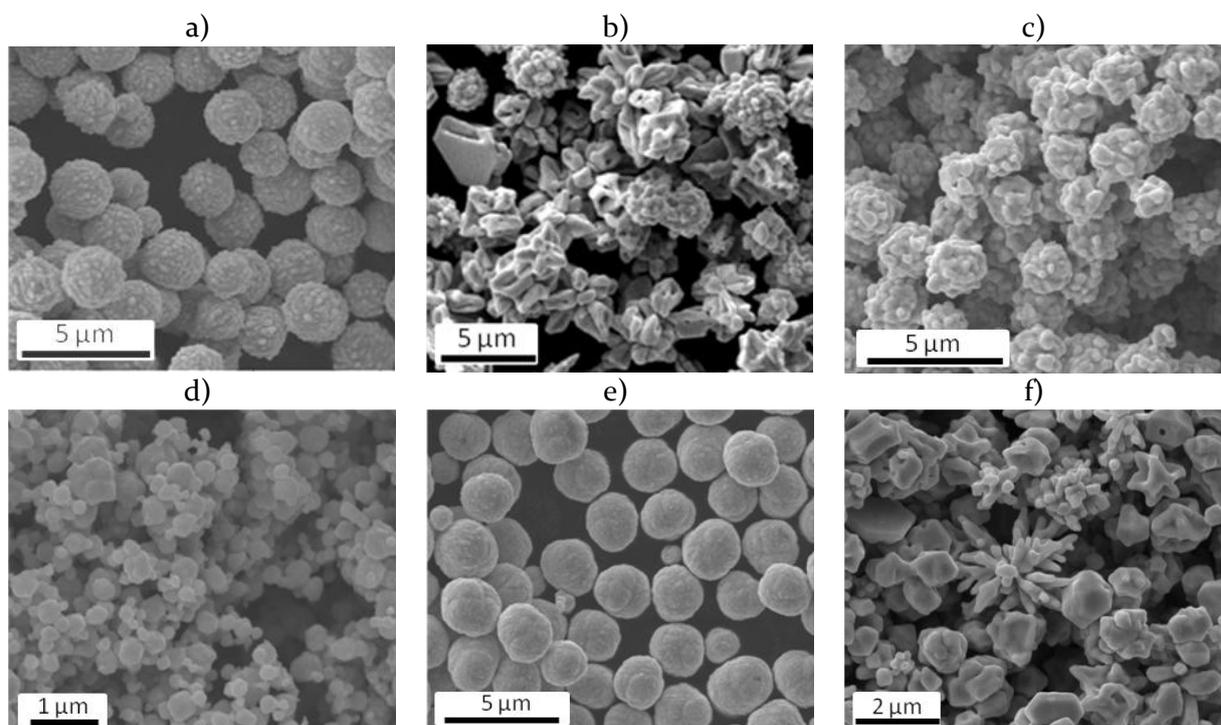


Figure II-2 : Micrographies MEB (E= 10 KV ; SE) de la poudre d'argent obtenue a) dans les conditions MLM ; b) avec des concentrations de $1,17 \cdot 10^{-1}$ mol/L en AA et de $7,82 \cdot 10^{-2}$ mol/L en Ag^+ ; c) en présence d'acide nitrique ; d) en présence d'ammoniaque ; e) à 5 °C ; f) à 70 °C.

Influence de la température du milieu réactionnel :

La température du milieu réactionnel influe directement sur la cinétique de la réaction d'oxydoréduction et peut donc avoir une influence sur la morphologie des particules finales. Dans les conditions de MLM, la température du milieu réactionnel est voisine de 25 °C. Lorsque la réaction est effectuée à 5 °C, les particules d'argent présentent une taille et une morphologie proches de celles obtenues à 25 °C et aucun agglomérat n'a été observé (cf. Figure II-2.e et Figure II-2.a, respectivement).

Un diamètre moyen légèrement supérieur a néanmoins été mesuré par analyse d'image (~ 3 μm à 5°C contre 2,2 μm à 25 °C (cf. Figure II-9.a), ce qui s'explique par un taux de germination moindre à basse température. On observe également que la surface de ces particules présente moins d'aspérité que celle des particules synthétisées à 25 °C. Une augmentation de la température du milieu réactionnel conduit à des différences de morphologie plus marquée. A 70 °C, par exemple, la forte vitesse de croissance des particules conduit à la formation d'une poudre polymorphe constituée de polyèdres variés et de dendrites qui forment des agglomérats cohésifs (cf. Figure II-2.f). Pour des températures de synthèse supérieures, les grains tendent vers une morphologie dendritique.

Influence des ions spectateurs :

Les ions spectateurs (ne participant pas directement à la réduction de l'argent) peuvent aussi avoir une influence importante sur la morphologie finale des particules d'argent. Par exemple, lorsque les ions sulfates sont présents dans le milieu réactionnel, ils conduisent à la formation de particules d'argent anisotropes (cf. Figure II-3).

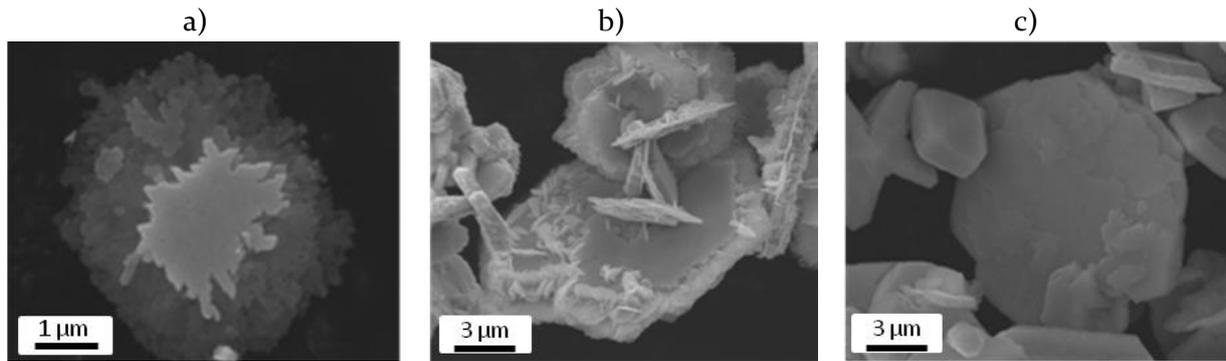


Figure II-3 : Particules d'argent synthétisées en présence de a) FeSO_4 à 5 °C; b) FeSO_4 à 30 °C et c) en présence de H_2SO_4 à 25 °C.

En effet, ces ions s'adsorbent de façon préférentielle sur les plans $\{111\}$ des cristaux d'argent. La cinétique de croissance est donc fortement diminuée dans cette direction, ce qui favorise la formation de particules anisotropes. Selon la source d'ion sulfate (FeSO_4 , H_2SO_4 , etc.) et les conditions de synthèse, on obtient ainsi des particules d'argent ayant la forme de plaquettes plus ou moins épaisses (de 100 nm à 2 μm) (cf. Figure II-3). Cette morphologie similaire à celle des renforts semble alors parfaitement adaptée pour la synthèse de matériaux composites Ag/GNP par MLM. Néanmoins, les ions sulfates se sont avérés très difficile à éliminer lors du lavage de la poudre d'argent. Or ces ions conduisent à la présence de soufre dans l'argent après frittage, ce qui a des conséquences très néfastes sur la CT de l'argent (piège électronique, formation de sulfure d'argent, formation de porosités). Des analyses par dosage à plasma à couplage inductif (ICP) ont en effet montré que l'argent massif contenait encore 0,2 % massique de soufre malgré diverses étapes de lavage (H_3PO_4 , HNO_3 , etc.) et de traitement thermique. L'argent massif synthétisé par frittage de ce type de poudre présente alors une CT de seulement $350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ contre $420 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'argent synthétisé dans les conditions de la MLM et est sujet à la sulfuration interne (formation de Ag_2S). Par conséquent, cette méthode n'a pas pu être utilisée pour la synthèse de poudres composites Ag/C par MLM.

II.2.1.2 Caractérisation de la poudre d'argent.

La pureté de la poudre d'argent synthétisée dans les conditions de la MLM ainsi que celle de la poudre atomisée fournie par la société METALOR® ont été analysées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS, TESCAN® APPOLO X) (cf. Figure II-4). La raie K du magnésium apparaissant sur les deux spectres EDS est due à l'environnement de mesure (chambre du MEB). L'observation des raies K du carbone et de l'oxygène est, au moins en partie, due au support car les poudres sont fixées sur un « scotch carbone ». Aucune autre raie n'est observée hormis celle de l'argent. La pureté des poudres est satisfaisante en première approche et les conditions de MLM permettent d'obtenir une pureté équivalente à celle de la poudre commerciale atomisée. Des analyses plus précises sur le taux de carbone et d'oxygène contenus dans l'argent seront effectuées par la suite, sur les matériaux massifs.

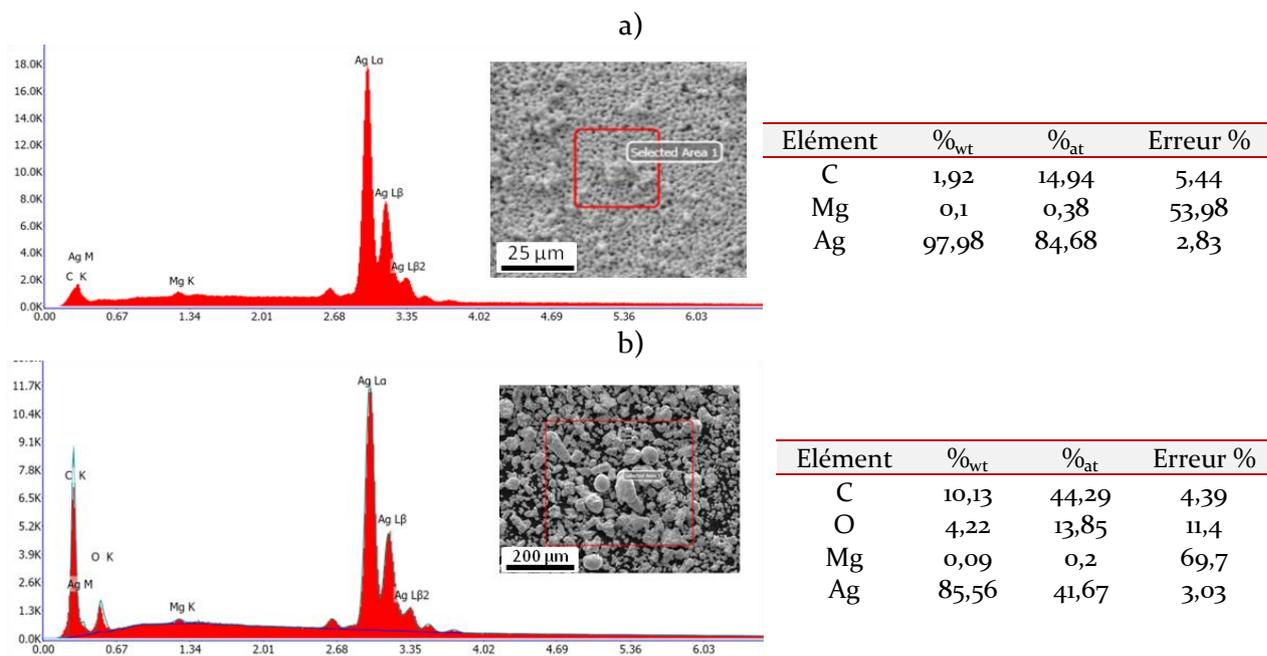


Figure II-4 : Zones analysées par EDS, spectres et quantifications correspondantes a) pour la poudre d'argent obtenue dans les conditions de la MLM, b) pour la poudre d'argent atomisée. (E = 10 KV, temps mort de 20 % à 25 %, temps d'acquisition : 100 s).

Concernant la cristallinité des poudres, les diffractogrammes présentés Figure II-5 montrent une largeur à mi-hauteur des pics plus importante dans les cas de la poudre synthétisée par MLM (cf. Tableau II-1). La poudre d'argent synthétisée par voie chimique présente donc des cristallites de taille inférieure à celles de la poudre atomisée et/ou un taux de cristallinité moindre (défauts cristallins, présence d'oxygène en solution solide). On notera qu'aucune trace d'oxyde d'argent n'a été détectée.

Tableau II-1 : Largeur à mi-hauteur et angle de diffraction des pics (hkl) de diffractions des rayons X de l'argent présentés Figure II-5. * Fiche ICSD PDF : 00-004-0783.

	pic (111)	pic (200)	pic (220)	pic (311)
FWMH Ag MLM (°)	0,37	0,60	0,39	0,57
FWMH Ag atomisé (°)	0,11	0,14	0,15	0,18
2θ Ag MLM (°)	38,11	44,34	64,50	77,45
2θ Ag atomisé (°)	38,14	44,31	64,476	77,41
2θ base ICSD (°) *	38,12	44,28	64,43	77,47

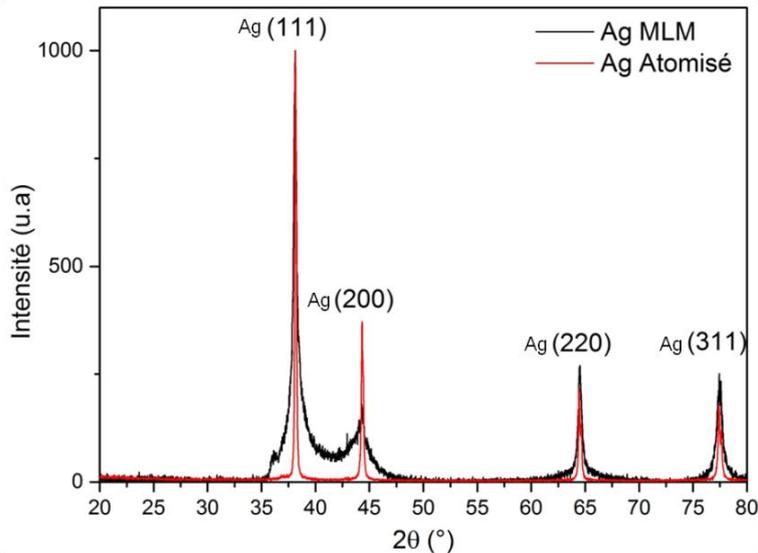


Figure II-5 : Diffractogramme des rayons X a) de la poudre d'argent atomisée ; b) de la poudre d'argent synthétisée par MLM (acquisition sur un domaine angulaire $2\theta \in [20^\circ ; 80^\circ]$ en 34 min).

Conclusion :

Les conditions de synthèse pour la MLM ont été déterminées en étudiant l'influence de divers paramètres expérimentaux sur la morphologie et la composition de la poudre d'argent pure, tout en considérant les besoins inhérents à la fabrication des poudres nano-composites (nécessité d'un large excès d'acide ascorbique afin de réduire le GO après la réduction de l'argent). Les conditions d'obtention d'une poudre de morphologie sphérique, « monodisperse » et dans laquelle les particules sont individualisées ont été sélectionnées. Ce type de poudre est obtenu avec des concentrations de $1,17 \cdot 10^{-1}$ mol/L en acide ascorbique, de $7,82 \cdot 10^{-2}$ mol/L en Ag^+ et avec un pH du milieu réactionnel voisin de 4. Les solutions d'acide ascorbique et de nitrate d'argent sont rapidement mélangées par agitation magnétique à 300 rpm, à une température de 25 °C. Dans ces conditions, la réduction de l'argent est rapide (~ 5 min), totale (rendement > 99%) et permet d'obtenir une poudre d'argent suffisamment pure pour les applications visées.

II.2.2 Synthèse des poudres nano-composites Ag/rGO

Les matériaux composites Ag/rGO ont été synthétisés dans les conditions expérimentales précédemment décrites. La gamme de concentration en rGO dans les matériaux s'étend de 0,25 à 5 %_{vol}.

L'oxyde de graphite étant utilisé comme précurseur de GO, la première étape de la synthèse de poudres nano-composite Ag/rGO consiste en son exfoliation. Pour ce faire, la quantité voulue d'oxyde graphite est ajoutée à 100 ml d'eau déionisée. La concentration en GO est comprise entre $5,4 \cdot 10^{-2}$ g/l et $5,6 \cdot 10^{-1}$ g/l (ce qui est inférieure à la concentration limite d'agglomération du GO (~3 g/l) [43]) pour des taux finaux de 0,25 à 5 %_{vol} en rGO et une masse totale de poudre de l'ordre de 10 g. Cette solution est tout d'abord mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 min, puis placée dans un sonicateur à pointe pendant 1 h (Bandelin SONOPULS®). Afin de limiter la détérioration des renforts et l'échauffement de la solution, la sonication se fait par pulses ultrasonores d'une durée de 0,1 s, à une fréquence de 1 Hz et une puissance de 100 W. Après sonication, on obtient une suspension d'oxyde de graphène de couleur marron caractéristique présentée Figure II-6.b.

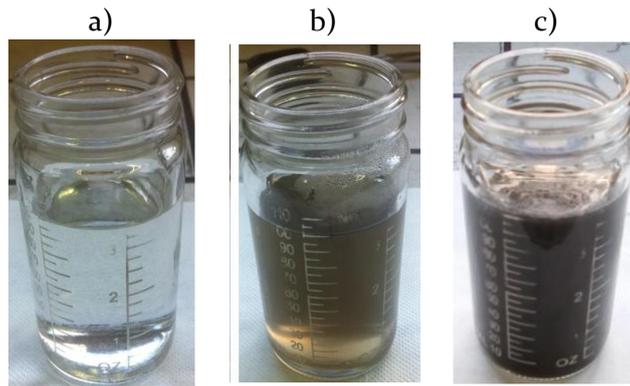


Figure II-6 : Photographie du GO en solution aqueuse à $2,2 \cdot 10^{-1}$ g/l ; a) après agitation magnétique ; b) après traitement ultrasonore et c) après réduction par l'acide ascorbique.

Cette suspension est diluée dans une solution aqueuse d'acide ascorbique par agitation magnétique afin d'obtenir une concentration finale de $1,75 \cdot 10^{-1}$ mol/l en acide ascorbique et de $6,8 \cdot 10^{-3}$ g/l à $1,4 \cdot 10^{-1}$ g/l en GO. La suspension est ensuite maintenue sous agitation pendant 1 h afin d'homogénéiser le mélange et favoriser l'adsorption d'acide ascorbique sur le GO. Après ce temps de maturation, une solution aqueuse de nitrate d'argent à $2,35 \cdot 10^{-1}$ mol/l est ajoutée rapidement à la suspension de GO, ce qui provoque la réduction des ions Ag^+ par l'acide ascorbique. Une fois que la réduction de l'argent est totale (~ 5 min), la suspension est portée à 90°C pendant 1 h afin de provoquer la réduction du GO par l'excès d'acide ascorbique toujours présent en solution ($7,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l après réduction des ions Ag^+). Une fois le GO réduit, la poudre nano-composite est extraite de cette solution par filtration sous vide à chaud, puis lavée à trois reprises par 100 ml d'eau déionisée et à trois reprises par 50 ml d'éthanol, et enfin séchées en étuve à 60°C pendant 24 h. Ce type de matériau composite sera noté par la suite Ag/rGOx avec $x = \frac{V_{rGO}}{V_{Ag} + V_{rGO}} \times 100$ où V_{rGO} et V_{Ag} sont le volume de rGO et d'argent dans le matériau composite, respectivement.

II.2.3 Synthèse des poudres micro-composites Ag/GF

Les poudres micro-composites Ag/GF avec un taux volumique de renfort allant de 10 à 80 %_{vol} ont été synthétisées selon deux voies de synthèse : une voie mécanique et une voie MLM.

II.2.3.1 Poudre de référence

La synthèse des matériaux composites Ag/GF de référence a été faite par mélange mécanique. Afin de préserver les propriétés intrinsèques des GFs, le mélangeur tridimensionnel a été préféré au broyeur planétaire pour effectuer le mélange des poudres. Les quantités voulues de poudre d'argent atomisée et de poudre de GF sont placées dans un flacon en polypropylène puis mélangées pendant 2 h à une vitesse de 30 rpm. Ce type de matériau composite sera noté par la suite AgM/GFx avec $x = \frac{V_{GF}}{V_{Ag} + V_{GF}} \times 100$ où V_{GF} et V_{Ag} sont le volume de GF et d'argent dans le matériau composite, respectivement. Des GFs d'une taille latérale moyenne de 175, 375 et 550 μm et d'une épaisseur moyenne de 30 μm ont été utilisées pour la synthèse de ces poudres ainsi que des GFs d'une taille latérale de 50 μm et d'une épaisseur de 2 μm . La taille latérale des GFs de référence est de 550 μm , les matériaux synthétisés avec les GFs de 50, 175 et 375 μm sont notés AgM/GFx-50, AgM/GFx-175 et AgM/GFx-375, respectivement.

II.2.3.2 Poudre Ag/GF par MLM

Pour la synthèse des poudres composite Ag/GF par MLM, les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites pour la synthèse des poudres Ag/rGO. Cependant, ces renforts micrométriques ne requièrent pas d'étape de dés-agglomération et de réduction. Les GFs sont donc directement mélangées à la solution d'acide ascorbique par agitation magnétique pendant 1 h puis la solution de nitrate d'argent est ajoutée.

Une fois la réduction de l'argent terminée, l'extraction et le séchage des poudres se poursuivent ensuite dans les mêmes conditions que pour les poudres Ag/rGO. Ce type de matériau composite sera noté par la suite AgMLM/GFx avec $x = \frac{V_{GF}}{V_{Ag}+V_{GF}} \times 100$ où V_{GF} et V_{Ag} sont le volume de GF et d'argent dans le matériau composite, respectivement. Des GFs d'une taille latérale moyenne de 175 et 550 μm et d'une épaisseur moyenne de 30 μm ont été utilisées pour la synthèse des poudres Ag/GF par MLM. Comme dans le cas précédent, la taille latérale des GFs de référence est de 550 μm (les matériaux sont donc simplement notés AgMLM/GFx), les matériaux synthétisés avec les GFs de 175 μm sont notés AgMLM/GFx-175.

II.2.4 Synthèse des poudres composites multi-renforts

Pour la synthèse des poudres composites à multi-renfort Ag-rGO/GF, le procédé MLM est identique à celui des poudres nano-composites Ag/rGO. Les GFs utilisées pour ces matériaux ont une taille latérale de 175 μm . Celles-ci sont ajoutées à la solution d'acide ascorbique en même temps que l'oxyde de graphène. Le taux de rGO est calculé par rapport au volume d'argent contenu dans le matériau composite et est de 1 %_{vol}.

Le taux de GF est quant à lui calculé par rapport au volume total du matériau composite et varie entre 40 et 70 %_{vol}. Le ratio volumique Ag/rGO ne varie donc pas avec la proportion de GF dans le matériau, contrairement au taux volumique global de rGO (cf. Figure II-7) (compte tenu de la différence d'échelle entre les renforts, on peut considérer d'un point de vue macroscopique que le système Ag/rGO constitue la « matrice » du composite et les GFs le renfort). Ce type de matériau composite sera donc noté par la suite Ag-rGO/GFx avec $x = \frac{V_{GF}}{V_{Ag}+V_{GNP}+V_{GF}} \times 100$ où V_{GF} est le volume de GF dans le matériau composite.

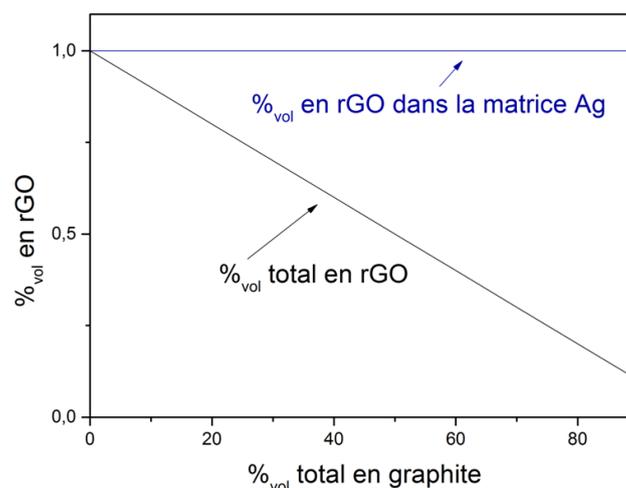


Figure II-7 : Evolution du taux volumique global de rGO en fonction du taux de graphite pour un matériau composite Ag-rGO/GFx.

II.3 Morphologie & composition des poudres composites

II.3.1.1 Poudre composite Ag/GF

La morphologie des poudres composites Ag/GF synthétisées par MLM est présentée sur les micrographies MEB (microscope électronique à balayage TESCAN® VEGA II SBH) de la Figure II-8. On observe qu'en plus du mélange, le procédé MLM a permis d'effectuer un dépôt de particules submicroniques d'argent sur le graphite. Il y a donc deux populations de particules d'argent dans la poudre composite Ag/GF. Les particules matricielles (particules libres) ont une morphologie sphérique avec une faible dispersion en taille alors que les particules déposées sur les GFs possèdent une morphologie et une taille plus irrégulières. La taille des particules matricielles a été mesurée par granulométrie laser (granulomètre MALVERN Mastersizer 2000®). Les mesures (distribution de la taille des particules en nombre présentée Figure II-9.a) montrent un diamètre moyen de 2,2 μm et confirment la faible dispersion en taille. La taille moyenne des particules déposées a quant à elle été mesurée par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ® sur environ 4000 particules. Les résultats présentés Figure II-9.b montrent un diamètre moyen (diamètre équivalent) d'environ 0,3 μm avec une dispersion en taille plus étendue. Cette différence de taille entre particules matricielles et déposées pourrait être attribuée au fait que la germination hétérogène de l'argent (sur le substrat graphite) est plus favorable (nécessite moins d'énergie car minimise la surface à créer) que la germination homogène (dans la solution). Néanmoins, la présence de graphite n'influence pas de façon significative la taille des particules d'argent libre par rapport à la synthèse d'argent pur dans les mêmes conditions (cf. Figure II-8.c et Figure II-2.a). Cela indique que la différence de taille entre les deux populations de particule est d'avantage due à une différence de vitesse de croissance que de germination. *Wu et al.* [165] ont montré qu'après germination, la croissance des particules d'argent passe par une étape de coalescence (lorsque l'argent est réduit par l'acide ascorbique et forme des particules sphériques). La vitesse de croissance d'une particule dépend ainsi de la probabilité qu'elle rencontre une autre particule dans la solution et donc, à concentration et agitation constante, de sa mobilité. On comprend ainsi que les particules ayant germé sur les GFs ont une probabilité moindre de rencontrer d'autres particules du fait de leur faible mobilité (qui est celle du graphite), ce qui conduit à une taille inférieure en fin de réaction. Si la germination hétérogène explique la présence d'argent en surface du GF, la différence de taille entre les deux types de particule peut donc être attribuée à une différence de vitesse de croissance.

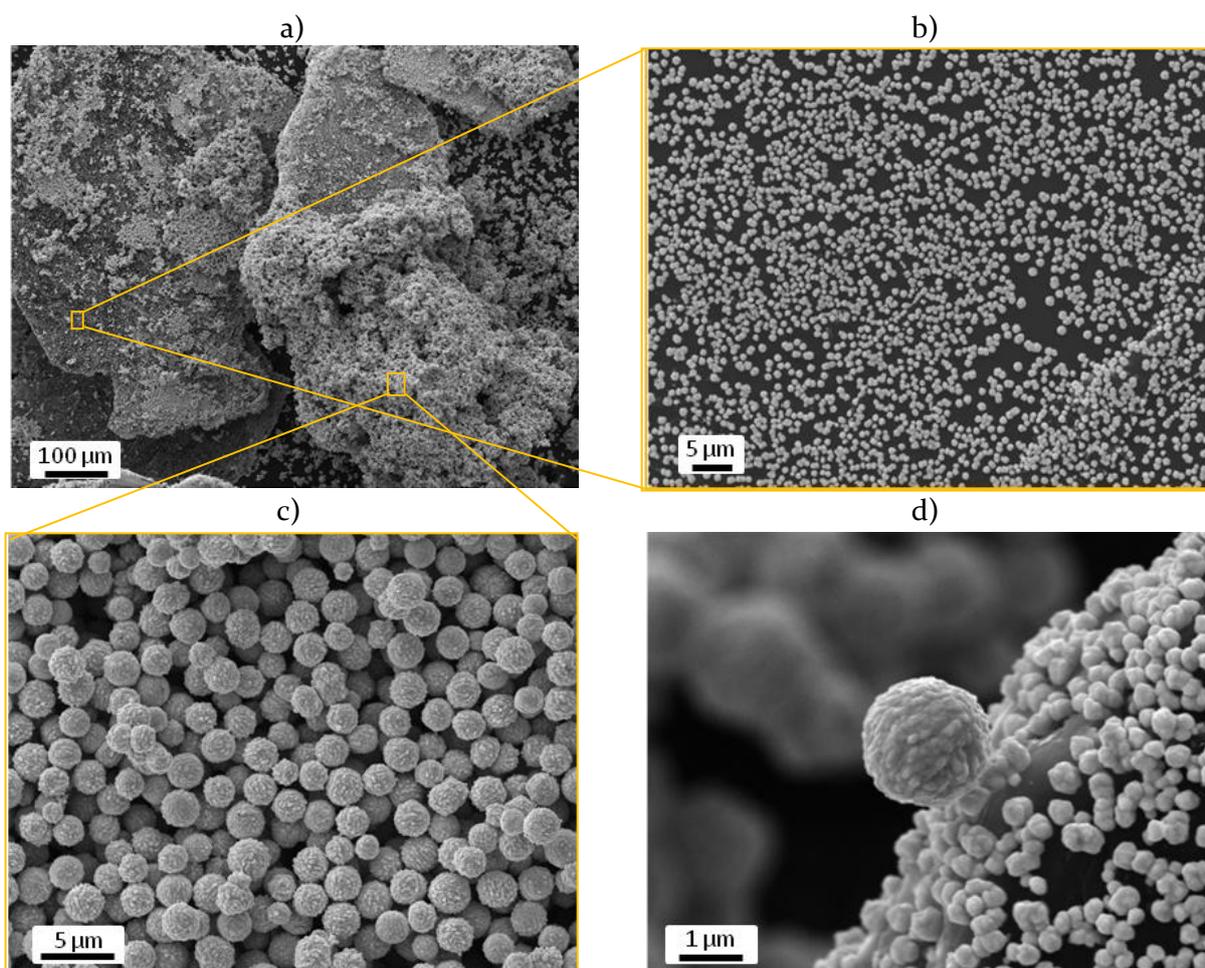


Figure II-8 : Micrographies MEB (E = 10 KV, SE) de la poudre composite AgMLM/GF à différents grossissements : a) mélange AgMLM/GF ; b) particules d'argent déposées sur la surface d'une GF; c) particules matricielle hors GF et d) particule matricielle reposant sur des particules déposées sur une GF.

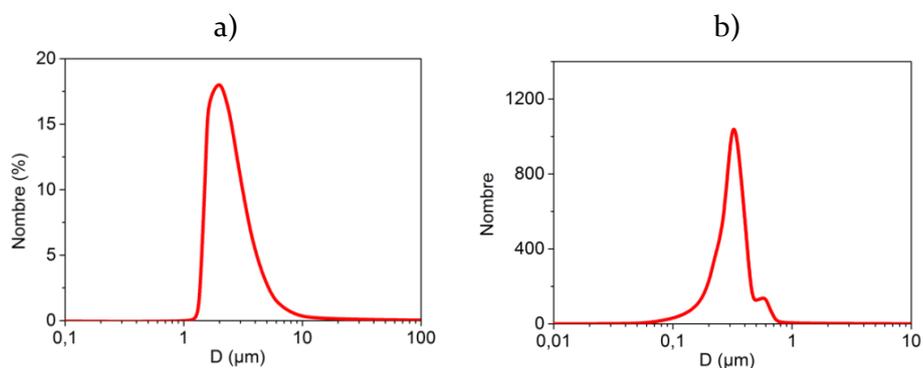


Figure II-9 : Distribution de la taille a) des particules d'argent matricielles déterminée par granulométrie laser et b) des particules déposées sur les GFs déterminée par analyse d'images MEB.

La composition des poudres Ag/GF a été analysée par DRX et EDS. Comme dans le cas de la synthèse d'argent pur, ces analyses ne montrent pas de trace d'oxyde d'argent ou d'autre substance dans les échantillons de poudre.

En conclusion, la présence de GFs en solution ne perturbe pas la réduction de l'argent. La composition et la morphologie de la poudre d'argent libre est identique à celle obtenue en absence de graphite et la méthode MLM permet d'obtenir un dépôt in-situ de particules d'argent submicronique en surface des GFs. Compte tenu de la grande dimension des GFs, il est néanmoins difficile d'évaluer l'homogénéité du mélange de poudre par microscopie.

Concernant la poudre obtenue par mélange mécanique, les micrographies Figure II-10 montrent un mélange relativement homogène entre la poudre d'argent atomisée et les GFs.

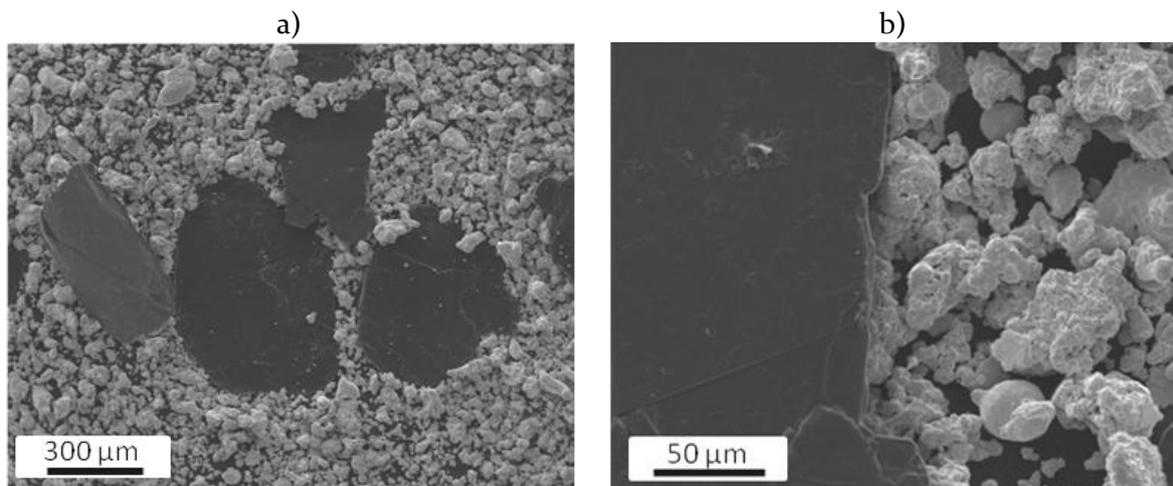


Figure II-10 : Micrographies MEB (10KV, SE) de la poudre composite AgM/GF obtenue par mélange mécanique.

II.3.1.2 Poudre nano-composite Ag/rGO

Notons que l'observation du rGO par MEB est difficile du fait de sa faible épaisseur. En effet, si une tension d'accélération de 10 KV est utilisée, les particules de rGO ne peuvent pas être observées car elles sont traversées par le faisceau d'électron. Les particules deviennent visibles lorsqu'une tension d'accélération de 5 KV est utilisée. Pour des tensions d'accélération inférieures, c'est la résolution du MEB (TESCAN® VEGA II SBH), qui devient le facteur limitant pour l'observation du rGO. L'acquisition des micrographies du rGO a donc été réalisée avec une tension d'accélération de 5 KV. Dans ces conditions, il est probable que certaines particules soient encore transparentes au faisceau d'électrons.

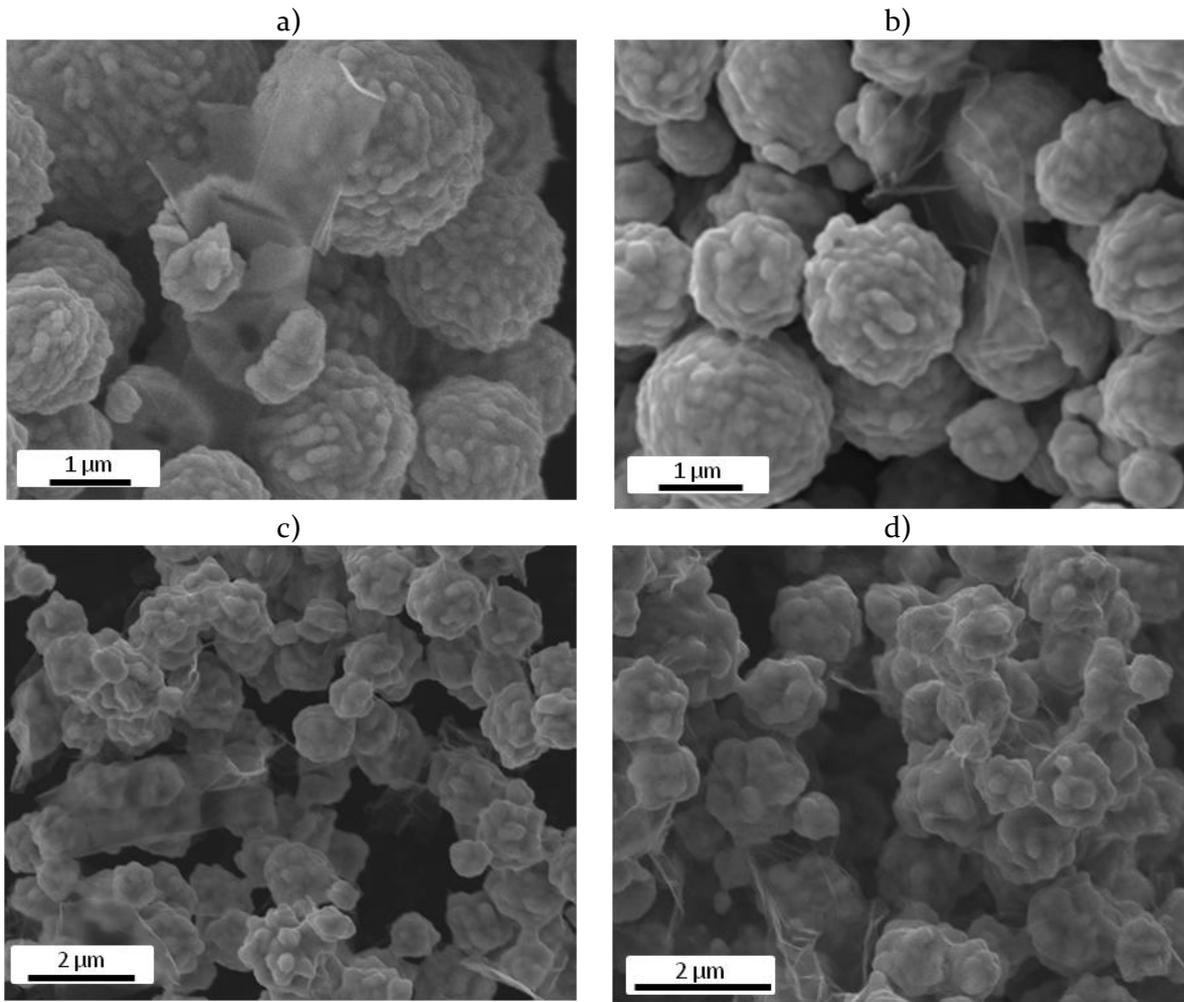


Figure II-11 : Micrographies MEB (E = 5 KV, SE) de la poudre nano-composite Ag/rGO à différentes concentrations en rGO : a) Ag/rGO_{0,5}, b) Ag/rGO₁; c) Ag/rGO₃ et d) Ag/rGO₅.

Le procédé MLM permet d'obtenir une poudre nano-composite Ag/rGO dans laquelle les nano-renforts sont individualisés et répartis de façon homogène dans la matrice d'argent jusqu'à une concentration de 1 %_{vol}. Au delà de 1%_{vol}, le rGO ne forme pas de micro-agglomérats isolés mais un « réseau » de feuillets de rGO autour des particules d'argent (cf. Figure II-11.c et d). La morphologie de la poudre d'argent n'est pas influencée de façon significative par la présence de GO dans le milieu réactionnel, tant que le taux volumique de rGO (dans la poudre finale) reste inférieur à 3 %_{vol}. Au delà de ce seuil, on observe une légère diminution de la taille des particules matricielles, ainsi qu'une évolution de leur morphologie vers une forme plus « angulaire ». Cette évolution est expliquée par une augmentation du taux de germination de l'argent lorsque la concentration en rGO devient importante, car la présence de particules solide dans le milieu réactionnel favorise la germination de l'argent (germination hétérogène). La réduction de l'argent étant une réaction auto-catalytique [165], l'augmentation du nombre de germes conduit à une augmentation de la vitesse de réaction, ce qui explique le changement de morphologie des particules. Pour finir, on observe que peu de particules d'argent se sont déposées en surface de ces nano-renforts.

Afin de vérifier que la réduction du GO a bien eu lieu lors de l'étape de chauffage à 90°C de la suspension Ag/GO, celle-ci a été suivie par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X (DRX). La spectroscopie Raman est fréquemment utilisée dans la littérature pour caractériser la structure des matériaux carbonés et des GNPs [161], [167]–[170].

Lorsque la longueur d'onde incidente (λ_i) est de 532 nm, le spectre Raman des GNPs présente trois pics principaux (cf. Figure II-12). Les bandes D, G et 2D, situées respectivement à 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} sont caractéristiques de la structure de type graphite. La bande G correspond au mode de vibration de symétrie E_{2g} doublement dégénéré des cycles aromatiques. La bande D devient active en spectroscopie Raman en présence de défauts cristallins et correspond au mode de respiration des cycles aromatiques (symétrie A_{1g}) et la bande 2D est une harmonique de la bande D. Une bande D' située à 1620 cm^{-1} peut aussi apparaître comme épaulement de la bande G en présence de défauts.

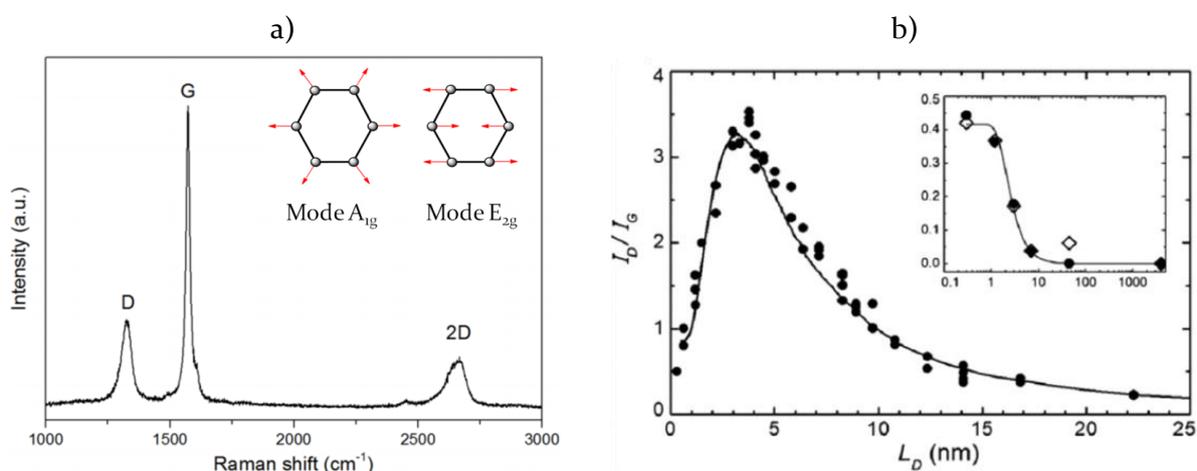


Figure II-12 : a) Spectre Raman typique des GNPs ($\lambda_i = 532$ nm) [171][172] et b) évolution de I_D/I_G en fonction de L_D [173].

On associe communément le rapport d'intensité entre le pic D et G (I_D/I_G) au rapport de la quantité de liaisons Csp^3 sur la quantité de liaisons Csp^2 présent dans les GNPs. Une augmentation de la quantité de défauts cristallins dans les GNPs conduit donc à une augmentation du rapport I_D/I_G [170]. Néanmoins, l'intensité du pic D est aussi liée à la taille des domaines Csp^2 [170] et à la distance qui sépare les domaines de défaut Csp^3 (L_D) [170]. L'évolution de l'intensité du pic D avec cette distance n'est cependant pas monotone [173]. En effet, on peut observer sur la Figure II-12.b que pour un $L_D < 3$ nm, I_D augmente lorsque L_D augmente, alors que cela traduit une diminution de la quantité de défauts [173]. Or, avant réduction, le GO contient de nombreux défauts et L_D peut être inférieure à 3 nm [170]. De plus, la réduction chimique du GO engendre la formation de nouveaux domaines Csp^2 ce qui va diminuer leur taille moyenne et donc contribuer à l'augmentation de I_D/I_G (cf. Figure II-13.a) [170]. Paradoxalement, on observe donc une augmentation du rapport I_D/I_G lors de la réduction chimique du GO alors que la quantité de défaut diminue [170], [173]. Lors de ces travaux, l'acquisition des spectres Raman du GO a été réalisée en utilisant une longueur d'onde incidente (λ_i) de 532 nm et une puissance de 5 mW sur une surface d'analyse voisine de 2 μm^2 .

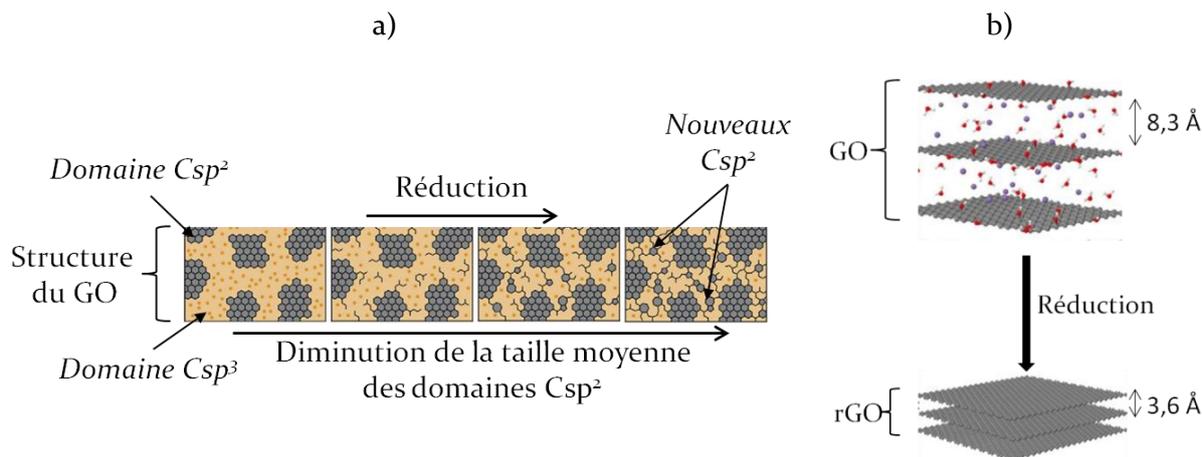


Figure II-13 : a) Représentation schématique du mécanisme de réduction chimique du GO [170] et b) de l'évolution de la distance inter-feuillet après la réduction.

La diffraction des rayons X permet quant à elle de suivre l'évolution de la distance inter-feuillet (d) (cf. Figure II-13.b) du GO et par conséquent sa réduction, en utilisant la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

Où d est la distance réticulaire, θ le demi-angle du rayonnement, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD® en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un monochromateur secondaire et d'un détecteur à bandes multiples X'Celerator®. Les mesures sur le graphène ont été effectuées dans une plage angulaire de $2\theta = [3^\circ - 38^\circ]$ avec une vitesse de balayage de $0,15^\circ/\text{min}$, tandis que les mesures sur le graphite et l'oxyde de graphite ont été effectuées avec une vitesse de $2,1^\circ/\text{min}$. Le rayonnement X Cu-K α a été généré à 45 kV et 40 mA.

Les faibles quantités de rGO ne permettent pas d'observer les signaux caractéristiques des GNPs directement sur les poudres nano-composites. Les analyses ont donc été faites sur des échantillons de GO pur, réduit dans les mêmes conditions expérimentales que celles du MLM, à savoir dans une solution aqueuse d'acide ascorbique à $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ portée à 90°C . Un gramme de GO a ainsi été réduit dans un litre de cette solution. Afin d'établir une référence, le GO a également été réduit par l'hydrate d'hydrazine ($7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, 90°C , 1h). Les pics Raman D et G de la poudre de GO, de rGO réduit pendant 1 h à 90°C dans l'acide ascorbique et du rGO réduit par l'hydrate d'hydrazine sont présentés Figure II-14.a. Le rapport I_D/I_G donné pour chaque composition est issu d'une moyenne des dix mesures réalisées sur les trois types de poudre. On observe que I_D/I_G passe d'une valeur de 1,01 à 1,35 après 1 h de réduction dans l'acide ascorbique à 90°C , ce qui traduit que la réduction du GO a bien eu lieu dans les conditions de la synthèse MLM. De plus, le rapport I_D/I_G du GO réduit par l'hydrazine est du même ordre de grandeur avec une valeur de 1,33. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [161]-[163], [174] et montrent : d'une part, que l'acide ascorbique se substitue efficacement à l'hydrazine pour la réduction du GO et d'autre part, que les conditions expérimentales de la méthode MLM permettent la réduction in-situ du GO pendant la synthèse des poudres nano-composites Ag/rGO.

Afin de déterminer le temps optimal de réduction du GO par l'acide ascorbique, des prélèvements à différents temps de réduction ont été effectués et analysés par DRX. On observe sur les diffractogrammes ci-dessous (Figure II-14.b) une augmentation de l'angle d'apparition du pic (002) du carbone hexagonal avec le temps de traitement.

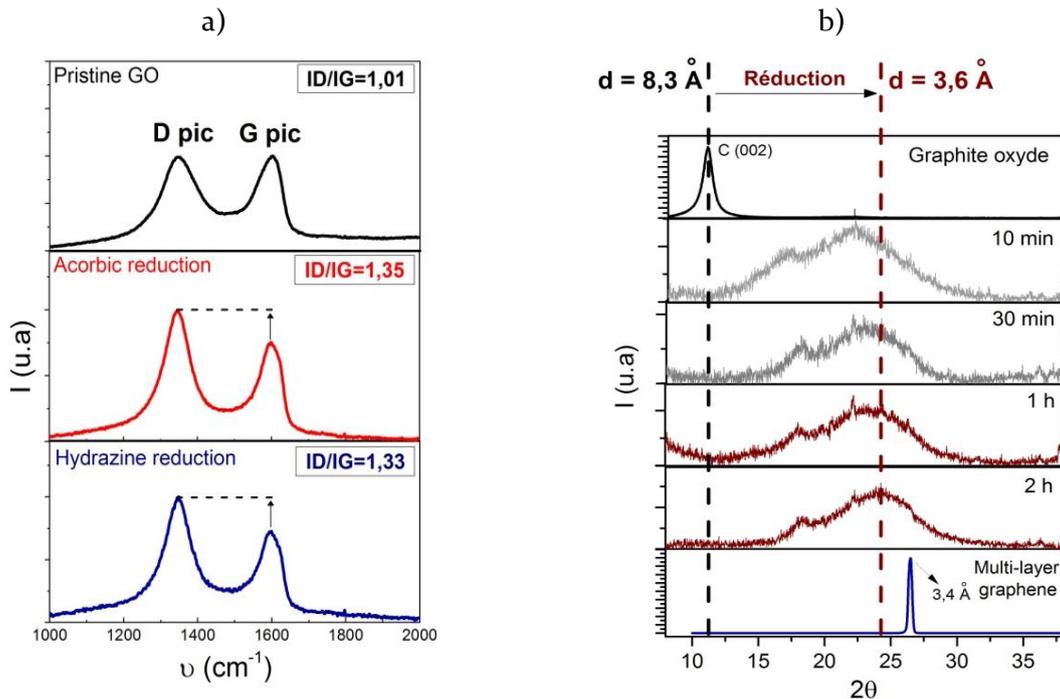


Figure II-14 : a) Spectre Raman de l'oxyde de graphite de base fourni par la société KNANO® (courbe noire), du rGO réduit par l'acide ascorbique à 90°C pendant 1 h (courbe rouge) et du rGO réduit par l'hydrazine (courbe bleu) et b) diffractogrammes de l'oxyde de graphite de base (courbe noire), du GO réduit par l'acide ascorbique à 90°C pendant 10,30,60 et 120 min et du graphite (GF) (courbe bleu).

Comme énoncé dans le chapitre I.1, l'oxyde de graphite possède une distance inter-feuillet ($d = 8,3 \text{ \AA}$) élevée par rapport à celle du graphite ($d = 3,4 \text{ \AA}$), du fait des groupements oxygénés insérés dans sa structure, ce qui provoque un décalage du pic de diffraction C(002) vers les bas angles de diffraction. On observe qu'au cours de la réduction du GO, le pic (002) se décale progressivement vers les grands angles, ce qui traduit une réduction de la distance inter-feuillet. L'évolution est tout d'abord rapide puisque cette distance passe de $8,3 \text{ \AA}$ à $4,2 \text{ \AA}$ pour un temps de traitement à 90°C de 10 min (en additionnant un temps de montée en température d'environ 15 min). Ensuite, l'évolution est plus lente et la distance inter-feuillet finit par ne plus évoluer après 1 h de traitement, ce qui traduit une réduction maximale du GO. On observe cependant que le d final est d'environ $3,6 \text{ \AA}$, ce qui reste plus élevé que le d du graphite qui est de $3,4 \text{ \AA}$. De plus, certaines particules présentent un d encore élevé puisque le « pic » (002) du rGO s'étend sur un large domaine angulaire. Ces résultats sont en accord avec la littérature puisqu'il a été montré que la réduction du GO n'est jamais totale et que la présence de groupements oxygènes résiduels explique l'observation d'un d légèrement supérieur à celui du graphite et avec une large dispersion [161]–[163], [174]. On notera qu'après exfoliation de l'oxyde de graphite, les particules de GO contiennent peu de feuillets, ce qui explique le faible rapport signal sur bruit des diffractogrammes du rGO, malgré un temps d'acquisition relativement long (environ 4 h contre 30 min pour le graphite et l'oxyde de graphite). Les particules de rGO ne sont cependant pas strictement mono-feuillet car dans ce cas, aucune diffraction des plans C(001) ne serait observée.

Conclusion :

Dans cette partie, le procédé de synthèse de type MLM développé lors de ces travaux a été présentée. Il a été montré que celle-ci permet la synthèse de poudres micro-composites Ag/GF et nano-composite Ag/rGO dans laquelle les renforts sont individualisés (pour des taux volumiques jusqu'à 1 %) sans se servir d'élément nocif pour l'homme et l'environnement.

En effet, cette voie de synthèse chimique ne fait intervenir que le nitrate d'argent et l'acide ascorbique en solution aqueuse, alors que les méthodes similaires reportées dans la littérature font intervenir des réducteurs toxiques comme l'hydrate d'hydrazine [170], [174]. De plus, elle permet d'obtenir des poudres d'argent sphériques avec une faible dispersion en taille et en morphologie, ce qui peut être bénéfique pour obtenir un alignement optimal des renforts dans la matrice lors de la densification des matériaux composites. Cependant, au-delà d'une concentration en renfort de 1 %_{vol}, les feuillets de rGO ne sont plus individualisés et forment un réseau de rGO autour des particules d'argent. Pour finir, l'acide ascorbique était déjà connu comme un substitut idéal à l'hydrazine pour la réduction du GO en raison de sa non toxicité [161]–[163], [174]. Il a été montré que ce réducteur est adapté à la production de poudres nano-composites Ag/rGO puisqu'il permet la réduction des ions Ag⁺ et du GO de façon successive. L'efficacité de l'acide ascorbique pour la réduction du GO dans les conditions expérimentales du procédé MLM a été confirmée par spectroscopie Raman et DRX. Les résultats sont en accord avec ceux parus dans la littérature et comparables avec ceux obtenus en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur.

II.4 Densification des poudres composites

Afin de favoriser le phénomène de frittage et l'orientation des renforts dans la matrice, les diverses poudres composites ont été densifiées par compression uni-axiale à chaud. Le dispositif de frittage est composé d'une presse hydraulique manuelle et d'un système de chauffe par induction, placés dans une enceinte en acier refroidi par un circuit d'eau (cf. Figure II-15.a). Les poudres composites sont placées entre deux pistons en graphite dans un moule cylindrique (en graphite ou en acier) de 6 à 10 mm de diamètre et dont les parois internes sont recouvertes par une feuille de carbone (PAPIEX®). L'ensemble est ensuite compacté à froid à une pression inférieure à 20 MPa. La température de frittage est contrôlée par un thermocouple placé dans la paroi externe du moule. Les conditions de synthèse sont proches de celles appliquées dans la littérature (cf. chapitre I.3.2). La température de frittage est de 650 °C, la pression appliquée sur la poudre est de 60 MPa et le frittage se fait sous un vide primaire de $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ bar pendant 25 min. Le chauffage par induction permet une montée à la température de frittage rapide (~ 5 min) et le refroidissement se fait de façon naturelle (~ 1 h). Une fois extrait du moule, les matériaux composites denses sont ensuite usinés et polis afin de permettre des mesures de CT et de CTE dans différentes directions du matériau (cf. Figure II-15.b).

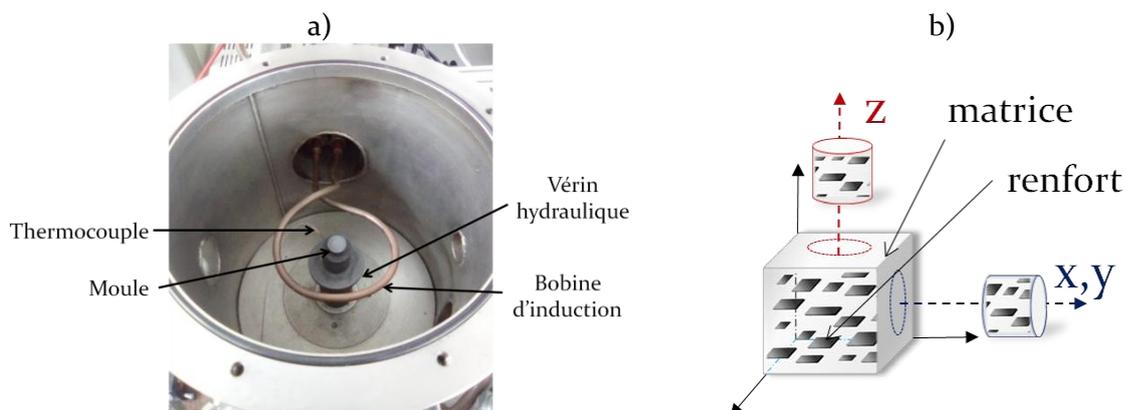


Figure II-15 : a) Photographie du dispositif de frittage et b) représentation schématique de l'usinage des matériaux composites selon la direction transverse (axe Z, direction de compression) et selon les directions longitudinales (axes X et Y).

II.5 Caractérisation des matériaux massifs

Cette partie traite principalement de la microstructure et de la densité des matériaux massifs. La densité des échantillons a été mesurée en utilisant le principe d'Archimède. Leur microstructure a quant à elle été caractérisée par MEB et par EBSD (« Electron BackScatter Diffraction ») avec un détecteur EDAX (taille de sonde de 580 nm et pas de 0,5 μm pour l'argent atomisé et taille de sonde de 330 nm et 0,1 μm pour l'argent MLM) et le logiciel OIM Analysis 5.31.

Cette technique d'analyse utilise les électrons émis par le canon d'un MEB afin d'accéder à l'orientation cristalline locale d'un échantillon, en exploitant les clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés. En effectuant des cartographies par balayage, on peut relier la microstructure et la texture cristallographique de l'échantillon analysé. On accède ainsi à des paramètres variés comme la taille, l'orientation moyenne et la désorientation interne des cristallites ainsi qu'à la localisation et à la nature des joints grains.

Dans le domaine de la métallurgie, la notion de cristallite disparaît souvent au profit de celle de « grains ». De plus, la notion de « grains » peut différer suivant leur définition. Par exemple, on peut considérer que deux cristallites séparées par un joint de macle ne constituent qu'un seul et même grain. Dans la suite de ce manuscrit, les notions de cristallite et de grain seront clairement séparées lorsque la microstructure des matériaux massifs sera comparée à la morphologie des poudres utilisées pour leur fabrication. Cependant, lorsque les analyses se porteront uniquement sur les matériaux massifs, on parlera préférentiellement de grains. À défaut de précision sur ce point, ces grains seront définis comme des cristallites (domaines monocristallins de l'échantillon avec une désorientation interne maximale fixée à 5°).

Les joints de grains généraux seront définis comme la frontière séparant deux grains et conduisant à une désorientation supérieure à 15° alors que les joints de grains à faible désorientation, ou sous-joints de grains, correspondront à une désorientation comprise entre 5° et 15°. Enfin, les joints de macles correspondent, dans le cas de l'argent, à une rotation de 60° et de 38,9° autour des axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ du cristal, respectivement. Certaines propriétés de ces joints spéciaux (diffusion, ségrégation) sont identiques à celles du volume. C'est pourquoi ils peuvent être exclus du comptage des joints de grains généraux selon le sujet traité. On observe une grande quantité de macles dans la microstructure de l'argent, en particulier dans les matériaux massifs (argent pur et matériaux composites) synthétisés à partir de la poudre atomisée (cf. Figure II-16.b). Les macles sont des défauts particuliers dans l'ordre d'empilement des atomes d'un cristal. Dans un système cubique face centré comme celui de l'argent, les couches d'atomes hexagonales compactes sont alternées suivant une séquence de type ABCABCABC... Un défaut d'empilement correspond à une erreur dans la séquence d'empilement comme par exemple ABCABABC... Une macle est un défaut d'empilement symétrique du cristal mère par rapport au plan de macle du type ABCABC|A₁|CBACBACB|A₂|BCABC... [175] (cf. Figure II-16.a).

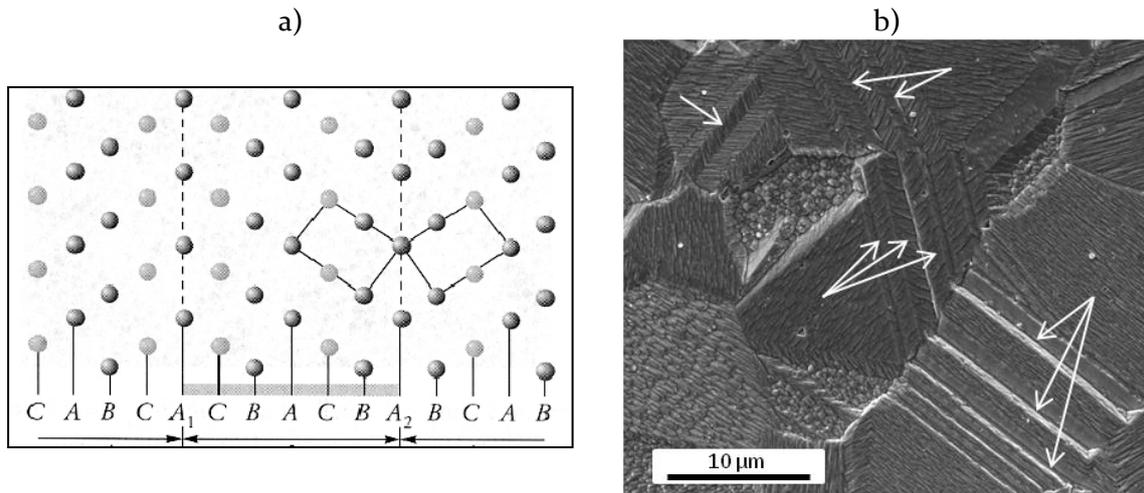


Figure II-16 : a) Représentation schématique d'une macle dans un système cfc [175] et b) micrographie MEB de l'argent atomisé présentant des grains maclés après révélation de la microstructure par attaque électrochimique.

Le maclage est le mode de déformation plastique à froid prépondérant dans les matériaux *CFC* à faible énergie de faute d'empilement (γ_{SFE}) comme l'argent ($\gamma_{SFE} = 22 \text{ mJ.m}^{-2}$) alors que la déformation par glissement planaire des dislocations est prépondérante dans les *CFC* à forte et moyenne énergie de faute d'empilement comme Al ($\gamma_{SFE} = 166 \text{ mJ.m}^{-2}$) et Cu ($\gamma_{SFE} = 78 \text{ mJ.m}^{-2}$), respectivement [175]. Néanmoins, le maclage est défavorisé lorsque la température de déformation augmente si bien que, dans ces conditions (qui sont celles de la densification des matériaux composites dans ces travaux), les deux mécanismes de déformation peuvent prendre place dans l'argent. De plus, la déformation n'est pas nécessaire au maclage d'un grain puisqu'il peut par exemple se produire lors de la croissance granulaire. Il est ainsi difficile de séparer les macles induites par une déformation plastique de celles induites par la croissance des grains (pendant le frittage ou la synthèse de la poudre). C'est pourquoi, sauf précision sur ce point, les joints de macles seront considérés comme des joints de grains généraux dans la suite de ce manuscrit.

Pour finir, la quantité d'oxygène contenue dans les matériaux massifs a été déterminée via le doseur TDS HORIBA® EMGA-621W.

II.5.1 Argent pur

Hormis les études traitant des techniques de FPM [100], [103], l'influence de la microstructure des matrices métalliques est rarement étudiée dans la littérature traitant des matériaux composites métal/GF. Pourtant, la microstructure de la matrice a une influence significative sur ses propriétés mécaniques et nous avons vu au chapitre I.2.3 que celles-ci avaient une influence sur le CTE des matériaux composites.

Afin d'évaluer si la présence des renforts modifie la microstructure de l'argent, les poudres d'argent pur (atomisée et MLM) ont été frittées dans les mêmes conditions que les poudres composites. Les deux types de poudre permettent d'obtenir un matériau avec une densité relative supérieure à 98,5 %. Les analyses EBSD réalisées sur les matériaux massifs ont permis de construire les cartographies de joints de grains présentées Figure II-17. On observe que l'argent possède une microstructure très différente selon le type de poudre utilisé.

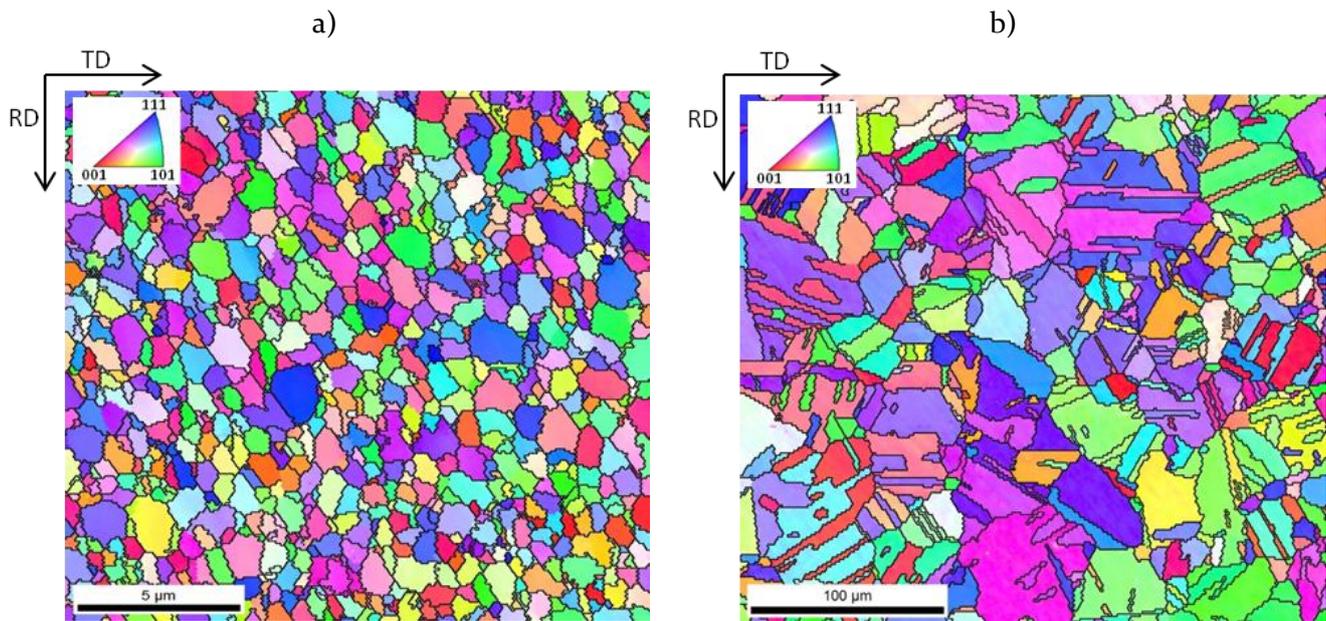


Figure II-17 : Cartographies EBSD en figure de pôle inverse (IPF) avec représentation des joints de grains généraux en noir, de l'argent massif obtenu par frittage a) de la poudre AgMLM et b) de la poudre atomisée.

Le matériau obtenu par frittage de la poudre AgMLM présente une microstructure homogène (cf. Figure II-17.a) avec des cristallites de taille moyenne de $1,2 \mu\text{m}$ et une faible dispersion en taille (cf. Figure II-22.c). On peut en conclure que les grains de la poudre AgMLM sont initialement polycristallins (taille de grains de $2,2 \mu\text{m}$). De plus les analyses DRX effectuées sur ces matériaux massifs montrent un affinement des pics de diffraction de l'argent par rapport à ceux mesurés sur la poudre AgMLM (cf. Figure II-18).

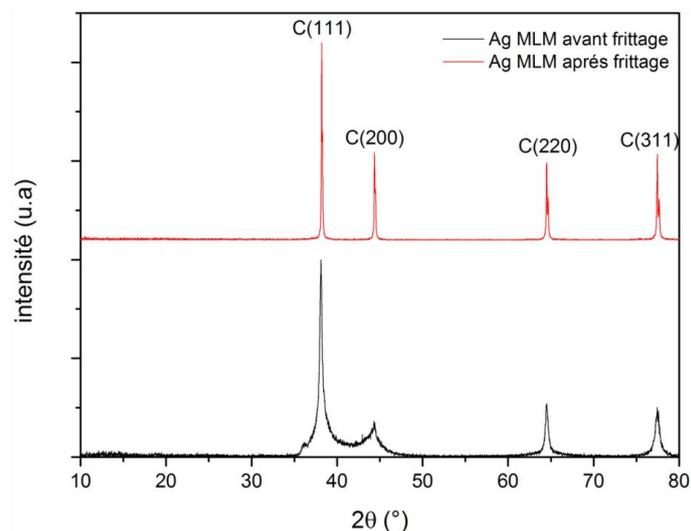


Figure II-18 : a) Diffractogramme de l'argent MLM avant et après densification ($8-80^\circ$, $2,1^\circ/\text{min}$).

Cela peut s'expliquer par le fait que l'élargissement des pics observé sur la poudre est dû à une taille de cristallite inférieure au micron mais également par la présence de défauts cristallins qui sont ensuite éliminés pendant le frittage, par recristallisation et dégazage de l'oxygène dissout (frittage sous une P_{O_2} d'environ $3,15 \cdot 10^{-5}$ bar, cf. figure I-7). Cette hypothèse est confirmée par les dosages d'oxygène effectués sur les matériaux massifs. En effet, les mesures révèlent que l'argent MLM contient environ 6 fois plus d'oxygène après frittage que l'argent atomisé ($459 \text{ ppm} \pm 20$ et $73 \text{ ppm} \pm 26$, respectivement) ce qui correspond à plus de 50 % de la solubilité maximale de l'oxygène dans l'argent, dans les conditions standards ($\sim 870 \text{ ppm}$).

Cela suppose que l'argent contenait une quantité importante d'oxygène avant le frittage (probablement répartie de façon hétérogène compte tenu du procédé d'élaboration), ce qui explique la déformation du réseau cristallin observée par DRX (solution solide d'insertion).

L'argent obtenu par frittage de la poudre atomisée présente une microstructure plus hétérogène que l'argent MLM, avec une importante dispersion en taille (cf. Figure II-22.d) et en morphologie des cristallites (cf. Figure II-17.b), ainsi qu'un diamètre moyen plus important de $12,3 \mu\text{m}$. La taille moyenne des cristallites est donc plus faible que celle des grains de la poudre initiale ($45 \mu\text{m}$). Cela s'explique par des grains de poudre polycristallins et un fort taux de maclage (favorisé par la taille importante des grains initiaux [175]). En effet, si l'on considère que deux cristallites séparées par un joint de maclage forment un unique grain, la taille moyenne des cristallites après frittage passe de $12,3 \mu\text{m}$ à $28,7 \mu\text{m}$ ce qui se rapproche de la taille des grains de la poudre atomisée ($45 \mu\text{m}$).

Pour conclure, les deux types de poudre permettent une densification satisfaisante (densité relative $> 98,5 \%$). Les différences de microstructure entre les deux types matériaux sont attribuables aux différences de morphologie des poudres de départ. La microstructure de l'argent obtenu par frittage de la poudre AgMLM est homogène en morphologie et en taille. A l'inverse, la microstructure de l'argent obtenu par frittage de la poudre atomisée est hétérogène avec une forte dispersion en taille. Ces différences microstructurales et de compositions (concentration en oxygène dissout) peuvent avoir une influence importante sur les propriétés des matériaux composites, en particulier leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques.

II.5.2 Matériaux composites Ag/GF :

II.5.2.1 Structure et densité des matériaux composites :

En accord avec la littérature, on observe une structure anisotrope des matériaux composites Ag/GF sur les micrographies de la Figure II-19 (les parties sombres correspondent au graphite et les parties claires à l'argent), avec un alignement des GFs dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression du matériau (axe Z). Cet alignement préférentiel a été quantifié par analyse d'image. Les résultats seront présentés au chapitre III car on observe une étroite corrélation entre ce paramètre et les propriétés thermiques des matériaux.

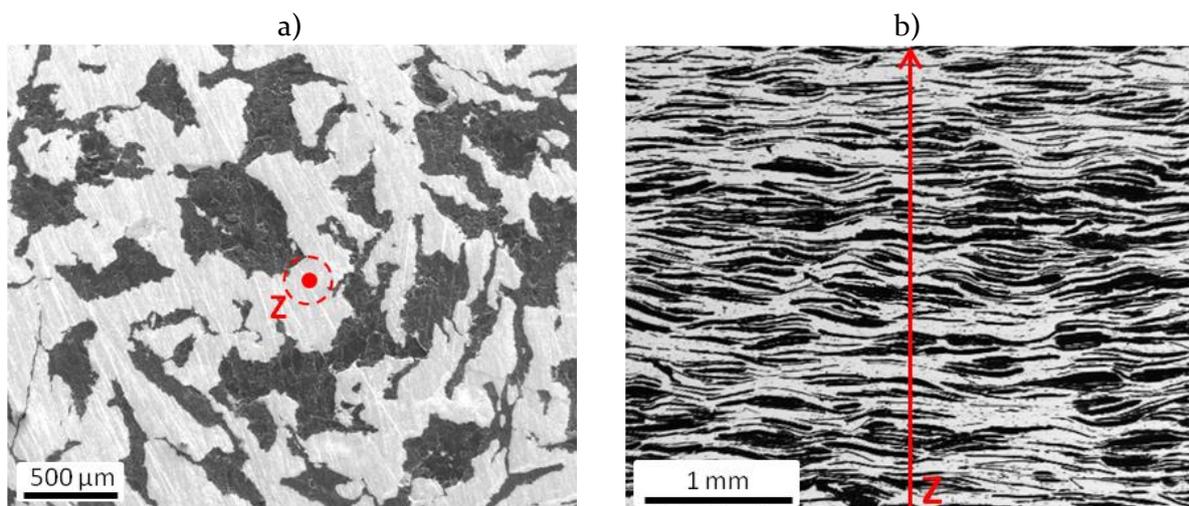


Figure II-19 : Micrographies MEB d'un matériau composite massif AgMLM/GF50 a) dans la direction Z et b) section perpendiculaire à l'axe Z

La densité des matériaux composites Ag/GF a été mesurée en utilisant le principe d'Archimède (pesées successives des échantillons dans l'air puis dans l'eau déionisée à l'aide d'un montage adapté et d'une balance Sartorius Analytic® ($d_d=0,1$ mg)). Les résultats sont présentés Figure II-20.

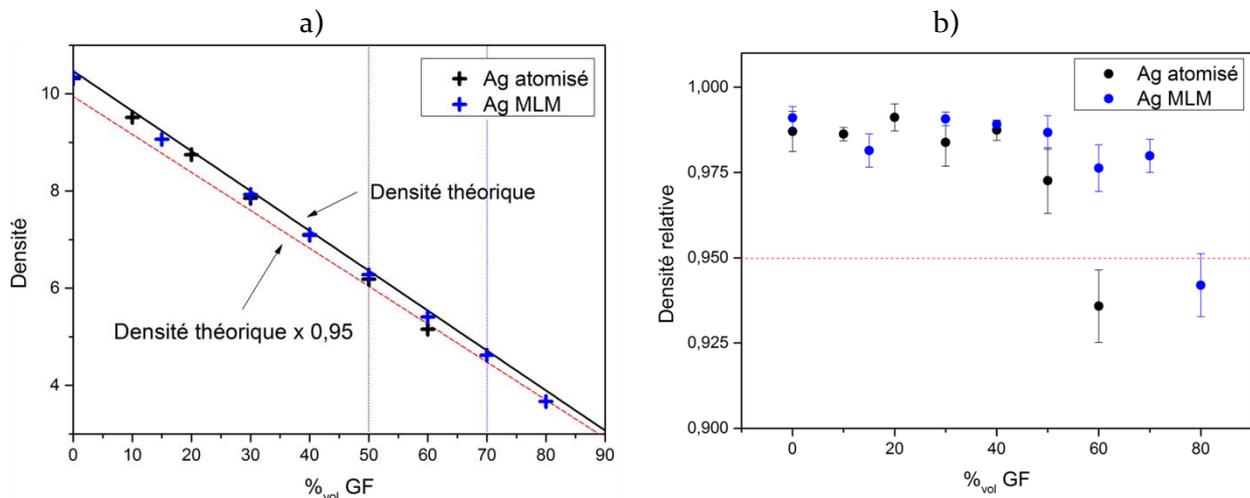


Figure II-20 : a) Evolution de la densité absolue des matériaux composites Ag/GF en fonction de la concentration volumique en GF et b) de la densité relative correspondante. Les bars d'erreurs correspondent à l'écart type d'une population d'au moins trois échantillons par composition.

L'évolution de la densité théorique des matériaux a été calculée par loi des mélanges. Lorsqu'un matériau est élaboré par frittage, il est parfois difficile d'atteindre sa densité théorique (représentée par la droite noire sur la Figure II-20.a). Des porosités résiduelles peuvent demeurer dans le matériau, ce qui entraîne une baisse de sa densité. On considère que pour une densité relative (densité réelle/densité théorique) inférieure à 95 %, le matériau présente des porosités ouvertes (interconnectées et débouchant à la surface du matériau)[176]. La présence de ce type de porosité rend le matériau très sensible à l'environnement (humidité, vapeurs oxydantes, etc.) et dégrade ses propriétés physiques comme sa conductivité thermique [176]. Ainsi, les matériaux composites élaborés lors de ces travaux doivent avoir une densité relative supérieure à 95 % pour être considérés comme viables.

On observe sur la Figure II-20.b que les matériaux composites Ag/GF dont la concentration en GF est inférieure ou égale à 50 %_{vol} possèdent tous une densité relative supérieure à 95 %, et ceci, quelle que soit la voie de synthèse utilisée. Ces mesures confirment que les conditions de frittage choisies (temps de palier de 25 min, pression de 60 MPa et température de 650 °C) sont adaptées à la densification de ce type de matériau composite. Néanmoins, pour des taux en GF supérieures à 50 %_{vol}, le mélange mécanique ne permet plus d'obtenir des matériaux denses, alors que la méthode MLM permet d'atteindre un taux de GF jusqu'à 70%_{vol} avec une densité relative de 98 %.

Ces analyses sont attribuables à la présence de particules d'argent en surface des GFs, lorsque les matériaux composites sont synthétisés par MLM. Tout d'abord, ce dépôt d'argent couplé à la morphologie et à la taille régulière des particules matricielles, optimise la surface de contact entre l'argent et le graphite, ce qui limite la formation de porosité à l'interface matrice/renfort lors du frittage. En effet, on observe sur la Figure II-21.a que les particules d'argent déposées en surface des GFs conduisent à la formation d'un film lors du frittage (mis en évidence par les flèches blanches sur la Figure II-21), ce qui permet à la matrice de s'ajuster sur les renforts malgré leur rugosité de surface. De plus, les plots d'argent isolent les particules de GFs les unes des autres comme le montre la Figure II-21.b, avec la présence d'une fine couche d'argent séparant deux GFs proches.

Ainsi, ces plots limitent les contacts directs entre les particules de graphite, responsables de la majorité de la porosité observée dans les matériaux composites fortement concentrés en renfort [100], [101].

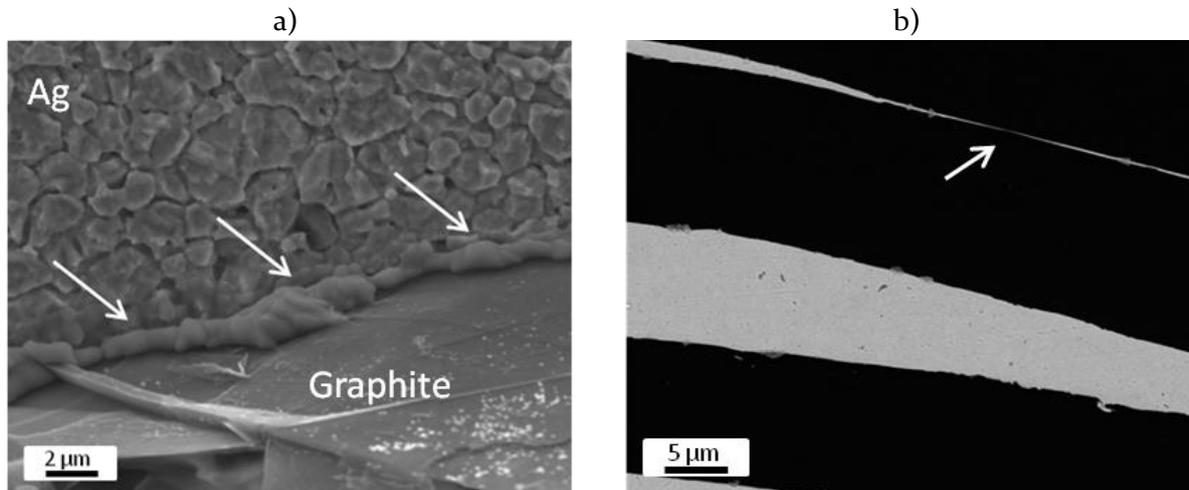


Figure II-21 : Micrographies (MEB) de l'interface Ag-GF a) d'un matériau composite AgMLM/GF40 ayant subi une attaque électrochimique poussée et b) d'un matériau composite AgMLM/GF60 poli mécaniquement.

Conclusion :

L'analyse de la section des matériaux par microscopie démontre que l'alignement des renforts a bien eu lieu lors de la densification des matériaux composites Ag/GF. Cela est en accord avec les résultats parus dans la littérature sur des matériaux composites utilisant diverses matrices métalliques [82], [83], [103], [177]. Concernant la densité des matériaux, le mélange mécanique permet d'obtenir des matériaux denses jusqu'à 50%_{vol} (ce qui correspond aux valeurs rencontrées dans la littérature [82], [83], [103], [108]) alors que la méthode MLM permet la synthèse de matériaux à haute concentration en GF (jusqu'à 70 %_{vol}) grâce au dépôt d'argent en surface des renforts. Cette faculté est très avantageuse puisque qu'il est possible de diminuer la densité absolue (densité moyenne de 4,62 pour MLM/GF70) et le coût des matériaux composites tout en augmentant, a priori, leur conductivité thermique. Ce résultat n'a jamais été reporté dans la littérature mais se rapproche des observations de *Liu et al.*[114]. Ces derniers rapportent la synthèse de matériaux composites Cu/GF avec une concentration de 72 %_{vol} en GF et une densité relative supérieure à 98 %. Leur protocole de synthèse consiste à effectuer un dépôt « electroless » de cuivre en surface des GFs puis à mélanger mécaniquement ces renforts avec une poudre de cuivre (V mixer[®] ; 20h). Ces résultats confirment que le dépôt de particules métalliques sur les GFs (constituées du même métal que celui utilisé en tant que matrice) permet d'augmenter la concentration maximale en renfort des matériaux composites métal/GF (en conservant une densité relative correcte), en minimisant la formation de porosité à l'interface matrice-renfort.

II.5.2.2 Microstructure de la matrice des matériaux composites :

Comme dans le cas de l'argent pur, la microstructure de la matrice des matériaux composites Ag/GF a été caractérisée par EBSD. On observe sur les cartographies de joints de grains généraux (cf. Figure II-22) que pour les deux types de matrice (MLM et atomisées), la présence de GFs provoque un changement de microstructure par rapport à l'argent pur élaboré dans les mêmes conditions. Cependant l'évolution est opposée selon le type de matrice utilisée.

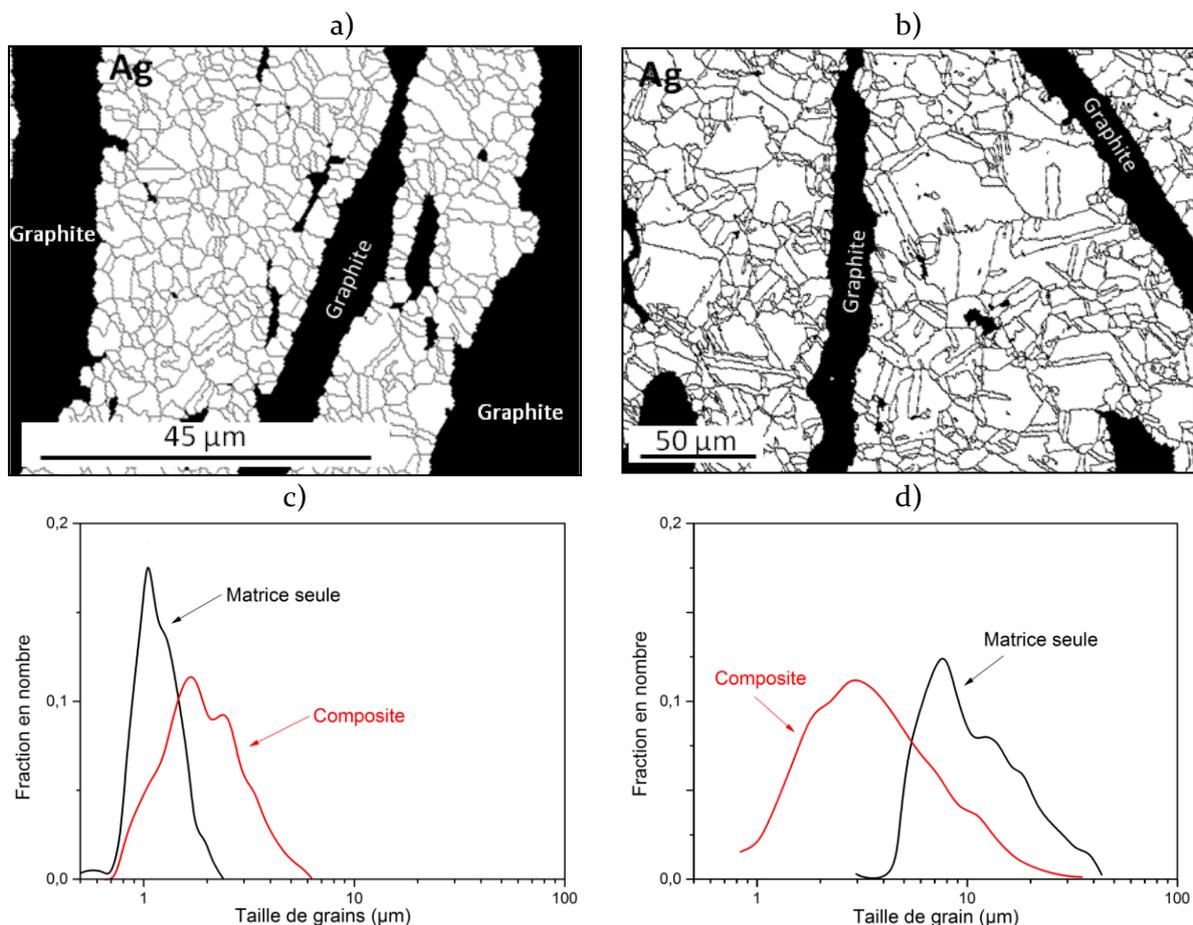


Figure II-22: Cartographies EBSD représentant les joints de grains (désorientation $> 15^\circ$) de la matrice d'argent d'un matériau composite Ag/GF 30%_{vol} synthétisé a) par MLM et b) par mélange mécanique; évolution de la distribution de taille de grains en nombre c) pour la matrice d'argent MLM et d) pour la matrice d'argent atomisé.

Dans les matériaux composites synthétisés par MLM, la présence de particules de graphite induit une croissance granulaire puisque la taille moyenne des grains passe de $1,2 \mu\text{m}$ pour Ag pur à $2,3 \mu\text{m}$ dans le matériau composite. A l'inverse, on observe un affinement de la microstructure de la matrice d'argent atomisé avec une taille de grain moyenne qui passe de $12,3 \mu\text{m}$ pour l'argent pur à $4,5 \mu\text{m}$ en présence de GFs. Ces changements de microstructure de la matrice induits par la présence des renforts peuvent s'expliquer par la recristallisation dynamique de l'argent lors de l'élaboration des matériaux. En effet, la microstructure de l'argent observée dans les matériaux composites Ag/GF est typique d'une microstructure partiellement recristallisée (cf. annexe I), ce qui traduit que la matrice a été déformée plastiquement lors de l'étape de densification.

Dans notre cas, la matrice d'argent peut être déformée plastiquement pendant l'étape de frittage (par compression uni-axiale à $650 \text{ }^\circ\text{C}$) et pendant l'étape de refroidissement du fait de la différence de CTE et de propriétés mécaniques entre l'argent et les GFs. L'argent peut donc subir une recristallisation dynamique pendant ces deux étapes. De plus, un matériau composite étant par nature hétérogène, les contraintes internes et les déformations qui en découlent, vont-elles aussi être réparties de façon hétérogène. Par conséquent, cela peut provoquer une recristallisation préférentielle de la matrice à certains endroits du matériau alors que d'autres parties ne subissent pas de recristallisation. Ce phénomène est manifeste lorsque l'on observe la microstructure des matériaux composites synthétisés par voie mécanique (cf. Figure II-23.a).

Par exemple, les zones d'argent « confinées » entre deux particules de graphite présentent une microstructure beaucoup plus fine (taille moyenne de grain de 3,5 μm) que les zones éloignées des GFs (taille moyenne de grain de 9,5 μm) (cf. Figure II-23.b).

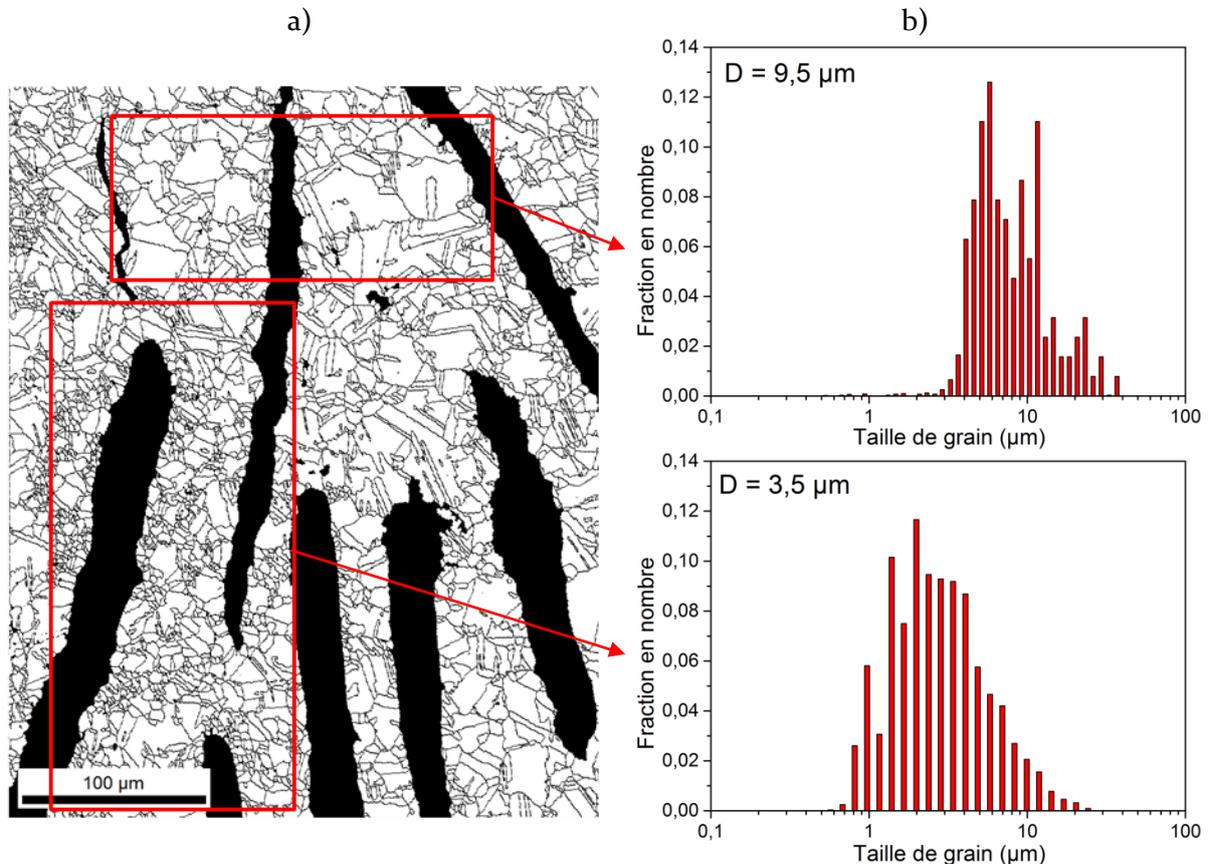


Figure II-23 : a) Cartographie des joints de grain de l'argent dans un matériau composite AgM/GF30 et b) distributions de la taille de grains correspondant aux zones encadrées sur la cartographie.

Sur l'ensemble du matériau composite, il en résulte un affinement de la microstructure de la matrice par rapport à celle de l'argent pur. Néanmoins, la recristallisation de la matrice conduit à un résultat inverse dans le cas des matériaux composites synthétisés par MLM, puisque l'on observe une augmentation de la taille moyenne des grains en présence de GF (cf. Figure II-22.c). Cette différence peut s'expliquer par la taille des grains initiaux. Il est en effet connu que, plus la taille des grains est faible, plus leur recristallisation est rapide [175]. Ainsi les grains de l'argent MLM vont recristalliser plus rapidement que ceux de l'argent atomisé, ce qui va leur permettre de croître d'avantage lors du procédé de densification. De plus, les grains ont une répartition en taille homogène et une morphologie identique, ce qui va favoriser la répartition des contraintes dans la matrice et diminuer les hétérogénéités de déformation entre les grains. Cela conduit à une recristallisation plus uniforme et à la formation d'une microstructure homogène (cf. Figure II-22.a).

Cette importante évolution de la matrice d'argent atomisée couplée à l'étude de la texture des deux types de matrice permet d'identifier l'étape d'élaboration pendant laquelle la recristallisation dynamique de l'argent a lieu. La localisation des zones recristallisées autour des renforts peut être due à deux phénomènes :

- Sous l'effet d'une déformation homogène de la matrice provoquée par la compression uni-axiale du matériau, l'argent peut recristalliser préférentiellement autour des particules de graphite, car celles-ci constituent des hétérogénéités qui bloquent le mouvement des dislocations (ce qui provoque leur accumulation autour du précipité) [175].

- Sous l'effet d'une déformation hétérogène de la matrice générée par la différence de CTE entre les GFs et l'argent, les zones d'argent les plus déformées seront situées dans des zones proches des GFs et ce sont donc ces dernières qui vont recrystalliser le plus rapidement.

Cependant, si la déformation de matériau avait lieu pendant l'étape de compression uni-axiale, la microstructure de l'argent serait texturée après recristallisation puisque cette déformation serait homogène et anisotrope. Or aucune texture marquée ne ressort des cartographies de figure de pole inverse (IPF) présentées sur la Figure II-24.

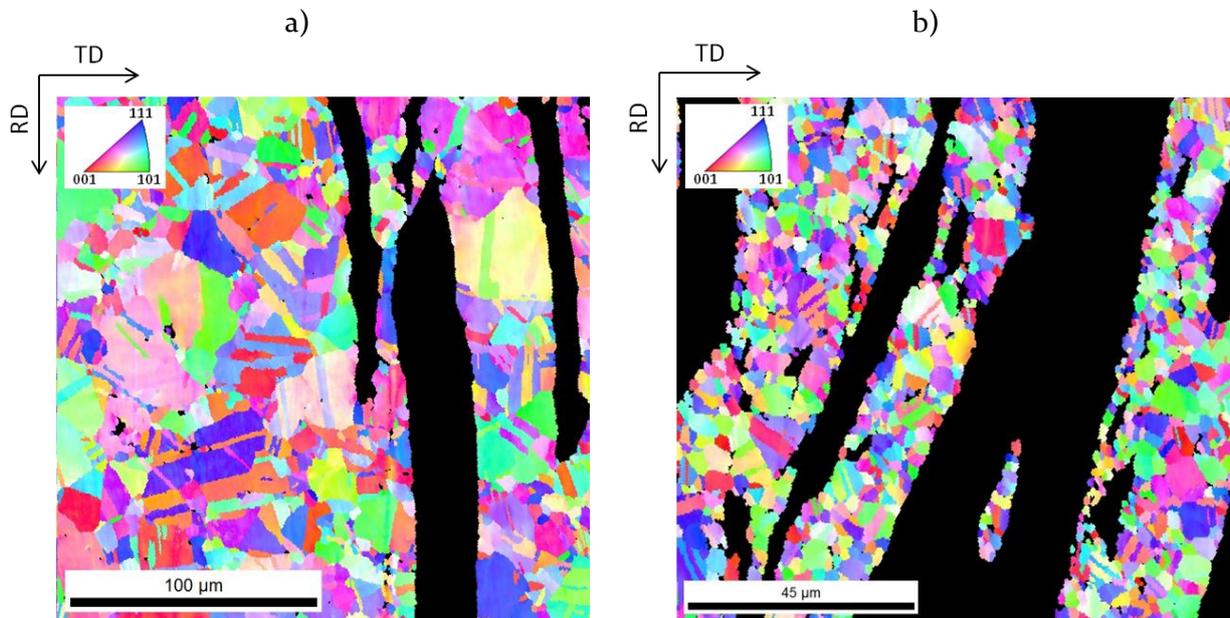


Figure II-24 : Cartographies IPF a) d'un matériau composite AgM/GF15 et b) d'un matériau composite Ag/MLM30.

En outre, les déformations engendrées seraient faibles puisque le matériau est confiné dans un moule rigide pendant la densification ce qui minimise sa déformation. L'absence de texturation et la recristallisation marquée de la matrice d'argent atomisée traduit une répartition hétérogène des déformations (aussi bien en termes de localisation que de direction) dans le matériau et donc que celles-ci se produisent pendant l'étape de refroidissement du matériau composite, du fait de la différence de CTE entre matrice et renfort.

Pour finir, ces analyses mettent en évidence que des déformations plastiques ont lieu dans les matériaux composites pendant leur élaboration. Or ces déformations peuvent affecter de manière importante la cohésion du matériau puisque le freinage des renforts repose sur leur compression par la matrice et fait donc intervenir des déformations élastiques. Ainsi, si la déformation passe dans le domaine plastique, le freinage peut en être affecté. Afin d'évaluer la « cohésion » de l'interface, des fractures ont été réalisées sur les matériaux composites. Les faciès de rupture apportent peu d'information sur la cohésion matrice/renfort. Cependant, sur la face de l'échantillon perpendiculaire au plan de fracture, on observe une propagation de fissures dans le matériau traduisant un comportement de type fragile (cf. Figure II-25).

Ces fissures (pointées par des flèches blanches sur les Figure II-25,d et e) ne se propagent pas le long des interfaces métal-renfort mais les traversent et se propagent dans les GFs, le long des plans graphitiques. Cela signifie que ce sont les liaisons Van Der Waals du graphite qui constituent le point faible du matériau et donc que la cohésion matrice-renfort est supérieure à la force de liaison intrinsèque des plans graphitiques. Le système Ag/C étant chimiquement inerte, on peut affirmer que le phénomène de freinage prend bien place dans les matériaux composites Ag/GF et que l'interface ne constitue pas une zone privilégiée pour la propagation des fissures.

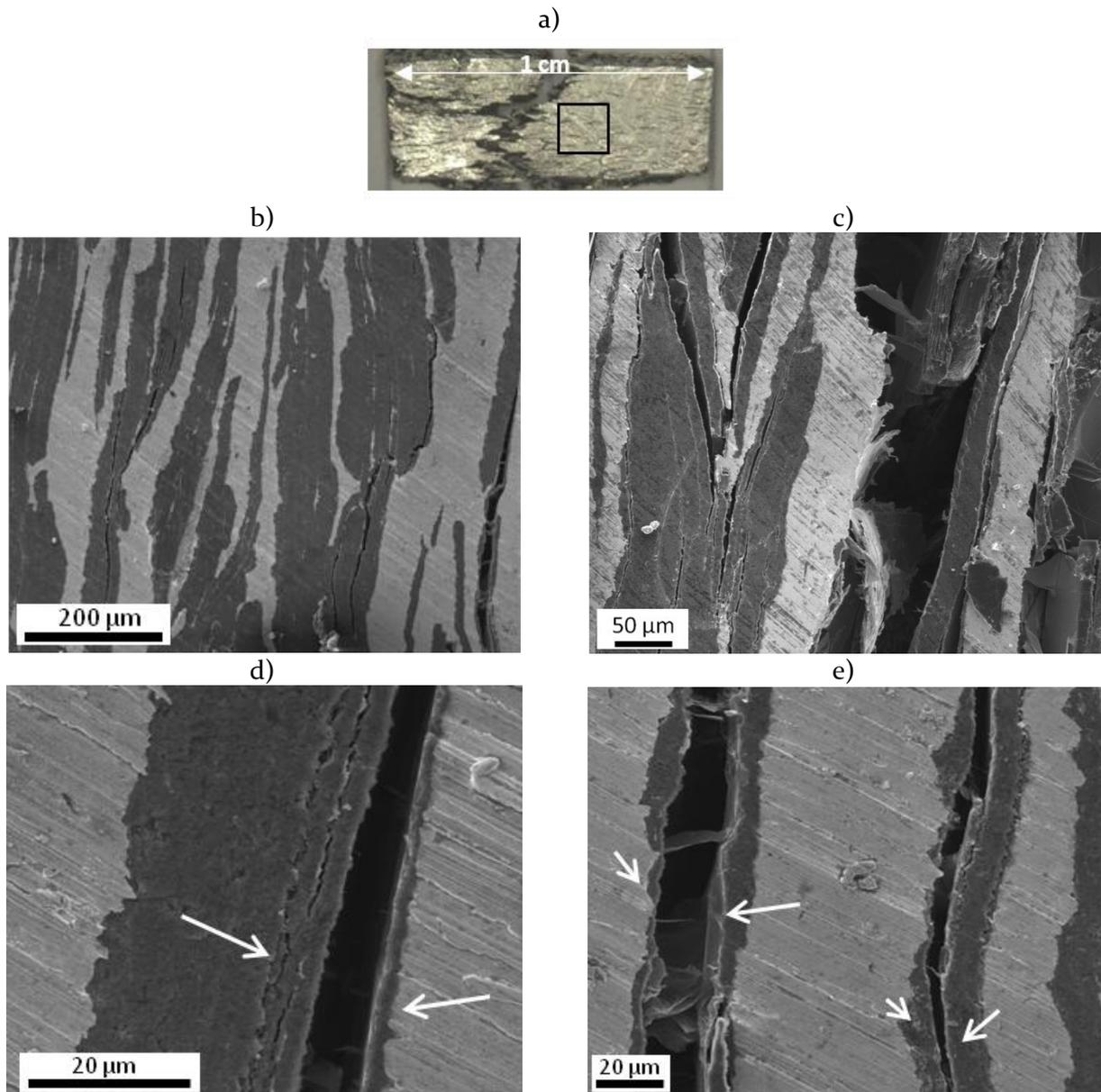


Figure II-25 : a) Photographie d'un matériau composite AgGF40 après fracture et b),c),d),e) micrographies MEB de la face perpendiculaire au plan de fracture (SE, 10 KV).

Conclusion :

Ces analyses ont permis de mettre en évidence les évolutions antagonistes des microstructures de l'argent en présence de GF induites par la nature des poudres de départ. L'utilisation de la poudre d'argent atomisée conduit à une microstructure irrégulière, avec une forte dispersion de taille de grains.

A l'inverse, l'utilisation de la poudre d'argent synthétisée par MLM conduit à une microstructure fine et homogène. Ainsi, l'addition de GF dans l'argent engendre des évolutions microstructurales opposées selon le type de matrice initiale. Celle-ci engendre un affinement granulaire important et la formation d'une microstructure hétérogène dans le cas de l'argent atomisé, alors qu'elle provoque une faible croissance granulaire dans le cas de l'argent MLM. Ces évolutions sont attribuées à la recristallisation dynamique de la matrice lors de l'étape de refroidissement des matériaux composites post-densification et à la taille de grains des matrices initiales.

Il a de plus été montré que, malgré la déformation plastique de la matrice lors du refroidissement, le phénomène de frettage a bien lieu dans les matériaux composites Ag/GF. Dans la littérature traitant des matériaux composites métal/GF, l'influence des renforts sur la microstructure de la matrice est peu étudiée, car ces matériaux sont à vocation thermique et les changements microstructuraux de la matrice métallique ont peu d'influence sur les propriétés thermiques des matériaux composites (par rapport à l'influence des renforts sur cette propriété). En revanche, les propriétés mécaniques des matrices métalliques sont fortement influencées par leur microstructure et ces dernières ont une influence sur le CTE des matériaux composites. Pour cette raison, des analyses EBSD plus précises seront effectuées dans le chapitre IV afin d'évaluer l'influence de la microstructure et de la texture de la matrice sur ses propriétés mécaniques et sur le CTE effectif des matériaux composites Ag/GF.

II.5.3 Matériaux composites Ag/rGO et Ag-1rGO/GF

La densité des matériaux composites Ag/rGO a été mesurée via la même méthode que celle utilisée pour les matériaux composites Ag/GF. Les résultats présentés Figure II-26 a montrent qu'il n'y a pas d'évolution significative de la densité des matériaux composites avec le taux de rGO. La méthode de synthèse et les conditions de densification utilisées permettent d'obtenir des matériaux nano-composites avec une densité relative supérieure à 98 %, pour des taux de rGO compris entre 0,25 %_{vol} et 5 %_{vol}.

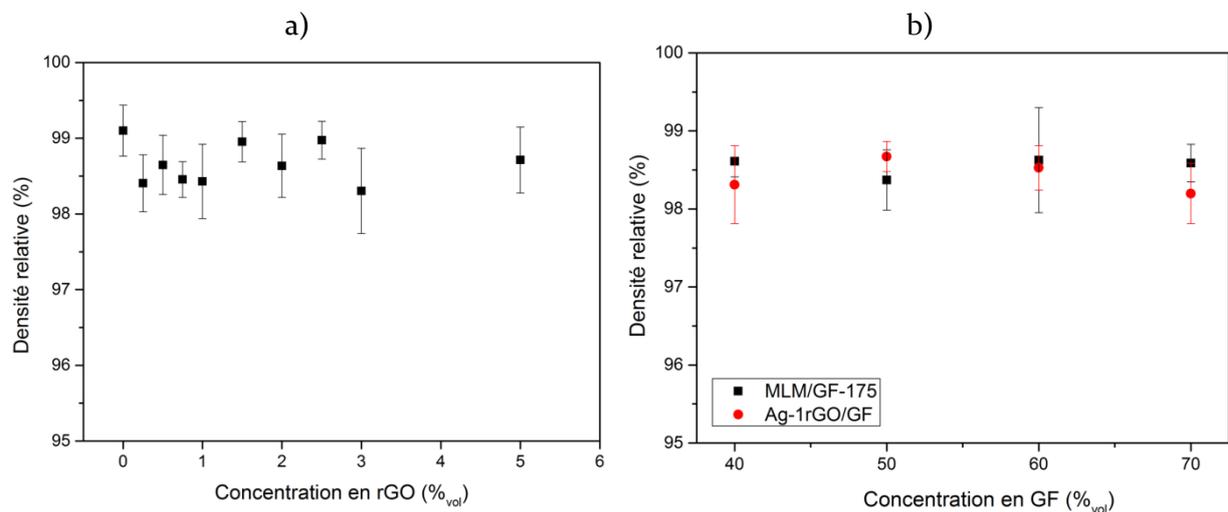


Figure II-26 : Densité relative a) des matériaux composite Ag/rGO en fonction de la concentration volumique en rGO et b) des matériaux composites Ag-1rGO/GF et AgMLM/GF-175 en fonction de la concentration volumique en GF.

Concernant les matériaux composites multi-renforts Ag-1rGO/GF, on observe que la présence de 1 %_{vol} de rGO dans la matrice d'argent n'a pas d'influence significative sur leur densité (cf. Figure II-26.b). En effet, celle-ci est quasiment identique à la densité des mêmes matériaux exempts de rGO (AgMLM/GF-175, pour rappel les matériaux Ag-1rGO/GF sont synthétisés avec des GFs d'une taille latérale de 175 μm).

Afin de juger de la qualité de la dispersion du rGO dans les matériaux nano-composites massifs (Ag/rGO), des analyses MEB ont été effectuées sur les sections polies des matériaux (cf. Figure II-27). On observe la présence de microparticules dans l'ensemble des échantillons et une augmentation de leur nombre et de leur dimension avec l'augmentation de la concentration volumique en rGO. De plus, ces microparticules sont, de façon générale, orientées perpendiculairement à l'axe de compression du matériau.

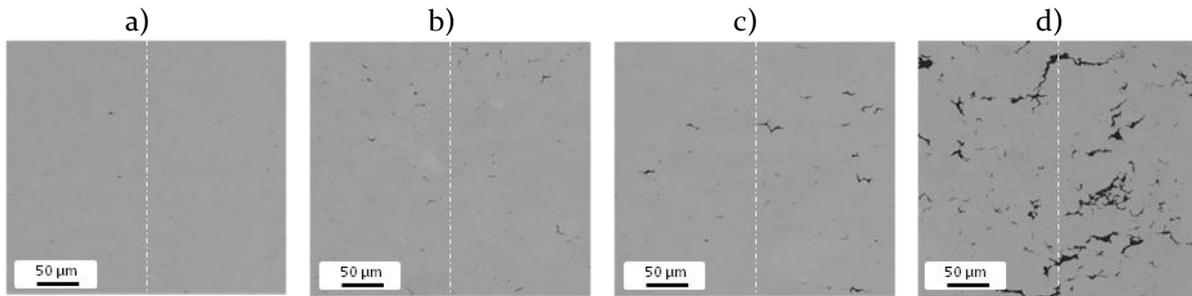


Figure II-27 : Micrographies MEB (SE, 10 KV) de la section d'un matériau composite AgrGO chargé à a) 0,25 %_{vol} ; b) 0,5 %_{vol} ; c) 2 %_{vol} ; d) 5 %_{vol}. L'axe blanc correspond à l'axe de compression du matériau.

La Figure II-28 présente la section d'un matériau composite AgrGO_{2,5} après une attaque chimique poussée (HNO₃). Ce mode d'observation permet de faire ressortir les renforts de la microstructure et de mettre en évidence deux populations de nanoparticules. Certains feuillets de rGO s'agglomèrent entre eux, malgré l'utilisation d'une méthode MLM, pour former des microagglomérats qui s'orientent, lors de la densification, perpendiculairement à l'axe de compression du matériau (cf. Figure II-28.a), ce qui explique les observations précédentes (Figure II-27). Cependant, une partie des feuillets de rGO est individualisés et localisés aux joints de grains de la matrice, comme le montre la micrographie de la Figure II-28.b.

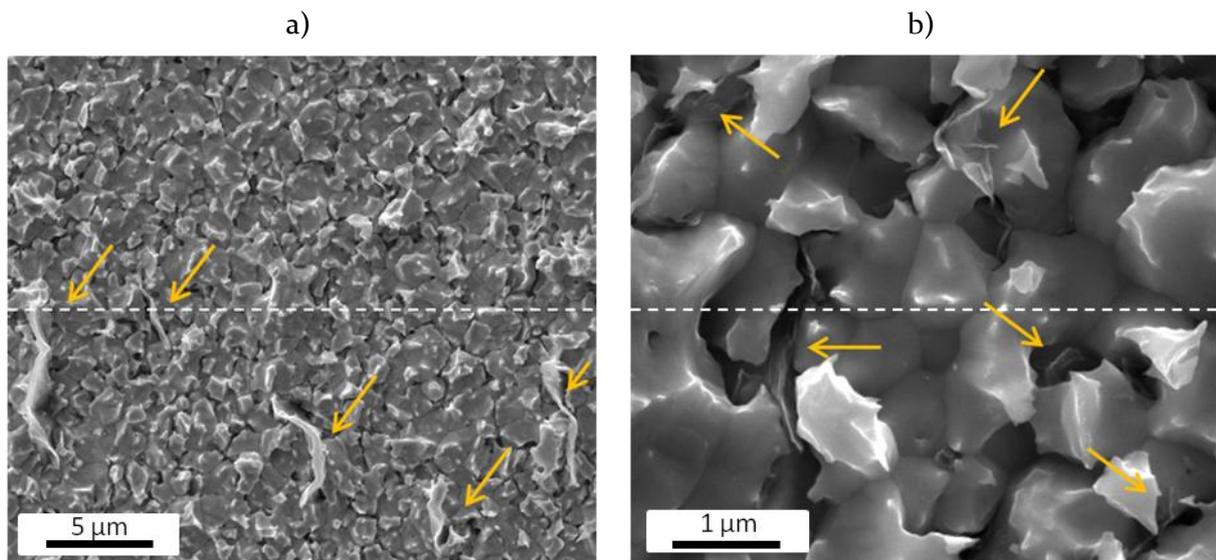


Figure II-28 : Micrographie MEB (SE, 5 KV) de la section d'un matériau composite AgrGO_{2,5}. L'axe blanc correspond à l'axe de compression du matériau, les flèches correspondent a) aux microagglomérats de rGO et b) aux feuillets de rGO individualisés.

Malgré les précautions prises lors de la synthèse des poudres nano-composites, la méthode MLM ne permet pas d'obtenir des matériaux nano-composites massifs exempts d'agglomérat de rGO. Cependant l'observation des matériaux par microscopie permet d'affirmer que des feuillets de rGO individualisés sont localisés aux joints de grains de la matrice. Afin d'évaluer l'influence de ces feuillets sur la microstructure de l'argent, les matériaux composites Ag/rGO ont été caractérisés par EBSD.

Les mesures de taille de grains révèlent que l'addition d'une faible proportion de rGO (de 0,25 à 0,5 %) ne change pas la taille moyenne des grains de la matrice par rapport à l'argent pur, puisque la taille moyenne mesurée est 1,20 µm et 1,18 µm respectivement.

Cependant, dans ces proportions, la présence de rGO induit un élargissement de la distribution en taille des grains d'argent. En effet, on constate (cf. Figure II-29.a et b)) que certains grains ont grossi de façon prononcée, alors que d'autres ont une taille submicrométrique. Cela conduit à une microstructure plus hétérogène en termes de taille de grain que celle de l'argent pur (cf. Figure II-17.a et Figure II-22.c). En revanche, lorsque le taux de graphène devient supérieur ou égal à 1 %_{vol}, on observe un affinement de la microstructure de l'argent. Pour un taux volumique de 2,5 %_{vol}, la taille moyenne des grains est alors voisine 0,5 μm (la résolution des cartographies EBSD est de 100 nm afin de mieux localiser les joints de grains mais la taille de sonde est de 330 nm, nous sommes ainsi dans les conditions limites d'utilisation de l'appareil) et aucun grain de plus de 2 μm n'est observé. La microstructure de l'argent est donc très fine et homogène dans ces matériaux composites.

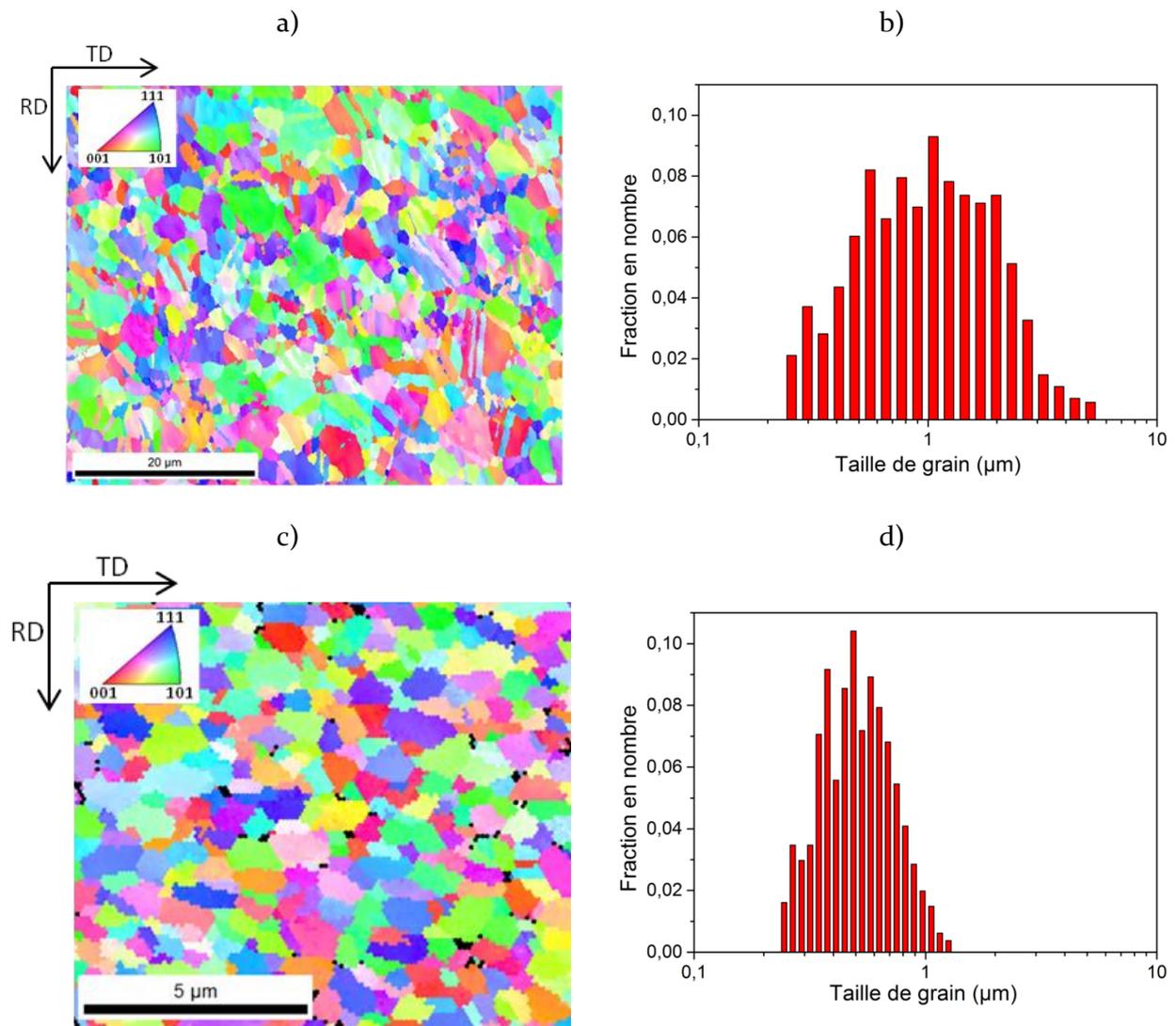


Figure II-29 : Cartographies IPF d'un matériau composite a) Ag/rGO_{0,5} et b) distribution de la taille de grains correspondante ; c) d'un matériau composite Ag/rGO_{2,5} et d) distribution de la taille de grains correspondante.

L'évolution de la microstructure de l'argent pour les faibles taux de rGO (0,25 et 0,5 %_{vol}) peut s'expliquer par une recristallisation préférentielle des grains d'argent situés autour des particules de rGO par effet PSN [175], [178], [179] (« Particle Stimulated Nucleation » : blocage des dislocations autour d'une inclusion micrométrique qui favorise la

recristallisation) ainsi que par la déformation de la matrice induite par la différence de CTE entre matrice et renfort (comme dans le cas des matériaux composites AgMLM/GF).

Pour les taux de rGO supérieurs à 1 %_{vol}, l'affinement de la microstructure de l'argent peut s'expliquer par l'effet Zener [175] (retardement de la recristallisation lorsque la distance entre les inclusions devient faible). De plus, lors de l'étude de la morphologie des poudres nano-composites, il a été mis en évidence qu'une part importante des feuillets de rGO était située en surface des grains d'argent (cf. Figure II-11). Ainsi, dans les matériaux massifs, certains de ces feuillets sont localisés aux joints de grains de la matrice (cf. Figure II-28.b). Cette localisation des feuillets de rGO aux joints de grains va entraver les phénomènes de diffusion nécessaires à la recristallisation de l'argent et mener à une microstructure plus fine que celle de l'argent pur. En outre, on observe une corrélation entre la microstructure de la matrice d'argent et les facies de rupture des matériaux composites Ag/rGO présentés Figure II-30.

Tout d'abord, on observe un changement du mode de rupture des matériaux en fonction de leur concentration en rGO. Pour le matériau composite chargé à 0,5 %_{vol}, le facies de rupture présente des cupules caractéristiques d'une rupture ductile (rupture transgranulaire) (cf. Figure II-30.a et b) alors que le matériau composite chargé à 2,5 %_{vol} en rGO a un faciès de rupture intergranulaire (décohésion granulaire), caractéristique d'un comportement fragile (cf. Figure II-30.e et f). Le matériau chargé à 1 %_{vol} présente un faciès de rupture intermédiaire (cf. Figure II-30.b), avec des cupules de plus faible dimension (environ 4 μm) que celles mesurées dans le matériau chargé à 0,5 %_{vol} (environ 8 μm). De plus on observe la présence de feuillets de graphène individualisés en fond de cupule (repérés par les flèches jaunes sur la Figure II-30.d). La formation des cupules se faisant par fracture transgranulaire, cela signifie que certaines particules de rGO sont présentes à l'intérieur des grains d'argent. Enfin, on observe un mode de rupture par décohésion granulaire du matériau Ag/rGO_{2,5} ce qui traduit un comportement de type fragile. Les changements microstructuraux de l'argent induit par la présence de rGO provoquent donc un changement des propriétés mécaniques des matériaux composites. En particulier, on peut anticiper une baisse de la ductilité pour les matériaux les plus fortement concentrés en rGO.

Pour conclure, la méthode MLM permet la synthèse de matériaux composites Ag/rGO denses. Les analyses effectuées par microscopie montrent l'existence de deux populations de rGO. Certaines particules forment des microagglomérats dès les plus faibles concentrations en rGO, qui s'orientent de façon préférentielle, perpendiculairement à l'axe de compression du matériau. En revanche, les différentes analyses montrent que les feuillets de rGO sont en grande partie individualisés et localisés aux joints de grains ainsi qu'à l'intérieur des grains d'argent, et qu'ils ne sont donc pas orientés dans une direction privilégiée. La formation d'un réseau continu de rGO pour des concentrations volumiques supérieures à 1 %_{vol} provoque un affinement de la microstructure de la matrice. Cette observation est en accord avec la littérature car l'affinement de la microstructure de la matrice est un phénomène fréquemment rencontré, notamment dans les matériaux composites Cu/rGO [151]-[153], [180]. De plus, le passage d'un mode de rupture ductile pour les faibles concentrations en rGO à un mode de rupture fragile pour des taux de rGO supérieurs à 1%_{vol}, traduit la diminution de la limite d'élasticité des matériaux composites avec la concentration de rGO. Ce changement de comportement mécanique correspond aux résultats publiés dans la littérature sur les matériaux composites Cu/rGO [148] et Ag/rGO [139] synthétisés par MLM et peut s'expliquer à la fois par l'affinement de la microstructure de l'argent et la présence de rGO aux joints de grains. On notera cependant qu'à la vue des densités relatives des matériaux composites, le réseau de rGO ne peut pas être continu (atteindre la percolation complète en 3 dimensions), car la diffusion de l'argent ne serait pas possible dans ce cas, ce qui empêcherait son frittage et ne permettrait pas d'obtenir des matériaux composites denses.

Pour des taux volumiques compris entre 1 et 5 %_{vol}, on peut donc en conclure que la présence du rGO aux joints de grains provoque l'affinement granulaire de la matrice (en entravant les phénomènes de diffusion et par effet Zener), mais qu'il reste suffisamment d'espace entre les feuillets de rGO pour permettre le frittage de l'argent.

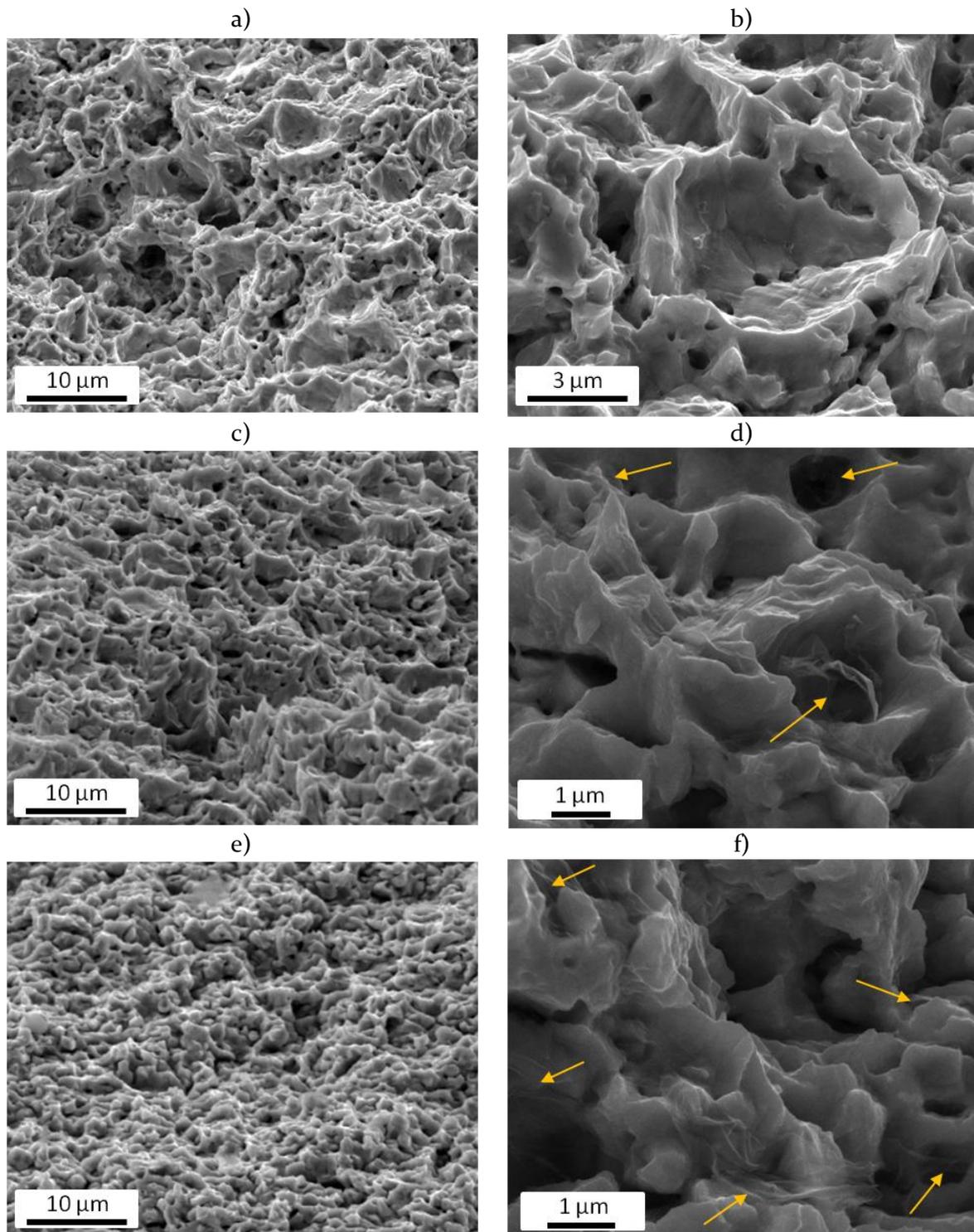


Figure II-30 : Micrographies (E = 5 KV, SE) de faciès de rupture des matériaux composites a-b) Ag/rGO_{0,5}, c-d) Ag/rGO₁, et e-f) Ag/rGO_{2,5}.

II.6 Conclusion

Dans cette partie, le développement du protocole opératoire utilisé pour la synthèse des matériaux composites Ag/rGO a été présenté (Molecular Level Mixing (MLM)). La caractérisation des poudres composites par MEB a mis en évidence que cette méthode permet d'obtenir une poudre composite Ag/rGO dans laquelle les renforts sont individualisés jusqu'à une concentration de 1 %_{vol}. Au-delà de cette concentration, les feuillets de rGO ne forment pas d'agglomérats isolés mais un « réseau continu » autour de la poudre d'argent. En outre, le suivi de la réaction par spectroscopie Raman et par DRX a montré une réduction efficace du GO en rGO grâce à l'acide ascorbique.

Ce procédé a également été utilisé pour la synthèse de poudres composites Ag/GF ; il permet de réaliser un dépôt de particules d'argent submicrométriques en surface des GFs. En outre la morphologie sphérique et l'étroite distribution en taille de la poudre d'argent MLM pourraient être bénéfiques à l'alignement des GFs lors de la compression uni-axiale des matériaux.

Le protocole de densification des différentes poudres composites a également été présenté. Les mesures de densité ont montré l'obtention de matériaux composites Ag/rGO dont la densité relative est supérieure à 95 % pour une concentration en rGO de 0,25 à 5 %_{vol}. Concernant les matériaux composites Ag/GF, il a été mis en évidence que la méthode de synthèse par MLM permet d'obtenir des matériaux denses (densité relative supérieure à 95 %) et à haute concentration en GF (jusqu'à 70 %_{vol}), alors que le mélange mécanique de la poudre d'argent atomisée et des GFs ne permet pas d'obtenir des matériaux denses au-delà d'une concentration en GF de 50 %_{vol}. Ce phénomène a été attribué à la présence de plots submicrométriques d'argent en surface des renforts. En effet, ces plots d'argent limitent les contacts directs entre les renforts, qui sont responsables d'une partie de la porosité des matériaux, et permettent à la matrice d'argent d'épouser la rugosité de surface des GFs, ce qui limite la porosité interfaciale.

L'analyse de la microstructure de la matrice d'argent dans les matériaux composites a révélé d'importantes différences entre les matériaux. Après frittage, la poudre d'argent atomisée conduit à une microstructure hétérogène avec une large distribution en taille de grain, alors que la poudre d'argent MLM conduit à une microstructure fine et homogène. Il a également été montré que l'argent atomisé subit un affinement granulaire en présence de GF alors que l'argent MLM subit une croissance granulaire. Ces résultats montrent que la présence de GF induit une recristallisation dynamique de l'argent lors du refroidissement post-densification des matériaux composites et qu'il y a donc une déformation plastique de la matrice durant cette phase d'élaboration. Concernant les matériaux composites Ag/rGO, on observe deux types d'évolution microstructurale en fonction de la concentration en rGO. Pour les faibles concentrations (0,25 et 0,5 %_{vol}), la présence de rGO induit une croissance granulaire de la matrice qui s'explique par la différence de CTE entre matrice et renfort et l'accumulation des dislocations autour des feuillets de rGO (effet PSN). A l'inverse, pour les concentrations en rGO supérieures (à partir de 1 %_{vol}), le rGO induit un affinement granulaire de la matrice attribuable à la présence de feuillets de rGO aux joints de grains de l'argent et à un effet *Zener*.

Enfin, l'analyse de la propagation des fissures après fracture des matériaux composites Ag/GF, a mis en évidence que le frettage des GFs par la matrice est effectif, puisque les fissures se propagent préférentiellement le long des plans graphitiques des GFs et non le long de l'interface Ag-GF. Dans les matériaux composites Ag/rGO, les faciès de rupture sont en corrélation directe avec la microstructure de la matrice d'argent et l'on observe une transition d'un mode de rupture ductile à un mode de rupture par décohésion granulaire avec l'augmentation de la concentration en rGO. Il est donc probable que les propriétés mécaniques de ces matériaux soient très dépendantes de la concentration en rGO. De même, la différence de microstructure qu'il existe entre les deux matrices d'argent (atomisé et MLM) est le signe que celles-ci ont des propriétés mécaniques différentes ce qui peut influencer significativement le coefficient d'expansion thermique des matériaux composites Ag/GF.

III Propriétés thermiques des matériaux

III.1 Contexte théorique

III.1.1 Introduction

Nan. et al [69], [85] ont développé un modèle mathématique basé sur la théorie de Maxwell-Garnett et nommé « effective medium approximation » (EMA), qui permet de calculer la conductivité thermique (CT) théorique d'un matériau composite anisotrope. Ce modèle prend en compte de nombreux paramètres, dont la fraction volumique de renfort, leur orientation, leur facteur de forme et la résistance thermique d'interface entre matrice et renfort. Il a de plus été démontré dans littérature que c'est le modèle le plus adapté à la description des propriétés thermiques des matériaux composites métal/GF [82]–[84]. Celui-ci sera donc utilisé dans cette étude afin de comprendre l'influence de différents paramètres (géométrie des renforts, orientation, etc.) sur la CT des matériaux composites et d'estimer des valeurs difficilement mesurables comme la résistance thermique d'interface.

Comme nous l'avons vu au chapitre I et II, la structure des matériaux composites métal/GF est fortement anisotrope, avec un alignement des GFs perpendiculairement à la direction de compression des matériaux lors de leur densification. Leur CT va donc dépendre de la direction selon laquelle elle est mesurée. Le model EMA permet de calculer la CT d'un matériau composite métal/GF dans la direction d'alignement des GFs (nommée kL) et perpendiculairement à cette direction (nommée kT) selon l'équation (III.1 et (III.2), respectivement.

$$kL = k_m \frac{2 + f[\beta_L(1 - L_L)(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_T(1 - L_T)(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)]}{2 - f[\beta_L L_L(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_T L_T(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)]} \quad (\text{III.1})$$

$$kT = k_m \frac{1 + f[\beta_L(1 - L_L)(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_T(1 - L_T)(\langle \cos^2 \theta \rangle)]}{1 - f[\beta_L L_L(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_T L_T(\langle \cos^2 \theta \rangle)]} \quad (\text{III.2})$$

Les indices L et T font référence à la direction longitudinale et transverse des GFs, respectivement et f est la fraction volumique de renfort. Le paramètre d'orientation $\langle \cos^2 \theta \rangle$ suit la relation (III.3) :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \varphi(\theta) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int \varphi(\theta) \sin(\theta) d\theta} \quad (\text{III.3})$$

Où θ est l'angle pris entre l'axe d'alignement du matériau composite (perpendiculaire à l'axe de compression des matériaux) et l'axe de symétrie longitudinal des GFs, comme l'illustre la Figure III-1.

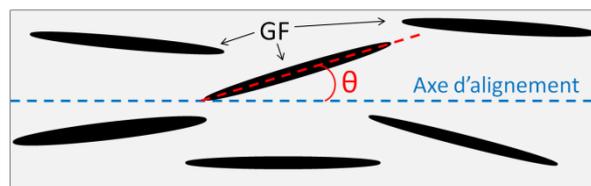


Figure III-1 : Représentation schématique de l'alignement des GFs et de la définition de l'angle θ .

$\varphi(\theta)$ est la fonction de distribution statistique de l'orientation des particules (de type loi normale) autour de l'axe d'alignement du matériau composite :

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (\text{III.4})$$

Où σ est l'écart type de la distribution de θ .

L_i est un facteur géométrique prenant en compte le facteur de forme des GFs $p = \frac{e}{D}$ avec e l'épaisseur des renforts et D leur taille latérale. Pour des renforts plans du type GNP et GF, $p < 1$ et L_i prend les valeurs suivantes :

$$L_L = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} + \frac{p}{2(1 - p^2)^{3/2}} \cos^{-1}(p) \quad (\text{III.5})$$

$$L_T = 1 - 2L_L \quad (\text{III.6})$$

β_i est déterminé par la relation (III.8):

$$\beta_i = \frac{k_i^{eff} - k_m}{k_m + L_i(k_i^{eff} - k_m)} \text{ avec } i = L, T \quad (\text{III.7})$$

Avec k_m et k_i^{eff} la CT intrinsèque de la matrice et la CT effective des GFs respectivement. Cette dernière valeur prend en compte la résistance thermique d'interface R selon l'équation :

$$k_i^{eff} = \frac{k_i^r}{\left(1 + (1 + 2p) \frac{Rk_i^r L_i}{e}\right)} \text{ avec } i = L, T \quad (\text{III.8})$$

Avec k_i^r la CT intrinsèque des GFs.

On peut ainsi modéliser l'évolution théorique de la CT des matériaux composites Ag/C en fonction de différents paramètres comme la CT intrinsèque des renforts, leur dimension, leur orientation dans la matrice ainsi que la résistance thermique d'interface entre l'argent et les renforts carbonés. *Nan. et al* [69], [85] précisent néanmoins que ce modèle n'est précis que pour des concentrations volumiques en renfort moyennes (jusqu'à ~40 %_{vol}) [2]. Au-delà, la percolation des renforts peut mener à une sous-estimation de la CT par le modèle EMA, car les renforts ne sont plus uniquement en contact avec la matrice dans ces conditions [2].

Cependant, les auteurs précisent que dans le cas où la différence de CT est faible entre les renforts et la matrice (ie. $k_R/k_M \ll 100$), le modèle reste valable après le seuil de percolation des renforts, et cela, d'autant plus qu'il existe une résistance thermique d'interface entre renfort et matrice [2]. Dans le cas des matériaux composites Ag/GF ($k_{L_{GF}}/k_{A_g} \approx 3$) ce modèle est donc en théorie applicable sur l'ensemble de la gamme de concentration utilisée dans ces travaux.

La résistance thermique d'interface (R) (cf. chap I.2.2) a été calculée en utilisant les valeurs détaillées dans le Tableau III-1. La résistance thermique due au couplage électron/phonon dans la matrice d'argent est égale à $1,9.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ (cf. équation I.8) avec $C_e(\text{Ag}) = \gamma \times T = 1,9.10^4 \text{ J}.\text{m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ à 300 K, et $\tau = 1 \text{ ps}$ [70], [159]). La résistance thermique engendrée par le couplage phonon/phonon à l'interface matrice/renfort est égale à $8,9.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ selon le modèle AMM (cf. équation I.9-10) et est égale à $9,35.10^{-10} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ selon le modèle DMM (cf. équation II.9-11). On obtient ainsi selon l'équation I.7 :

- $R_{tot}(\text{AMM}) = 9,1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$
- $R_{tot}(\text{DMM}) = 2,7.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$

Comme énoncé dans le chapitre I, $R_{tot}(\text{AMM})$ et $R_{tot}(\text{DMM})$ représentent respectivement la limite haute et basse de la résistance thermique d'interface R du système Ag/GF à température proche de l'ambiante. Notons que la valeur de $R_{tot}(\text{DMM})$ ($2,7.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$) est de l'ordre de grandeur des valeurs reportées par *Wejrzanowski et al.* [181] ($2,5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour une interface Ag/MLG déterminée par calcul de dynamique moléculaire) et *Firkowska et al.* [82] ($1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour les interfaces Cu/MLG et Cu/GF, déterminée via le modèle EMA après mesure de l'orientation des renforts par spectroscopie Raman polarisée). Enfin, la CT intrinsèque des GNPs (et donc la vitesse des phonons dans ces matériaux) est plus proche de celle du graphite que de celle du graphène mono-feuillet. Par conséquent, les valeurs de R calculées précédemment seront aussi utilisées pour le système Ag/GNP.

Tableau III-1 : Masses volumiques ρ , capacités calorifiques C_p , vitesses de Debye v_d , conductivité thermique phononique k_p et coefficient de Dulong-Petit γ , utilisés pour le calcul de la résistance thermique d'interface pour les systèmes Ag/GF et Ag/GNP.

Matière	ρ ($10^6 \text{ g}.\text{m}^{-3}$)	C_p ($10^6 \text{ J}.\text{m}^{-3}.\text{K}^{-1}$)	γ ($10^{-4} \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$)	k_p ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	v_d ($10^3 \text{ m}.\text{s}^{-1}$)	Réf.
Ag	10,50	2,49	6,46	16,5	2,03	[7]
GF	2,26	1,89	-	-	14,80	[72]
rGO/MLG	2,26	1,89	-	-	14,80	[72]

III.1.2 Conductivité thermique théorique des matériaux composites Ag/GF

III.1.2.1 Rôle de l'orientation des GFs

Comme énoncé précédemment, la distribution d'orientation des GFs dans la matrice va avoir une influence sur la CT des matériaux composites. Cette orientation est un phénomène naturel et suit une loi statistique de type loi normale, décrite par l'équation (III.4). La valeur de l'écart type σ permet de déterminer le paramètre d'orientation $\langle \cos^2 \theta \rangle$ selon les équations (III.4 et III.3). La Figure III-2 représente la fonction de distribution $\varphi(\theta)$ de l'écart angulaire pris par les GFs avec la direction d'alignement privilégiée et la valeur de correspondante de $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Le paramètre d'orientation $\langle \cos^2 \theta \rangle$ prend la valeur de 1 lorsque les GFs sont parfaitement alignées dans la direction d'alignement du matériau composite ($\sigma \rightarrow 0$), et de $1/3$ pour des GFs ayant une orientation aléatoire.

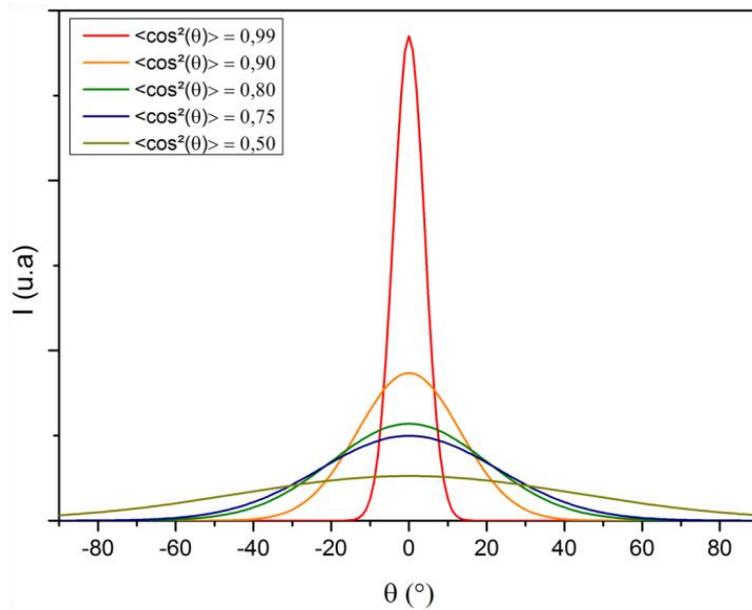


Figure III-2 : Fonction de distribution $\varphi(\theta)$ avec différent écarts types σ et valeur de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondantes.

Ce paramètre d'orientation du modèle EMA permet donc de modéliser l'influence de la distribution statistique de l'orientation de GFs sur la CT des matériaux composites selon la direction de mesure. La Figure III-3 représente l'évolution de kL et de kT en fonction de la concentration en GF dans un matériau composite Ag/GF. Les différentes courbes correspondent aux CT calculées en utilisant différentes valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle$, tout autre paramètre étant fixé et prenant les valeurs suivantes : $D_{GF} = 550 \mu\text{m}$; $e_{GF} = 30 \mu\text{m}$; $kL_{GF} = 1200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $kT_{GF} = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{Ag} = 420 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = R_{tot}(DMM) = 2,7.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$.

Compte tenu des propriétés anisotropes des GFs, il n'est pas surprenant d'observer que la distribution d'orientation des GFs a une forte influence sur la CT des matériaux composites. Dans la direction longitudinale, on distingue trois comportements distincts suivant la valeur prise par $\langle \cos^2 \theta \rangle$, (cf. Figure III-3.a) :

- Lorsque $\langle \cos^2 \theta \rangle \in [1 ; 0,73]$, on observe que kL augmente avec la concentration en GF et que les CT atteintes sont supérieures à celle de la matrice pure. Dans cet intervalle, plus la valeur de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est grande, plus ce paramètre a une influence importante sur la CT longitudinale du matériau composite, et ce d'autant plus que la concentration en GF est élevée (par exemple, à 80 %_{vol} en GF, le passage de $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,80$ à $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,90$ induit une augmentation de kL de 183 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ alors que le passage de $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,90$ à $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,99$ induit une augmentation de kL de 293 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, cf. Figure III-3.a).

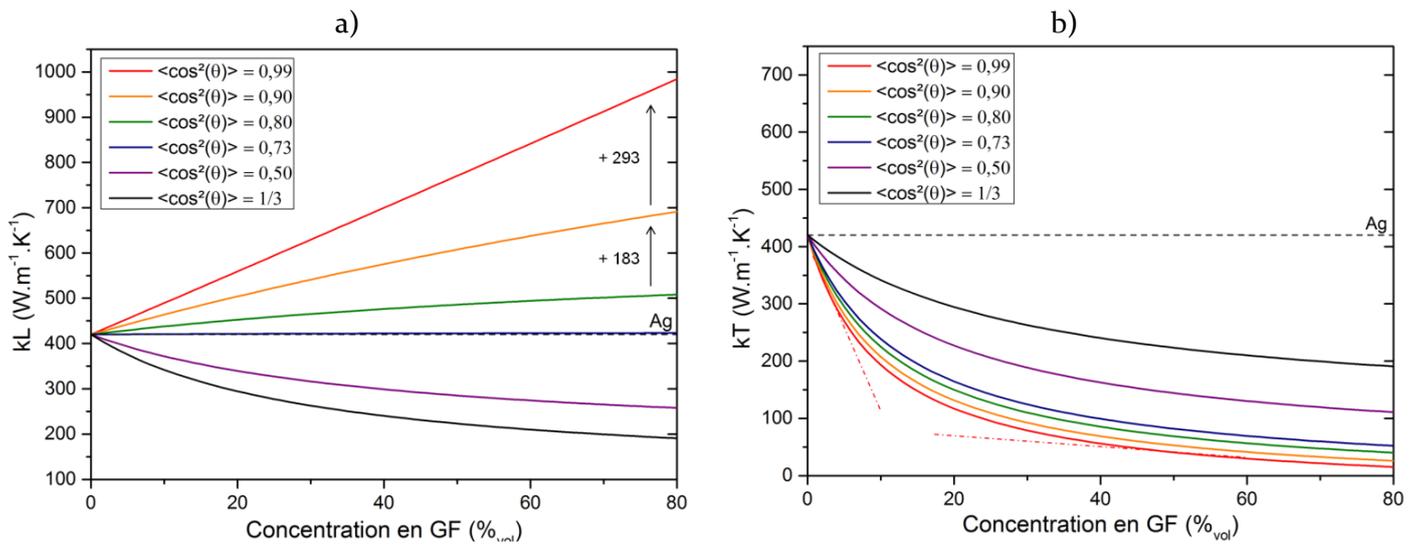


Figure III-3 : a) Evolution de la conductivité thermique longitudinale k_L et b) transverse k_T , en fonction de la concentration en GF d'un matériau composite Ag/GF calculée via le modèle EMA en utilisant différentes distributions d'orientation des GFs.

- Pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle$ égal à 0,73, k_L devient indépendant de la concentration en GF et prend une valeur proche de la CT de la matrice.
- Enfin, pour $\langle \cos^2 \theta \rangle \in]0,73 ; 1/3]$, on observe une décroissance de k_L en fonction de la concentration volumique en GF avec une CT inférieure à celle de la matrice, quel que soit la concentration en GF (avec $k_L = k_T$ pour $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$).

Dans la direction transverse, la CT des matériaux composites diminue avec la concentration en GF quelle que soit la valeur prise par $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Plus précisément, pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle > 0,73$, on observe une forte diminution de k_T dès les plus faibles concentrations en graphite (< 10 %_{vol}) puis une diminution moins marquée pour les taux de graphite supérieurs. Enfin, à l'inverse de ce qui est observé dans la direction longitudinale, l'influence de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ sur k_T diminue lorsque $\langle \cos^2 \theta \rangle$ augmente.

On comprend donc qu'il est nécessaire d'avoir un matériau composite dans lequel la distribution d'orientation des GFs est suffisamment étroite (*i.e.* $\langle \cos^2 \theta \rangle > 0,73$) pour permettre d'obtenir une CT supérieure à celle de la matrice dans la direction longitudinale du matériau. De plus, la présence de GFs induit une forte diminution de k_T dès les plus faibles taux volumiques en graphite et cela même pour une mauvaise orientation des GFs dans le matériau (*i.e.* $\langle \cos^2 \theta \rangle < 0,73$). Ainsi, si l'on calcule la CT moyenne dans le volume des matériaux composites k_V (valeur moyenne de la CT selon les trois directions du matériau), on s'aperçoit qu'il est nécessaire d'avoir un $\langle \cos^2 \theta \rangle > 0,90$ pour atteindre une k_V supérieure à celle de l'argent pur pour des concentrations en GF à partir de 50 %_{vol} (cf. Figure III-4).

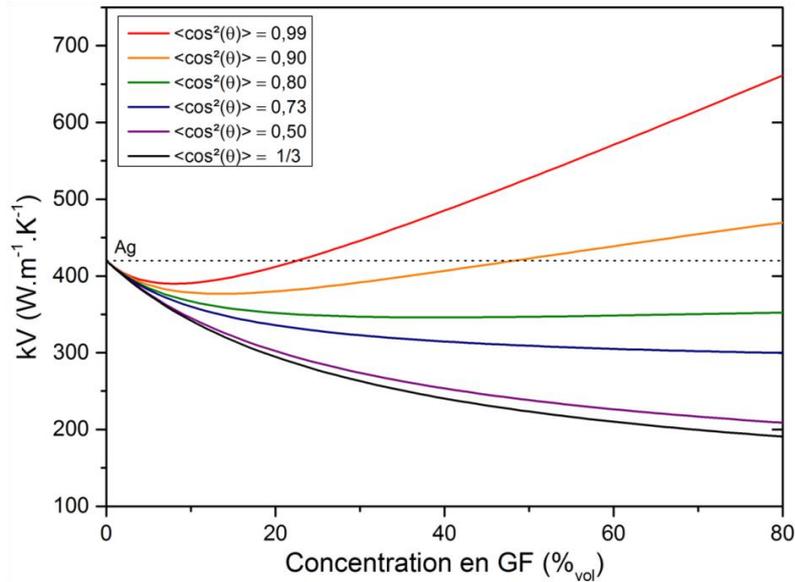


Figure III-4 : Evolution de la conductivité thermique moyenne en volume en fonction de la concentration en GF d'un matériau composite Ag/GF calculée via le modèle EMA en utilisant différentes distributions d'orientation des GFs.

III.1.2.2 Influence de la résistance thermique d'interface

Le modèle EMA permet également d'analyser l'influence de la résistance thermique d'interface entre l'argent et les GFs sur la CT des matériaux Ag/GF. En utilisant les paramètres de calculs précédents ($D_{GF} = 550 \mu\text{m}$; $e_{GF} = 30 \mu\text{m}$; $kL_{GF} = 1200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $kT_{GF} = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{Ag} = 420 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et en fixant $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,90$ (bonne orientation des GFs), on observe sur la Figure III-5, que pour $R \in [1.10^{-9} ; 1.10^{-6}] \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, la résistance thermique d'interface a peu d'influence sur kT quelle que soit la concentration en GF. En effet, les valeurs prises par la CT transverse sont très proches de celles obtenues en l'absence de résistance thermique d'interface.

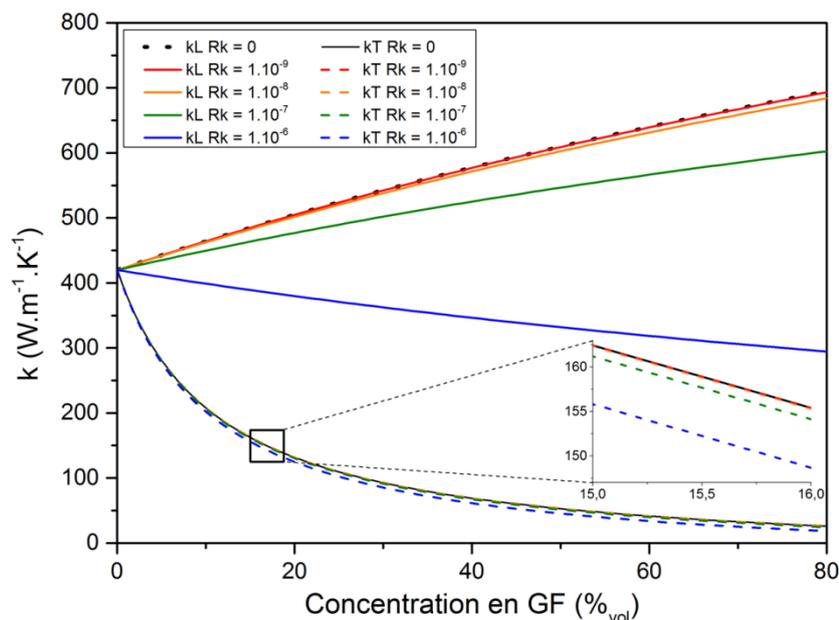


Figure III-5 : Evolution théorique de la conductivité thermique des matériaux composites Ag/GF en fonction de la concentration volumique en GF en utilisant différentes valeurs de R.

Dans la direction longitudinale, l'augmentation de R provoque une diminution significative de kL pour des valeurs de l'ordre de $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ et plus. Ainsi, pour une valeur de R de l'ordre de grandeur de celle calculée précédemment via le modèle DMM ($R_{tot}(DMM) = 2,7.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$), la résistance thermique d'interface a une influence faible sur la CT des matériaux composites Ag/GF.

En revanche, si R est de l'ordre de grandeur de $R_{tot}(AMM)$ ($9,1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$), ce paramètre aura une influence significative sur la CT des matériaux composites, essentiellement dans la direction longitudinale.

III.1.2.3 Influence de la taille latérale des GFs

Dans ces travaux, des matériaux composites Ag/GF avec des renforts de taille latérale de 550 μm , 375 et 175 μm ont été synthétisés. Il a été montré dans la littérature que l'augmentation de la taille latérale des renforts permettait d'améliorer l'orientation des GFs dans les matériaux composites métal/GF et donc, d'augmenter kL .

Néanmoins, pour une orientation en GF donnée, le modèle EMA montre une évolution différente de kL avec la taille latérale des GFs (D), selon la distribution de leur orientation. En effet, la Figure III-6.a montre que pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle$ égal à 1, la diminution de D conduit à une diminution de kL et une augmentation de kT . Cette diminution de D provoque, à concentration volumique constante, une augmentation du nombre de particules de graphite présent dans le matériau ainsi que de la surface d'interface Ag/GF (environ 2 fois plus de GF par unité de volume pour $D = 375 \mu\text{m}$ que pour $D = 550 \mu\text{m}$ et environ 10 fois plus pour $D = 175 \mu\text{m}$). Cela explique la diminution de kL car l'augmentation de la quantité d'interfaces Ag/GF conduit une augmentation de la résistance d'interface totale du système. Notons que les évolutions de kL restent faibles, car la surface spécifique des renforts augmente faiblement dans cette gamme de taille latérale (approximativement de + 5 % pour $D = 375 \mu\text{m}$ et + 21 % pour $D = 175 \mu\text{m}$, par rapport à $D = 550 \mu\text{m}$). Dans la direction transverse, la diminution de D conduit à une augmentation de la CT. Dans cette gamme de taille et d'orientation, l'effet de l'augmentation du nombre de GFs est donc compensé par la diminution de leur taille latérale, le flux thermique ayant moins de distance à parcourir pour contourner les GFs de petites dimensions.

Si l'on considère maintenant une orientation plus « réaliste » des GFs ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,85$), on s'aperçoit que kL augmente lorsque la taille latérale des GFs diminue (cf. Figure III-6.b). Dans cette direction, l'évolution de la CT avec la taille des renforts est donc opposée à celle observée dans le cas précédent ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$). Etant donné que dans ces conditions, certaines particules de GF sont mal orientées dans la direction longitudinale, l'effet de la taille des GFs sur kL est identique à celui observé sur kT . Ces observations ne sont néanmoins valables que dans le cas d'une résistance thermique d'interface faible. En effet, dans le cas où R est élevée ($\sim 1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$), kL augmente lorsque D passe 550 μm à 375 μm , puis diminue lorsque D passe de 375 μm à 175 μm (Figure III-6.c). Cela est dû à une augmentation plus sensible de la résistance thermique d'interface globale du système avec la diminution de la taille latérale des GFs lorsque R est élevée.

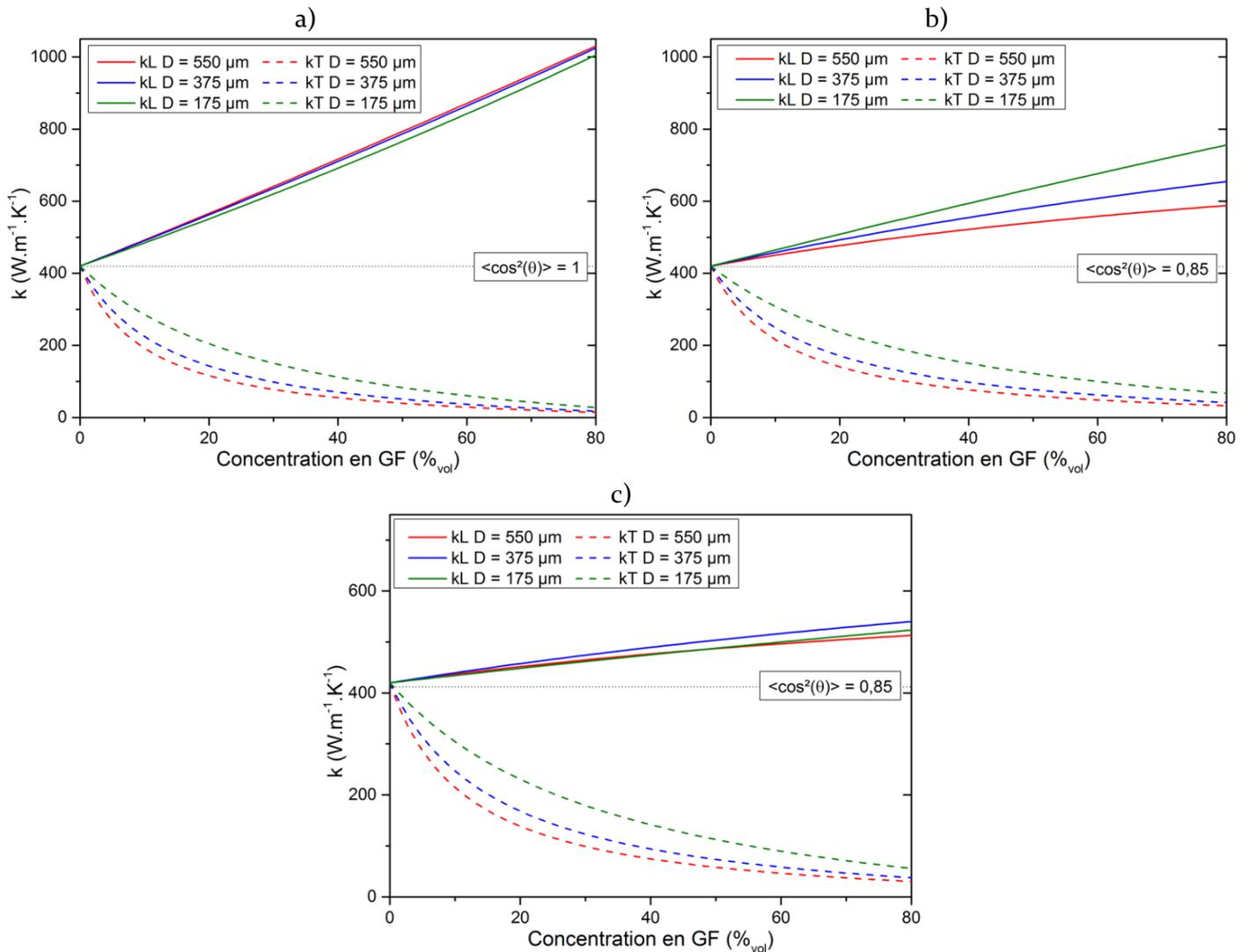


Figure III-6 : Evolution théorique de la conductivité thermique des matériaux composites Ag/GF en fonction de la concentration volumique en GF pour des GFs de différentes tailles latérales et a) $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ et $R = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$; b) $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,85$ et $R = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$; et c) $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,85$ et $R = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Les autres paramètres de calcul prennent les valeurs suivantes : $e_{GF} = 30 \mu\text{m}$; $k_{L_{GF}} = 1200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $k_{T_{GF}} = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $k_{Ag} = 420 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

Pour résumer, l'augmentation de la taille latérale des GFs entraîne une augmentation de la CT longitudinale lorsque les GFs sont parfaitement orientées, en diminuant la surface et le nombre d'interface Ag/GF. Cependant, la désorientation des GFs fait d'autant plus diminuer k_L que la dimension latérale des GFs est élevée. Par conséquent, pour une orientation moyenne des GFs ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,85$) et une résistance d'interface faible, on obtient un k_L plus élevé en diminuant la taille latérale des GFs (dans la gamme [175 ; 550] μm) car les GFs mal orientées opposent moins de résistance à la propagation du flux thermique. Cependant si R est élevée, l'augmentation de la surface spécifique des renforts lorsque D diminue, suffit à provoquer une diminution de k_L (pour un D de l'ordre de 175 μm). Dans la direction transverse, la diminution de D provoque une augmentation importante de la CT et ce d'autant plus que la concentration volumique en GF est faible, ce qui peut être avantageux pour les matériaux composites à faible concentration en GF. Par la suite, cette différence d'évolution de k_L avec D suivant la valeur prise par R sera utile afin de déterminer l'ordre de grandeur de la résistance thermique d'interface Ag/GF.

III.1.3 Conclusion :

Le modèle EMA a permis d'évaluer l'influence théorique de l'orientation des GFs, de leur taille latérale et de la résistance thermique d'interface sur la CT des matériaux composites Ag/GF. Comme attendu, la CT théorique de ces matériaux est fortement anisotrope. La présence de GF induit une augmentation importante de la CT longitudinale, particulièrement à haute concentration en GF, alors qu'elle induit une baisse importante de la CT transverse dès les plus faibles concentrations en GF. Il ressort de cette analyse que l'orientation des GFs est le facteur clé pour obtenir un matériau composite à haute CT. En effet, le modèle prédit qu'une faible augmentation du facteur $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (pour $\langle \cos^2 \theta \rangle > 0,85$) conduit à une augmentation importante de la CT longitudinale des matériaux composites, sans avoir d'influence significative sur leur CT transverse. La taille latérale des GFs a une influence plus faible que le paramètre précédent. Le modèle montre que son augmentation conduit à une diminution de kT , mais ne conduit à une augmentation de kL que dans le cas d'un très bon alignement des GFs ($\langle \cos^2 \theta \rangle > 0,95$) ou d'une forte résistance thermique d'interface ($> 1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$). En dessous de ce seuil, l'augmentation de la taille latérale des GFs entraîne donc à la fois la diminution de kL et de kT . Néanmoins, il a été montré que l'augmentation de la taille des GFs permet d'améliorer leur orientation dans les matériaux composites métal/GF. Compte tenu des conclusions précédentes, cela doit donc permettre d'augmenter leur CT. Pour finir, ce modèle a permis de montrer que la résistance thermique d'interface entre l'argent et les GFs a une influence moindre que l'orientation des GFs sur la CT des matériaux composites Ag/GF. Cependant, si R est de l'ordre de grandeur de $R_{\text{tot}}(\text{AMM}) (9,1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1})$, cela peut entraîner une diminution significative de la CT longitudinale des matériaux.

III.2 Propriétés thermiques des matériaux composites Ag/GF

III.2.1 Conditions expérimentales

La diffusivité thermique des matériaux a été mesurée par le procédé « flash laser » (NETZSCH LFA 457[®], MicroFlash). Celui-ci repose sur la détermination du temps de demi-réponse en température $t_{1/2}$ d'un échantillon (mesuré grâce à un détecteur infrarouge (IR)) après une impulsion thermique (générée grâce à une impulsion laser) (cf. Figure III-7.b) afin de déterminer sa diffusivité thermique a selon l'équation :

$$a(T) = C \times \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad (\text{III-9})$$

Où e est l'épaisseur de l'échantillon (mesurée grâce à un micromètre palmer MITUTOYO IP65[®]) et C une constante dépendante de l'appareil de mesure et égale à 0,1388 dans notre cas. La diffusivité thermique sera exprimée en mm^2/s .

Après usinage des matériaux pour la mesure (cylindre de 10 mm et 6 mm de diamètre pour une épaisseur d'environ 5 mm), un film de graphite est préalablement déposé sur les deux faces de l'échantillon (aérosol KONTAKT CHEMIE graphite 33[®]) afin d'assurer une absorption de la puissance laser et une émissivité IR constante pour l'ensemble des échantillons. Ces derniers sont ensuite placés entre deux masques en carbure de silicium pour effectuer les mesures en conditions quasi-adiabatiques (cf. Figure III-7.a). La température de mesure, qui est de 70 °C (l'appareil est équipé d'un four), permet d'augmenter le rapport signal/bruit du signal IR et ainsi de minimiser la dispersion des mesures. Dans ces conditions expérimentales, l'incertitude de mesure de la méthode flash est de l'ordre de 5 % [182]. Les valeurs présentées par la suite correspondent aux valeurs moyennes de 15 mesures effectuées par échantillons sur un minimum de 3 échantillons par composition et les barres d'erreurs à l'incertitude de mesure de 5 % (l'écart type des mesures étant très inférieur à 5 %).

Notons également que la présence de la couche de graphite ainsi que la température de mesure entraînent une diminution de la diffusivité thermique mesurée par rapport à la diffusivité thermique réelle des échantillons à 25 °C.

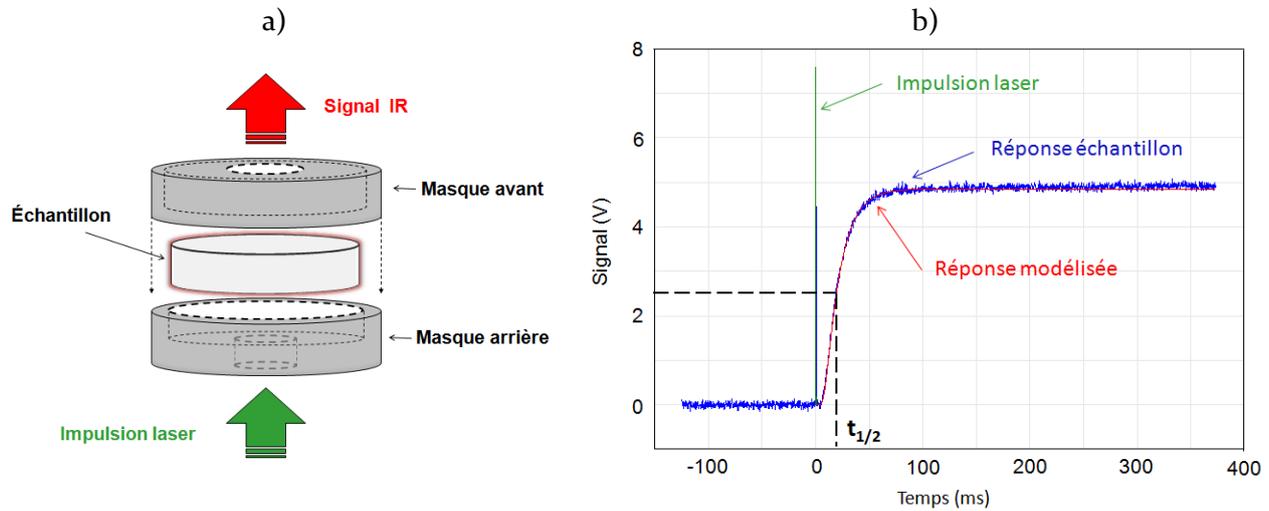


Figure III-7 : a) Représentation schématique du principe de mesure de diffusivité thermique par la méthode flash laser et b) thermogramme mesuré sur un échantillon après une impulsion laser (signal enregistré sur un matériau composite Ag/GF à 70°C).

En connaissant la diffusivité thermique (en m^2/s ; mesurée par flash laser), la masse volumique ρ (en $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$; mesurée par densité Archimède) et la capacité calorifique massique C_p des échantillons (en $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; calculée par la relation (III-11)), on peut en déduire leur conductivité thermique k (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), selon la relation :

$$k(T) = a(T) \times C_p(T) \times \rho(T) \quad (\text{III-10})$$

La capacité calorifique des matériaux composites est calculée à partir des capacités calorifiques individuelles des constituants, en effectuant la loi des mélanges :

$$C_p(T) = \varphi C_p^r(T) + (1 - \varphi) C_p^m(T) \quad (\text{III-11})$$

Avec φ la fraction massique de renfort, C_p^r ($730 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25 °C, $836 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 70 °C) et C_p^m ($235 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25 °C, $237 \text{ J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 70 °C) la capacité calorifique théorique du renfort et de la matrice, respectivement.

III.2.2 Résultats expérimentaux

Les résultats des mesures de diffusivité thermique et les conductivités thermiques correspondantes calculées selon l'équation (III-10) sont présentées Figure III-8. On observe tout d'abord que la DT de l'argent pur est de $168 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ($k = 416 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) pour l'argent atomisé et de $166,5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ($k = 413 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) pour l'argent MLM, alors que la valeur référence pour l'argent est de $172 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ($k = 426 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à 25 °C [6]. Cette légère diminution est attribuable à la température de mesure (70 °C) et à la présence d'une plus forte densité de joints de grains et de porosités résiduelles dans l'argent élaboré par frittage. L'argent MLM ayant une taille de grains inférieure à celle de l'argent atomisé (cf. Chap I.5.1), il possède une plus grande densité de joints de grains, ce qui explique une DT légèrement inférieure à celle de l'argent atomisé. Ces valeurs proches de la DT de référence de l'argent, confirment que la pureté de l'argent obtenu par MLM est suffisante pour des applications thermiques.

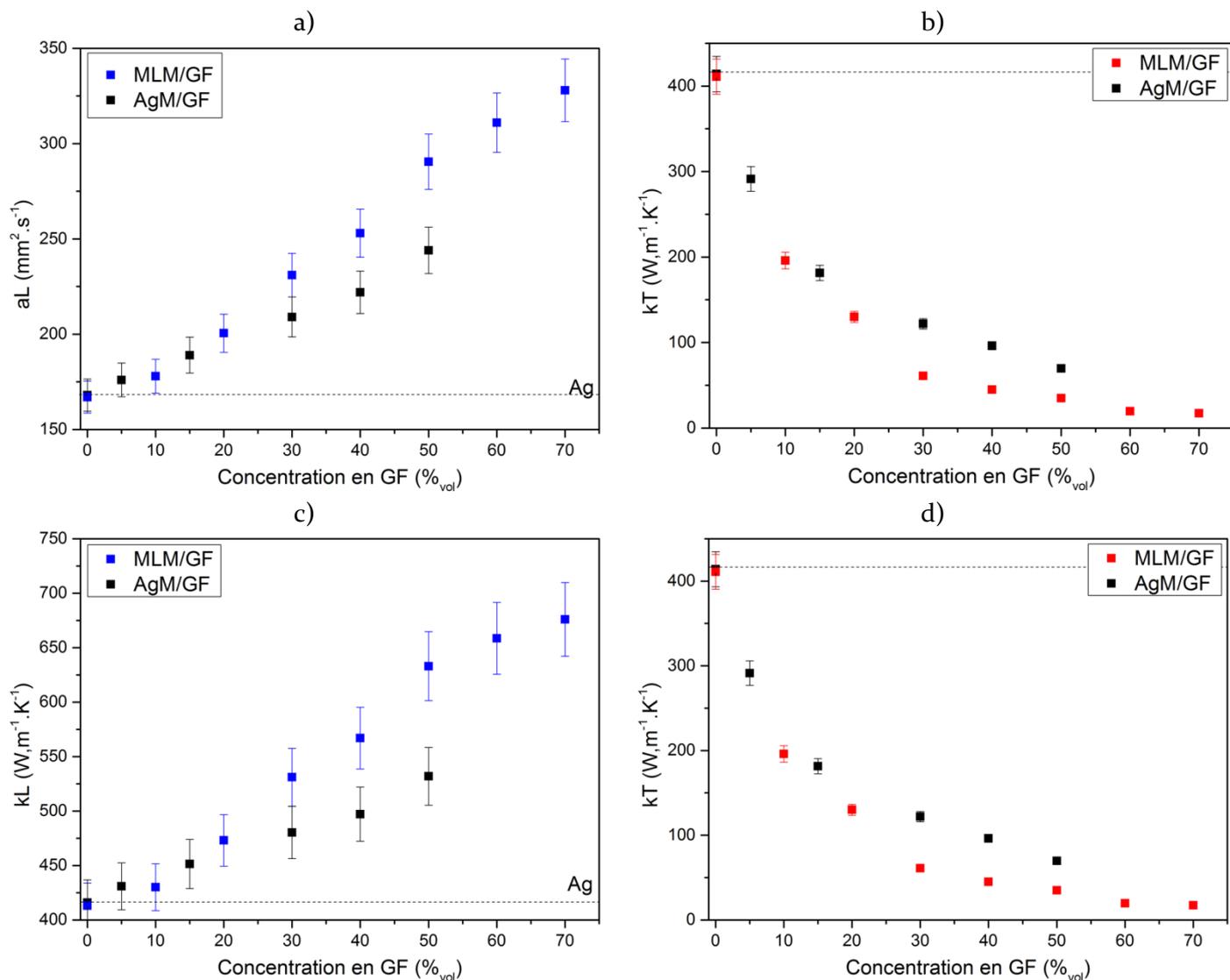


Figure III-8 : Diffusivité thermique a) longitudinale et b) transverse ; conductivité thermique c) longitudinale et d) transverse, des matériaux composites Ag/GF synthétisés par MLM et par mélange mécanique en fonction de la concentration volumique en GF.

Concernant les matériaux composites Ag/GF, on observe, comme cela était attendu, une forte anisotropie de leur DT et, par conséquent, de leur CT. Dans la direction longitudinale, la DT et la CT augmentent de façon importante et régulière avec la concentration en GF, pour les deux types de matériaux composites. Les matériaux synthétisés par mélange mécanique possèdent une CT jusqu'à 25 % supérieure à celle de l'argent pur à 50 %_{vol} en GF, ce qui est équivalent aux résultats rapportés dans la littérature sur des matériaux Cu/GF synthétisés par broyage mécanique [82], [108]. Cependant, contrairement à *Firkowska et al.* qui constate une baisse de la CT pour des concentrations en GF de 10 %_{vol} à 20 %_{vol} [82], la CT des matériaux composites Ag/GF augmente dès les plus faibles concentrations en GF (5 %_{vol}). Ces résultats, en accord avec ceux publiés par *Chamroune et al.* [103] sur des matériaux Al/GF synthétisés par mélange tridimensionnel, indiquent que cette méthode de mélange mécanique est plus adaptée à la synthèse de matériaux composites métal/GF à faible concentration en GF que le broyage planétaire, alors que ces deux méthodes sont équivalentes (du point de vue de la CT des matériaux finaux) pour la synthèse de matériaux composites à plus forte concentration en GF.

La méthode MLM permet quant à elle d'obtenir des matériaux composites ayant une DT longitudinale extrêmement élevée de $328 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ car elle rend possible la synthèse de matériaux composites denses à haute concentration en GF (70 %_{vol}). Cela traduit une vitesse de propagation surfacique du flux de chaleur 1,9 fois plus élevée que dans l'argent [6] et plus de 2,8 fois supérieure à celle du cuivre ($118 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [6]) et de l'aluminium ($100 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [6]). Cette importante augmentation de la DT conduit à une augmentation de la CT jusqu'à 62 % ($676 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) malgré la diminution de la masse volumique des matériaux avec la concentration en GF (cf. équation (III-10)). Ainsi, la méthode MLM développée lors de ces travaux conduit à une augmentation de la CT légèrement supérieure à celle reportée par *Liu et al.* [114] (+ 53 %) sur des matériaux composites Cu/GF à 70 %_{vol} en GF synthétisés par mélange mécanique après un dépôt préalable de cuivre sur les GFs. De plus, on remarque qu'à partir de 30 %_{vol} en GF, la voie de synthèse MLM permet d'obtenir, pour une même concentration en GF, des matériaux ayant une DT et une CT jusqu'à 19 % supérieure à celle des matériaux synthétisés par mélange mécanique ($aL(\text{AgM}/\text{GF}50) = 244 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $kL(\text{AgM}/\text{GF}50) = 532 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ contre $aL(\text{AgMLM}/\text{GF}50) = 290 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $kL(\text{AgMLM}/\text{GF}50) = 633 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Dans la direction transverse, l'évolution de la DT et la CT en fonction de la concentration en GF suit la tendance d'une fonction inverse, avec une forte diminution dès les plus faibles taux de GF, puis une diminution plus faible pour des concentrations en GF supérieures à 30 %_{vol}. A l'inverse de ce qui est observé dans la direction longitudinale, à partir de 30 %_{vol} en GF, les matériaux synthétisés par MLM présentent une DT et une CT transverse inférieures jusqu'à 50 % à celles des matériaux synthétisés par mélange mécanique avec la même concentration en GF ($aT(\text{AgM}/\text{GF}50) = 32 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $kT(\text{AgM}/\text{GF}50) = 70 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $aT(\text{AgMLM}/\text{GF}50) = 16 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $kT(\text{AgMLM}/\text{GF}50) = 35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $aT(\text{AgMLM}/\text{GF}70) = 8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $kT(\text{AgMLM}/\text{GF}70) = 17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Ces résultats suivent la tendance de l'évolution théorique de la CT calculée via le modèle EMA et sont en accord avec ceux reportés dans la littérature avec une diminution de la CT transverse de 80 à 90% (par rapport à la CT des matrices pures) pour des matériaux composites Cu/GF [82], [108] et Al/GF [103], [108].

En considérant les deux directions de mesure, on peut conclure que la méthode MLM conduit à une plus forte anisotropie en DT que le mélange mécanique à partir d'une concentration en GF de 30 %_{vol}. Ainsi, si l'on trace l'évolution de la conductivité thermique équivalente en volume des matériaux composites Ag/C (cf. Figure III-9), on s'aperçoit que seule la méthode MLM permet d'atteindre une kV supérieure à celle de l'argent et cela, à partir de 50 %_{vol} en GF.

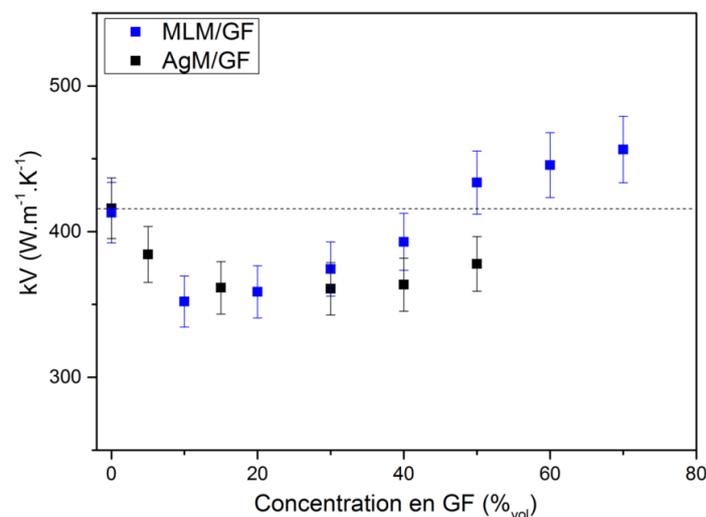


Figure III-9 : Evolution de kV en fonction de la concentration en graphite de matériaux composites Ag/GF synthétisés par MLM et par mélange mécanique.

Comme tout matériau anisotrope, les applications visées devront prendre en compte cette anisotropie dans la fabrication des pièces afin d'en tirer le meilleur parti. La CT volumique n'est donc pas une priorité pour ce type de matériau. Cependant, son augmentation est souvent bénéfique pour la gestion du flux thermique dans les assemblages.

Enfin, les fortes concentrations en GF atteintes grâce à la méthode MLM permettent de diminuer considérablement la masse volumique des matériaux composites tout en augmentant leur CT longitudinale (sans trop dégrader leur CT transverse). Ainsi, si l'on compare la CT spécifique longitudinale de ces matériaux à celle des matériaux composite Ag/GF synthétisés par mélange mécanique (cf. Figure III-10), on peut voir que la méthode MLM permet une augmentation de cette valeur de plus de 75 % et est plus de 3,6 fois supérieure à celle de l'argent pur. Dans la littérature sur les matériaux composites métal/GF, seules les matrices à très faible densité comme l'aluminium et le magnésium permettent d'atteindre des valeurs de CT spécifiques supérieures (jusqu'à 54 %) mais au prix d'une CT et d'une diffusivité thermique absolue bien inférieures ($\sim 360 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le matériau Mg-Ca/GF à 50 %_{vol} synthétisé par métallurgie des poudres [108] et $526 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le matériau Al-Si/GF à 70 %_{vol} synthétisé par infiltration liquide [183]). De plus, on constate que les matériaux composites à forte concentration en GF (jusqu'à 70 %_{vol}) permettent d'atteindre les CT spécifiques les plus élevées pour une matrice donnée. On retrouve ainsi des méthodes de synthèse faisant intervenir un dépôt métallique sur les renforts dans le cas des matériaux Cu/GF [114] et l'infiltration liquide pour les matériaux Al/GF [183].

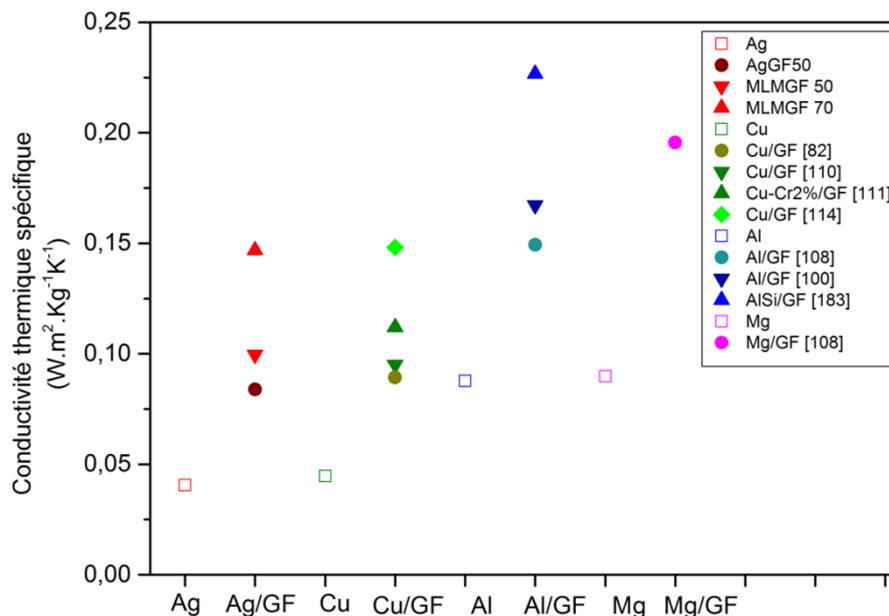


Figure III-10 : Conductivité thermique spécifique longitudinale des matériaux AgMLM/GF70, AgMLM/GF50 et AgM/GF50 comparées à celles d'autres matériaux reportés dans la littérature.

III.2.2.1 Conclusion :

L'intérêt de la MLM face au mélange mécanique est donc de permettre une meilleure exploitation des propriétés intrinsèques des GFs (à partir 30 %_{vol} en GF) tout en autorisant la synthèse de matériaux composites à haute concentration en GF. Cette méthode permet ainsi d'obtenir des matériaux composites alliant une CT extrêmement élevée ($676 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à une densité relativement faible (4,62).

Compte tenu des conclusions tirées lors de l'analyse de la CT théorique des matériaux composites, il existe deux phénomènes pouvant expliquer les différences de CTs entre les matériaux synthétisés par MLM et ceux synthétisés par mélange mécanique (pour une concentration en GF donnée). En effet, les densités relatives des deux types de matériaux étant très proches (cf. chapitre II.5.2), tout comme la CT des matrices pures, de telles différences de CT ne peuvent s'expliquer que par :

- Une différence de résistance thermique entre matrice et renfort
- Une différence de distribution d'orientation des GFs dans les matériaux

L'augmentation de l'anisotropie en propriété thermique traduit, a priori, une meilleure orientation des GFs dans les matériaux synthétisés par MLM. Cependant, afin de déterminer si ce procédé a également une influence sur la résistance thermique d'interface Ag-GF, il est nécessaire de déterminer la distribution d'orientation des GFs.

III.2.3 Distribution d'orientation des GFs

L'orientation en deux dimensions des GFs a été quantifiée par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ® en se basant sur les micrographies des sections des matériaux composites. Après binarisation des micrographies (cf. Figure III-11.b), les particules de graphites sont associées à des ellipses et leur orientation est définie par l'angle (θ) pris entre le grand diamètre de l'ellipse en question et la direction perpendiculaire à l'axe de compression du matériau (cf. axe bleu sur la Figure III-11.c). En première approximation, cette direction de référence est déterminée en alignant les bords de l'échantillon avec la fenêtre de prise de vue du MEB (axe bleu sur la Figure III-11.c). Par la suite, afin d'éliminer les erreurs engendrées par la découpe et le positionnement manuel des échantillons dans la chambre du microscope, cette direction est ajustée sur la valeur moyenne des θ mesurées, de sorte que $\theta_{\text{moyen}} = 0$.

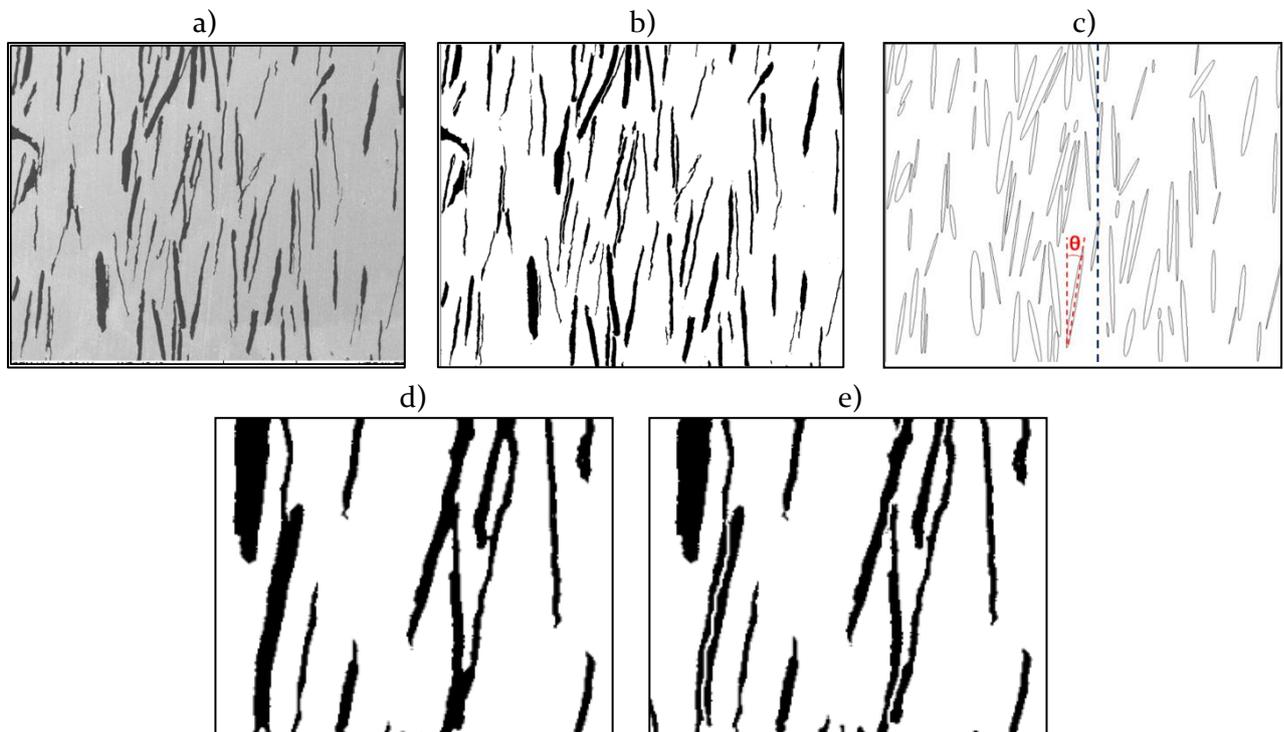


Figure III-11 : a) Micrographie MEB (SE, 10 KV) d'un matériau composite AgM/GF20, b) image binarisée, c) association des particules à des ellipses et mesure d'angle correspondante, d) image binarisée brute et e) image binarisée après séparation manuelle des particules de GF jointes.

Notons également que certaines particules de graphite sont en contact et ne peuvent pas être individualisées automatiquement lors de la binarisation de l'image (qui repose sur des différences de contraste). Ces particules sont donc séparées manuellement comme l'illustre la Figure III-11.e. Par conséquent, la précision de la mesure diminue avec l'augmentation de la concentration en graphite dans les échantillons, car elle nécessite de plus en plus d'interventions manuelles.

Le traitement statistique des données (au minimum 600 mesures par échantillon) permet d'extraire la distribution d'orientation des GFs (obéissant à une loi normale) et son écart type σ (cf. Figure III-12). On peut ainsi remonter au paramètre d'orientation $\langle \cos^2(\theta) \rangle$ selon les relations (III.3) et (III.4) (cf. Tableau III-2). Les mesures n'ont cependant pas pu être effectuées sur les échantillons chargés à 60 et 70 %_{vol} car la séparation manuelle des GFs devient hasardeuse dans ces conditions.

Tableau III-2 : Ecart type de la distribution d'orientation σ mesurée par analyse d'image sur différents matériaux composites Ag/GF et distribution d'orientation de la loi normale de distribution σ des différents matériaux composites élaborés dans cette étude.

Concentration en GF	σ AgM/GF	$\langle \cos^2(\theta) \rangle$ AgM/GF	σ AgMLM/GF	$\langle \cos^2(\theta) \rangle$ AgMLM/GF
10 % _{vol}	0,29	0,85	0,33	0,82
20 % _{vol}	0,30	0,84	0,29	0,85
30 % _{vol}	0,26	0,88	0,21	0,92
40 % _{vol}	0,26	0,88	0,21	0,92
50 % _{vol}	0,23	0,90	0,21	0,92

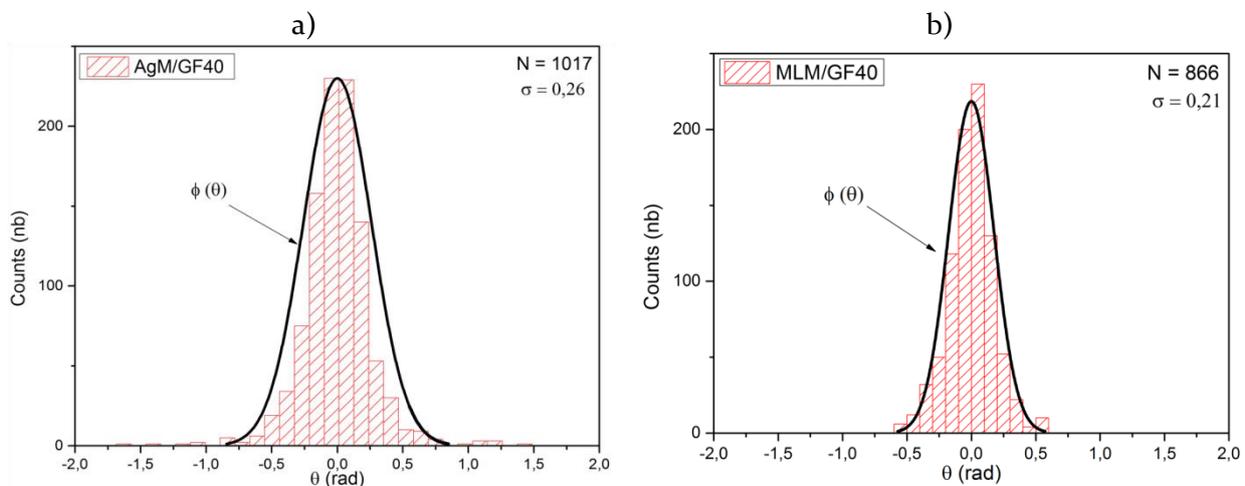


Figure III-12 : Distribution statistique de θ mesurée par analyse d'image et loi normale correspondante pour a) AgM/GF40 et b) MLMGF/40.

On observe une corrélation entre l'orientation des GFs et la CT des matériaux composites. En effet, pour une concentration inférieure à 30 %_{vol}, les distributions d'orientation des GFs sont proches entre les matériaux synthétisés par MLM et par mélange mécanique, tout comme leur CT. Au dessus de 30 %_{vol} en GF, la distribution d'orientation devient plus étroite dans les deux types de matériaux. Le phénomène d'auto-orientation des GFs reporté dans la littérature sur des matériaux Cu/GF [82], [83] a donc également lieu dans les matériaux composites Ag/GF synthétisés par mélange tridimensionnel et par MLM.

En outre, au-delà de 30 %_{vol} en GF, le paramètre d'orientation $\langle \cos^2 \theta \rangle$ des matériaux synthétisés par MLM est légèrement supérieur à celui des matériaux synthétisés par mélange mécanique, ce qui traduit que cette méthode favorise le phénomène d'auto-orientation des renforts. Cette observation peut s'expliquer par la morphologie différente des poudres matricielles. En effet, la morphologie sphérique et monodisperse de la poudre d'argent MLM octroie une certaine mobilité aux GFs lors des étapes de mise en forme des matériaux, alors que la morphologie et la taille plus aléatoire de la poudre d'argent atomisée entrave cette mobilité.

Même si elles sont faibles, ces différences d'orientation peuvent expliquer les différences de CT entre ces deux types de matériau. En effet, nous avons vu que l'influence du paramètre d'orientation est d'autant plus importante que la concentration en GF est grande. Afin de valider cette hypothèse, les valeurs expérimentales de CT ont donc été confrontées à celles prédites par le modèle EMA en utilisant les paramètres d'orientation mesurés par analyse d'image (qui sont donc considérés comme représentatifs de l'orientation des GFs dans le volume des matériaux).

On notera que les valeurs de paramètre d'orientation mesurées par spectroscopie Raman polarisée par *Firkowska et al.* (matériaux composites Cu/GF) sont inférieures à celles mesurées dans cette étude. Ces auteurs rapportent un $\sigma = 0,69$ ($\langle \cos^2(\theta) \rangle = 0,54$) pour une concentration à 10 %_{vol}, $\sigma = 0,61$ ($\langle \cos^2(\theta) \rangle = 0,58$) pour 20 %_{vol} et $\sigma = 0,37$ ($\langle \cos^2(\theta) \rangle = 0,80$) pour les concentrations supérieures. Ces valeurs conduisent à une CT inférieure à celle de la matrice pure pour une concentration en GF de 10 et 20 %_{vol}, ce qui n'a pas été observé dans ces travaux. Ces auteurs obtiennent néanmoins une CT longitudinale de $500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 50 %_{vol} en GF grâce au phénomène d'auto-orientation et a une résistance thermique d'interface extrêmement faible voisine de $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$.

III.2.4 Confrontation des résultats expérimentaux au modèle théorique

L'évolution théorique de la CT des matériaux composites Ag/GF a été calculée à partir du modèle EMA en utilisant les paramètres d'orientation mesurés par analyse d'image. Les autres paramètres de calculs utilisés sont les suivants : $D = 550 \text{ }\mu\text{m}$; $e = 30 \text{ }\mu\text{m}$; $k_{\text{LGF}} = 1200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{\text{TGF}} = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{\text{Ag-MLM}} = 413 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{\text{Ag-atomisé}} = 416 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La Figure III-13 représente la superposition des CTs expérimentales mesurées sur les matériaux MLM et des CTs théoriques obtenues en utilisant les différents paramètres d'orientation présentés dans le Tableau III-2. La résistance thermique d'interface étant le seul paramètre « libre » du calcul EMA, celui-ci a été utilisé comme paramètre d'ajustement afin d'obtenir la meilleure superposition possible entre les CTs expérimentales et théoriques. Ainsi pour $R = 3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$, on obtient une bonne corrélation des valeurs expérimentales avec le modèle EMA, en particulier dans la direction longitudinale des matériaux. En effet, les courbes de kL calculées avec un $\langle \cos^2(\theta) \rangle$ égal à 0,82 ; 0,85 et 0,92 sont en adéquation avec les valeurs de CT mesurées sur AgMLM/GF10, AgMLM/GF20 et AgMLM/GF30,40,50, respectivement.

La résistance thermique d'interface entre l'argent et les GFs est donc de l'ordre de $3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ dans ces matériaux composites. Cette valeur est inférieure à celle calculée via le modèle acoustique ($9,1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$) et supérieure à celle calculée via le modèle diffusif ($2,7.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$). Elle a ainsi un sens physique puisqu'à température proche de l'ambiante, la résistance thermique (entre un matériau métallique et céramique) est fréquemment constituée de la superposition d'une composante acoustique et phononique (qui ne sont pas discernables expérimentalement) [76]. La résistance thermique d'interface déterminée précédemment est donc de l'ordre de grandeur de la résistance thermique d'interface intrinsèque du système Ag-GF (cf. Chap II.2.2.2).

Cela suppose que la résistance thermique extrinsèque (résistance de contact, présence de porosité à l'interface, etc) est faible dans ce type de matériaux composites, malgré l'absence d'une interphase. Concernant la CT transverse, on constate que les valeurs expérimentales suivent la tendance générale du modèle EMA, mais que la correspondance entre valeurs théoriques et expérimentales est moins bonne que celle observée dans la direction longitudinale. En effet, pour une concentration ≥ 30 %_{vol} les matériaux ont une CT transverse légèrement inférieure à la CT théorique.

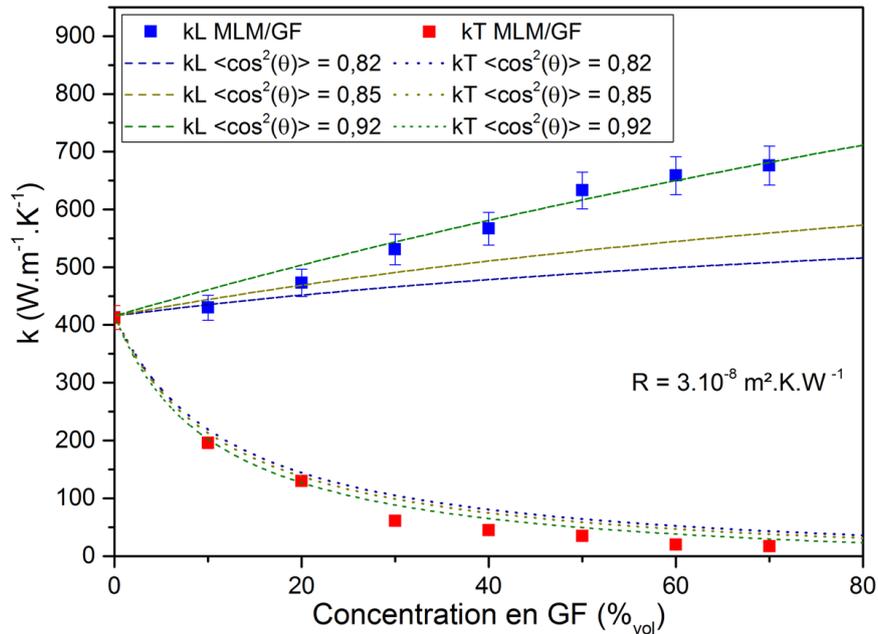


Figure III-13 : Conductivité thermique expérimentale des matériaux MLMGF et CT théorique calculée via le modèle EMA en utilisant les paramètres d'orientation mesurés par analyse d'image.

La même méthode a été appliquée sur les matériaux composites synthétisés par voie mécanique. On observe Figure III-14, que si l'on fixe la valeur de R à $3,10^{-8}$ m².K.W⁻¹, on obtient une corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales seulement pour les faibles concentrations volumiques en GF (10 et 20 %_{vol}). En effet, pour des taux de GF supérieurs à 30 %_{vol}, la CT longitudinale de ces matériaux continue de suivre la courbe théorique calculée pour un paramètre d'orientation $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,85$, alors que l'analyse d'image montre que celui-ci prend la valeur de 0,88 pour une concentration en GF de 30 et 40 %_{vol} et de 0,90 pour 50 %_{vol} (cf. Tableau III-2).

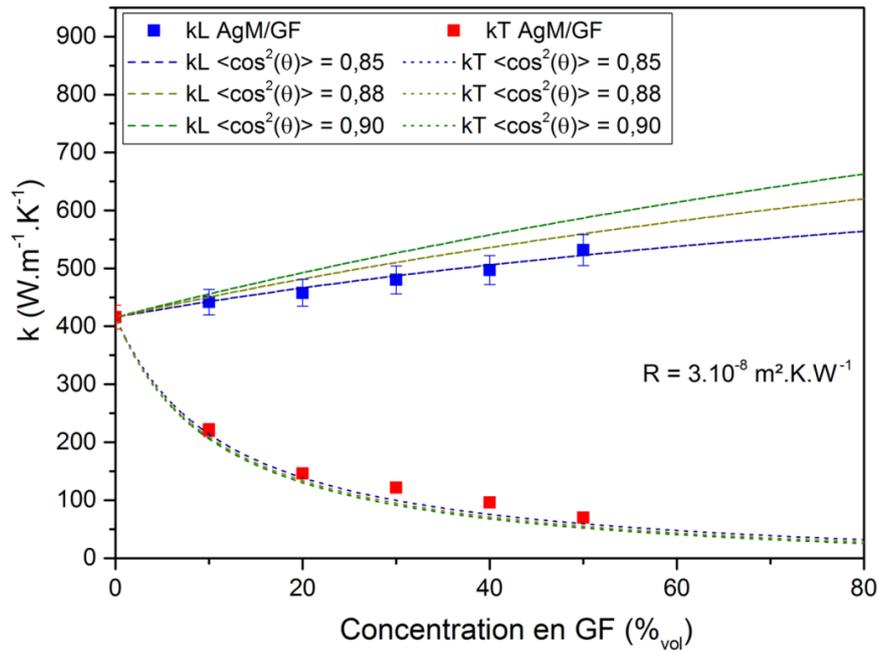


Figure III-14 : Conductivité thermique expérimentale des matériaux AgGF et CT théorique calculée via le modèle EMA en utilisant les paramètres d'orientation mesurés par analyse d'image et en fixant $R = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

La résistance thermique d'interface a donc de nouveau été ajustée pour faire correspondre les CTs théoriques et expérimentales. Comme le montre la Figure III-15, cette correspondance est obtenue pour $R = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, soit une valeur plus de 3 fois supérieure à la précédente.

Cela explique pourquoi le phénomène d'auto-orientation des GFs n'est pas visible sur la CT des matériaux composites synthétisés par mélange mécanique (car cet effet est compensé par l'augmentation de R). On remarque cependant que cette valeur de résistance permet également d'avoir une adéquation correcte entre CT théorique et expérimentale pour les matériaux chargés à 10 et 20 $\%_{\text{vol}}$. En effet, les différences de paramètre d'orientation sont faibles dans le cas des matériaux synthétisés par mélange mécanique (cf. Tableau III-2), et la CT des matériaux composites est d'autant moins dépendante de l'orientation des GFs et de R que la concentration en GF est faible (cf. Figure III-3 et Figure III-5). Ainsi, la détermination de la résistance thermique d'interface par cette méthode est plus fiable dans le domaine de forte concentration en GF.

Dans la direction transverse, on n'observe pas d'évolution significative de la CT théorique quand R passe de $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ à $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Comme dans le cas des matériaux MLM, la superposition entre les CTs expérimentales et théoriques est moins bonne que dans la direction longitudinale à partir de 30 $\%_{\text{vol}}$ en GF, mais on observe cette fois-ci une CT légèrement supérieure à celle calculée via le modèle EMA.

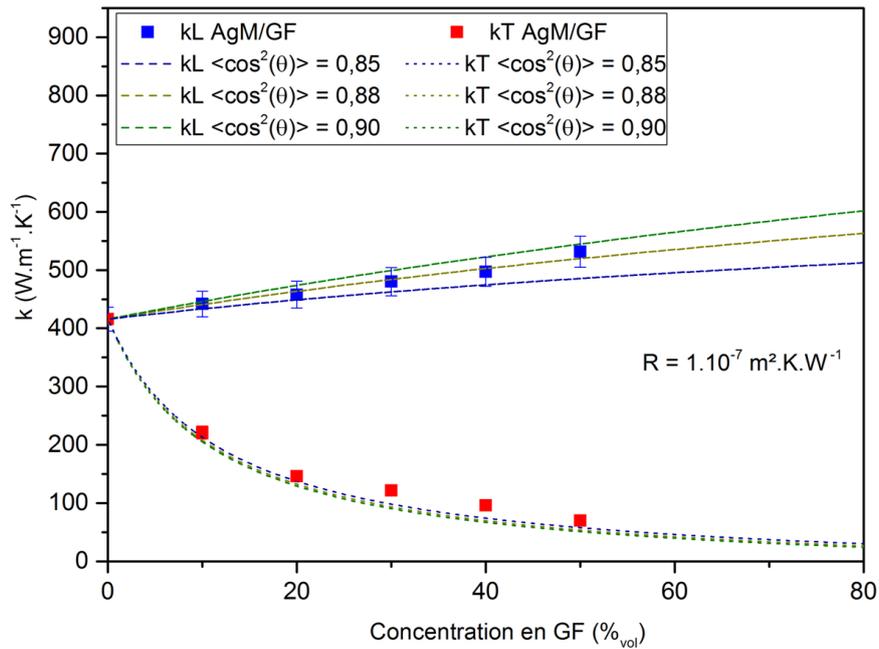


Figure III-15 : Conductivité thermique expérimentale des matériaux AgGF et CT théorique calculée via le modèle EMA en utilisant les paramètres d'orientation mesurés par analyse d'image et en fixant $R = 1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$.

Les matériaux synthétisés par MLM et par mélange mécanique étant très proches du point de vue de leur composition, il est peu probable que la résistance thermique d'interface intrinsèque entre l'argent et les GFs soit différente dans les deux matériaux. Cette différence de résistance ne peut donc s'expliquer que par des considérations extrinsèques.

Nous avons vu précédemment (cf. chapitre II) que la méthode MLM permettait d'atteindre des concentrations en GFs plus importantes que la méthode mécanique, du fait de la présence d'un dépôt d'argent à la surface des GFs qui limite les contacts directs entre les particules de graphite. Ce dépôt peut également expliquer les observations précédentes.

En effet, l'argent et le graphite formant un système non réactif, une certaine porosité est nécessairement présente à l'interface Ag/GF. La ductilité de l'argent couplée au phénomène de fretage des renforts font que l'épaisseur de la porosité interfaciale reste faible, ce qui permet un transfert thermique correct entre l'argent et le graphite dans les deux types de matériau. Cependant, le dépôt d'argent du procédé MLM optimise le contact entre matrice et renfort (cf. Figure 24.a, chap III), et peut ainsi permettre de diminuer le taux de porosité interfaciale.

La différence de morphologie entre les deux types de poudre d'argent peut également expliquer la variation de R selon le procédé d'élaboration des matériaux. En effet, on observe sur les micrographies de la Figure III-16 que la zone interfaciale des GF est fortement déformée dans les matériaux composites utilisant la poudre d'argent atomisée alors qu'elle est quasiment plane dans les matériaux synthétisés par MLM. Cette importante rugosité interfaciale peut conduire à une augmentation de la résistance thermique Ag-GF, en particulier une augmentation de la composante acoustique de R (cf. Chapitre I.2.2).

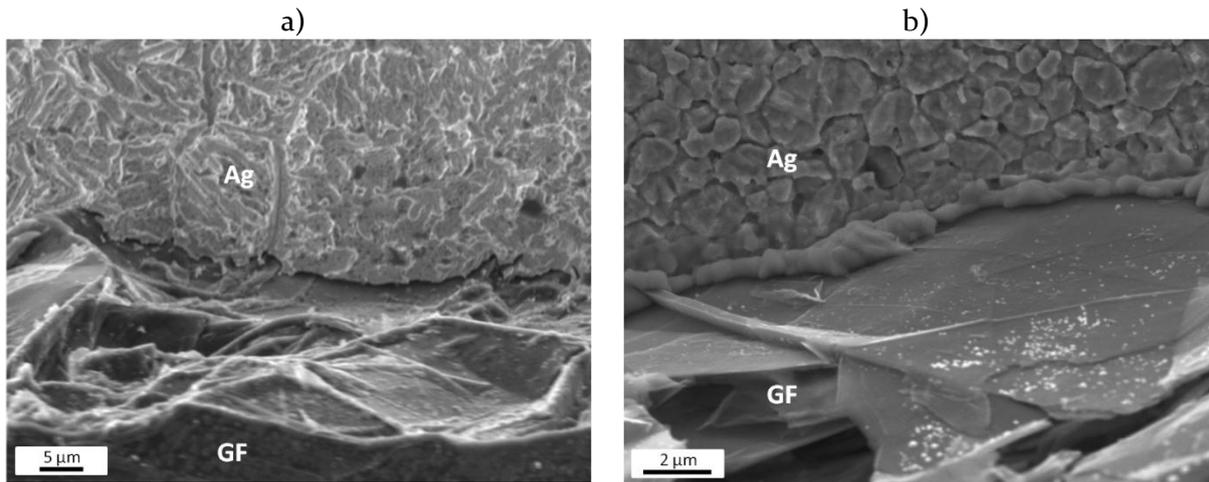


Figure III-16 : Micrographies MEB (E = 10 KV, SE) de la zone interfaciale Ag-GF après attaque électrochimique profonde, a) dans un matériau composite AgM/GF40 et b) dans un matériau composite AgMLM/GF40.

Ces deux phénomènes peuvent donc expliquer que la résistance thermique d'interface globale soit plus faible dans les matériaux MLM que dans les matériaux synthétisés par mélange mécanique. La quantité d'interface (en nombre et en surface) étant croissante avec l'augmentation de la concentration en GF tout comme la dépendance de la CT en R , cela explique que ce phénomène soit plus visible sur les matériaux composites fortement chargés. Cette dépendance de R avec la concentration en GF peut également être due à l'augmentation du nombre de contacts directs entre les particules de graphite, qui sont le siège de la formation de porosité et donc d'une importante résistance thermique dans le matériau (les contacts directs étant limités par le dépôt d'argent sur les GFs dans les matériaux MLM, leur effet sur R est moins visible dans ces matériaux).

Dans le but de confirmer que R est élevée ($\sim 1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$) dans les matériaux composites synthétisés par mélange mécanique, l'influence de la taille latérale des GFs sur la CT des matériaux a été étudiée.

III.2.5 Influence de la taille latérale des renforts

Le modèle EMA permet de connaître l'influence de la taille latérale des renforts (D) sur la CT des matériaux composites pour une distribution d'orientation des renforts donnée. Par conséquent, il ne prend pas en compte le fait que l'alignement des renforts soit favorisé lorsque D est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ et plus [83].

Nous avons vu dans la section III.1.2.3 que l'évolution de la CT des matériaux en fonction de D peut apporter des informations importantes car elle est dépendante de la valeur de la résistance thermique d'interface mais également de la distribution d'orientation des GFs. Pour extraire des informations sur R , il est donc nécessaire de maintenir une orientation des GFs proche de celle des matériaux précédents (AgM/GF). Des matériaux composites ont donc été synthétisés par mélange mécanique en utilisant des GF d'une taille latérale moyenne de $375 \mu\text{m}$ et $175 \mu\text{m}$ et d'épaisseur moyenne de $30 \mu\text{m}$ (soit supérieure à la taille latérale seuil pour l'orientation des GFs [83]) et sont notés AgM/GF-375 et AgM/GF-175 respectivement. Les CTs longitudinales et transverses de ces matériaux sont présentées Figure III-17 et comparées à la CT des matériaux composites AgM/GF précédents ici nommés AgM/GF-550 (synthétisés par mélange mécanique avec des GFs de taille latérale moyenne de $550 \mu\text{m}$). On observe que la CT des matériaux composites varie peu lorsque la taille latérale des renforts varie entre 175 et $550 \mu\text{m}$ et que pour une même concentration en GF, les variations de CT entre les matériaux sont inférieures à l'incertitude de mesure (5%). Il est donc difficile d'extraire de cette étude une information sur la valeur de la résistance thermique d'interface Ag-GF.

En outre, dans la direction transverse et pour une concentration en GF donnée, les matériaux AgM/GF-175 et AgM/GF-375 ont une CT quasi-identique et inférieure à la CT des matériaux AgM/GF-550 à partir d'une concentration de 30 %_{vol}. Cette observation va à l'encontre de la variation théorique de la CT en fonction de D calculée via le modèle EMA dans la section III.1.2.3 de ce manuscrit et reste inexpliquée. Une nouvelle fois, la précision du modèle EMA semble moindre dans la direction transverse des matériaux et il semblerait qu'un phénomène non pris en compte par le modèle EMA joue un rôle important sur la CT transverse de ce type de matériaux composites.

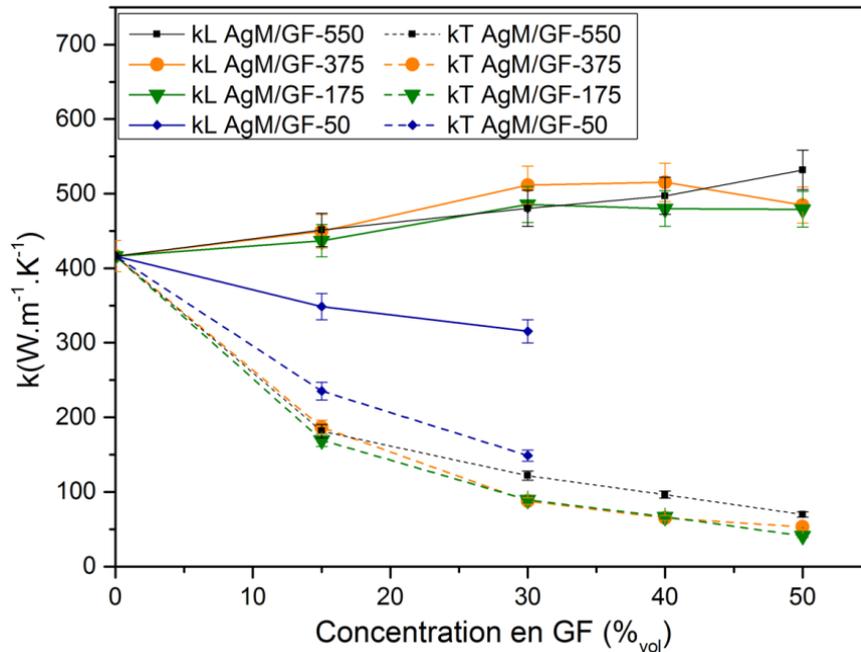


Figure III-17 : Conductivité thermique expérimentale des matériaux composites AgM/GF synthétisés avec des GFs de différentes tailles latérales.

Pour finir, afin de confirmer qu'une taille latérale supérieure à 100 μm est nécessaire pour obtenir une bonne orientation des GFs par compression uni-axiale, des GFs avec un D moyen de 50 μm et une épaisseur moyenne de 2 μm ont été utilisés. La CT des matériaux composites utilisant ce type de GF (synthèse par mélange mécanique) est notée AgM/GF-50 sur la Figure III-17. On observe que la CT de ces matériaux diminue dans les deux directions de mesure avec la concentration en GF et que l'anisotropie en CT est plus faible que pour les autres matériaux. Cette évolution de la CT est typique de celle d'un matériau composite dans lequel les GFs ont une large distribution d'orientation et confirme donc la mauvaise orientation des GFs dans ces matériaux.

III.2.6 Conclusion

La comparaison des CT expérimentales et théoriques des matériaux composites couplées à la détermination de la distribution d'orientation des GFs par analyse d'image a donc permis d'expliquer les différences de CT longitudinale observées entre les matériaux synthétisés par MLM et par mélange mécanique (pour une concentration en GF donnée). Il ressort de cette analyse que la méthode MLM permet à la fois de favoriser l'orientation des GFs dans la matrice tout en diminuant la résistance thermique d'interface entre l'argent et les GFs.

Pour les matériaux composites faiblement concentrés en graphite (entre 5 et 20 %_{vol}), la distribution d'orientation des GFs est similaire dans les deux types de matériau, et la CT est faiblement dépendante de R.

On n'observe donc pas de différence significative de CT entre les deux types de matériau et la méthode MLM présente peu d'intérêt face au mélange mécanique dans cette gamme de concentration.

En revanche, à partir d'une concentration de 30 %_{vol}, le phénomène d'auto-orientation des GFs est plus marqué dans les matériaux MLM car la morphologie et l'étroite distribution en taille de la poudre matricielle permet une plus grande mobilité des renforts lors de la mise en forme des matériaux. De plus, pour ces fortes concentrations en GF, la présence d'argent en surface des renforts permet de maintenir une résistance thermique d'interface relativement faible (de l'ordre de $3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$) comparée à celle mesurée (de façon indirecte) sur les matériaux synthétisés par mélange mécanique (de l'ordre de $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$). Ces deux effets expliquent que la CT longitudinale des matériaux MLM soit jusqu'à 19 % supérieure à celle des matériaux synthétisés par mélange mécanique, pour une même concentration en GF. Compte tenu de la faible dépendance en R de la CT lorsque les matériaux sont faiblement concentrés en GF, il est néanmoins difficile de savoir si R est initialement de l'ordre de $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ dans les matériaux synthétisés par mélange mécanique ou si sa valeur augmente avec la concentration en renfort du fait de l'augmentation du nombre de défauts à l'interface. En tout état de cause, cette différence de R entre les deux types de matériaux s'explique par la faible résistance thermique extrinsèque obtenue dans les matériaux MLM. La valeur de la résistance thermique d'interface de $3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ se situe en effet entre les bornes définies par le modèle acoustique et diffusif. Elle est de plus du même ordre de grandeur que celle mesurée par Schmidt *et al.* [184] par thermorélectance, sur des films minces métal/HOPG (mesure selon l'axe c du graphite dans le but de déterminer la résistance thermique d'interface entre métal et nanotube de carbone). Ces derniers rapportent une résistance thermique de $3,3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ (260 K) pour le système Au/HOPG, dont les propriétés thermiques de part et d'autre de l'interface sont proches de celles du système Ag/GF, et de $2,3.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$, $2,0.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ et $8,5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ pour les systèmes réactifs Cr/HOPG, Al/HOPG et Ti/HOPG, respectivement [184]. En revanche, ces valeurs de R diffèrent largement de celles déterminées par Frikoswka *et al.*, en utilisant une méthode de détermination analogue à celle utilisée dans ces travaux sur des matériaux composites Cu/GF [82]. Ces auteurs rapportent en effet un $R \leq 1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ [82], soit une valeur inférieure à la résistance thermique intrinsèque théorique du système Cu/graphite calculée par DMM (qui représente donc la limite basse de R [185]) qui est égale à $2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ [159]. Pour finir, l'ensemble de ces résultats confirme que le modèle EMA est adapté pour prédire la CT longitudinale de ce type de matériau composite et permet d'estimer avec une bonne précision la résistance thermique d'interface entre matrice et renfort en connaissant la distribution d'orientation des renforts. On notera cependant que ce modèle semble moins précis pour estimer la CT transverse de ces matériaux.

III.3 Propriétés thermiques des matériaux composites Ag/rGO

III.3.1 Conductivité thermique théorique des matériaux composites Ag/rGO

Pour l'étude de la CT des matériaux nano-composites Ag/GNP, la même démarche que la précédente a été appliquée. Le modèle EMA a donc été utilisé dans le but d'identifier les paramètres clés qui vont influencer la CT des matériaux nano-composites Ag/GNP.

La taille nanométrique des GNPs leur confère une grande surface spécifique. D'un point de vue thermique, cela peut être un avantage par rapport au graphite puisque cela augmente la surface d'échange thermique entre matrice et renfort. En revanche, cela va également engendrer une dépendance beaucoup plus prononcée de la CT des matériaux vis-à-vis de la résistance thermique d'interface qui existe entre l'argent et les GNPs. En outre, la tendance à l'agglomération de ces nano-renforts limite leur concentration volumique à quelques pourcents.

Dans ces conditions, il est difficile d'estimer si la présence de ces nano-renforts sera bénéfique aux propriétés thermiques des matériaux. Le modèle EMA apparaît alors comme un outil important pour anticiper les évolutions de la CT des matériaux nano-composites Ag/GNP et déterminer les conditions requises pour obtenir un matériau dont la CT est supérieure à celle de l'argent pur. Les GNPs utilisés dans ces travaux possèdent une taille latérale moyenne de 5 μm et sont composés d'une dizaine de plans graphites, leur épaisseur est donc d'environ 3,7 nm et leur CT est proche de celle de graphite (cf. figure I-6.b). Afin d'évaluer l'influence de la résistance thermique d'interface et de l'orientation des GNPs sur la CT des matériaux composites Ag/GNP, celle-ci a été calculée via le modèle EMA pour différentes valeurs de R et pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle$ de 1 et de 0,95. Les résultats pour une concentration en GNP allant de 0 à 5 %_{vol} sont présentés sur la Figure III-18 (autres paramètres de calcul utilisés : $D_{\text{GF}} = 5 \mu\text{m}$; $e_{\text{GF}} = 3,7 \text{ nm}$; $k_{\text{LGNP}} = 1200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{\text{TGNP}} = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{\text{Ag}} = 420 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

De plus, dans le but d'estimer le potentiel de ces matériaux nano-composites, les mêmes calculs ont été effectués en utilisant les caractéristiques du graphène pour les renforts, soit une épaisseur de 0,34 nm (supérieure au rayon atomique du C) [186], [187] et une conductivité longitudinale de 5300 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et sont présentés Figure III-20 (autres paramètres de calcul utilisés : $D_{\text{Graphène}} = 5 \mu\text{m}$; $k_{\text{TGraphène}} = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $k_{\text{Ag}} = 420 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

On observe Figure III-18.a que pour un alignement parfait des GNPs, le modèle EMA prévoit une forte chute de kT dès les plus faibles concentrations volumiques en renfort. Dans cette direction, R a une forte influence sur la conductivité thermique des matériaux, avec une diminution de kT lorsque R augmente. L'influence de la résistance thermique d'interface est plus faible sur la CT longitudinale, si bien que le modèle prévoit une kL légèrement supérieure à celle de l'argent pur pour un R du même ordre de grandeur que celui calculé via le modèle AMM ($R = 1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$). Cependant, compte tenu de la faible concentration en GNP et de leur CT intrinsèque, l'augmentation de kL reste faible, même pour un R hypothétique de $1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ ($\sim 460 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 5%_{vol}).

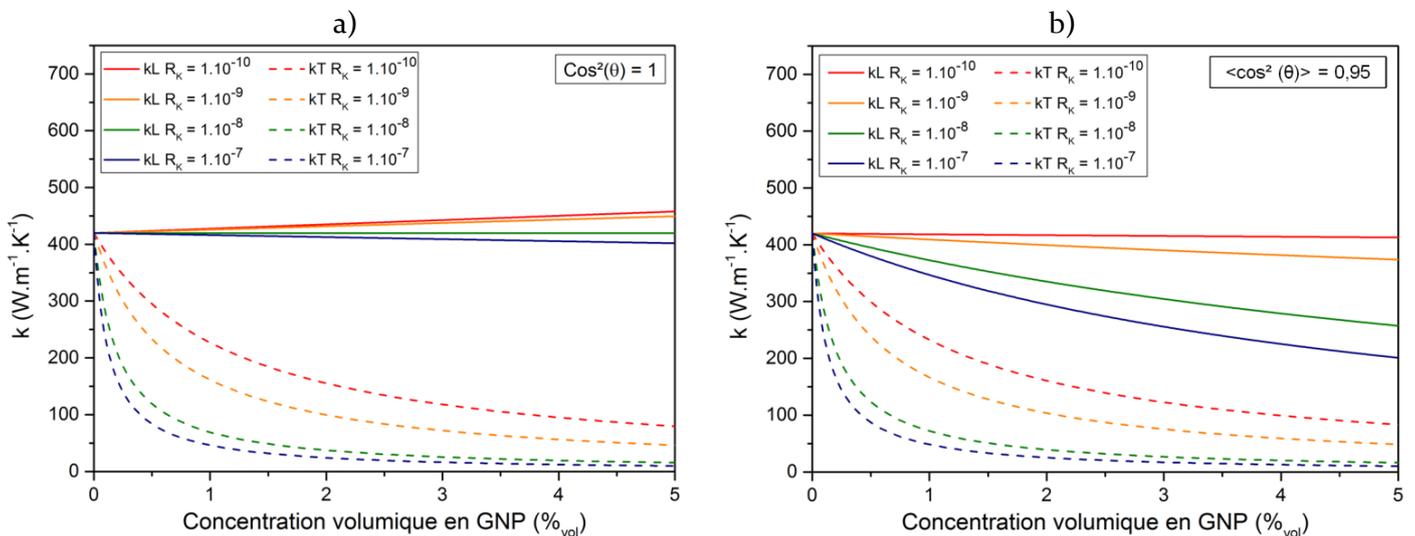


Figure III-18 : Evolution théorique de la conductivité thermique des matériaux composites Ag/GNP en fonction de la concentration volumique en GNP pour différentes valeurs de R_K et a) pour un $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1$, b) pour un $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 0,95$.

Pour une orientation légèrement inférieure des GNPs ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,95$, cf. Figure III-18.b), kL diminue fortement avec la concentration volumique en GNP pour $R \geq 1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et reste quasi-constante pour $R = 1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. Dans ces conditions d'orientation, R a une plus forte influence sur kL que dans les conditions précédentes, ce qui indique que kL

dépend d'autant plus de R que l'orientation des GNPs est faible. Dans la direction transverse, la diminution de l'orientation des GFs entraîne une légère augmentation de kT .

Pour finir l'évolution théorique de la CT a été déterminée en utilisant des paramètres plus proches de ceux de nos matériaux. En supposant que la résistance thermique d'interface Ag/GNP est identique à celle déterminée pour le système Ag/GF, R a été fixé à $3.10^8 \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. De plus, d'après les micrographies présentées dans le chapitre II.5.3 (Figure II-31), il semblerait que les GNPs ne soient pas ou peu orientées dans une direction privilégiée, la CT a donc été calculée pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle$ égal à $1/3$, $1/2$ et $0,7$. Les résultats présentés sur la Figure III-19 montrent que la CT des matériaux est fortement décroissante avec la concentration en GF et cela dans les deux directions de mesure. En effet, dans ces conditions, la CT longitudinale devient inférieure à $100 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à partir de $3 \text{ \%}_{\text{vol}}$ pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,7$.

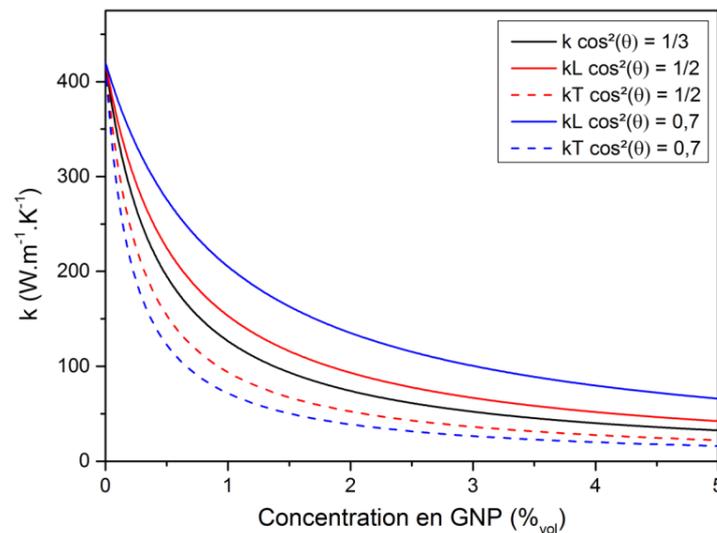


Figure III-19 : Conductivité thermique théorique de matériaux composites Ag/GNP pour différents paramètres d'orientation $\langle \cos^2 \theta \rangle$ avec $R = 3.10^8 \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$.

Si l'on effectue les mêmes calculs en considérant que les renforts sont des particules de graphène, on observe que pour $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ (cf. Figure III-20.c), les évolutions de kL et de kT suivent les mêmes tendances que celles observées lorsque les renforts sont des particules de GNPs. Pour un R faible ($1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$), sa très grande CT intrinsèque permet d'atteindre un kL plus élevé que dans le cas des GNPs (jusqu'à $650 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $5 \text{ \%}_{\text{vol}}$ pour $R = 1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$). Néanmoins kL devient du même ordre de grandeur que celui calculé avec les GNPs lorsque R est de l'ordre de 1.10^{-8} à $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. Dans ces conditions, il apparaît donc que la résistance thermique d'interface est le facteur limitant de kL car celle-ci ne dépend quasiment plus de la conductivité longitudinale intrinsèque des renforts ($kL_{\text{GNP}} = 1200 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $kL_{\text{graphène}} = 5300 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Concernant kT , on observe une décroissance en fonction de la concentration en graphène encore plus prononcée que dans le cas des GNPs, avec une forte diminution dès les plus faibles concentrations en graphène.

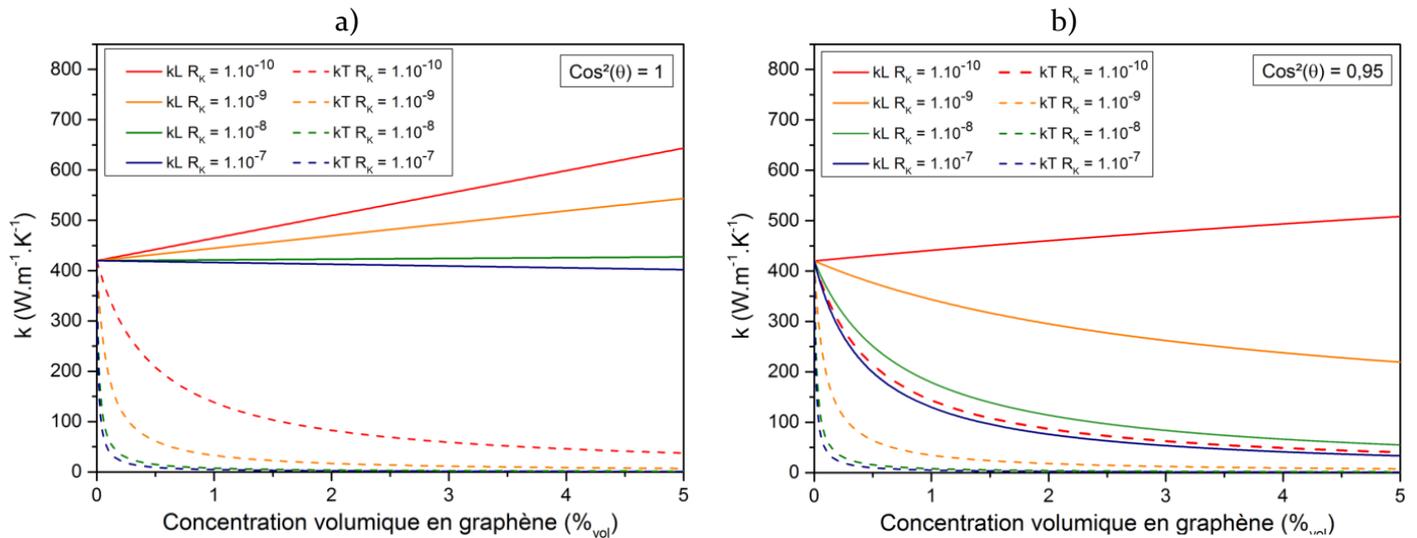


Figure III-20 : Evolution théorique de la conductivité thermique des matériaux composites Ag/graphène en fonction de la concentration volumique en graphène pour différentes valeurs de R et a) pour un $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1$, b) pour un $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 0,95$.

Enfin, si on observe l'évolution théorique de la CT de matériaux composites Ag/graphène, lorsque $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,95$, on s'aperçoit que kL n'augmente que si R est de l'ordre de $1.10^{-10} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$, puis diminue fortement lorsque R devient supérieure ou égale à $1.10^{-9} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$. Dans ces conditions, l'orientation des renforts et la résistance thermique d'interface dominent la CT du matériau composite, à tel point que l'utilisation du graphène à la place des GNPs conduit à une diminution de la CT du matériau lorsque R est supérieure ou égale à $1.10^{-9} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$.

L'ensemble de ces observations est attribuable au nombre de particules présentes dans le matériau et à la surface d'interface entre l'argent et les renforts. En effet, l'augmentation de la surface spécifique des renforts entraînée par leur dimension nanométrique conduit à une influence croissante de la résistance thermique d'interface sur la CT des matériaux. Ce facteur devient ainsi dominant lorsque R est supérieure ou égale à $\sim 1.10^{-8} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$. Ainsi, même dans le cas d'un alignement parfait des nano-renforts (GNP et graphène), leur CT intrinsèque n'est exploitable que si R est suffisamment faible ($\sim 1.10^{-9} m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$). De plus, l'augmentation du nombre de particules par unité de volume exacerbe la dépendance de la conductivité thermique des matériaux vis-à-vis de l'orientation des renforts. En effet, les matériaux nano-composites contiennent un grand nombre de renforts dès les plus faibles concentrations volumiques, qui vont constituer autant de barrières thermiques lorsque ceux-ci sont mal orientés par rapport à la direction de mesure. Cela explique la chute rapide de la CT dans la direction transverse et la forte diminution de la CT longitudinale lorsque l'orientation des nano-renforts est imparfaite (car pour un $\langle \cos^2 \theta \rangle$ donné et inférieur à 1, le nombre de particules « désorientées » dans la direction longitudinale est plus important lorsque les renforts sont constitués de graphène que de GNP ou de GF).

III.3.1.1 Conclusion

Le modèle EMA a donc permis d'estimer l'évolution de la CT des matériaux nano-composites Ag/GNP et de comparer leurs CT théoriques avec celles des matériaux Ag/graphène et Ag/GF. On remarque que l'utilisation de nano-renfort mène à une dépendance de la CT des matériaux vis-à-vis de la résistance thermique d'interface bien plus marquée que dans le cas des matériaux Ag/GF. Cela s'explique par la surface spécifique extrêmement élevée des GNPs (environ $2630 m^2/g$ pour du graphène [188], $240 m^2/g$ pour le rGO, contre seulement

0,033 m²/g pour les GFs de 550 μm) qui conduit à une surface d'interface beaucoup plus élevée que celle présente dans les matériaux Ag/GF.

L'augmentation considérable du nombre de renforts par unité de volume (on dénombre approximativement 1.10⁹ fois plus de particules de graphène que de particules de GF par unité de volume et 1.10⁸ fois plus de particule de rGO) a aussi un effet déterminant, car cela augmente la dépendance de la CT vis-à-vis de l'orientation des renforts. Ainsi, si dans le cas des matériaux Ag/GF un $\langle \cos^2 \theta \rangle > 0,73$ est suffisant pour permettre une augmentation kL , cela n'est possible que si ce paramètre est supérieur à 0,95 dans le cas des matériaux Ag/GNP. Dans ces conditions, on pourrait penser que l'utilisation de graphène à la place des GNPs devrait permettre d'obtenir une plus forte augmentation de kL pour une orientation donnée du fait de sa plus haute CT intrinsèque. Cependant, cette augmentation de propriétés s'accompagne également d'une augmentation de surface spécifique et du nombre de particules par unité de volume. Ainsi, les propriétés intrinsèques du graphène ne sont exploitables que lorsque $\langle \cos^2 \theta \rangle$ tend vers 1 ou pour un R très faible de l'ordre de 1.10⁻¹⁰ m².K.W⁻¹, sans quoi la CT des matériaux Ag/graphène est inférieure à celle des matériaux Ag/GNP car limitée par l'orientation des renforts et la résistance thermique d'interface. Pour finir, on remarque que les conditions requises pour obtenir une augmentation de kL (par rapport à la CT de la matrice) dans les matériaux Ag/graphène sont proches de celles des matériaux Ag/GNP. Ces derniers sont donc de bons matériaux modèles pour le développement de matériaux composites Ag/graphène.

III.3.2 Conductivité thermique expérimentale des matériaux Ag/rGO

La diffusivité thermique des matériaux Ag/rGO synthétisés par MLM a été mesurée selon le même protocole que celui utilisé pour les matériaux Ag/GF. La Figure III-21 présente les CTs des matériaux composites Ag/rGO synthétisés par MLM, calculées selon la relation (III.7). On observe que l'addition de rGO dans la matrice d'argent entraîne une importante diminution de la CT transverse des matériaux (jusqu'à -39 % pour une concentration de 5 %_{vol} en rGO) et une diminution moindre de la CT longitudinale (jusqu'à -20 % pour une concentration de 5 %_{vol} en rGO). La présence d'une anisotropie en CT est le signe que les feuillets de rGO ont une orientation privilégiée (perpendiculaire à de direction de compression des matériaux). Cependant l'évolution de la CT est très éloignée de celle de la CT théorique quelle que soit la distribution d'orientation des renforts (cf. Figure III-19). Qui plus est, il a été observé par micrographie (cf. figure II-31) que les feuillets de rGO individualisés n'ont pas ou peu d'orientation privilégiée car ils suivent les joints de grains de l'argent (en épousant la forme des grains). Dans ces conditions, on ne devrait donc pas observer d'anisotropie en CT. En revanche, nous avons vu dans le Chapitre II.5.3 qu'une partie des particules de rGO sont présents sous forme d'agglomérats dans les matériaux nano-composites lorsque la concentration en renfort dépasse les 1 %_{vol} et que ceux-ci s'orientent préférentiellement dans la direction longitudinale.

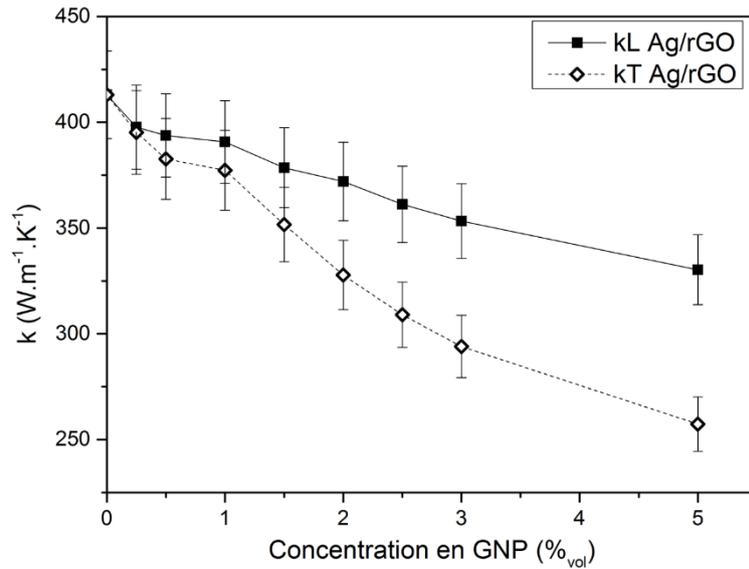


Figure III-21 : Conductivité thermique expérimentale des matériaux composites Ag/rGO, en fonction de la concentration en rGO.

Il semblerait donc que la CT de ces matériaux soit gouvernée par les échanges thermiques entre matrice et agglomérats de rGO et que les feuillets de rGO individualisés n'aient que peu d'influence sur la CT. En effet, si l'on trace l'évolution théorique de la CT de ces matériaux mais en utilisant des dimensions de renforts proches de celle des agglomérats observés ($D \sim 10\mu\text{m}$ et $e \sim 250\text{ nm}$), avec une distribution d'orientation large ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,55$) et avec $R = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, on s'aperçoit que celle-ci suit la même tendance que les CT expérimentales à partir d'une concentration de 1 %_{vol} (cf. Figure III-22). Pour des concentrations en GNP inférieures à 1 %_{vol}, la CT diminue plus rapidement ce qui peut indiquer un ratio [rGO individualisés]/[rGO agglomérés] plus important dans ce type de matériau.

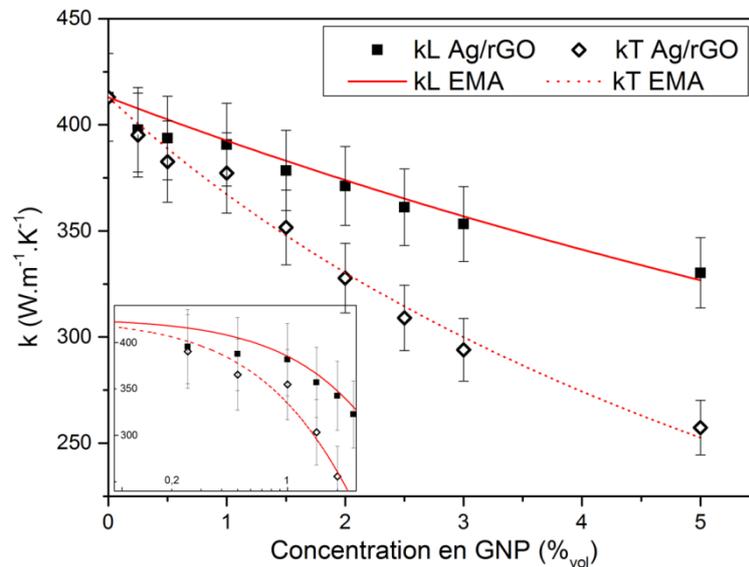


Figure III-22 : Conductivité thermique expérimentale et théorique des matériaux composites Ag/rGO, en fonction de la concentration en rGO. L'encart en bas à gauche représente les mêmes données avec la concentration en rGO en échelle logarithmique.

III.3.2.1 Conclusion

Malgré les précautions prises, la méthode de synthèse MLM n'a pas permis d'obtenir des matériaux composites Ag/rGO ayant une CT supérieure à celle de l'argent, principalement du fait de l'agglomération du rGO dans les matériaux composites. Ces conclusions rejoignent donc celles reportées dans littérature, à savoir que la CT des matériaux métal/GNP est principalement limitée par l'agglomération et l'orientation des GNPs [83], [126], [127], [140], [142]. Ainsi, même si la résistance thermique d'interface joue un rôle certain, ce n'est pas le facteur limitant de la CT de ces matériaux, puisqu'il est nécessaire d'avoir des renforts parfaitement orientés pour observer son effet. Dans ces conditions, il pourrait être avantageux d'utiliser des GNPs de grande taille latérale (de l'ordre de 100 μm) car d'après les observations faites sur les matériaux composites à renfort GF, cela améliorerait significativement leur orientation dans la matrice. L'orientation parfaite des GNPs semble néanmoins difficile à atteindre par métallurgie des poudres. Des post-traitements comme l'extrusion ou le laminage à chaud pourraient permettre une meilleure orientation des nano-renforts par déformation plastique de la matrice. Des méthodes alternatives permettant de mieux contrôler la structure des matériaux pourraient également permettre d'atteindre cet objectif, comme la réalisation de matériaux « sandwich » métal/graphène par électrodéposition [84] [159] ou décomposition thermique [140].

III.4 Conductivité thermique des matériaux composites multi-renforts Ag-rGO/GF

L'évolution de la CT des matériaux à renforts multiples Ag-rGO/GF en fonction de la concentration en GF est présentée Figure III-23 et comparée à celle des matériaux composites AgMLM/GF (taille latérale des GFs de 550 μm) et AgMLM/GF-175. Pour rappel, le concentration en rGO dans la matrice d'argent est constante dans ces matériaux et égale à 1 %_{vol}.

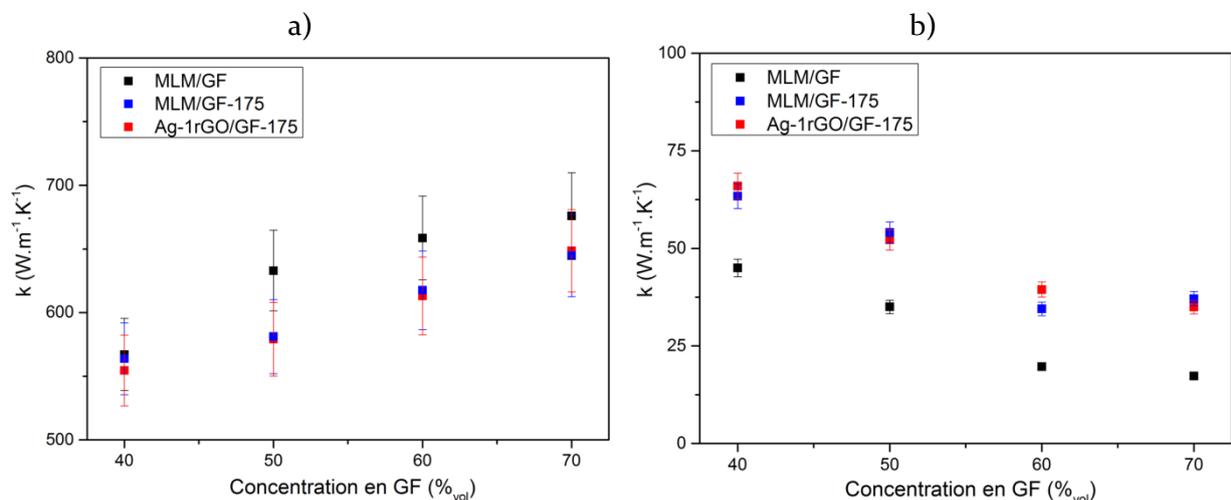


Figure III-23 Conductivité thermique des matériaux composites AgMLM/GF, MLM/GF-175 et Ag-1rGO/GF a) dans la direction longitudinale et b) dans la direction transverse.

On observe que la CT longitudinale des matériaux composites multi-renforts augmente avec la concentration en GF, jusqu'à atteindre une valeur de 648 W.m⁻¹.K⁻¹ à 70 %_{vol}. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour le matériau AgMLM/GF70-175 (645 W.m⁻¹.K⁻¹) et légèrement inférieure à celle du matériau AgMLM/GF70 (676 W.m⁻¹.K⁻¹), mais les écarts de CT longitudinale entre les matériaux sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude de mesure. La présence de 1 %_{vol} de rGO dans la matrice d'argent n'influence donc pas la CT longitudinale des matériaux composites AgMLM/GF.

Dans la direction transverse, on mesure une CT quasi-identique pour AgMLM/GF-175 et Ag-rGO/GF. En revanche la CT transverse des matériaux AgMLM/GF (taille latérale des GFs de 550 μm) est inférieure à celle des matériaux précédents pour une concentration en GF donnée. Contrairement à ce qui a été observé dans les matériaux AgM/GF, une diminution de la taille latérale des GFs (entre 550 et 175 μm) permet donc d'augmenter la CT transverse des matériaux MLM. Concernant l'influence du rGO sur la CT des matériaux, on peut conclure que lorsque celui-ci est dans une proportion de 1 %_{vol} dans la matrice d'argent, il n'a pas d'influence sur la CT transverse et longitudinale des matériaux AgMLM/GF. Cette observation peut être attribuée à deux phénomènes : d'une part, à la diminution de la dépendance de la CT des matériaux composite vis-à-vis de la CT de la matrice avec l'augmentation de la concentration en GF (cf. Figure III-24) et d'autre part, au fait que la présence de GF favorise l'orientation des feuillets de rGO dans la matrice.

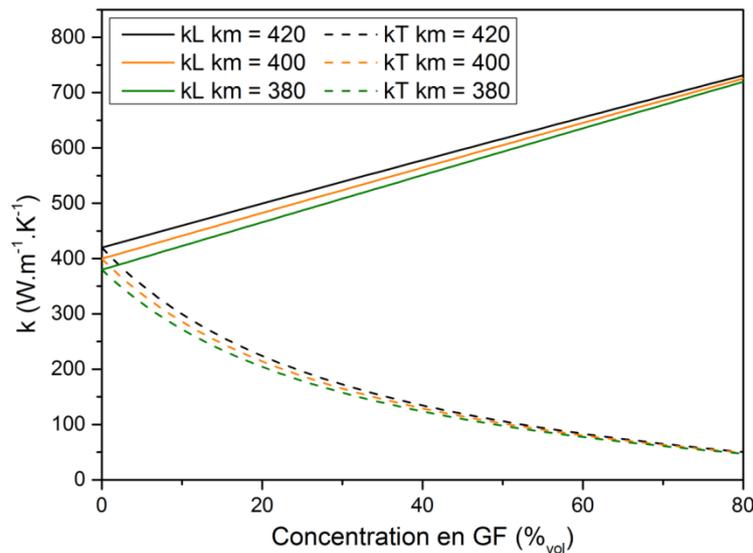


Figure III-24 : Conductivité thermique théorique de matériaux composites Ag/GF pour différentes valeurs de k_m (420 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et 380 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) les autres paramètres de calcul étant $D_{GF} = 175 \mu\text{m}$; $e_{GF} = 30 \mu\text{m}$; $k_{L_{GF}} = 1200 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $k_{T_{GF}} = 5 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $R = 3\cdot 10^{-8} \text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$.

III.5 Conclusion

Dans cette partie, la caractérisation des propriétés thermiques des matériaux composites Ag/GF a été effectuée. Les mesures de diffusivité thermique révèlent que les matériaux composites synthétisés par MLM possèdent une CT longitudinale jusqu'à 19 % supérieure à celle des matériaux synthétisés par mélange mécanique.

La confrontation des résultats expérimentaux au modèle théorique EMA, couplée à la détermination de la distribution d'orientation des GFs dans les matériaux par analyse d'image, a permis de déterminer l'origine de cette différence de CT. Il ressort de cette étude que le procédé MLM conduit à une distribution d'orientation des GFs plus étroite que le procédé de mélange mécanique, principalement du fait de la morphologie sphérique et du caractère monodisperse de la poudre matricielle MLM. Cette différence dans l'orientation des GFs n'est cependant pas le seul phénomène responsable de l'augmentation de la CT engendrée par le procédé MLM. En effet, il a également été montré que la résistance thermique entre l'argent et les GFs est plus importante dans les matériaux synthétisés par mélange mécanique que dans les matériaux synthétisés par MLM.

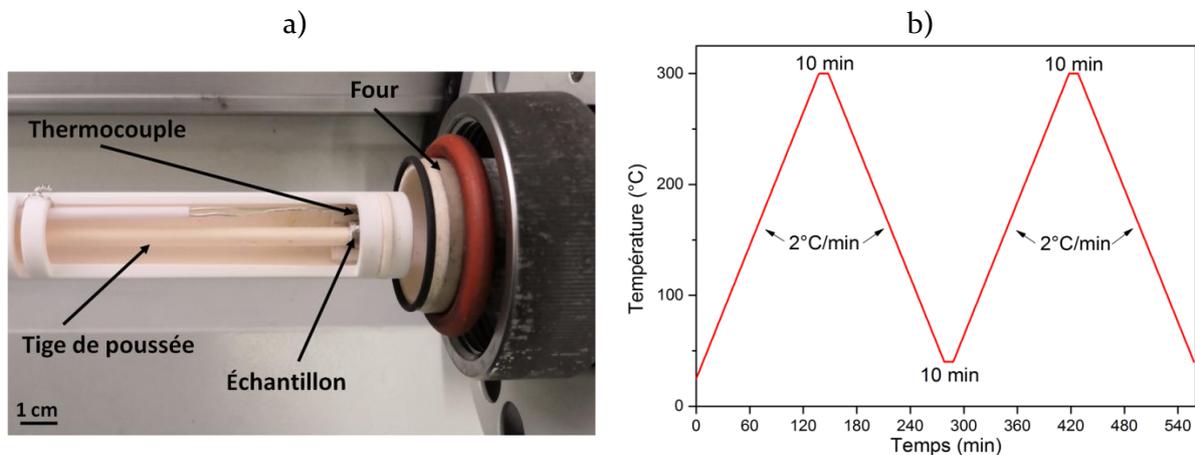
L'analyse de la zone interfaciale par microscopie électronique a permis de mettre en évidence que la morphologie de l'interface renfort-matrice est très différente dans les deux types de matériaux. Les GFs présentent une importante rugosité de surface dans les matériaux AgM/GF, ce qui n'est pas observé dans les matériaux AgMLM/GF. De plus, le dépôt d'argent en surface des GFs permet de réduire la porosité interfaciale et de limiter les contacts directs entre les particules de graphites dans les matériaux MLM. Ces deux phénomènes conduisent à une diminution de la composante extrinsèque de la résistance thermique d'interface Ag-GF et expliquent les différences de CT entre les deux types de matériau composite.

Concernant la CT des matériaux nano-composites Ag/rGO, il a été démontré via le modèle EMA, qu'il était nécessaire d'avoir une distribution d'orientation très étroite du rGO dans la matrice pour obtenir une CT supérieure à celle de la matrice pure. Le procédé MLM ne permettant pas d'obtenir une orientation suffisante des nano-renforts, la CT des matériaux Ag/rGO diminue ainsi dans les deux directions de mesure avec l'augmentation de la concentration en rGO. Cependant, l'évolution de la CT de ces matériaux ne correspond pas à celle prévue par le modèle théorique et montre une anisotropie significative. Il a été montré dans le chapitre II que les feuillets de rGO individualisés n'avaient pas d'orientation privilégiée dans la matrice mais que les agglomérats de rGO s'alignent préférentiellement dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression des matériaux. Ainsi, il semblerait que la CT de matériaux Ag/rGO soit gouvernée par celle des agglomérats de rGO et non par les feuillets de rGO individualisés. Enfin, l'étude des matériaux composites multi-renforts montre que la présence de 1 %_{vol} de rGO dans la matrice d'argent n'a pas d'influence significative sur la CT des matériaux composites AgMLM/GF.

IV Propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux composites

IV.1 Méthodologie et mesures de référence

Cette partie se consacre à la caractérisation du coefficient de dilatation thermique (CTE) des matériaux composites ainsi qu'à la compréhension des mécanismes responsables de son évolution. Dans cet objectif, les propriétés mécaniques de la matrice d'argent seront également caractérisées. Le CTE linéaire de l'ensemble des matériaux a été mesuré au sein du laboratoire avec un dilatomètre à tige de poussée horizontale mono-échantillon NETZSCH DIL 402 C (cf. Figure IV-1). Après usinage des échantillons, les mesures sont effectuées sous flux d'argon (75 cm³/min) avec une force de contact de 1,5.10⁻¹ N (entre la tige de poussée et l'échantillon) sur des échantillons cylindriques de 6 mm de diamètre et de 5 mm de long (+/- 5% ; mesurée grâce à un micromètre palmer MITUTOYO IP65[®]). Le cycle thermique standard des mesures est présenté sur la Figure IV 1.b. L'appareil est étalonné avant chaque série de mesure utilisant ce cycle thermique grâce à un étalon d'alumine de même dimension que les échantillons.



Le CTE des deux matrices d'argent pur a tout d'abord été déterminé. Les courbes de dilatation de l'argent synthétisé par MLM et les CTE correspondant sont présentés Figure IV-2. Sur cette figure, la courbe noire discontinue correspond à la dilatation de l'échantillon lors la première rampe de montée en température. Pendant cette première montée, la tige de poussée s'ajuste sur l'échantillon et la relaxation des contraintes engendrées lors de l'élaboration et l'usinage des matériaux peut conduire à une dérive de la courbe de dilatation. Cette première rampe de montée en température n'est donc pas exploitable pour la détermination du CTE. De plus, l'appareil de mesure offre une meilleure gestion de la rampe thermique lors des descentes en température, ce qui améliore sa précision. Par conséquent, les valeurs de CTE présentées par la suite correspondent aux valeurs moyennes du CTE mesuré lors des deux descentes en température. On observe sur la Figure IV-2.a qu'après la première montée en température, l'argent ne subit que des déformations élastiques (retour des courbes de déformation à leur point d'origine). L'évolution du CTE de l'argent obtenu par MLM en fonction de la température est présentée Figure IV-2.b. Le CTE moyen (entre 50 et 150 °C) de l'argent MLM et de l'argent atomisé est de $20,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $20,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour l'argent pur, avec un CTE de $19,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 25 °C [189]. On peut en conclure que la différence de microstructure entre les deux types d'argent n'a pas d'influence significative sur leur CTE et que celui-ci augmente légèrement avec la température entre 25 et 250 °C (augmentation de 4,6 % entre 100 et 200 °C).

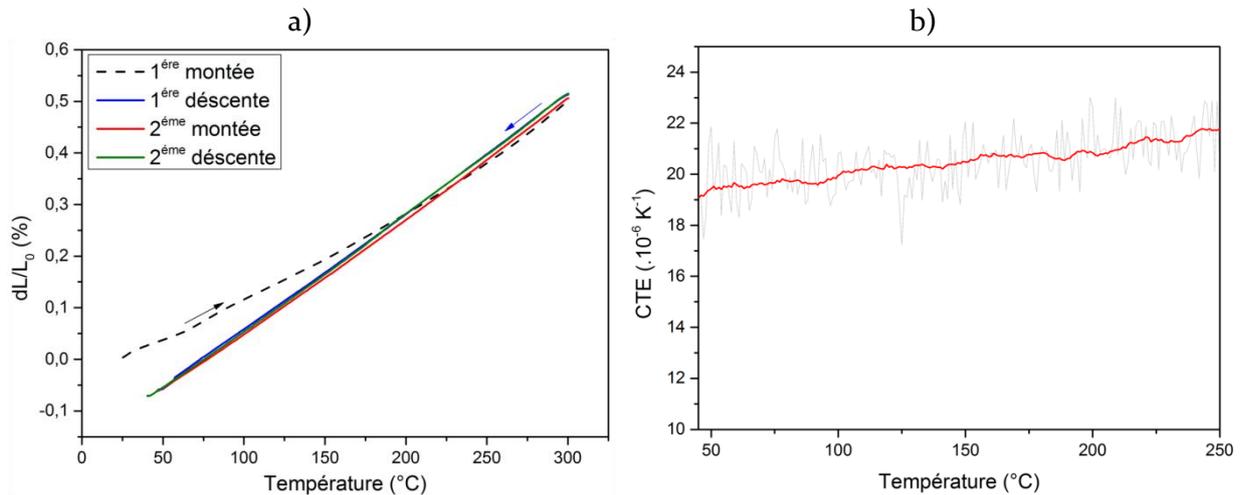


Figure IV-2 : a) Courbes de dilatation thermique d'un échantillon d'argent produit par MLM et b) CTE correspondant (la courbe grise représente la mesure brute et la courbe rouge la mesure lissée).

IV.2 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/GF

IV.2.1 Evolution théorique du CTE

Pour rappel, le CTE des GFs est de $-1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction longitudinale et de $28.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction transverse [16] alors que celui de l'argent est isotrope et voisin de $20.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. On s'attend donc à une augmentation du CTE en fonction de la concentration en GF dans la direction transverse des matériaux composites et à une diminution dans la direction longitudinale. Plus précisément, en utilisant les valeurs rassemblées dans le Tableau IV-1, le modèle de Schapery [91] (cf. Chapitre I.2.3) permet de décrire l'évolution théorique du CTE des matériaux composites en fonction de la concentration en graphite et de la direction de mesure. Cette évolution est présentée sur la Figure IV-3.

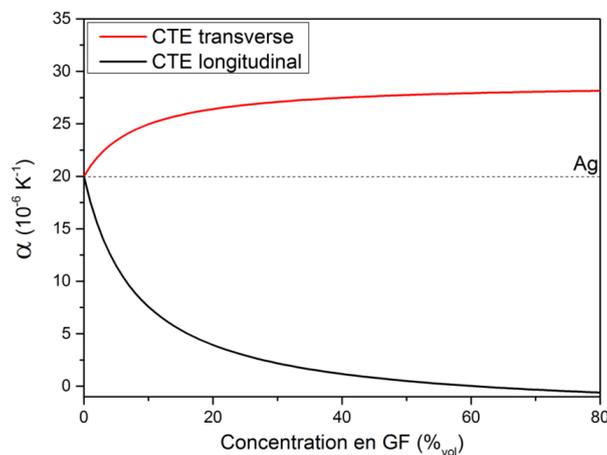


Figure IV-3 : Evolution théorique du CTE d'un matériau composite Ag/GF en fonction de la concentration volumique en renfort et selon la direction de mesure.

Tableau IV-1 : Module élastique, coefficient de Poisson et CTE des différents matériaux utilisés pour le calcul du CTE des matériaux composites Ag/GF en fonction de la concentration en GF, via le modèle de Schapery.

Matériau	Module élastique E(GPa)	Coefficient de Poisson ν	CTE ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	Réf.
Ag	85	0,37	20	[189]
GF longitudinal	1109	0,12	-1	[16]
GF transverse	39	0,1	28	[16]

IV.2.2 CTE des matériaux composites AgM/GF

Les mesures de CTE effectuées sur les matériaux composites Ag/GF synthétisés par mélange mécanique montrent un comportement totalement inverse à celui prédit par le modèle *Schapery*. On observe en effet Figure IV-4, que le CTE longitudinal (CTE-L) à 100°C des matériaux ne diminue que faiblement avec la concentration en GF, la valeur minimale de $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ étant atteinte à 50 %_{vol} en GF. A l'inverse, le CTE transverse des matériaux (CTE-T) diminue fortement avec la concentration en GF, mis à part entre 40 et 50 %_{vol} en GF où l'on mesure peu d'évolution de ce paramètre. Le CTE de ces matériaux composites est donc anisotrope mais son anisotropie est inversée par rapport à l'anisotropie structurale.

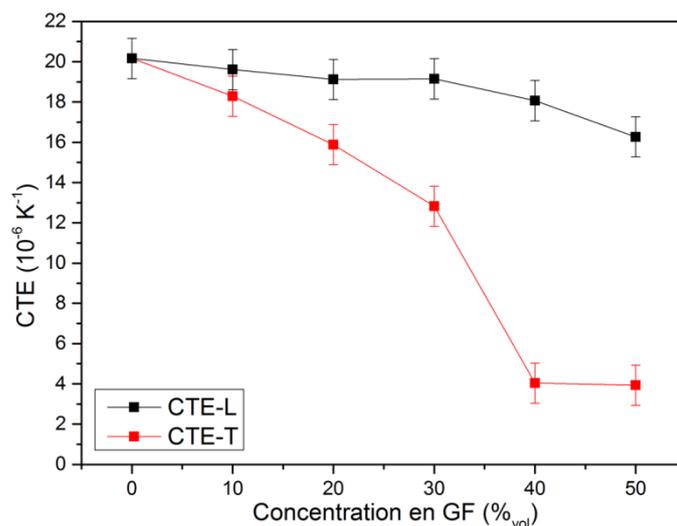


Figure IV-4 : CTE longitudinal et transverse (à 100 °C) des matériaux composites AgM/GF synthétisés par mélange mécanique en fonction de la concentration volumique en GF.

Cette anomalie a déjà été reportée dans la littérature sur les matériaux composites métal/GF (Cu/GF, Al/GF, Mg/GF) [82], [100], [108], [177]. En particulier, *Firkowska et al.* expliquent ce phénomène par la structure lamellaire de ces matériaux et par la compression des GFs par la matrice métallique lors de leur refroidissement post-densification, du fait de la différence de CTE entre la matrice et les renforts [82]. Ces auteurs ont ainsi élaboré un modèle mathématique basé sur la théorie élastique qui permet de calculer le CTE apparent des GFs lorsqu'elles sont comprimées par la matrice métallique. Celui-ci permet de calculer la contrainte de compression qui s'exerce sur les GFs, d'en déduire la déformation élastique qui en découle (à l'échelle de la maille cristalline du graphite) et ainsi son influence sur le CTE apparent des GFs lorsqu'elles sont comprimées dans une matrice métallique. Les auteurs en déduisent que la compression des GFs entraîne une contraction de leur maille cristalline dans la direction longitudinale. Lorsque la température s'élève, la relaxation des contraintes provoque une extension du graphite dans la direction longitudinale (extension des paramètres de maille a et b, malgré un CTE intrinsèque négatif), ce qui entraîne une contraction du graphite dans la direction transverse par effet *Poisson* (contraction du paramètre de maille c). Dans le cas des matériaux composites Cu/GF, *Firkowska et al.* en déduisent que le CTE transverse apparent des GFs emprisonnées dans une matrice de cuivre n'est pas de $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ mais de $-26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ainsi, en substituant cette valeur à celle du CTE intrinsèque des GFs dans le modèle de *Schapery*, *Firkowska et al.* obtiennent une bonne adéquation entre valeur théorique et expérimentale.

Néanmoins, compte tenu de l'écart de module élastique entre renfort et matrice (de l'ordre du TPa pour le graphite dans le plan x,y [28] contre 120 GPa pour Cu et 80 GPa pour Ag), il est peu probable que cette dernière provoque une déformation importante de la maille cristalline du graphite.

En revanche, la structure lamellaire des GFs rend possible l'apparition de déformations macroscopiques sous l'effet d'une contrainte de compression longitudinale. *Oddone et al.* ont mesuré de façon directe le CTE des GFs (par diffraction des neutrons) dans différentes matrices métalliques (Cu, Al, Mg et alliages) et ont montré que leur CTE transverse était positif et proche de leur CTE intrinsèque [110]. De ce fait, l'hypothèse principale qui ressort de la littérature est que l'anomalie du CTE des matériaux composites métal/GF serait due à des déformations macroscopiques des GFs, lors du refroidissement post-densification des matériaux, et non à des déformations microscopiques. Les GFs agiraient sur le CTE des matériaux en suivant la séquence suivante :

- 1) Lors du refroidissement du matériau composite, après sa densification, les GFs subissent une contrainte de compression dans leur direction longitudinale du fait de la forte différence entre le CTE longitudinal des GFs ($-1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le CTE de la matrice métallique ($20.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans notre cas). Cette contrainte va provoquer la déformation macroscopique des GFs en repliant les plans graphitiques (qui sont liés les uns aux autres par des liaisons faibles) sur eux-mêmes pendant le refroidissement du matériau. A température ambiante, les GFs sont donc à l'état « pliées », comme l'illustre la Figure I-25, et leur épaisseur effective est supérieure à leur épaisseur intrinsèque.
- 2) Par la suite, lorsque le matériau subit une montée en température, la dilatation thermique de la matrice va étirer les GFs dans leur direction longitudinale. En se dépliant, l'épaisseur effective des GFs va diminuer, ce qui va compenser la dilatation de la matrice dans la direction transverse et provoquer une baisse du CTE des matériaux composites dans cette direction. A l'inverse, la longueur effective des GFs va augmenter et va compenser leur CTE longitudinal intrinsèque négatif, ce qui explique la faible diminution du CTE longitudinal des matériaux composites.
- 3) Lors du refroidissement, les contraintes exercées sur les GFs apparaissent de nouveau. Sous l'effet de ces contraintes, les GFs se plient en suivant la rétractation de la matrice, ce qui entraîne l'augmentation de leur épaisseur effective. Le CTE longitudinal du matériau composite est donc proche de celui de la matrice pure alors que le CTE transverse est plus faible puisque l'augmentation de l'épaisseur des GFs va compenser le fait que la matrice se rétracte.

Ce mécanisme hypothétique permet d'expliquer le comportement contre-intuitif du CTE de ces matériaux composites. Cependant, les courbes de dilatation mesurées dans la direction transverse des matériaux mettent en évidence deux autres phénomènes inhabituels : une forte variation du CTE avec la température et le non-retour des échantillons à leurs dimensions d'origines. En effet, on observe la présence de déformations plastiques résiduelles en fin de cycle thermique (Dps) (cf. Figure IV-5).

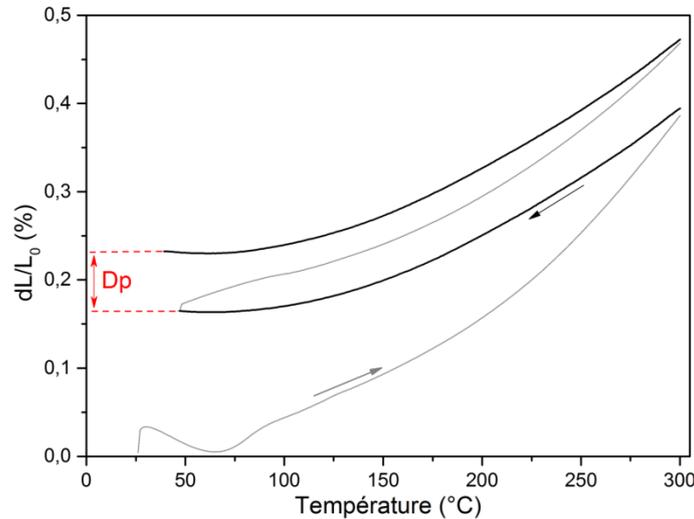


Figure IV-5 : Courbes de dilatation d'un matériau composite AgM/GF40 mesurées dans la direction transverse (les flèches indiquent le sens de la rampe thermique).

IV.2.2.1 Evolution du CTE avec la température

L'évolution du CTE des matériaux composites en fonction de la concentration volumique en GF et de la température est présentée Figure IV-6. Dans la direction longitudinale, on observe une légère augmentation du CTE avec la température de mesure. Pour des concentrations de 10 à 50 %_{vol}, on mesure une augmentation du CTE de l'ordre de 5 % entre 100 et 200 °C, soit du même ordre de grandeur que celle mesurée sur l'argent pur (+ 4,6 %).

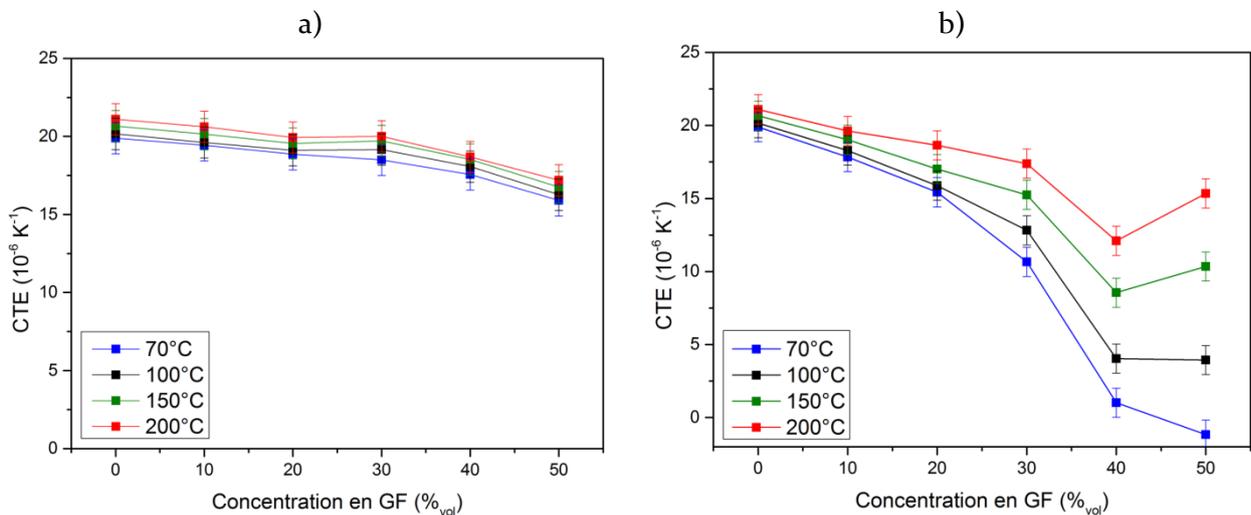


Figure IV-6 : Evolution du CTE en fonction de la concentration volumique en GF pour différentes températures de mesure (70, 100, 150 et 200 °C), a) dans la direction longitudinale et b) dans la direction transverse.

Dans la direction transverse, le CTE augmente de façon beaucoup plus prononcée avec la température, et cela d'autant plus que la concentration en GF est élevée. Par exemple, pour une concentration en GF de 40 %_{vol}, le CTE subit une augmentation de près de 200 % entre 100 et 200°C, en passant de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $12,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. L'augmentation de la température induit donc une augmentation anormalement élevée du CTE-T des matériaux composites, comme l'illustre la Figure IV-7, alors que dans le même temps le CTE-L augmente dans les mêmes proportions que celui de l'argent pur.

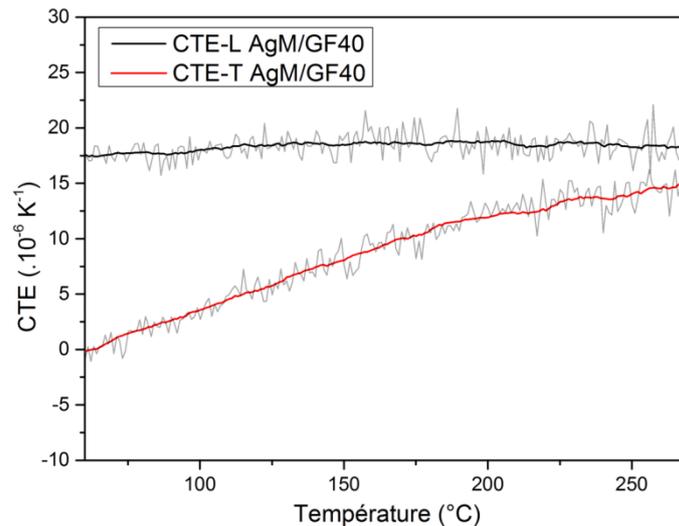


Figure IV-7 : Evolution du CTE transverse et longitudinale d'un matériau composite AgM/GF40 en fonction de la température. Les courbes grises représentent les mesures brutes et les courbes noire et rouge les mesures lissées.

Compte tenu de la forte dépendance du CTE-T vis-à-vis de la température, on comprend qu'il est indispensable d'explicitier la température à laquelle celui-ci a été mesuré. *Ren et al.* rapportent des résultats analogues sur des matériaux composites Cu/GF, aussi bien concernant l'anisotropie en CTE que son évolution avec la température [111] (cf. Figure I-26). *Oddone et al.* [110] ont également présenté les courbes de dilatation de matériaux composites Al/GF (entre 30 et 150 °C, cf. Figure I-25) qui mettent en évidence une forte dépendance du CTE-T vis-à-vis de la température et une dépendance moindre du CTE-L, tout comme les résultats rapportés par *Chamroune et al.* [100] sur le même type de matériau composite. En outre, si ces résultats convergent avec ceux de ces travaux concernant l'anisotropie du CTE et l'influence de la température sur celui-ci, les valeurs reportées diffèrent largement en fonction de la matrice utilisée. Le Tableau IV-2 présente le CTE de matériau composite métal/GF utilisant différentes matrices métalliques.

Tableau IV-2 : CTE intrinsèque des matrices métalliques utilisées et valeurs de CTE-T et CTE-L mesurées sur des matériaux composites métal/GF utilisant ces matrices; température de mesure du CTE, et sources bibliographiques.

	CTE _(matrice) (.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	CTE-T (.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	CTE-L (.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Température de mesure (°C)	Réf.
Al/GF 50 % _{vol}	25	-10,5	22	[50-150]	[100]
Ag/GF 50 % _{vol}	20	4	16	100	Ces travaux
Cu/GF 50 % _{vol}	17	2	12	-	[82]
Fe/GF 60 % _{vol}	12	3	9	100	[177]
W/GF 70 % _{vol}	4,3	6	3,7	100	[177]

Il ressort de la littérature une certaine corrélation entre le CTE-T des matériaux composites et le CTE intrinsèque de la matrice utilisée. En effet, plus le CTE de la matrice est élevé, plus le CTE-T des matériaux composites métal/GF est faible. L'utilisation de l'aluminium conduit alors à des CTE-T très négatifs de $-10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (valeur moyenne du CTE-T entre 50 et 150 °C). De plus, on remarque que lorsque le tungstène est utilisé comme matrice métallique, l'anomalie en CTE n'est pas observée. Cela peut s'expliquer par le faible CTE intrinsèque du tungstène ($3,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), mais également par la forte concentration en GF de ces matériaux (70 %_{vol}).

L'ensemble de ces observations sur le CTE-T est en accord avec l'hypothèse de plissement des GFs. En effet, lors d'une montée en température, les GFs se déplient dans la direction longitudinale, en suivant la dilatation de la matrice dans cette direction. Ainsi, l'épaisseur des GFs diminue, ce qui permet de compenser la dilatation de la matrice dans la direction transverse. Dans cette hypothèse, l'effet du dépliement des GFs est donc maximal à une température proche de l'ambiante et diminue à mesure que la température augmente. Cela explique l'importante augmentation du CTE-T des matériaux composites avec la température. De plus, le fait qu'à une température donnée, le CTE-T des matériaux composites soit d'autant plus faible que le CTE intrinsèque de la matrice est élevé, va également dans le sens de cette hypothèse. En effet, plus le CTE de la matrice sera élevé, plus les contraintes longitudinales exercées sur les GFs lors du refroidissement seront importantes. L'augmentation de ces contraintes va accentuer la déformation du graphite et ainsi augmenter son effet sur le CTE transverse. En revanche, l'augmentation du CTE-L avec la température est en désaccord avec l'hypothèse formulée par *Oddone et al.* [110] car l'augmentation de la température devrait induire une baisse du CTE-L à mesure que les GFs se déplient.

IV.2.2.2 Déformations plastiques

Comme expliqué précédemment, les matériaux composites Ag/GF subissent des déformations plastiques dans leur direction transverse lors d'un cycle thermique entre 25 et 300°C. En effet, les courbes de dilatation (cf. Figure IV-5) montrent une dérive positive de la dimension des échantillons, ce qui traduit une augmentation irréversible de leur épaisseur au cours du cycle thermique. Cependant, ce phénomène n'est observable que dans la direction transverse des matériaux composites. Dans la direction longitudinale, une très faible contraction (entre 0 et $2,7 \cdot 10^{-2}$ %) des échantillons est observée entre le début et la fin du cycle thermique, comme l'illustre la Figure IV-8. Ces Dps ne correspondent donc pas à une déformation d'ensemble du matériau puisque l'on n'observe pas ou peu d'effet Poisson, à savoir une contraction des échantillons dans la direction longitudinale suite à l'expansion observée dans la direction transverse. Cela traduit le fait que les Dps transverses ont pour origine la rupture d'un élément du matériau composite. La Figure IV-9 présente les Dps résiduelles à 50 °C des matériaux composites Ag/GF mesurées uniquement sur le deuxième cycle thermique (correspondant au symbole « Dp » sur la Figure IV 5).

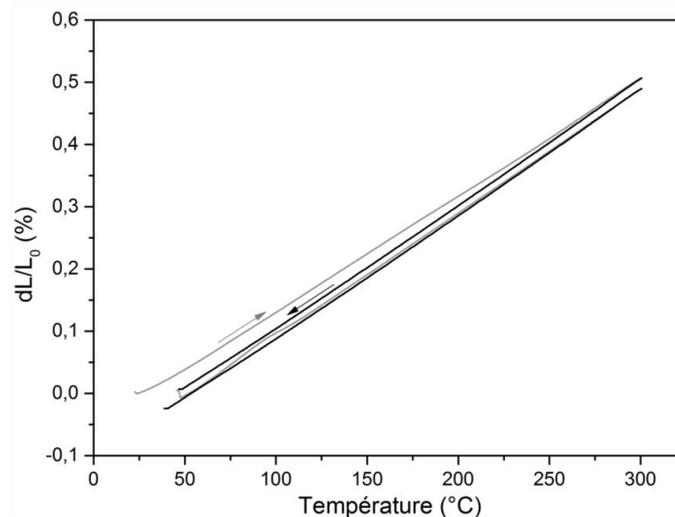


Figure IV-8 : Courbes de dilatation longitudinale d'un matériau composite AgM/GF30; les flèches indiquent le sens de la rampe thermique.

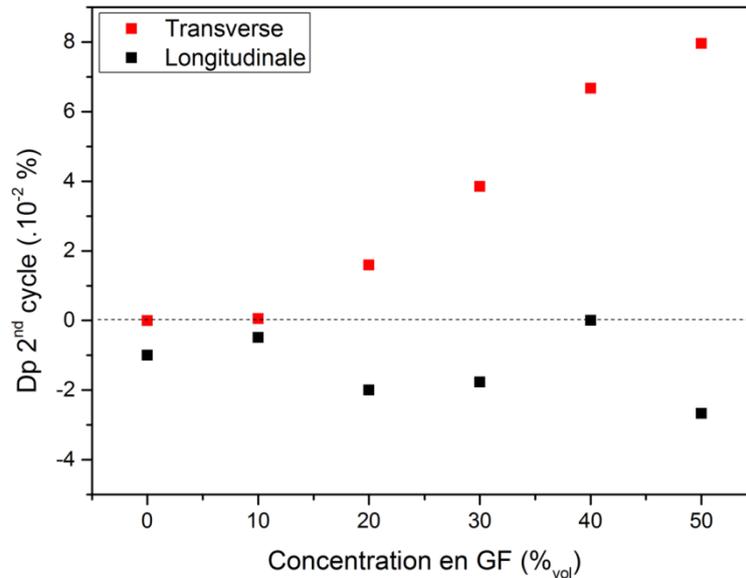


Figure IV-9 : Déformations plastiques résiduelles des matériaux composites AgM/GF en fonction de la concentration volumique en GF, mesurée à 50 °C sur le second cycle thermique des courbes de dilatation.

On observe que la Dp des échantillons dans la direction transverse devient significative à haute concentration en GF (40 et 50 %_{vol}). La déformation plastique des matériaux composites métal/GF, induite lors des mesures de CTE, a déjà été reportée dans la littérature par quelques auteurs. *Hutsch et al.* l'ont observée dans des matériaux composites utilisant le cuivre ou le fer comme matrice métallique (concentration en GF de 60 %_{vol}) alors que ce phénomène n'est pas observé lorsque le tungstène est utilisé [177]. Ces derniers en déduisent que l'utilisation d'une matrice ayant une limite d'élasticité élevée, comme le tungstène (limite élastique de 1650 MPa et module d'Young de 410 GPa [190]), permettrait d'empêcher les matériaux composites de se déformer plastiquement lors d'un cycle thermique [177]. *Oddone et al.* [110] et *Chamroune et al.* [100] ont également observé ce phénomène dans des matériaux composites Al/GF [100], [110]. Dans ces matériaux composites au CTE-T très négatif, les Dps reportées sont plus marquées que dans le cas des matériaux Ag/GFs, avec une déformation de l'ordre de 0,1 % sur un cycle thermique allant de 25 à 150 °C [110]. *Oddone et al.* [110] précisent également dans leur étude que les matériaux composites ayant le CTE-T le plus faible sont ceux qui présentent les Dps les plus importantes. À ce jour, aucun mécanisme n'a cependant été formulé afin d'expliquer l'occurrence de ces Dps.

IV.2.2.3 Conclusion

Les matériaux composites AgM/GF synthétisés par mélange mécanique montrent une anomalie dans l'anisotropie de leur CTE. Une forte diminution du CTE-T avec la concentration en GF a été mesurée, alors que le CTE-L ne diminue que faiblement jusqu'à 50 %_{vol} en GF. En outre, l'analyse des courbes de dilatométrie montre une forte augmentation du CTE-T avec la température entre 25 et 300 °C alors que le CTE-L augmente dans les mêmes proportions que le CTE de l'argent pur.

Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature sur des matériaux composites à renfort GF utilisant des matrices métalliques de nature variée (Cu, Al, Fe, W et alliages). Il ressort que plus le CTE intrinsèque de la matrice est élevé, plus le CTE-T des matériaux composites est faible, jusqu'à atteindre des valeurs négatives de l'ordre $-10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour des matériaux composites Al/GF.

Dans le but d'expliquer ce phénomène, *Firkowska et al.* [82] ont émis l'hypothèse que la compression des GFs par la matrice métallique était responsable de cette anomalie en CTE car elle engendrait, par effet *Poisson*, une contraction du graphite dans la direction transverse lors de l'élévation de la température. Par la suite, cette hypothèse a été infirmée par *Oddone et al.* [110] qui ont mesuré directement le CTE-T des GFs dans les matériaux composites et ont rapporté des valeurs positives et proches du CTE-T intrinsèque des GFs. Ces auteurs émettent alors l'hypothèse que cette anomalie en CTE est bien due aux contraintes de compression longitudinales exercées par la matrice sur les GFs, mais par le biais d'une déformation macroscopique des GFs et non microscopique. L'ensemble des observations précédentes sont cohérentes avec cette hypothèse de repliement des GFs formulée par *Oddone et al.* [110], mis à part l'augmentation du CTE-L avec la température (qui devrait diminuer avec la température à mesure que les GFs se déplient).

Des Dps ont été mesurées après le cyclage thermique des matériaux composites AgM/GF. Ces Dps, qui deviennent significatives à partir de 40 %_{vol} en GF, se produisent toujours après 6 cycles thermiques entre 25 et 300°C et sont de cette ampleur (de l'ordre de 1.10^{-3}) uniquement dans la direction transverse des matériaux. Ce phénomène a également été reporté dans la littérature sur des matériaux composites à renfort GF et matrice Cu, Al, Fe et alliage d'aluminium de type Dural®. Il ressort de la littérature que les matériaux composites ayant le plus faible CTE-T présentent les plus grandes Dps mais aucun mécanisme n'a été proposé afin d'expliquer leur origine. Enfin, lorsque le tungstène est utilisé comme matrice, aucune Dps n'est observée. D'après ces données, la déformation plastique des matériaux métal/GF lors d'un cycle thermique serait donc liée :

- Au CTE intrinsèque de la matrice : plus il est élevé, plus la matrice comprime les GFs dans l'axe longitudinal. Ainsi, plus le CTE-T des matériaux composites est faible et plus les Dps sont importantes.
- Aux propriétés mécaniques de la matrice, en particulier sa limite d'élasticité et son module élastique, car pour une contrainte donnée, l'augmentation de ces paramètres va diminuer ou empêcher la déformation de la matrice.

Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires afin d'identifier l'origine de ces Dps dans le but de les limiter ou de les supprimer dans le meilleur des cas. En effet, la stabilité thermomécanique des matériaux est indispensable en vue de leur utilisation en tant que drain thermique dans les systèmes électroniques. Le fait que ces matériaux se déforment plastiquement lors des cycles thermiques engendrerait des contraintes importantes sur les assemblages, quel que soit leur CTE. Ainsi, malgré leurs excellentes propriétés thermiques, ces matériaux sont inutilisables en l'état pour ce type d'application. Dans le but d'apporter de nouvelles informations sur les propriétés thermomécaniques de ces matériaux, l'influence de la taille latérale des GFs sur la dilatation thermique des matériaux a été étudiée.

IV.2.3 Influence de la taille latérale des GFs

Le CTE transverse et longitudinal à 100 °C des matériaux composites Ag/GF synthétisés en utilisant des GFs d'une taille latérale de 375 µm, 175 µm et 50 µm sont présentés Figure IV-10. Nous avons vu précédemment que les matériaux utilisant des GFs de petite dimension (50 µm) présentent une faible anisotropie structurale (mauvais alignement des GFs dans la matrice). Ceci conduit logiquement à une faible anisotropie en CTE, avec des valeurs comprises entre 20 et 18.10^{-6} K⁻¹ dans les deux directions de mesure (cf. Figure IV-10). On peut ainsi en conclure que l'utilisation de GFs de taille latérale réduite ne permet pas de diminuer significativement le CTE des matériaux composites (par rapport à celui de l'argent pur), principalement du fait d'un mauvais alignement des GFs.

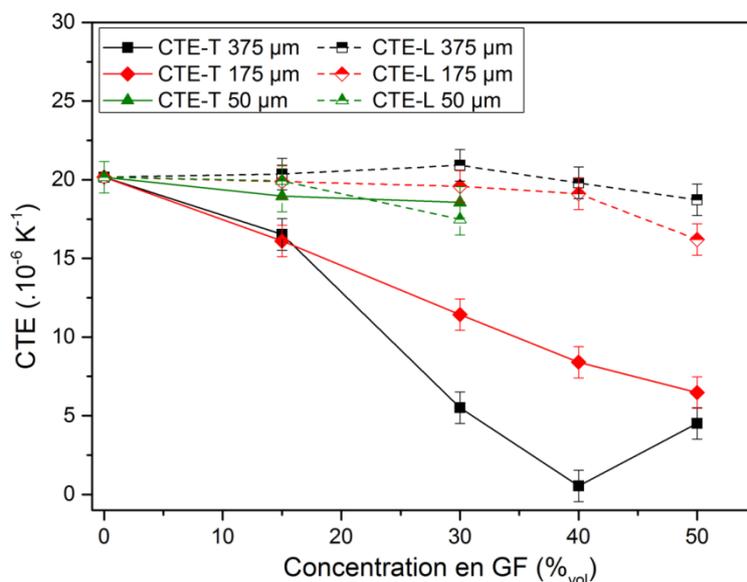


Figure IV-10 : CTE-T et CTE-L en fonction de la concentration en GF des matériaux composites AgM/GF synthétisés en utilisant des GFs de taille latérale différentes.

Concernant les matériaux composites qui utilisent des GFs avec une taille latérale (D) de 175 et 375 μm , nous avons vu précédemment que leur conductivité thermique respective était très proche et que cela traduisait une distribution d'orientation des GFs similaire dans les deux matériaux. Les différences de CTE entre ces matériaux sont donc uniquement dues à une différence de taille latérale des GFs. Les mesures de la Figure IV-10 mettent en évidence que les deux types de GF conduisent à la même anomalie du CTE que celle observée précédemment. Cependant, l'anisotropie du CTE est moins marquée lorsque $D = 175 \mu\text{m}$ que lorsque $D = 375 \mu\text{m}$. En effet, l'utilisation de GFs de grande dimension (375 μm) conduit à un CTE-T (à 100 °C) plus faible et un CTE-L (à 100 °C) légèrement plus élevé que lorsque les GFs de 175 μm sont utilisées. Les différences les plus marquées sont visibles pour une concentration intermédiaire en GFs (30 et 40 %_{vol}).

La Figure IV-11 présente l'évolution en température du CTE de ces deux matériaux. On observe que, quelle que soit la taille latérale et la concentration des renforts, le CTE-L des matériaux croît légèrement avec la température. Comme dans le cas précédent, son augmentation est de l'ordre de 5 % entre 100 et 200 °C, soit du même ordre de grandeur que celle du CTE de l'argent pur. En revanche, l'augmentation de la température induit une augmentation importante du CTE-T des matériaux. On mesure les augmentations du CTE-T avec la température les plus importantes pour les GFs de grande dimension (375 μm) et pour une concentration intermédiaire en GF (40 %_{vol}). L'augmentation du CTE-T avec la température est moindre lorsque $D = 175 \mu\text{m}$ et atteint son maximum pour une concentration en GF de 50 %_{vol}. On notera également que, comme dans le cas précédent, l'évolution du CTE-T des matériaux avec la concentration en GF change lorsque la concentration atteint 50 %_{vol}, et subit une augmentation (à « haute température » lorsque $D = 175 \mu\text{m}$ et sur toute la plage de température lorsque $D = 375 \mu\text{m}$). Ce phénomène peut être dû à une diminution des contraintes exercées par la matrice sur les GFs lorsque ces deux éléments sont dans des proportions volumiques équivalentes au sein du matériau composite.

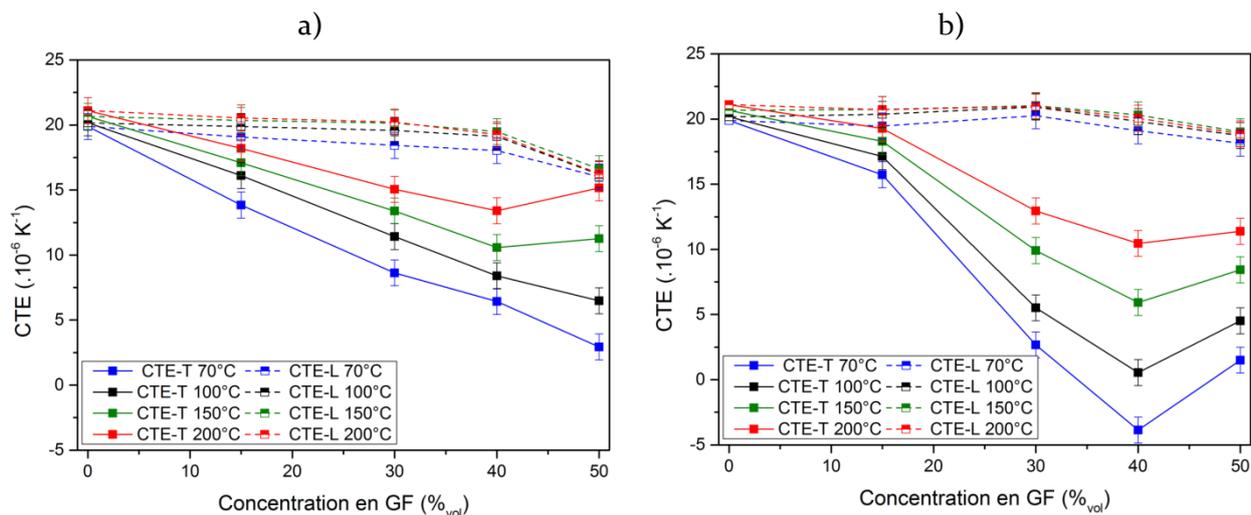


Figure IV-11 : CTE-T et CTE-L en fonction de la concentration en GF et pour différentes températures de mesure ; a) AgM/GF-175 et b) AgM/GF-375.

Il y a donc une corrélation entre la taille latérale des renforts et le CTE-T des matériaux composites. Ce phénomène n'a jamais été reporté dans la littérature et vient corroborer l'hypothèse de la déformation macroscopique des GFs. En effet, la diminution du CTE-T des matériaux lorsque la taille latérale des GFs augmente peut être attribuée à une déformation accrue des GFs de grande dimension (à température ambiante). Nous avons vu précédemment que le CTE-T des matériaux composites était d'autant plus faible que le CTE intrinsèque de la matrice était élevé, car l'augmentation de la différence de CTE entre matrice et renfort conduit également à une déformation accrue des GFs à température ambiante. Ainsi, le fait d'augmenter la taille latérale des renforts a un effet comparable à l'augmentation du CTE intrinsèque de la matrice métallique, puisque ces deux conditions mènent au même résultat : l'augmentation de la déformation macroscopique des GFs imposée par la matrice.

Ce phénomène est également visible sur les courbes de dilatation. Par exemple, la Figure IV-12 présente les courbes de dilatation transverse des matériaux AgM/GF-375 (Figure IV-12.a) et AgM/GF-175 (Figure IV-12.b), tous deux concentrés à 40 $\%_{vol}$ en GF. On observe qu'à faible température, le matériau Ag/GF-375 se rétracte avec la température, puis présente un plateau avec une dilatation nulle vers 90 °C, et se dilate ensuite de plus en plus à mesure que la température augmente. Cela explique le passage d'un CTE négatif à un CTE positif avec l'augmentation de la température pour ce type de matériau, avec une transition autour de 90 °C. L'allure de cette courbe de dilatation se rapproche de celles présentées dans la littérature par *Oddone et al.* [110] et *Chamroune et al.* [100], pour des matériaux utilisant une matrice à fort CTE comme l'aluminium (cf. Figure IV-12.c). La dilatation du matériau Ag/GF175 suit une tendance similaire, mais ne présente pas de plateau et de pente négative, ce qui explique que son CTE-T « basse température » soit plus élevé.

Ce résultat traduit le fait que la diminution de la taille latérale des renforts provoque un décalage vers les basses températures de la transition CTE négatif – CTE positif observable dans ces matériaux, tout comme la diminution du CTE intrinsèque de la matrice métallique.

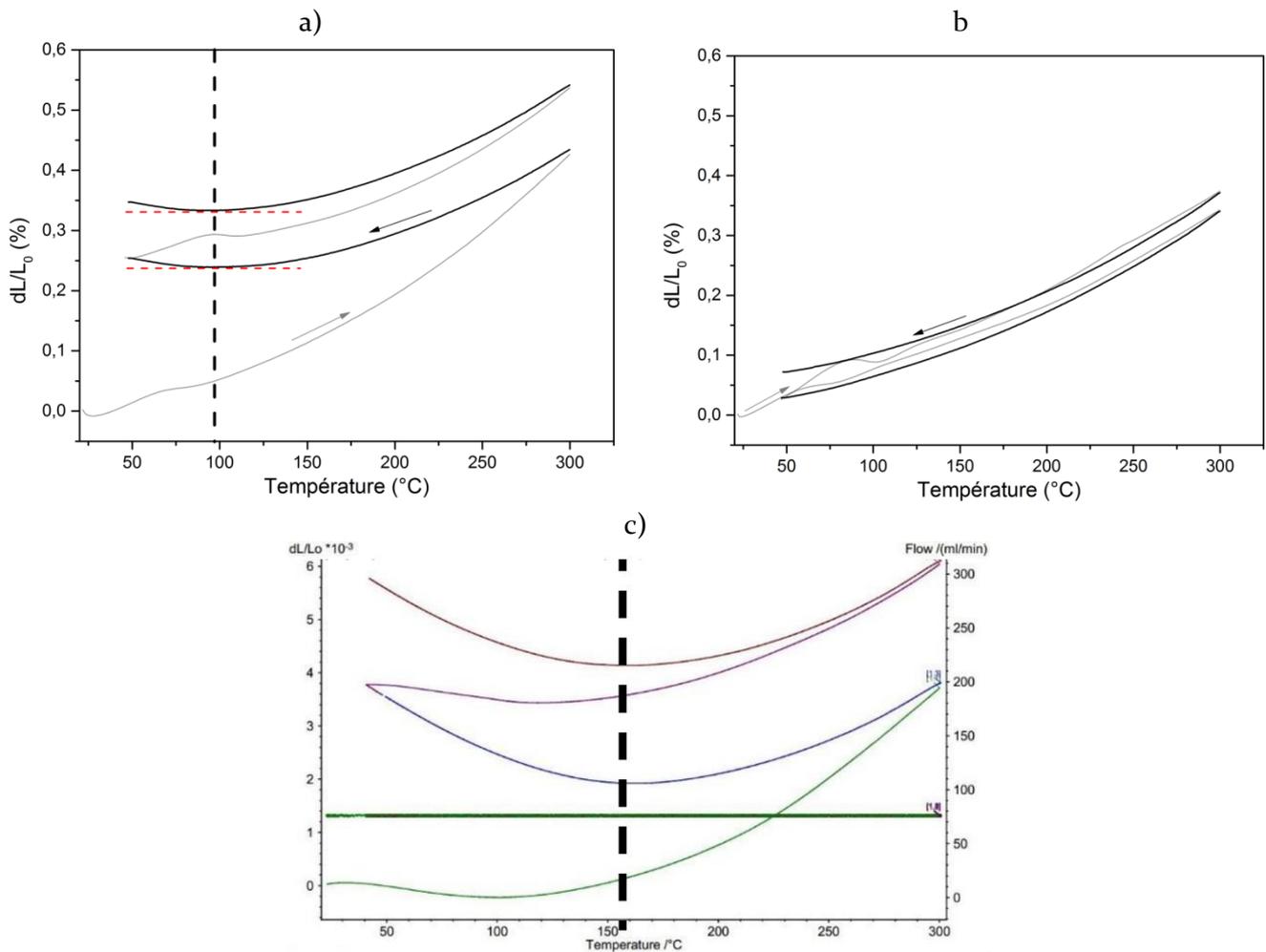


Figure IV-12 : Courbes de dilatation transverse d'un matériau composite AgM/GF40 ; a) avec $D = 375 \mu\text{m}$ (AgM/GF40-375) et b) avec $D = 175 \mu\text{m}$ (AgM/GF40-175) ; c) courbe de dilatation d'un matériau composites Al/GF à 50% $_{\text{vol}}$ obtenue par Chamroune et al. [100].

Ces courbes de dilatation reflètent également une différence majeure concernant la déformation plastique des échantillons lors du cycle thermique. En effet, ce phénomène est nettement moins prononcé dans le cas des GFs de 175 μm , malgré une concentration en renfort identique dans les deux matériaux composites (40 % $_{\text{vol}}$). L'évolution de ces Dps en fonction de la concentration en GF est présentée Figure IV-13. On constate qu'à partir d'une concentration de 30 % $_{\text{vol}}$ en GF, l'augmentation de la taille latérale des GFs induit une forte augmentation des Dps.

En comparant l'évolution de ces Dps avec l'évolution du CTE-T des matériaux présentée Figure IV-10, on observe une forte corrélation entre ces deux paramètres. L'amplitude des DP est inversement proportionnelle au CTE-T des matériaux. Ici encore, l'augmentation de la taille latérale des renforts conduit à un résultat analogue à l'augmentation du CTE intrinsèque de la matrice, à savoir à une augmentation des Dps transverses.

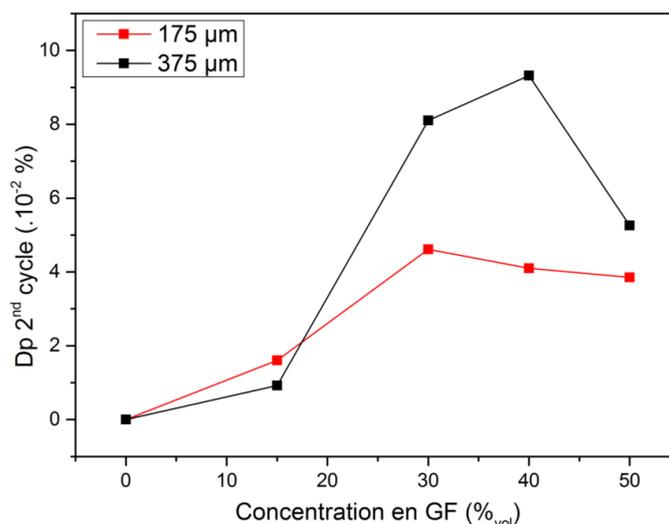


Figure IV-13 : Déformations plastiques transverses à 50 °C mesurées sur le second cycle thermique en fonction de la concentration en GF des matériaux composites et pour une taille latérale de GF de 375 et 175 μm.

IV.2.3.1 Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre que la taille latérale des GFs a une forte influence sur le CTE-T et sur la Dp des matériaux composites lors d'un cycle thermique. Une corrélation a été établie entre ce paramètre, le CTE-T des matériaux et l'amplitude des Dps. L'ajustement de la taille latérale des renforts pourrait donc permettre de contrôler le CTE-T de ces matériaux composites. De plus, il a été montré que l'augmentation de la taille latérale des GFs avait un effet analogue à l'augmentation du CTE de la matrice métallique. Ces résultats corroborent la théorie formulée par *Oddone et al.* [110] et sont un indicateur supplémentaire que l'anomalie en CTE et la Dp des matériaux ont une origine commune : la déformation des GFs lors du refroidissement des matériaux.

On notera que pour une concentration en GF de 50 %_{vol} les écarts se réduisent entre les deux types de matériau à la fois en ce qui concerne le CTE et les Dps. Cela peut signifier qu'à forte concentration en renforts, la matrice n'est plus en proportion suffisante pour imposer autant de contraintes sur les GFs (et donc de déformations des GFs) qu'à plus faible concentration en renforts.

IV.3 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites AgMLM/GF

IV.3.1 Evolution du CTE en température

Le CTE des matériaux composites Ag/GF synthétisés par MLM a été mesuré en suivant un protocole identique au précédent (cf. Figure IV-1.b). L'évolution du CTE transverse et longitudinal en fonction de la concentration en GF et pour différentes températures de mesure est présentée Figure IV-14.

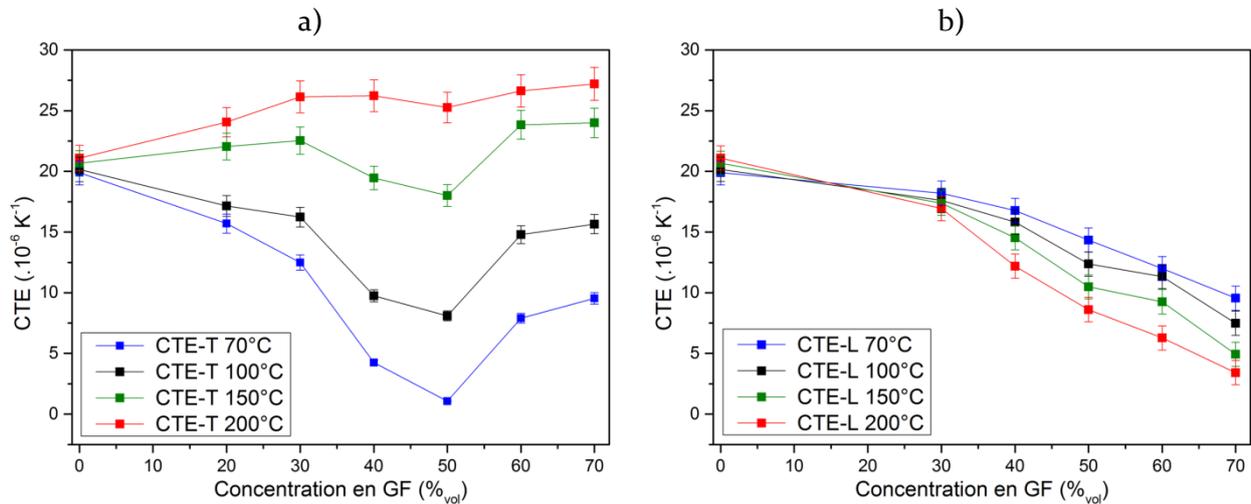


Figure IV-14 : Evolution du CTE des matériaux AgMLM/GF en fonction de la concentration volumique en GF pour différentes températures de mesure (70, 100, 150 et 200°C), a) dans la direction transverse et b) dans la direction longitudinale.

Dans la direction transverse et pour les basses températures (70 et 100 °C), l'évolution de CTE avec la concentration en GF est similaire à celle des matériaux Ag/GF. Pour une concentration en GF jusqu'à 50 %_{vol}, on observe une chute importante du CTE-T avec la concentration volumique en GF. L'anomalie en CTE qui a été reportée précédemment est donc également observée dans les matériaux MLM. Cependant, à concentration en GF égale, le CTE-T basse température des matériaux MLM est supérieur à celui des matériaux AgM/GF. Par exemple le CTE-T à 70 °C du matériau AgM/GF-40%_{vol} est de $1,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ alors que celui de AgMLM/GF-40%_{vol} est de $4,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Pour les concentrations en GF supérieures à 50 %_{vol}, l'augmentation de la concentration en GF induit une augmentation du CTE-T sur l'ensemble de la plage de température considérée, comme cela est le cas pour le matériau AgM/GF-50%_{vol}. Ce phénomène confirme que lorsque la concentration en GF dépasse les 50 %_{vol}, la matrice impose moins de déformation aux GFs du fait de sa proportion volumique moindre.

L'évolution du CTE-T avec la température est en revanche différente de celle observée pour les matériaux AgM/GF. Tout d'abord, on mesure un écart plus important entre le CTE-T à 100 °C et le CTE-T à 200 °C de ces matériaux. Ainsi, le CTE-T à 200 °C des matériaux AgMLM/GF est supérieur à celui de l'argent pur, quelle que soit la concentration en GF, alors qu'il est toujours inférieur à cette valeur dans les matériaux AgM/GF. En outre, à 200°C, l'évolution du CTE-T avec la concentration en GF ne suit plus la même tendance que celle observée à des températures inférieures et converge vers une valeur voisine de $26 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Concernant le CTE-L, la différence entre les deux types de matériau composite est encore plus marquée. Tout d'abord, on observe une baisse plus importante du CTE-L en fonction de la concentration en GF dans les matériaux MLM, avec par exemple, un CTE-L à 100°C de $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour le matériau AgMLM/GF-50%_{vol} contre $16,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour le matériau AgM/GF-50%_{vol}. Surtout, l'évolution du CTE-L avec la température est opposée à celle observée précédemment puisque l'on mesure une diminution du CTE-L avec la température dans ces matériaux. Cette diminution du CTE en fonction de la température a été mesurée sur l'ensemble des matériaux MLM et est croissante avec la concentration en GF (diminution de 23 % entre 100 et 200°C pour AgMLM/GF-40%_{vol} et jusqu'à 54 % pour AgMLM/GF-70%_{vol}).

Pour conclure, les matériaux synthétisés par MLM présentent, pour une même concentration en GF, un CTE-T plus élevé et un CTE-L plus faible que ceux des matériaux synthétisés par mélange mécanique. Dans les deux types de matériau, on mesure une augmentation significative du CTE-T avec la température mais celle-ci est plus importante dans les matériaux MLM.

En revanche, dans la direction longitudinale, on mesure une baisse importante du CTE des matériaux AgMLM/GF alors que celui-ci augmente faiblement dans les matériaux AgM/GF. Ainsi, si l'on trace l'évolution du CTE transverse et longitudinal en fonction de la température d'un matériau composite AgMLM/GF-50 %_{vol} (cf. Figure IV-15), on observe une anisotropie en CTE différente selon la température.

- À température ambiante et jusqu'à une température voisine de 120 °C, le CTE présente l'anomalie reportée précédemment, avec un CTE-T inférieur au CTE-L.
- À environ 120 °C, le CTE du matériau composite est isotrope.
- Au-dessus de 120 °C, le CTE-T devient supérieur au CTE-L. L'écart entre ces deux valeurs augmente avec la température, puis se stabilise à une température proche de 250 °C.

On observe donc un retour du CTE à l'anisotropie structurale avec l'augmentation de la température. De plus, si l'on trace les asymptotes aux courbes de CTE-T et L, on s'aperçoit que celles-ci prennent la valeur de $27.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et 1.10^{-6} K^{-1} , respectivement. Ces valeurs sont proches de celles calculées via le modèle de *Schapery*, avec un CTE-L et T théoriques de $0,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $28,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivement (pour un matériau composite Ag/GF avec une concentration en GF de 50%_{vol}).

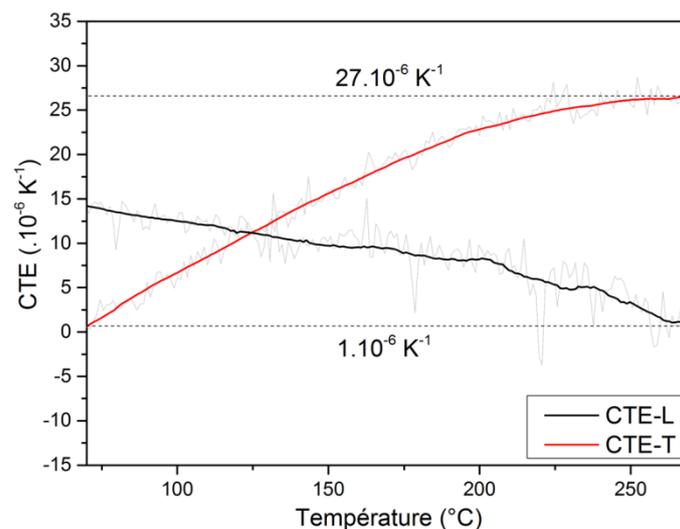


Figure IV-15 : CTE transverse et longitudinale du matériau AgMLM/GF-50%_{vol} en fonction de la température (les courbes grises représentent les mesures brutes et les courbes noire et rouge les mesures lissées).

La Figure IV-16 permet de visualiser directement l'anisotropie en CTE de l'ensemble des matériaux MLM à une température donnée. On observe que le changement d'anisotropie du CTE se déroule progressivement avec l'augmentation de la température, quelle que soit la concentration en GF des matériaux. On s'aperçoit également que ce changement d'anisotropie en CTE se fait à plus basse température pour les matériaux fortement concentrés en GF. Enfin, à une température de 250 °C et à partir d'une concentration en GF de 50 %_{vol}, les valeurs de CTE-T et L sont proches de celles calculées via le modèle *Schapery*.

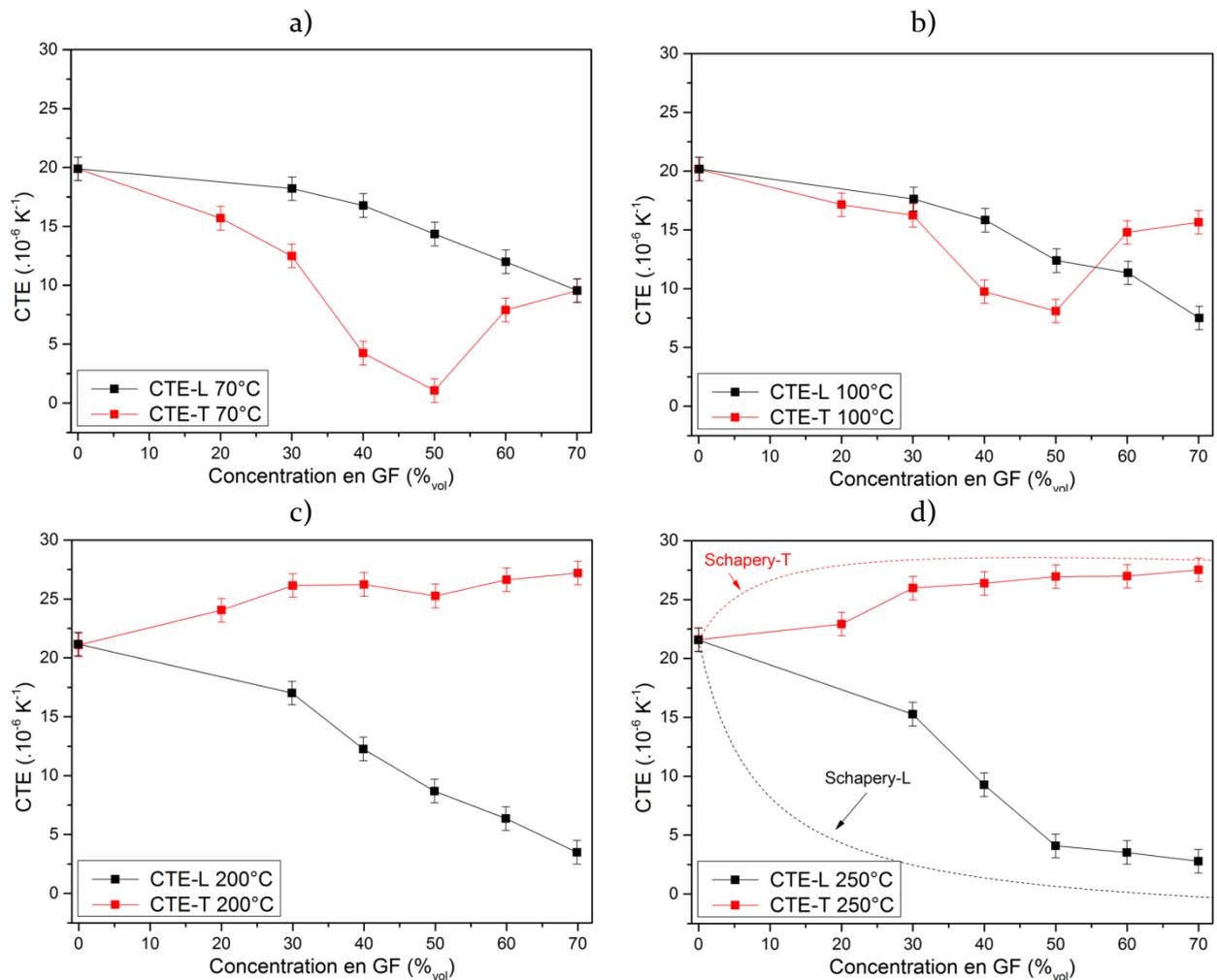


Figure IV-16 : CTE longitudinal et transverse des matériaux composites MLM en fonction de la concentration en GF, a) à 70°C, b) à 100 °C, c) à 200 °C et d) à 250 °C.

Afin d'obtenir des données supplémentaires sur le CTE des matériaux synthétisés par MLM, l'influence de la taille latérale des GF a été étudiée.

L'évolution du CTE des matériaux AgMLM/GF-175 μ m (pour une concentration en GF comprise en 30 et 70 %_{vol}) en fonction de la concentration en GF et pour différentes températures de mesure est présentée Figure IV-17. Comme dans le cas précédent, l'augmentation de la température induit une augmentation du CTE-T, qui prend une valeur voisine de $26 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ à 200 °C pour l'ensemble des concentrations en GF, et une diminution du CTE-L. Cependant le CTE basse température (70 °C) est plus grand dans la direction transverse et plus faible dans la direction longitudinale que lorsque les matériaux sont composés de GF de 550 μ m. De ce fait, le changement d'anisotropie du CTE avec la température a également lieu dans ces matériaux mais se produit à plus faible température que dans le cas précédent. En effet, le CTE suit l'anisotropie structurale dès 100 °C pour l'ensemble des matériaux composites utilisant des GFs de 175 μ m.

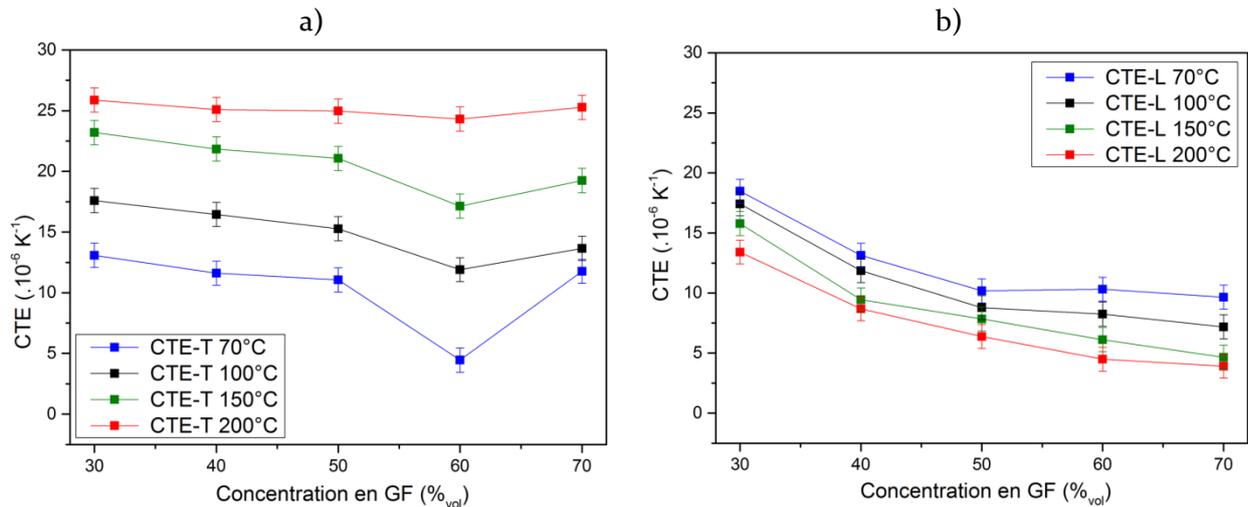


Figure IV-17 : Evolution du CTE des matériaux AgMLM/GF-175 en fonction de la concentration volumique en GF pour différentes températures de mesure (70, 100, 150 et 200°C), a) dans la direction transverse et b) dans la direction longitudinale.

IV.3.1.1 Conclusion :

Les propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/GF synthétisés par MLM sont donc très différentes de celles des matériaux synthétisés par mélange mécanique. A basse température (70°C), l'anomalie en CTE est observée sur les deux types de matériau. Cependant, celle-ci est moins marquée dans les matériaux AgMLM/GF car l'on mesure un CTE-T plus élevé et un CTE-L plus faible que dans les matériaux AgM/GF (à concentration en GF égale). Pour les plus fortes concentrations en GF (entre 50 et 70 %_{vol}), l'augmentation de la concentration en renforts induit une augmentation du CTE-T ainsi qu'une diminution du CTE-L. De ce fait, pour le matériau le plus fortement concentré en GF (70 %_{vol}), on mesure un CTE quasi-isotrope à 70°C.

L'évolution du CTE avec la température met en évidence un phénomène particulier : l'anisotropie du CTE des matériaux MLM s'inverse à mesure que la température augmente. Ainsi, l'anisotropie du CTE « haute température » est en accord avec l'anisotropie structurale des matériaux et l'anomalie en CTE n'est plus observée (à partir d'environ 200°C lorsque les GFs ont une taille latérale de 550 μm et à partir d'environ 100 °C lorsqu'elle est de 175 μm). En outre, l'évolution du CTE en fonction de la concentration en GF à haute température adopte un comportement asymptotique et les CTE-T et L tendent vers des valeurs proches de celles calculées via le modèle *Schapery*.

Une inversion de l'anisotropie du CTE de matériaux composites Cu/GF lors de l'élévation de la température a déjà été mentionnée dans la littérature par *Ren et al.* [111] et *Hutsch et al.* [177]. Le phénomène qu'ils rapportent est cependant différent de celui observé dans ces travaux car l'inversion de l'anisotropie se fait principalement par l'augmentation du CTE-T et non la diminution du CTE-L avec la température (cf. Figures I-26.a et b du chapitre I.3.2). Ainsi, le fait que le CTE transverse et longitudinal convergent conjointement vers leur valeur théorique avec l'augmentation de la température n'a jamais été reporté dans la littérature. Ces observations sont une preuve supplémentaire que l'anomalie en CTE est due à la déformation des GFs lors du refroidissement post-densification des matériaux. En effet, dans cette hypothèse, l'élévation de la température doit entraîner une diminution de la déformation des GFs du fait de la dilatation thermique de la matrice et par conséquent, l'anomalie en CTE doit disparaître à partir d'une certaine température.

C'est précisément ce qui est observé dans les matériaux MLM. En outre le fait que l'inversion d'anisotropie du CTE s'observe plus tôt en température lorsque l'on diminue la taille latérale des GFs vient également corroborer l'hypothèse formulée par *Oddone et al.* puisque des GFs de petite dimension vont être moins déformées par la matrice métallique à température ambiante. Par conséquent, la température nécessaire pour que les GFs retrouvent leur forme initiale diminue lorsque la taille latérale des GFs diminue.

IV.3.2 Déformations plastiques

Comme dans les cas précédents, la déformation plastique des matériaux MLM lors des mesures de CTE a été mesurée à 50°C et sur le second cycle thermique. L'évolution de ces Dps avec la concentration en GF est présentée sur la Figure IV-18.

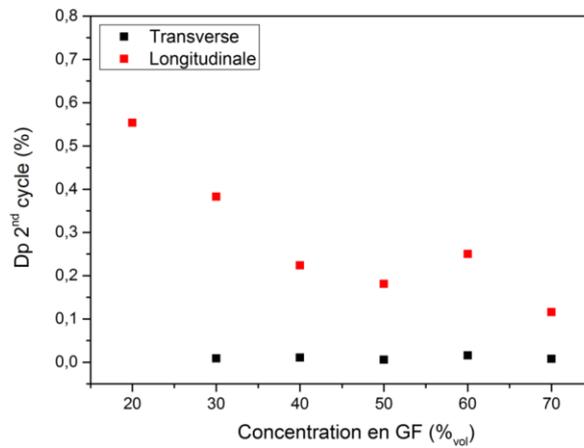


Figure IV-18 : Déformations plastiques résiduelles des matériaux composites AgMLM/GF en fonction de la concentration volumique en GF, mesurée à 50 °C sur le second cycle thermique des courbes de dilatation.

On mesure l'occurrence de Dps significatives dans la direction transverse des matériaux AgMLM/GF, alors que les Dps restent faibles dans la direction longitudinale ($2,6.10^{-2}$ % au maximum pour AgMLM/GF-60%_{vol}), comme cela est le cas dans les matériaux AgM/GF. Cependant l'évolution des Dps en fonction de la concentration en GF est différente dans ces matériaux. En effet, la déformation plastique des matériaux dans la direction transverse est décroissante avec la concentration en GF, avec une déformation maximale de 0,55 % mesurée sur le matériau MLM/GF-20%_{vol}. En outre, l'amplitude de ces Dps est jusqu'à 7 fois supérieure à celle mesurée dans les matériaux composites synthétisés par mélange mécanique (avec une Dp maximale mesurée de 8.10^{-2} % sur AgM/GF-50%_{vol}).

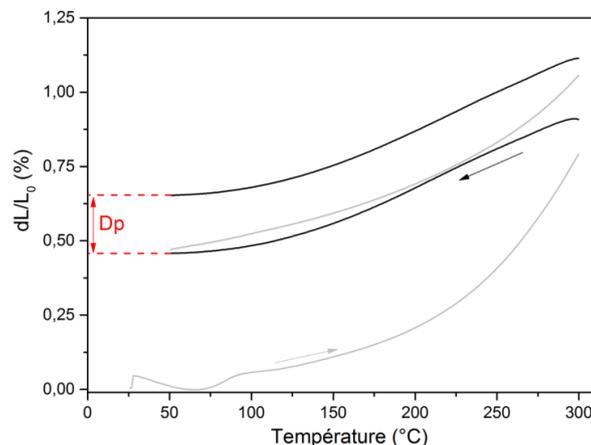


Figure IV-19 : Courbes de dilatation transverse d'un matériau composite AgMLM/GF40 (les flèches noire et grise indiquent le sens de la rampe thermique).

Ce phénomène est en désaccord avec les conclusions tirées des résultats obtenus sur les matériaux AgM/GF et ceux de la littérature. En effet, une corrélation entre l'amplitude des Dps et le CTE-T avait été établie, avec une amplitude des Dps d'autant plus grande que le CTE-T du matériau est faible. Or les matériaux MLM possèdent un CTE-T plus élevé que les matériaux AgM/GF mais présentent des Dps plus importantes (à concentration en GF égale). En outre, le fait que les Dps soient maximales pour les matériaux les plus faiblement concentrés en GF (20 %_{vol}) signifie que celles-ci proviennent au moins en partie d'une déformation permanente des renforts. En effet, les contraintes exercées par la matrice sur les GFs augmentent lorsque la concentration en GF diminue. Si l'origine des Dps peut être attribuée aux contraintes internes pour les deux types de matériaux composites, leur mécanisme de formation dans les matériaux MLM semble donc différent de celui qui prend place dans les matériaux composites synthétisés par mélange mécanique. Dans ces conditions, l'influence de la taille latérale des GFs sur ces Dps peut apporter des informations importantes pour la compréhension de ce phénomène.

Les Dps mesurées à 50°C sur les matériaux composites AgMLM/GF-175 lors du second cycle thermique des mesures de CTE sont présentées sur la Figure IV-20 pour une concentration en GF allant de 30 à 70 %_{vol}.

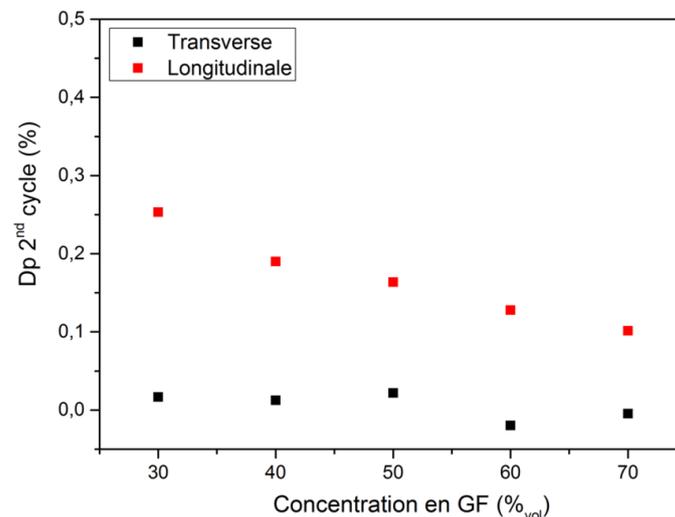


Figure IV-20 : Déformations plastiques résiduelles des matériaux composites AgMLM/GF-175 en fonction de la concentration volumique en GF, mesurée à 50 °C sur le second cycle thermique des courbes de dilatation.

On observe une diminution importante de ces DP pour l'ensemble des compositions par rapport à celles mesurées dans les matériaux MLM utilisant des GFs d'une taille latérale moyenne de 550 µm. La tendance précédente est conservée, puisque la Dp maximale est mesurée sur l'échantillon ayant la plus faible concentration volumique en GF (30 %_{vol}). Pour les concentrations supérieures, l'amplitude des Dps reste inférieure à 0,2 %.

IV.3.3 Conclusion

Compte tenu des résultats précédents, on peut en conclure que la taille latérale des GFs a la même influence sur les propriétés thermomécaniques des matériaux AgMLM/GF que celle observée sur les matériaux AgM/GF. La diminution de la taille latérale des renforts induit une augmentation du CTE-T des matériaux à « basse température » (70 et 100°C) et une diminution des Dps. Le phénomène à l'origine de ces Dps serait donc identique dans les deux types de matériau, à savoir la présence de contraintes internes entraînant une déformation macroscopique des GFs par la matrice.

Si son origine est identifiée, le phénomène de déformation plastique des matériaux composites lors d'un cycle thermique reste cependant mal compris, tout comme les différences observées entre les matériaux AgMLM/GF et AgM/GF sur ce point. De même, le fait que le CTE des matériaux synthétisés par MLM soit différent de celui des matériaux synthétisés par mélange mécanique, aussi bien en ce qui concerne sa valeur absolue, son anisotropie et son évolution en température, soulève de nombreuses interrogations.

Nous avons vu dans le chapitre II que la microstructure de la matrice d'argent constitue une des différences majeures entre ces deux types de matériaux. La microstructure des métaux ayant une influence importante sur leurs propriétés mécaniques, il est donc nécessaire d'effectuer des caractérisations complémentaires sur ce point. Dans cet objectif, le module élastique et la dureté des matrices ont été déterminés par microdureté instrumentée et corrélés aux analyses microstructurales effectuées dans le chapitre II. De plus, afin de déterminer l'influence des contraintes internes sur le CTE des GFs et de l'argent au sein des matériaux composites, des mesures de DRX en température ont été réalisées.

IV.4 Caractérisation mécanique des matrices d'argent

IV.4.1 Dureté instrumentée

La microdureté et le module élastique des deux matrices d'argent pur (argent atomisé et argent MLM) ont été caractérisés par des mesures de microdureté Vickers instrumentée. Les mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de La Rochelle. La force d'indentation utilisée est de 1 N, avec une vitesse de charge et de décharge de 500 mN/min et un temps de pause de 20 s. La théorie de *Oliver et Pharr* [94], [95] décrite dans la section I.2.3 de ce manuscrit a été utilisée pour extraire le module élastique des courbes de charge/décharge obtenues lors de l'indentation des matériaux. La Figure IV-21 présente l'une des courbes obtenue sur l'argent MLM.

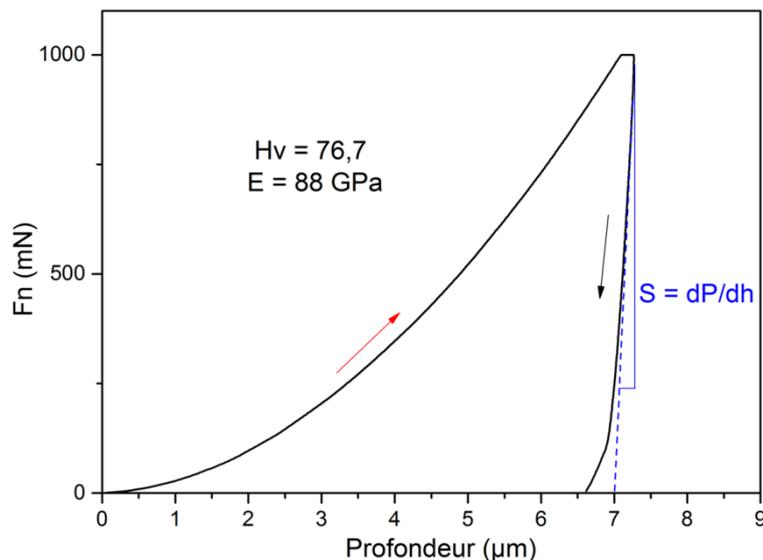


Figure IV-21 : Courbe de charge / décharge mesurée lors de l'indentation de l'argent MLM, module d'Young et dureté Vickers correspondantes.

L'argent massif synthétisé à partir de la poudre d'argent atomisée possède une microdureté Vickers de 37 Hv ($\pm 0,6$) et un module élastique de 78 GPa ($\pm 2,1$). Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour l'argent pur (dureté de Vickers d'environ 30 Hv pour l'argent recuit et module d'élastique de 85 GPa [7]).

En revanche, on mesure une microdureté Vickers de 77 Hv ($\pm 0,9$) sur l'argent MLM et un module élastique de 86 GPa ($\pm 3,3$).

La rigidité des deux matrices d'argent est donc semblable mais leur dureté diffère largement puisque l'argent MLM est plus de deux fois plus dur que l'argent atomisé. La dureté des matériaux étant proportionnelle à leur limite d'élasticité (cf. équation I.28), la contrainte nécessaire pour provoquer une déformation plastique de l'argent MLM est donc deux fois supérieure à celle nécessaire pour déformer l'argent atomisé. Ces résultats peuvent s'expliquer en partie par la différence de microstructure observée au chapitre II.5.1. En effet, l'argent MLM présente une microstructure plus fine et homogène que l'argent atomisé après frittage, or il est connu que l'affinement de la microstructure d'un métal induit son durcissement, principalement du fait d'une densité de joint de grains accrue, car cela entrave le déplacement des dislocations. De plus, il a été montré (cf. chapitre II.5.1) que l'argent MLM contient une quantité significative d'oxygène (459 ppm (± 20)) dans l'argent MLM contre 73 ppm (± 26) dans l'argent atomisé) ce qui induit son durcissement par solution solide d'insertion.

Dans le but de déterminer si les contraintes internes générées par la différence de CTE entre l'argent et les GFs entraînent un changement des propriétés mécaniques de la matrice, des mesures de microdureté ont également été réalisées sur les sections des matériaux composites Ag/GF. La concentration en GF des matériaux est de 10 %_{vol} afin d'avoir un espace important entre les GFs et faire en sorte que chaque indent soit suffisamment éloigné de celles-ci (la distance séparant l'extrémité de l'indent et les GFs est au minimum égale à 3 fois la longueur des diagonales de l'indent considéré). Dans le même objectif, une force d'indentation plus faible que la précédente a été utilisée afin de réduire les dimensions de l'indent (force appliquée de 40 mN et vitesse de charge/décharge de 80 mN/min pour AgM/GF10 et force de 50 mN et vitesse de charge/décharge de 100 mN/min pour AgMLM/GF10). La force d'indentation étant faible, les échantillons ont été soumis à un électro-polissage afin de s'affranchir d'un éventuel écrouissage provoqué par leur polissage mécanique.

Le module élastique de l'argent n'est pas influencé par la présence de GF puisque l'on mesure des valeurs de 77 GPa ($\pm 8,2$) et 86 GPa (± 12), pour la matrice de AgM/GF10 et AgMLM/GF10, respectivement. En revanche, la microdureté de l'argent atomisé passe de 37 Hv ($\pm 0,6$) à 51 Hv ($\pm 4,8$) en présence de GF, soit une augmentation de 38%, alors que dans le même temps, la microdureté de l'argent MLM passe seulement de 77 Hv ($\pm 0,9$) à 83 Hv ($\pm 5,0$), soit une augmentation de 8%. Nous avons vu dans la section II.5.1 de ce manuscrit que la présence de GF conduit à une recristallisation partielle de la matrice d'argent atomisé et entraîne son affinement granulaire. Il est donc possible que le durcissement de la matrice en présence de GF ait pour origine son affinement granulaire. En revanche, on observe une légère croissance granulaire de l'argent MLM en présence de GF, ce qui ne peut pas expliquer l'augmentation de sa dureté. En outre, l'augmentation importante de la dureté de l'argent atomisé suggère qu'il subit un écrouissage significatif en présence de GFs. Cet écrouissage pourrait être induit par une déformation plastique de la matrice en fin de refroidissement post-densification, lorsque la température est inférieure à la température de recristallisation de l'argent.

IV.4.2 DRX en température

Dans le but de déterminer si les contraintes internes générées lors du refroidissement post-densification des matériaux composites induisent une microdéformation élastique des renforts ou de la matrice et donc une variation de leur CTE apparent par rapport à leur CTE intrinsèque, des analyses de DRX en température ont été réalisées. Cette caractérisation doit également apporter des informations sur l'état de déformation plastique des matrices d'argent.

Le dispositif utilisé est un diffractomètre Philips X'Pert Pro® (rayonnement Cu) équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK16® et d'un détecteur à scintillation. Le cycle thermique utilisé pour les mesures est présenté Figure IV-22. Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire de 25 à 55° après une stabilisation de 30 min à chaque palier de température lors de la phase de montée et de descente en température (rampe thermique de 2 °C/min).

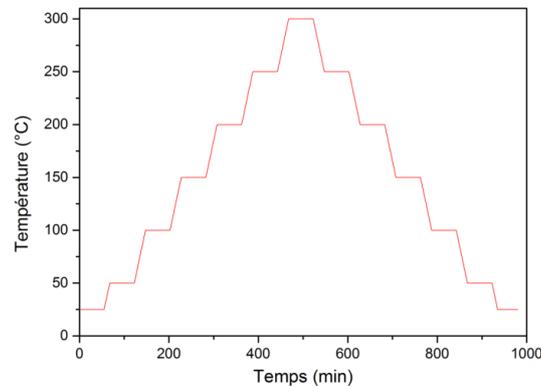


Figure IV-22 : Cycle thermique utilisé pour les mesures de DRX en température

Les échantillons choisis pour cette caractérisation sont AgM/GF40 et AgMLM/GF40. Directement après frittage, ces derniers ont été découpés en disque dans la direction d'alignement des GFs (perpendiculaire à leur axe de compression), puis polis jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 200 µm (épaisseur imposée par le dispositif de mesure). Un électropolissage est ensuite réalisé afin d'éliminer les déformations engendrées par le polissage mécanique, et une fine couche de poudre de fer est déposée sur 1/3 de la surface du disque. Cette poudre de fer sert de référence (CTE connu) afin de vérifier l'exactitude de la température de mesure. Afin d'empêcher son oxydation, les mesures sont effectuées sous hélium. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en platine et la température est mesurée grâce à deux thermocouples placés sur les parties inférieure et supérieure du porte échantillon. Les diffractogrammes du matériau AgM/GF40 mesurés lors de la phase de montée en température de 25 à 300°C sont présentés sur la Figure IV-23.

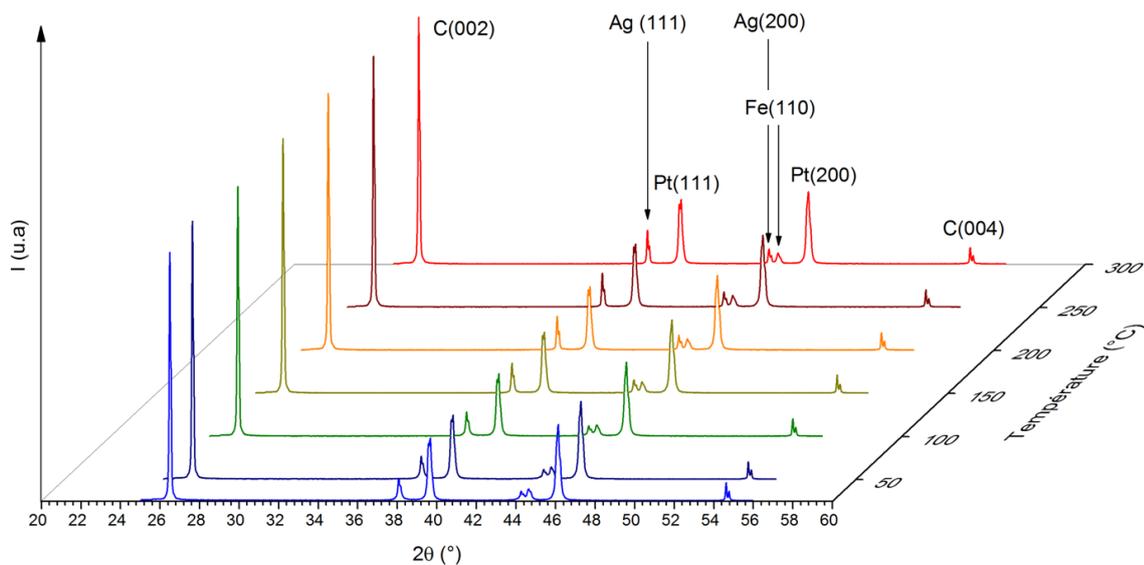


Figure IV-23 : Diffractogramme des rayons X mesurés sur le matériau AgM/GF40 à 25, 50, 100, 150, 200, 250 et 300°C lors de la phase de montée en température (normalisé sur le pic (002) du graphite).

Le CTE de l'argent et celui des GFs dans la direction transverse a été déterminé en suivant le déplacement angulaire de leurs pics de diffraction en fonction de la température. Pour augmenter la précision des mesures aux bas angles, seule l'intensité des pics générée par la radiation incidente $K\alpha_1$ du cuivre est prise en compte (la déconvolution $K\alpha_1/K\alpha_2$ a été effectuée à l'aide du logiciel EVA®). La valeur moyenne prise par le paramètre de maille considéré sur la plage de température 25-300°C, a été choisie comme longueur de référence pour le calcul des CTEs (correspond au paramètre L_0 de l'équation I.15)

La Figure IV-24 présente l'évolution en fonction de la température du pic (111) de l'argent et du pic (002) du graphite ainsi que celle des paramètres de maille correspondants (paramètre a pour l'argent CFC et c pour le graphite HC) mesurées lors de la phase de descente en température sur l'échantillon AgMLM/GF40. Les mesures effectuées sur l'ensemble des pics de diffraction en phase de montée et de descente en température montrent que le CTE de l'argent et du graphite (CTE-T) dans les matériaux composites sont très proches de leur valeur intrinsèque. En effet, dans le matériau AgM/GF40, le CTE moyen de l'argent est de $20,5 \cdot 10^{-6}$ ($\pm 8,3 \cdot 10^{-7}$) et celui des GFs dans la direction transverse est de $28,0$ ($\pm 2,7 \cdot 10^{-7}$). De même, dans le matériau AgMLM/GF40, le CTE de l'argent est de $19,9 \cdot 10^{-6}$ ($\pm 7,3 \cdot 10^{-7}$) et le CTE-T des GFs est de $28,0 \cdot 10^{-6}$ ($\pm 3,3 \cdot 10^{-7}$). Ces valeurs peuvent être considérées comme identiques car elles se situent dans la marge d'erreur (écart-type) des mesures. On notera que le CTE-L des GFs n'a pas pu être mesuré du fait de la texturation du graphite dans les matériaux composites.

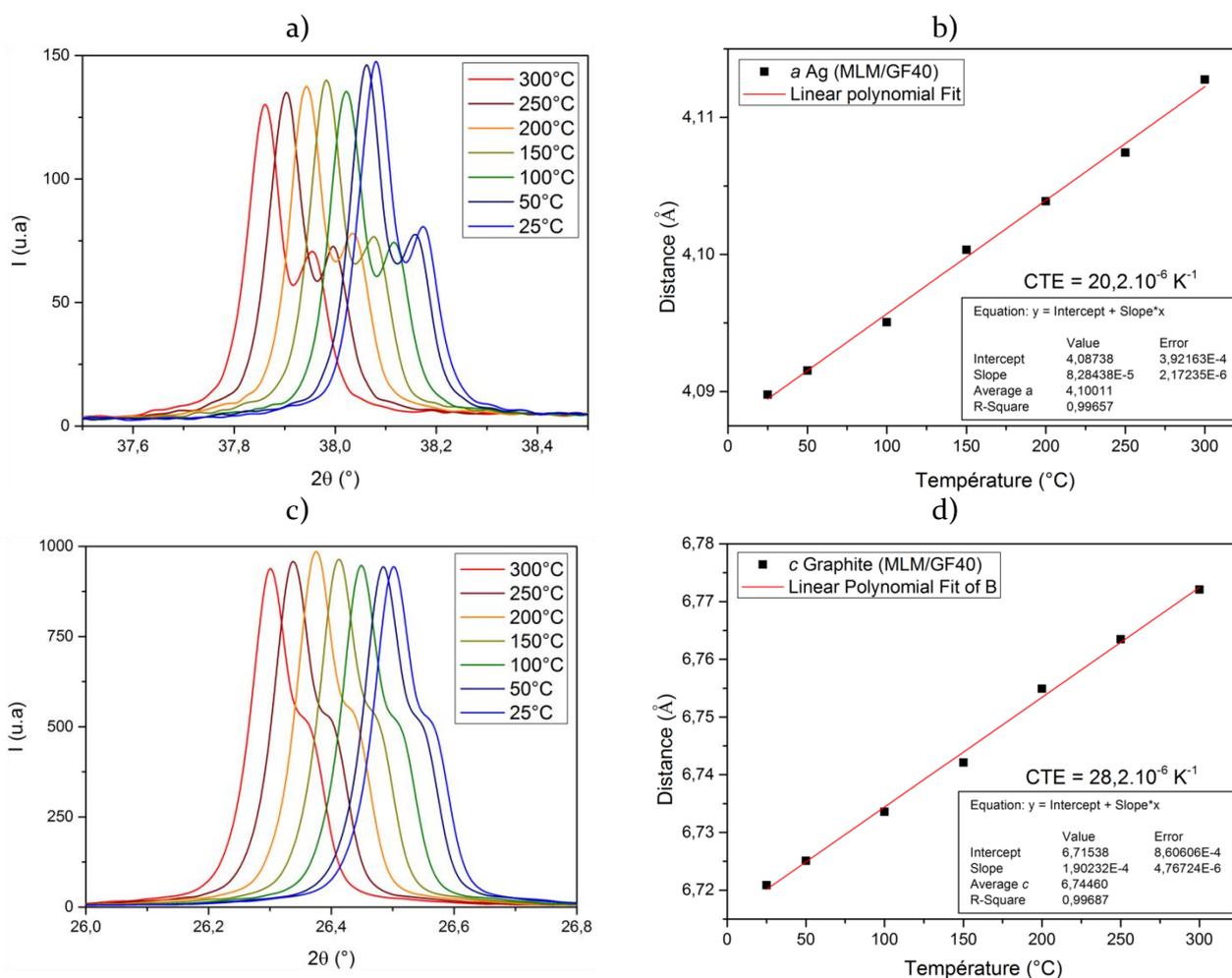


Figure IV-24 : a) DRX du pic (111) de l'argent à différentes températures de mesure et b) évolution correspondante du paramètre de maille de l'argent en fonction de la température ; c) DRX du pic (002) du graphite à différentes températures de mesure et d) évolution correspondante du paramètre de maille du graphite en fonction de la température.

A priori, il n'existe donc pas de microdéformation élastique significative des composants au sein du matériau composite, ce qui est en accord avec les résultats reporté par *Oddone et al.* [110]. En effet si l'un des éléments du matériau était dans un état de compression ou de tension important, cela entraînerait respectivement une diminution ou une augmentation de son CTE par rapport à son CTE intrinsèque. Les contraintes internes générées lors du refroidissement des matériaux composites sont donc a priori relaxées en produisant la déformation plastique des composants (déformation plastique de l'argent ou fracture du graphite) ou sont trop faibles pour provoquer une déformation élastique significative de ces derniers (en raison de l'écart de module élastique entre l'argent et le graphite). Ces résultats sont néanmoins à nuancer du fait de l'absence de donnée sur le CTE-L des GFs dans la matrice d'argent et du caractère surfacique de l'analyse DRX. En effet, ces résultats peuvent ne pas être représentatifs de l'état des contraintes/microdéformations dans le volume des matériaux. En outre, nous avons vu dans les chapitres II et III de ce manuscrit que le frettage des GFs était effectif car les analyses de CT montrent un bon transfert de propriétés thermiques entre matrice et renfort, et les faciès de rupture une cohésion mécanique satisfaisante dans le sens ou l'interface métal/GF ne constitue pas la zone mécaniquement la plus faible des matériaux composites. Dans une certaine mesure, des contraintes résiduelles s'exercent donc sur les GFs. Néanmoins, du fait de la rigidité élevée du graphite (module élastique voisin de 1 TPa) ces contraintes peuvent être trop faibles pour provoquer la microdéformation des GFs et donc pour influencer leur CTE.

L'évolution de la morphologie des pics de diffraction de l'argent avec la température apporte une information supplémentaire sur ce point. La Figure IV-25 représente l'évolution du pic (111) de l'argent lors de la phase de montée et de descente en température des deux types de matériaux composites.

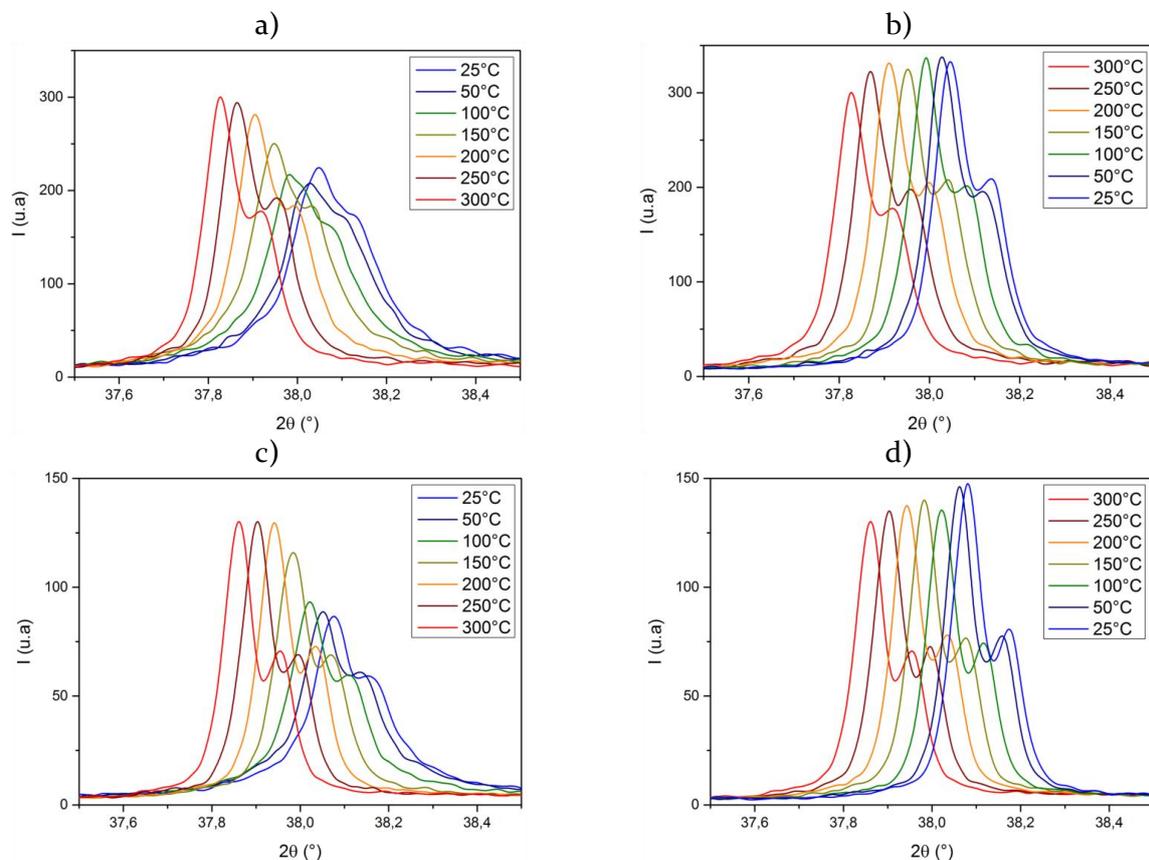


Figure IV-25 : a) Evolution du pic (111) de l'argent lors de la phase de montée en température dans le matériau AgM/GF40 et b) lors de la phase de descente en température ; c) évolution du pic (111) de l'argent lors de la phase de montée en température dans le matériau AgMLM/GF40 et d) lors de la phase de descente en température.

Dans les deux matériaux, lors de la montée en température, la résolution entre l'intensité du pic (m) de l'argent due à la radiation incidente $K\alpha_1$, et celle due à la radiation $K\alpha_2$, augmente à mesure que la température augmente, puis n'évolue que peu lors de la descente en température. Cette augmentation de la résolution du doublet $K\alpha_1/ K\alpha_2$ avec la température est le signe que l'argent recristallise et qu'il a donc subi une déformation à froid (présence de fautes d'empilement dans les cristaux d'argent/microdéformations plastiques). Habituellement, l'intensité des pics de diffraction due à la radiation $K\alpha_1$ est deux fois plus importante que celle due à la radiation $K\alpha_2$, de sorte que le rapport d'intensité $IK\alpha_1/IK\alpha_2$ est égal à 2. Dans le matériau AgM/GF40, $IK\alpha_1/IK\alpha_2$ est égal à 1,3 à 25°C puis augmente au cours de la montée en température jusqu'à atteindre une valeur de 1,8 à 300°C. Lors de la phase de descente en température, ce rapport d'intensité subit une nouvelle diminution et atteint la valeur de 1,6 à 25 °C. Dans le matériau AgMLM/GF40, ce rapport $IK\alpha_1/IK\alpha_2$ passe de 1,5 (25°C) à 1,9 (300°C) lors de la montée en température et n'évolue que peu lors de la descente, avec une valeur finale de 1,9 à 25°C. On notera également que cette analyse permet d'estimer la température de début de recristallisation de l'argent, qui se situe aux alentours de 150 °C (l'augmentation du rapport $IK\alpha_1/IK\alpha_2$ est significative à partir de 150°C). Cette basse température de début de recristallisation traduit un taux de déformation relativement important de la matrice d'argent [191].

IV.4.2.1 Conclusion :

Après frittage, la matrice d'argent du matériau AgM/GF40 est donc dans un état plus déformé (à l'échelle des cristallites) que celle du matériau AgMLM/GF40. Ces déformations sont de nature plastique puisqu'elles n'influencent pas le CTE, elles se sont déroulées « à froid » et s'annihilent lors d'une montée en température par recristallisation. Ces analyses peuvent directement être corrélées avec les mesures de microdureté qui révèlent un écrouissage des matrices d'argent en présence de GFs et donc l'occurrence d'une déformation « à froid ». Pour rappel, la matrice d'argent dans les matériaux AgM subit un écrouissage prononcé en présence de graphite (Hv +38%) alors que la matrice MLM subit un faible écrouissage (Hv + 8%), ce qui est cohérent avec les différences d'évolution en température du rapport $IK\alpha_1/IK\alpha_2$ mesurées sur les deux matrices d'argent.

Une partie des contraintes internes générées lors du refroidissement des matériaux composites est donc bien relaxée en générant une déformation plastique de la matrice d'argent. La matrice d'argent atomisé étant initialement moins dure que la matrice d'argent MLM, elle se déforme sous l'effet d'une contrainte plus faible et absorbe ainsi une plus grande quantité de contraintes. En outre, les analyses microstructurales effectuées dans la section II.5.1 de ce manuscrit, ont montré que l'argent atomisé subissait une recristallisation dynamique (déformation plastique et recristallisation simultanées) plus marquée que l'argent MLM lors du refroidissement post-densification des matériaux composites. Or la recristallisation d'un métal provoque son adoucissement. Ainsi, à haute température (proche de la température de frittage) l'argent se déforme sous l'effet des contraintes internes et recristallise de façon simultanée (et plus rapidement que l'argent MLM), ce qui lui permet d'absorber de nouvelles contraintes lorsque la température devient inférieure à sa température de recristallisation. Ce phénomène vient ainsi s'ajouter au précédent et permet à la matrice d'argent atomisé d'absorber les contraintes internes de façon plus efficace que la matrice d'argent MLM, tout au long du refroidissement des matériaux composites. Or les contraintes qui n'ont pas été relaxées en déformant la matrice d'argent lors du refroidissement des matériaux vont entraîner la déformation macroscopique des GFs.

Le fait que la matrice d'argent MLM absorbe moins de contrainte que la matrice d'argent atomisé peut donc expliquer pourquoi la déformation plastique des matériaux AgMLM/GF après cyclage thermique est plus importante que celle des matériaux AgM/GF. Le graphite n'étant pas ductile, sa « déformation plastique », ou plutôt sa déformation permanente, ne peut se faire que par fracture, ou par glissement des plans graphitiques. En effet, ces plans étant liés entre eux par des liaisons faibles, ils peuvent subir des mouvements de translation sous l'effet d'une contrainte de cisaillement longitudinale, ce qui confère au graphite une « pseudo-ductilité » dans cette direction. Si le graphite subit une contrainte de compression longitudinale, ce qui est le cas lors du refroidissement des matériaux composites Ag/GF, la déformation peut se produire par décohésion des plans graphites. Afin de déterminer si de telles déformations sont présentes dans les matériaux composites, ceux-ci ont été analysés par MEB après cyclage thermique.

IV.4.3 Microscopie

Les micrographies des deux types de matériaux composites, après cyclage thermique, sont présentées Figure IV-26. On observe que la déformation macroscopique des GFs a bien lieu dans les matériaux composites mais que le mode de déformation des GFs est différent selon le type de matériau. En effet, dans le matériau AgM/GF (cf. Figure IV-26.a) la déformation macroscopique des GFs par plissement a effectivement lieu, ce qui étaye l'hypothèse d'*Oddone et al.* quant à l'origine de l'anomalie en CTE. En revanche, les GFs ne se déforment pas par plissement dans les matériaux MLM mais par courbure. Si ces deux types de déformation sont imputables à la compression longitudinale des GFs par la matrice, le fait que le mode de déformation des GFs diffère selon les conditions d'élaboration des matériaux, est attribuable à la différence de morphologie des poudres matricielles. En effet, l'hétérogénéité en morphologie et en taille de la poudre d'argent atomisée va favoriser le plissement des GFs lors de la compaction et de la densification des poudres composites. Les GFs seront donc déjà déformées par plissement avant même le refroidissement post-densification des matériaux. La matrice d'argent atomisé induit donc la déformation des GFs dès la compaction des poudres composites par des considérations géométriques et favorise un mode de déformation des GF par plissement lors du refroidissement des matériaux composites. À l'inverse, la morphologie sphérique et l'étroite distribution en taille de la poudre d'argent MLM minimisent la déformation des GFs lors de la compaction et de la densification des poudres composites, ce qui favorise un mode de déformation par courbure lors du refroidissement des matériaux.

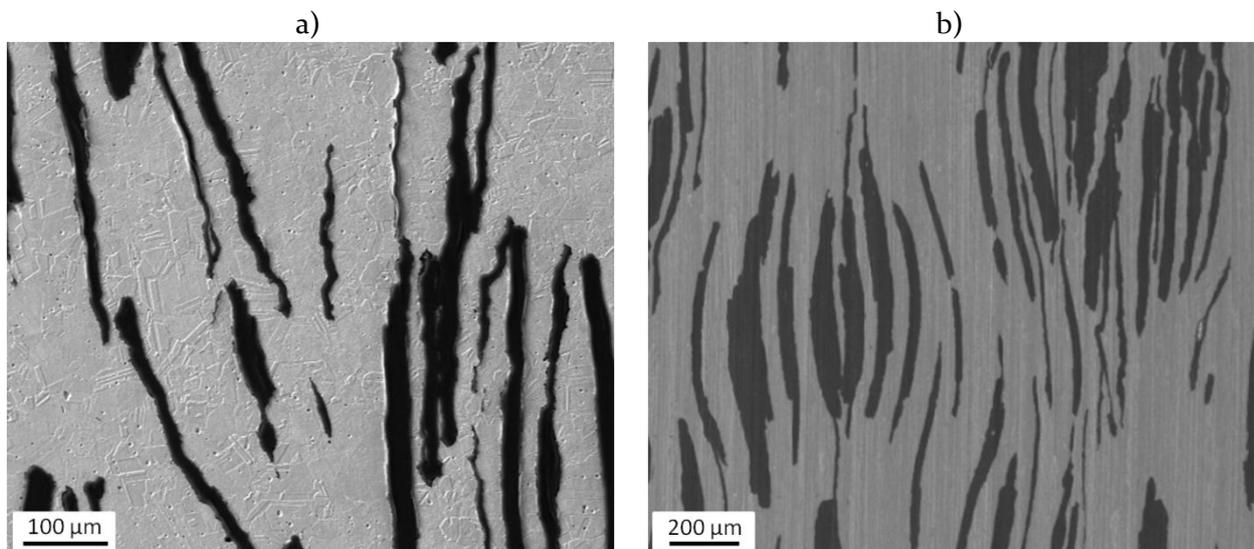


Figure IV-26 : Micrographies MEB ($E = 10 \text{ kV}$, SE) montrant la déformation macroscopique des GFs a) dans un matériau composite AgM/GF₁₅ (après attaque électrochimique) et b) dans un matériau composite AgMLM/GF₃₀.

Si on observe maintenant la déformation à l'échelle des GFs (cf. Figure IV-27), on s'aperçoit que cette déformation d'ensemble des GFs (plissement et courbure) se fait via la décohésion de ses plans graphitiques (localisée par les flèches sur la Figure IV-27). Ainsi, la déformation des GFs a bien lieu dans les matériaux composites, mais il n'y a pas de composante élastique dans cette déformation, puisqu'elle se fait par décohésion (analogue à une fracture). En d'autres termes, les GFs ne vont pas retrouver leur forme d'origine par retour élastique lors de l'élévation de la température mais parce qu'elles sont « étirées » par la dilatation de la matrice métallique (CTE-L des GFs de $-1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $20.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'argent). De plus, on observe que cette décohésion induit une augmentation de l'épaisseur effective du graphite avec la formation de porosité entre les plans graphitiques, ce qui explique la déformation plastique des matériaux lors d'un cycle thermique.

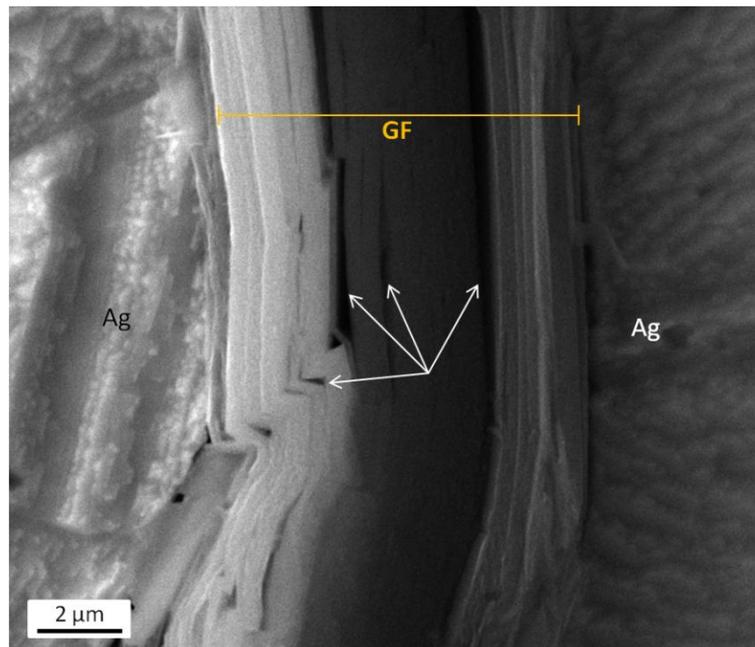


Figure IV-27 : Micrographie MEB (E = 10 kV, SE) d'une décohésion des plans graphitiques d'un GF, observée dans un matériau AgM/GF15 après mesure de CTE (après attaque électrochimique).

La déformation macroscopique des GFs se fait donc à différentes échelles, et chaque échelle de déformation est à l'origine d'un phénomène différent.

- A l'échelle du matériau composite, la compression longitudinale des GFs par la matrice induit leur courbure ou leur plissement. Cette déformation d'ensemble des GFs est responsable de l'anomalie en CTE.
- A l'échelle des GFs, la courbure ou le plissement des GFs se fait grâce à la décohésion des plans graphitiques. Cette décohésion induit une augmentation de l'épaisseur des GFs, ce qui conduit à la déformation plastique transverse des matériaux composites lors d'un cycle thermique.

Pour finir, le fait que les GFs soient dans un état plissé dans les matériaux AgM/GF et courbé dans les matériaux AgMLM/GF, explique que ces deux types de matériau aient un CTE différent. En particulier dans la direction longitudinale, on comprend que les GFs ne pourront pas retrouver un état « complètement déplié » dans les matériaux AgM/GF, car cette déformation est en partie due à la morphologie des grains d'argent. Ce phénomène va empêcher le CTE-L intrinsèque des GFs d'avoir une influence sur le CTE-L des matériaux composites.

A l'inverse, la déformation par courbure des GFs dans les matériaux MLM leur permet de retrouver leur forme d'origine lors de l'élévation de la température grâce à la dilatation thermique de la matrice, ce qui explique que le CTE haute température des matériaux MLM suive l'anisotropie structurale.

IV.4.4 Conclusion

Les analyses de DRX en température, de microdureté instrumentée et de microscopie ont permis de déterminer l'origine de la déformation plastique des matériaux composites Ag/GF et d'expliquer les différences de propriétés thermomécaniques entre les deux types de matériaux composites. Il a été mis en évidence que la Dp des matériaux composites lors d'un cycle thermique et l'anomalie en CTE ont une origine commune : la déformation macroscopique des GFs. Cette déformation des GFs se fait à différentes échelles.

A l'échelle du matériau composite et à température ambiante, les GFs sont déformées dans leur ensemble, ce qui conduit à une anisotropie en CTE inversée par rapport à l'anisotropie structurale des matériaux. Cette déformation d'ensemble se fait par plissement des GFs dans les matériaux composites synthétisés par mélange mécanique, du fait de la large distribution en taille des grains d'argent. Ce type de déformation fait que les GFs ne peuvent pas retrouver leur forme d'origine ce qui explique que l'on n'observe pas d'inversion dans l'anisotropie du CTE à haute température. En revanche, la déformation des GFs dans les matériaux synthétisés par MLM se fait par courbure, ce qui permet aux GFs de retrouver leur forme d'origine lors de l'élévation de la température, et ainsi d'induire un changement d'anisotropie du CTE à « haute température ». Notons également, que la distribution d'orientation des GFs est plus étroite dans ce type de matériau composite (cf. chapitre III), ce qui favorise la diminution de leur CTE longitudinal.

A l'échelle des GFs, la déformation d'ensemble (courbure ou plissement) se fait grâce à la décohérence des plans graphitiques. Cette décohérence induit une augmentation de l'épaisseur des GFs, qui conduit à la déformation plastique des matériaux composites lors des cycles thermiques. Cette hypothèse est en accord avec l'influence qu'ont le CTE intrinsèque de la matrice métallique et la taille latérale des GFs sur ce phénomène, l'augmentation de ces deux paramètres conduisant à une augmentation de la déformation d'ensemble des GFs et donc à une décohérence plus importante des plans graphitiques. En outre, le fait que la Dp des matériaux synthétisés par MLM soit supérieure à celle des matériaux synthétisés par mélange mécanique, alors que le CTE intrinsèque des deux matrices d'argent est identique, peut s'expliquer par la différence de mode de déformation des GFs (courbure ou plissement) mais également par les propriétés mécaniques différentes des deux matrices. En effet, la matrice d'argent atomisé possède une limite élastique deux fois plus faible que la matrice d'argent MLM. De ce fait, la matrice d'argent atomisé peut absorber une part plus importante des contraintes engendrées lors du refroidissement du matériau, en se déformant plastiquement. Cette matrice impose donc moins de contraintes sur les GFs que la matrice d'argent MLM, ce qui conduit à une moindre décohérence des plans graphitiques. Ainsi, pour une matrice ayant un CTE donné et une taille latérale de GF donnée, l'augmentation de la limite élastique de la matrice conduit à une augmentation de la Dp des matériaux lors d'un cyclage thermique. Ces résultats sont en désaccord avec les conclusions tirées par *Husch et al.* suite à la non-observation de Dp lorsque la matrice des matériaux est composée de tungstène. En effet, leur conclusion est que l'utilisation d'une matrice à haute limite élastique permet d'empêcher le phénomène de Dp lors d'un cyclage thermique et donc que ces déformations ont pour origine une déformation de la matrice. Ce désaccord s'explique par le fait que le tungstène possède un CTE faible ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et qu'il va donc exercer une contrainte de compression longitudinale faible sur les GFs. Dans ces conditions de faible déformation des GFs, le fait que la matrice métallique ait une haute limite d'élasticité peut en effet empêcher les Dps de se produire.

IV.5 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/rGO

IV.5.1.1 CTE des matériaux composites Ag/rGO

Le CTE des matériaux nano-composites Ag/rGO a été mesuré selon le même protocole de que précédemment. Que ce soit dans la direction transverse ou longitudinale, le CTE de ces matériaux varie peu avec la température, comme l'illustre la Figure IV-28.

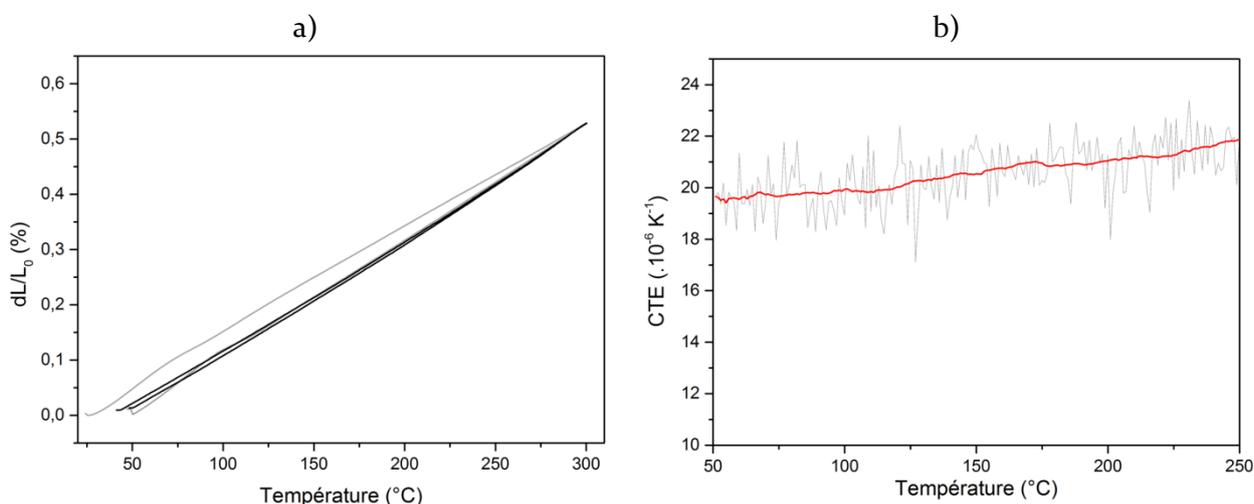


Figure IV-28 : a) Courbes de dilatation thermique transverse d'un matériau composite Ag/rGO1 et b) évolution correspondante du CTE-T en fonction de la température.

Dans les deux directions de mesure, des augmentations du CTE de l'ordre de 4 à 6 % ont été mesurées entre 100 et 200°C, ce qui est du même ordre de grandeur que celles mesurées sur l'argent pur. Par conséquent, l'évolution du CTE des matériaux à 100°C en fonction de la concentration volumique en rGO est représentative de l'évolution du CTE sur l'ensemble de la plage de température considérée et est présentée Figure IV-29 .

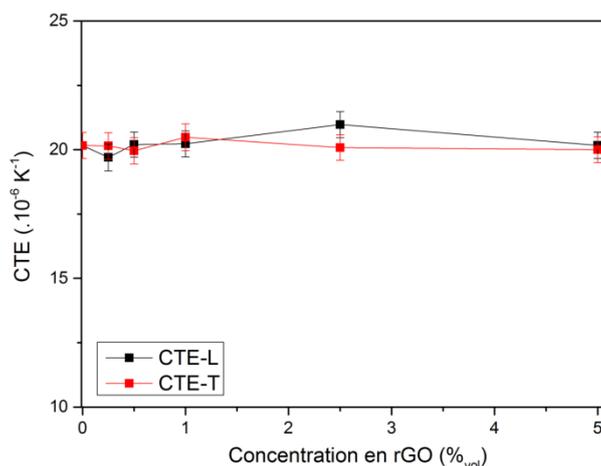


Figure IV-29 : Évolution du CTE-T et L à 100 °C des matériaux composites Ag/rGO en fonction de la concentration en rGO

Que ce soit dans la direction transverse ou longitudinale, la concentration en rGO des matériaux n'a pas d'influence significative sur leur CTE. Ces observations sont attribuables à la faible concentration volumique en renfort des matériaux nano-composites (5 %_{vol} au maximum), à leur non orientation dans la matrice métallique, ainsi qu'à la présence de nombreux agglomérats lorsque la concentration dépasse 1 %_{vol}.

Toutefois, il a été reporté dans la littérature que les matériaux composites métal/rGO ont des propriétés mécaniques supérieures à celles des matrices pures, notamment une plus haute limite d'élasticité ainsi qu'une plus haute rigidité (cf. chapitre I.3.2). De plus, certaines études ont montré que les particules de GNPs étaient capables d'absorber une quantité importante de contraintes de compression en se déformant de façon analogue à la déformation des GFs observée dans ces travaux. Dans le cadre des matériaux composites multi-renforts Ag/rGO/GF, ces propriétés pourraient permettre de minimiser les contraintes exercées sur les GFs et ainsi de minimiser la déformation plastique des matériaux lors d'un cycle thermique. Afin de déterminer la dureté et la rigidité des matériaux composites Ag/rGO, des mesures de microdureté instrumentée ont été réalisées.

IV.5.1.2 Propriétés mécaniques des matériaux composites Ag/rGO

La force d'indentation utilisée pour les mesures est de 1 N, avec une vitesse de charge/décharge de 500 mN/min et un temps de pause de 20 s. Les évolutions du module élastique et de la microdureté Vickers des matériaux composites Ag/rGO en fonction de la concentration en rGO sont présentées Figure IV-30.

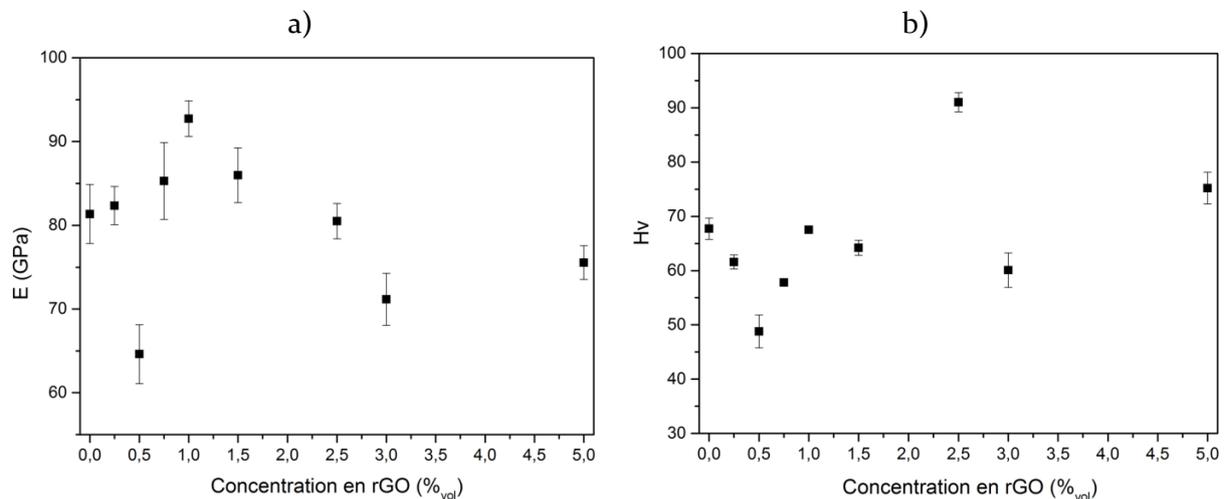


Figure IV-30 : Propriétés mécaniques des matériaux composites Ag/rGO en fonction de la concentration en rGO a) module élastique et b) microdureté Vickers.

Tout d'abord, ces analyses montrent que l'argent pur ayant subi le même protocole de synthèse que celui utilisé pour la fabrication des matériaux Ag/rGO (étape de chauffage à 90°C dans une solution réductrice d'acide ascorbique, cf. chapitre II.3.1) possède une microdureté de 67 Hv (± 2) et un module élastique de 81 GPa ($\pm 3,5$). Ces deux valeurs sont donc inférieures à celles mesurées sur l'argent MLM de référence (microdureté de 77 Hv, module élastique de 86 GPa). Le taux d'oxygène n'a pas été analysé dans ce type d'argent mais il est probable que l'étape de chauffage de la poudre dans la solution d'acide ascorbique ait induit une diminution du taux d'oxygène résiduel, ce qui expliquerait cette légère baisse de dureté et de module élastique. Concernant l'effet du rGO sur les propriétés mécaniques des matériaux composites, plusieurs phénomènes sont observés.

A faible concentration volumique en rGO (0,25 et 0,5 %vol), l'addition de rGO dans la matrice d'argent entraîne une baisse de la dureté et du module élastique des matériaux. Pour les taux intermédiaires, l'augmentation de la concentration en rGO induit une augmentation du module élastique, qui atteint son maximum pour une concentration de 1 %vol (93 GPa) puis diminue pour les concentrations supérieures. La dureté des matériaux suit une évolution différente puisqu'elle n'est supérieure à celle de l'argent pur que pour une concentration en rGO de 2,5 %vol (91 Hv), puis ce paramètre baisse lorsque la concentration dépasse les 2,5 %vol.

Ces résultats peuvent s'expliquer grâce aux analyses microstructurales et des faciès de rupture effectuées dans la section II.5.3 de ce manuscrit. En effet, pour les faibles concentrations en rGO, une croissance granulaire par recristallisation préférentielle de la matrice autour des inclusions de rGO a été mise en évidence par EBSD. La chute des propriétés mécaniques des matériaux pour les faibles concentrations en rGO s'explique donc par un adoucissement de la matrice d'argent. Pour les concentrations supérieures à 0,5 %_{vol} en rGO, la matrice montre une microstructure fine et homogène, qui s'explique par la présence d'un grand nombre de feuillet de rGO localisés aux joints de grains de l'argent. Ces feuillets inhibent les phénomènes de diffusion nécessaires au mouvement des joints de grains et donc à la recristallisation de la matrice. Ainsi, la dureté de ces matériaux augmente avec la concentration en rGO et est supérieure à celles des matériaux faiblement concentrés en renfort. Ces résultats sont en accord avec la littérature puisqu'un affinement granulaire de la matrice est fréquemment rapporté conjointement à une augmentation de la dureté des matériaux métal/GNP [12], [148], [152]. Lorsque la concentration en renfort devient supérieure à 2,5 %_{vol}, la présence d'un grand nombre d'agglomérats de rGO induit la baisse de la dureté des matériaux [12], [44], [126].

Notons que le module élastique atteint son maximum pour une concentration en rGO de 1 %_{vol} (93 GPa ($\pm 2,1$)) alors que la dureté est maximale pour une concentration de 2,5 %_{vol} (91 Hv ($\pm 1,8$)). Cette observation est en corrélation avec les faciès de rupture observés dans la section II.5.3. En effet, on observe une rupture par décohésion granulaire et l'absence de cupule dans le matériau concentré à 2,5 %_{vol}, ce qui est le signe d'une diminution importante de sa ductilité et d'une augmentation de sa dureté par rapport à l'argent pur. Dans le matériau concentré à 1 %_{vol}, un faciès de rupture ductile est observé mais les cupules sont de plus faible dimension que celles observées dans les matériaux ayant une concentration inférieure en rGO. En outre, la présence de feuillets de rGO en fond de cupule a mis en évidence que certaines particules de renfort sont « enrobées » à l'intérieur des grains d'argent, ce qui peut expliquer l'augmentation du module élastique des matériaux par transfert de charge entre la matrice et les renforts. Ainsi, l'affinement granulaire de la matrice serait la cause principale de l'augmentation de la dureté des matériaux Ag/rGO, alors que le transfert de charge entre la matrice et le rGO serait à l'origine de l'augmentation de leur module élastique. Cela expliquerait que le maximum de ces deux paramètres n'est pas atteint pour la même concentration en rGO, en plus d'une sensibilité différente du module élastique et de la dureté à la présence d'agglomérats de rGO.

Nous avons vu précédemment que la limite élastique de l'argent avait une influence significative sur l'amplitude de la déformation plastique des matériaux au cours d'un cycle thermique et qu'il était important de conserver une certaine ductilité de la matrice pour les atténuer. Dans le but de déterminer si l'effet d'amortissement des contraintes induit par le rGO (cf. chapitre I.3.2.) peut permettre de minimiser ces DP, le matériau concentré à 1 %_{vol} en rGO a été choisi pour constituer la « matrice » des matériaux composites multi-renforts Ag-1rGO/GF.

IV.6 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites multi-renforts.

Le CTE des matériaux composites multi-renforts Ag-1rGO/GF synthétisés avec des GFs d'une taille latérale moyenne de 175 μm par MLM, a été mesuré en suivant un protocole identique au précédent (cf. Figure IV-1.b). L'évolution du CTE transverse et longitudinal en fonction de la concentration en GF et pour différentes températures de mesure est présentée Figure IV-31. Afin de faciliter la comparaison des résultats, le CTE des matériaux AgMLM/GF-175 est également représenté. En comparant ces résultats, on observe que l'addition de 1 %_{vol} de rGO à la matrice d'argent a une influence significative sur le CTE des matériaux composites.

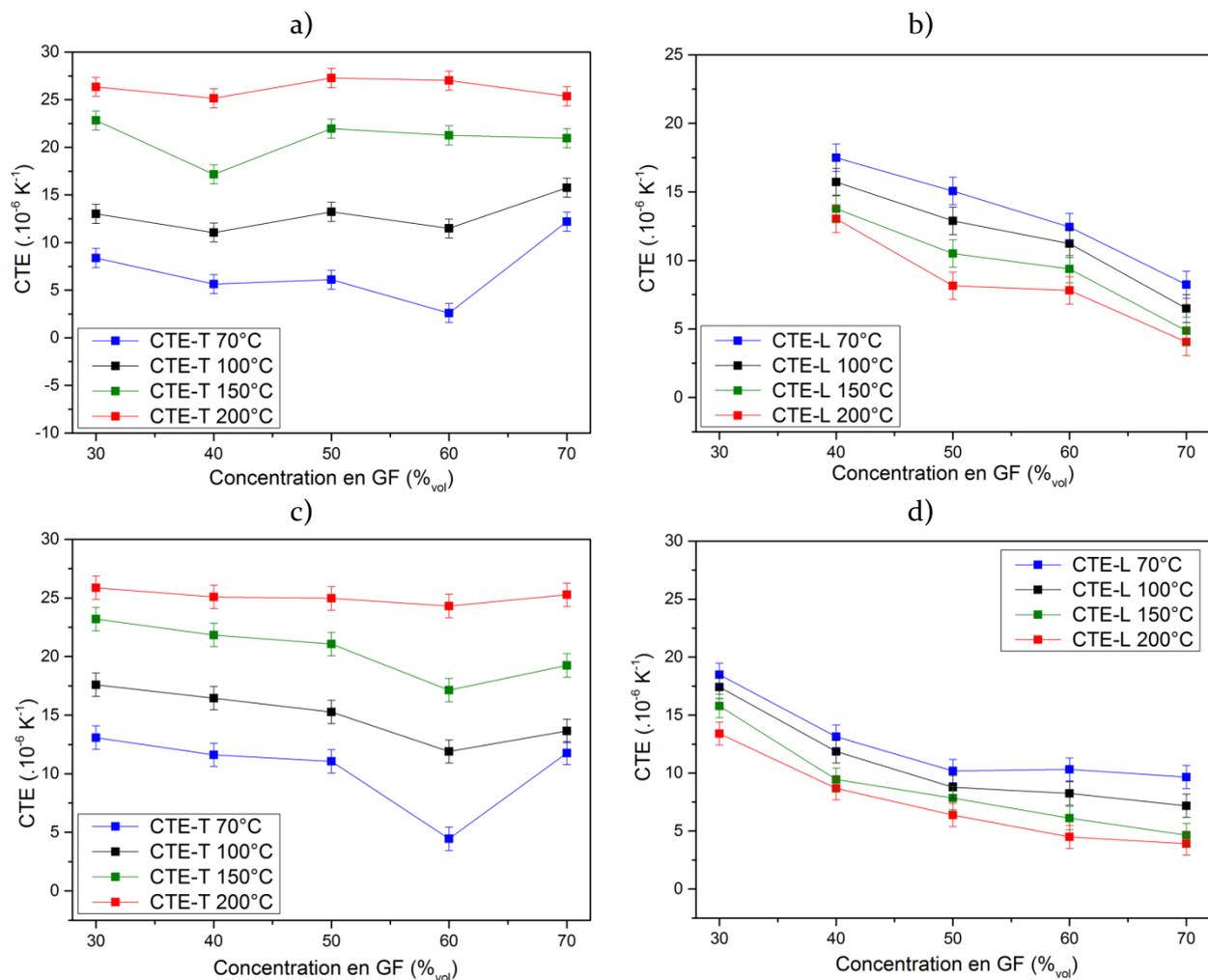


Figure IV-31 : Evolution du CTE des matériaux Ag-irGO/GF-175 en fonction de la concentration volumique en GF pour différentes températures de mesure (70, 100, 150 et 200°C), a) dans la direction transverse et b) dans la direction longitudinale et évolution du CTE des matériaux AgMLM/GF-175 en fonction de la concentration volumique en GF pour différentes températures de mesure c) dans la direction transverse et d) dans la direction longitudinale.

L'évolution du CTE-T des matériaux suit la même tendance en fonction de la température et de la concentration volumique en GF que celui des matériaux AgMLM/GF-175. A basse température, on mesure une diminution du CTE-T avec l'augmentation de la concentration en GF jusqu'à 60 %_{vol} puis une augmentation pour une concentration de 70 %_{vol}. Le CTE-T basse température (70 °C) des matériaux Ag-irGO/GF est cependant inférieur à celui des matériaux AgMLM/GF-175 à concentration en GF égale avec une diminution comprise entre 36 % et 51 %, mis à part pour une concentration en GF de 70 %_{vol} pour lequel le CTE-T des deux types de matériau est identique (dans la marge d'erreur des mesures). A haute température (200 °C), le CTE-T des matériaux composites multi-renfort prend une valeur proche de $26.10^{-6} K^{-1}$ comme dans le cas des matériaux AgMLM/GF-175. Dans la direction longitudinale, le CTE des matériaux multi-renforts diminue en fonction de la concentration en GF ainsi qu'en fonction de la température de mesure. L'inversion d'anisotropie du CTE est donc également observée dans ce type de matériau composite. Le CTE-L basse température de ces matériaux est supérieur à celui des matériaux AgMLM/GF-175 de l'ordre de 20 à 48 % tout comme le CTE-L haute température qui est supérieur de 28 à 77 % (mis à part pour une concentration en GF de 70 %_{vol} pour laquelle les mesures sont proches dans les deux types de matériau).

Dans l'ensemble, les différences de CTE entre les deux types de matériaux sont plus marquées à faible concentration en GFs, ce qui était attendu car pour rappel, la concentration en rGO des matériaux multi-renforts diminue en même temps que la concentration de la matrice (cf. chapitre II.2.4). Cette tendance est également observée en ce qui concerne la déformation plastique des matériaux composites après un cycle thermique de 25 à 300°C (cf. Figure IV-32).

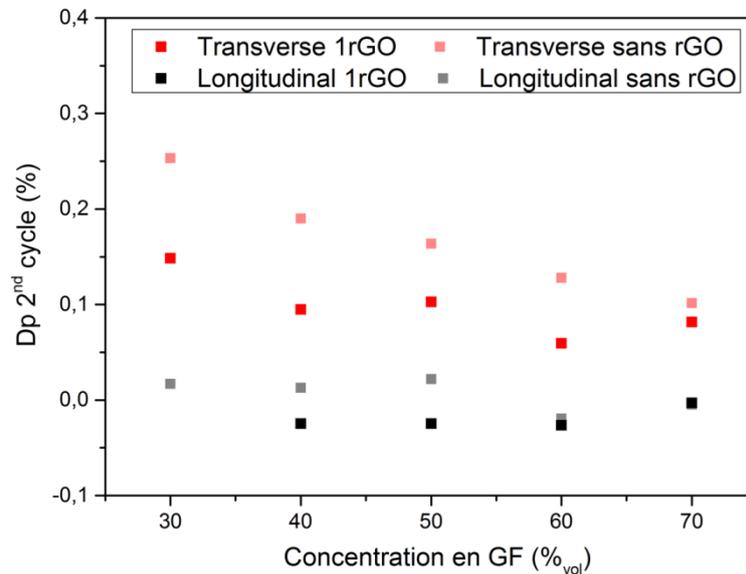


Figure IV-32 : Déformations plastiques résiduelles des matériaux composites Ag-rGO/GF-175 et des matériaux AgMLM/GF-175 en fonction de la concentration volumique en GF, mesurée à 50 °C sur le second cycle thermique des courbes de dilatation.

On mesure une diminution de la déformation plastique transverse des matériaux de 40 à 50 % en présence de rGO dans la matrice d'argent, pour une concentration en GF allant de 30 à 60 %_{vol}. Ainsi, à partir d'une concentration de 40 %_{vol} en GF, des Dps sont encore mesurées sur les matériaux Ag-rGO/GF-175 mais demeurent inférieures à 0,1 %. L'addition de rGO dans la matrice d'argent permet donc de diminuer la déformation plastique transverse des matériaux composites AgMLM/GF lors d'un cycle thermique. En outre, la présence de rGO modifie leur CTE en provoquant une diminution du CTE-T basse température et une augmentation du CTE-L sur toute la plage de température. Si l'effet d'absorption des contraintes par la déformation du rGO peut expliquer la diminution de la déformation plastique des matériaux (de l'ordre de 40 à 50 %), ce phénomène peut également être imputé à la diminution de la dureté et donc de la limite d'élasticité de la matrice d'argent par rapport à la matrice utilisée dans les matériaux AgMLM/GF à simple renfort (dureté de 77 Hv pour la matrice MLM de référence contre 68 Hv pour la « matrice » d'argent contenant 1 %_{vol} en rGO). Concernant le CTE, les différences entre les deux types de matériau composite sont difficilement explicables. En effet, malgré un module élastique supérieur de la « matrice » Ag/rGO (93 GPa contre 86GPa pour la matrice d'argent MLM), celui-ci demeure faible face au module élastique du graphite (~ 1Tpa) et il est ainsi peu probable que ce phénomène entraîne une variation significative du CTE des matériaux composites.

IV.7 Conclusion

La caractérisation des propriétés thermomécaniques des matériaux composites Ag/GF a permis d'établir une corrélation entre leur condition d'élaboration et leur coefficient d'expansion thermique, et d'apporter des informations nouvelles sur l'anomalie en CTE des matériaux composites métal/GF.

Les matériaux composites Ag/GF, synthétisés par mélange mécanique à partir d'une poudre d'argent atomisée, présentent une anomalie dans l'anisotropie de leur CTE. En effet, il a été montré que leur CTE-L ne diminue que faiblement en fonction de la concentration en renforts alors que dans le même temps, leur CTE-T subit une forte diminution. Le CTE-T de ces matériaux est ainsi inférieur à leur CTE-L pour l'ensemble des compositions étudiées. En outre, des augmentations anormalement élevées du CTE-T avec la température ont été mesurées. Cette anomalie a déjà été reportée dans la littérature qui traite des matériaux composites métal/GF. L'hypothèse principale qui ressort de la littérature est que l'anomalie en CTE a pour origine la déformation des GFs par la matrice métallique lors du refroidissement des matériaux, du fait de la différence de CTE entre les GFs et la matrice. Néanmoins, des désaccords demeurent quant à la nature de ces déformations. Certains auteurs émettent l'hypothèse que la compression longitudinale des GFs par la matrice induit leur microdéformation élastique et que, de ce fait, les GFs présentent un CTE-L apparent positif et un CTE-T apparent négatif lorsqu'elles sont comprimées dans une matrice métallique [82]. D'autres auteurs émettent l'hypothèse que la compression des GFs par la matrice induit uniquement leur déformation macroscopique par plissement des feuillets graphitiques, ce qui provoque une variation de leur épaisseur effective lors d'un cycle thermique qui peut expliquer l'anomalie en CTE [110].

L'analyse des résultats rapportés dans la littérature montre qu'il existe une certaine corrélation entre le CTE intrinsèque des matrices métalliques utilisées et le CTE-T des matériaux composites métal/GF. La tendance générale est que plus le CTE intrinsèque de la matrice est élevé, plus le CTE-T des matériaux composites est faible. En outre, il a été montré dans ces travaux qu'une augmentation de la taille latérale des GFs induit également une diminution du CTE transverse des matériaux composites Ag/GF. Si ces résultats confirment que l'anomalie en CTE a pour origine la déformation des GFs, ils n'apportent pas d'information quant à la nature cette déformation.

L'analyse des courbes de dilatation thermique des matériaux composites Ag/GF a mis en évidence l'occurrence d'une déformation plastique des matériaux lors des cycles thermiques de mesure du CTE (40 – 300 °C). Il ressort de ces travaux que l'amplitude de cette D_p dépend également de la taille latérale des GFs et du CTE intrinsèque de la matrice utilisée. En effet, on mesure une diminution de la D_p des matériaux Ag/GF lorsque la taille latérale des GFs diminue et il ressort de la littérature que plus le CTE-intrinsèque de la matrice est élevé, plus la D_p du matériau au cours d'un cycle thermique est importante. Ainsi, la D_p des matériaux composites lors d'un cycle thermique est d'autant plus importante que leur CTE-T est faible ; il est donc probable que ces deux phénomènes aient la même origine. Afin de déterminer cette origine, des caractérisations complémentaires ont été réalisées.

Les analyses de DRX en température ont mis en évidence que le CTE-T apparent des GFs dans la matrice d'argent est identique à son CTE-T intrinsèque. Cela signifie que les GFs ne subissent pas de microdéformation significative du fait de leur compression longitudinale par la matrice métallique. En outre, l'analyse par MEB des matériaux composites a mis en évidence que les GFs présentent d'importantes déformations macroscopiques d'ensembles, que ces déformations sont permises par la décohésion des plans graphitiques, et que cette décohésion entraîne une augmentation de l'épaisseur effective des GFs.

Cette déformation « pseudo-plastique » et multi-échelles des GFs, explique à la fois l'anomalie en CTE et la Dp des matériaux composites lors des cycles thermiques et vient corroborer l'hypothèse émise par *Oddone et al.* [110].

L'étude du CTE des matériaux composites Ag/GF synthétisés par MLM a permis de mettre en évidence que les propriétés mécaniques de la matrice ainsi que sa morphologie ont également une influence significative sur le comportement thermomécanique des matériaux composites. En effet, alors que le CTE intrinsèque de l'argent MLM est identique à celui de l'argent atomisé, d'importantes différences de CTE ont été mesurées sur les matériaux composites selon le type de matrice d'argent utilisée. A une température proche de l'ambiante (70 °C), l'anisotropie en CTE est mesurée dans les matériaux composites Ag/GF synthétisés par MLM. Cependant, ces matériaux possèdent un CTE-T supérieur et un CTE-L inférieur au CTE-T et L des matériaux Ag/GF synthétisés par mélange mécanique, respectivement (pour une même concentration en GF). En outre, l'augmentation de la température entraîne un changement d'anisotropie du CTE des matériaux MLM, alors que ce phénomène n'est pas observé dans les matériaux synthétisés par mélange mécanique. Enfin, l'amplitude de la Dp des matériaux MLM lors d'un cycle thermique est d'un ordre de grandeur supérieur à celle mesurée sur les matériaux AgM/GF.

Les analyses de microdureté et de DRX en température ont permis de mettre en évidence que la matrice d'argent atomisé absorbe une quantité plus importante de contraintes internes lors du refroidissement des matériaux composites. De ce fait, les contraintes appliquées sur les GFs sont moindres dans les matériaux AgM/GF, ce qui explique que la Dp de ces matériaux lors d'un cycle soit moins importante que celle des matériaux AgMLM/GF. En outre, l'analyse des matériaux MLM par MEB montre que le mode de déformation macroscopique des GFs se fait par courbure alors qu'il se fait par plissement dans les matériaux AgM/GF. Ce mode de déformation par courbure permet aux GFs de retrouver leur forme d'origine lors de l'élévation de la température, ce qui explique l'inversion d'anisotropie du CTE mesurée sur les matériaux MLM lors de l'élévation de la température.

L'étude du CTE des matériaux composites Ag/rGO montre que la concentration en rGO n'a pas d'influence significative sur le CTE-T et L des matériaux composites. En effet le CTE de ces matériaux demeure identique à celui de l'argent pur pour une concentration en rGO de 0,25 à 5 %_{vol}. Ces résultats s'expliquent par la faible concentration en rGO des matériaux, par une agglomération croissante des nano-renforts à mesure que leur concentration augmente ainsi que par la non-orientation des feuillets de rGO dans la matrice. En revanche, la concentration en rGO a une influence significative sur la dureté et le module élastique des matériaux composites. La dureté maximale est obtenue pour une concentration de 2,5 %_{vol} en rGO alors que le module élastique le plus élevé est obtenu pour une concentration de 1 %_{vol}. Cette différence de concentration optimale peut s'expliquer par le fait que la dureté des matériaux augmente principalement grâce à l'affinement granulaire de la matrice induit par la présence de rGO, alors que le module élastique augmente principalement par transfert de contraintes entre matrice et renfort.

Pour finir, l'étude du CTE des matériaux composites multi-renforts Ag-irGO/GF a mis en évidence que la présence de rGO dans les matériaux AgMLM/GF permet une réduction de l'ordre de 40 à 50 % de la Dp des matériaux composites lors d'un cyclage thermique. Ce phénomène peut être attribué à l'absorption des contraintes internes grâce à la déformation de nombreuses particules de rGO, mais également par un adoucissement de la matrice d'argent induit par le procédé d'élaboration de ces matériaux multi-renforts.

Le rGO a également une influence significative sur le CTE des matériaux composites multi-renforts, puisque l'on mesure, pour une même concentration en GF, un CTE-T plus faible et un CTE-L plus élevé que le CTE-T et L des matériaux ne contenant pas de rGO (pour une concentration en GF de 30 à 60 %_{vol}). Ce phénomène reste mal compris, mais l'addition de rGO dans la matrice d'argent pourrait permettre de moduler le CTE des matériaux composites Ag/GF tout en atténuant leur déformation plastique au cours d'un cyclage thermique.

V Conclusion générale

Ces travaux ont été entrepris dans l'objectif de développer de nouveaux matériaux composites à haute performance pour la gestion thermique en électronique de puissance. Face au potentiel du graphène et aux résultats prometteurs parus dans la littérature au sujet des matériaux composites métal/GF, il a été décidé d'étudier conjointement les matériaux composites Ag/GF et Ag/rGO synthétisés par métallurgie des poudres. L'étude bibliographique a fait ressortir qu'aucune des méthodes de synthèse actuelles ne permet de tirer parti des propriétés thermiques intrinsèques des GNPs dans des matériaux composites à matrice métallique. Les principales raisons invoquées sont, par ordre d'importance :

- L'agglomération des GNPs lors de la synthèse des poudres nano-composites.
- La non-orientation des GNPs dans la matrice métallique.
- La grande surface spécifique de ces renforts qui rend la CT des matériaux nano-composites très dépendante de la résistance thermique d'interface métal-GNP.

La première partie de ces travaux a ainsi été consacrée au développement d'un nouveau procédé de synthèse permettant d'obtenir une poudre nano-composite Ag/rGO dans laquelle des feuillettes de rGO sont individualisés. Le protocole de synthèse développé a également permis d'étudier l'influence du procédé d'élaboration des matériaux composites métal/GF sur leurs propriétés macroscopiques. En particulier, les propriétés thermiques, thermomécaniques et mécaniques des matériaux composites Ag/rGO et Ag/GF ont été étudiées.

Développement du protocole de synthèse :

Les méthodes de type « Molecular Level Mixing » (MLM) présentées dans la littérature, apparaissent comme les plus prometteuses pour la synthèse de poudres nano-composites métal/GNP. Un protocole opératoire reposant sur ce principe a donc été développé et adapté à la synthèse de poudres nano-composites Ag/rGO. En particulier, il a été décidé d'utiliser un réducteur « moyen » tel que l'acide ascorbique en substitution des réducteurs « forts » tels que l'hydrate d'hydrazine et le borohydrure de sodium qui sont actuellement utilisés dans la majorité des procédés MLM. Ainsi, il est possible de séparer les étapes de réduction de la poudre métallique et de l'oxyde de graphène afin de prévenir son agglomération. Les analyses par microscopie électronique ont montré que ce procédé permet la synthèse d'une poudre nano-composite constituée de particules d'argent sphériques, « monodisperses », de 2 μm de diamètre et dans laquelle les feuillettes de rGO sont individualisés jusqu'à une concentration de 1 %_{vol}. En outre, l'efficacité de la réduction du rGO par l'acide ascorbique a été caractérisée par des analyses de DRX et de spectroscopie Raman, qui ont mis en évidence un taux de réduction du GO équivalent à celui obtenu lors de sa réduction par l'hydrazine.

Le procédé MLM appliqué à la synthèse de poudres composites Ag/GF permet de réaliser un dépôt de particules d'argent submicrométriques en surface des GFs. Ces particules ne sont pas liées de façon covalente avec le graphite et se sont formées par le biais d'une germination hétérogène de l'argent. Ces matériaux ont ainsi permis d'étudier à la fois l'influence de ce dépôt d'argent sur les propriétés finales des matériaux composites mais également l'influence de la morphologie et de la taille des particules d'argent matricielles.

Densification et microstructure des matériaux :

La densification de ces poudres composites par compression uni-axiale à chaud permet d'obtenir des matériaux composites ayant une densité relative supérieure à 95 % pour une concentration en GF jusqu'à 70 %_{vol} dans le cas des matériaux composites Ag/GF et pour une concentration en rGO jusqu'à 5 %_{vol} dans le cas des matériaux composites Ag/rGO. Dans les mêmes conditions de densification, l'utilisation d'une poudre composite Ag/GF, synthétisée par mélange tridimensionnel, ne permet pas d'obtenir une densité relative supérieure à 95 % au-delà d'une concentration en GF de 50 %_{vol}. Ce phénomène a été attribué à la présence de plots d'argent en surface des GFs lorsque les poudres composites sont synthétisées par MLM, ce qui limite le taux de porosité interfaciale dans les matériaux composites massifs. Il semblerait également que ce procédé mène à un mélange plus homogène entre les poudres de matrice et de renfort.

L'analyse microstructurale des différents matériaux composites a permis de mettre en évidence que la présence de rGO et de GF a une forte influence sur la microstructure de la matrice d'argent. Dans les matériaux composites Ag/GF, il a été montré que selon la morphologie et la taille initiale de la poudre matricielle, la présence de GF induit un affinement granulaire significatif de l'argent (lorsque la taille initiale des cristallites d'argent est de l'ordre 12 µm) ou, à l'inverse, sa croissance granulaire (lorsque la taille initiale des cristallites d'argent est de l'ordre de 1 µm). Ces résultats démontrent que la différence de CTE entre l'argent et les GFs induit une déformation plastique de la matrice métallique lors du refroidissement post-densification des matériaux composites.

Concernant les matériaux nano-composites Ag/rGO, les analyses microstructurales mettent en évidence qu'une concentration en rGO de 0,25 et 0,5 %_{vol} induit une croissance granulaire de la matrice d'argent alors qu'un affinement granulaire est mesuré à partir d'une concentration en rGO de 1 %_{vol}. Une corrélation a été établie entre la microstructure des matériaux et leur mode de rupture. Il a en effet été démontré que l'augmentation de la concentration en rGO entre 0,5 et 2,5 %_{vol} induit une transition d'un mode de rupture ductile à un mode de rupture fragile (décohésion granulaire). Ces résultats s'expliquent par la présence de feuilletts de rGO individualisés aux joints de grains de l'argent. La présence d'un nombre significatif d'agglomérats de rGO a cependant été observée dans les matériaux massifs à partir d'une concentration de 1 %_{vol}.

Propriétés thermiques des matériaux :

Les mesures de diffusivité thermique effectuées sur les matériaux composites Ag/GF ont révélé que les matériaux composites synthétisés par MLM possèdent une conductivité thermique longitudinale jusqu'à 19 % supérieure à celle des matériaux synthétisés par mélange mécanique (pour une concentration en GF de 50 %_{vol}). Il a été mesuré par analyse d'image que la distribution d'orientation des GFs dans les matériaux AgMLM/GF est plus étroite que dans les matériaux AgM/GF à partir d'une concentration en GF de 30 %_{vol}. De plus, le modèle EMA a permis de déterminer l'ordre de grandeur de la résistance thermique d'interface Ag-GF dans les différents matériaux composites. Cette résistance est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ dans les matériaux AgMLM/GF contre $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ dans les matériaux AgM/GF. Ces résultats s'expliquent par une diminution de la composante extrinsèque de la résistance thermique d'interface, due à la morphologie de la poudre d'argent MLM ainsi qu'à la présence de plots d'argent en surface des GFs. Ce phénomène, couplé à une distribution d'orientation des GFs plus étroite dans les matériaux MLM, explique que la CT des matériaux AgMLM/GF soit supérieure à la CT des matériaux AgM/GF. Ainsi, la synthèse des matériaux composites Ag/GF par le procédé MLM permet d'atteindre une CT longitudinale de $676 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (CT transverse de $17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) pour une concentration en GF de 70 %_{vol}.

Concernant la CT des matériaux nano-composites Ag/rGO, il a été démontré, via le modèle EMA, qu'il était nécessaire d'avoir une distribution d'orientation très étroite du rGO dans la matrice pour obtenir une CT supérieure à celle de la matrice pure. La méthode MLM ne permettant pas d'obtenir une orientation suffisante des nano-renforts, la CT des matériaux Ag/rGO diminue ainsi dans les deux directions de mesure avec l'augmentation de la concentration en rGO. De plus il semblerait que la CT des matériaux Ag/rGO soit gouvernée par celle des agglomérats de rGO et non par les feuillets de rGO individualisés. Enfin, l'étude des matériaux composites multi-renforts montre que la présence de 1 %_{vol} de rGO dans la matrice d'argent n'a pas d'influence significative sur la CT des matériaux composites AgMLM/GF.

Propriétés thermomécaniques des matériaux :

La mesure de la dilatation thermique des matériaux composites Ag/GF a mis en évidence que ces matériaux présentent une « anomalie » en CTE qui se traduit par :

- Une anisotropie du CTE basse température opposée à l'anisotropie structurale des matériaux
- Une dépendance anormalement élevée du CTE vis-à-vis de la température qui induit le changement de l'anisotropie du CTE des matériaux MLM à haute température.
- La déformation plastique des matériaux composites dans leur direction transverse au cours de leur dilatation thermique.

Les analyses de DRX en température ont permis de mesurer le CTE apparent de l'argent et des GFs lorsqu'ils sont inclus dans les matériaux composites, et révèlent que celui-ci est identique à leur CTE intrinsèque (mise à part pour le CTE-L des GFs, qui n'a pas été mesuré). Ces analyses mettent également en évidence que la matrice d'argent AgM est dans un état plus déformé que la matrice d'argent AgMLM. Les mesures de microdureté ont confirmé ces résultats et démontrent que la matrice d'argent est dans un état écroui dans les matériaux composites, ce qui traduit l'occurrence d'une déformation plastique de la matrice lors de la phase de refroidissement post-densification des matériaux. Ces mesures ont également démontré que la dureté initiale de l'argent AgM est deux fois plus faible que la dureté initiale de l'argent AgMLM, ce qui explique que sa déformation dans les matériaux composites soit plus importante. Cette dureté moindre de la matrice d'argent AgM lui permet d'absorber une quantité plus importante de contraintes thermiques lors du refroidissement des matériaux composites, limitant ainsi la déformation pseudo-plastique des GFs. Il a en effet été montré par microscopie électronique que les GFs sont déformées à plusieurs échelles d'observation et que ces déformations sont permises par la décohésion des plans graphitiques. Cette décohésion des plans graphitiques entraîne une augmentation de l'épaisseur effective de GFs qui explique à la fois l'anisotropie du CTE, son évolution en température et la déformation plastique des matériaux composites dans leur direction transverse selon le mécanisme suivant :

- Après densification, le refroidissement des matériaux composites induit une compression longitudinale des GFs par la matrice d'argent.
- Cette compression longitudinale entraîne une déformation d'ensemble des GFs qui se déroule de façon pseudo-plastique, par décohésion des feuillets graphitiques, et qui entraîne une augmentation de l'épaisseur effective des GFs ainsi qu'une diminution de leur longueur effective.
- Lors d'une montée en température ultérieure, la dilatation thermique de la matrice étire les GFs, ce qui leur permet de retrouver partiellement leur forme d'origine et induit une diminution de leur épaisseur effective et une augmentation de leur longueur effective.
- A basse température, la diminution de l'épaisseur des GFs compense la dilation thermique de la matrice métallique, ce qui induit une baisse du CTE-T apparent des

matériaux composites. Dans la direction longitudinale, l'augmentation de la longueur effective des GFs compense leur CTE-L intrinsèque négatif ce qui conduit à une faible diminution du CTE-L apparent des matériaux composites.

- A mesure que la température augmente, la diminution de l'épaisseur effective des GFs avec la température est de moins en moins importante et le CTE-T apparent des matériaux composites augmente progressivement vers sa valeur intrinsèque. Dans la direction longitudinale, la longueur effective des GFs diminue de moins en moins avec la température, ce qui induit une diminution progressive du CTE-L des matériaux composites.

La déformation plastique transverse des matériaux composites au cours d'un cycle thermique provient du fait que la décohésion des plans graphitiques ne permet pas aux GFs de retrouver totalement leur épaisseur d'origine (l'espacement de 0,335 nm entre tous les plans graphitiques n'est pas atteint). Le fait que les matériaux AgMLM/GFs présentent des Dps résiduelles plus importantes que les matériaux AgM provient d'un nombre de décohésions plus important, car la matrice d'argent AgMLM, du fait de sa dureté accrue, ne permet pas d'absorber autant de contraintes thermiques que la matrice d'argent AgM.

Enfin, le fait que la diminution du CTE-L avec l'augmentation de la température ne soit pas observée dans les matériaux composites AgM/GF, alors qu'elle est observée dans les matériaux MLM, provient de la différence de microstructure qu'il existe entre les deux types de matrice, qui a elle-même pour origine la morphologie initiale des poudres métalliques. Cette différence de microstructure induit un mode de déformation macroscopique des GFs (déformation d'ensemble) par « plissement » dans les matériaux AgM/GF, ce qui empêche les GFs de retrouver leur forme d'origine à haute température et d'imposer leur CTE-L intrinsèque dans la direction longitudinale des matériaux composites. Dans les matériaux AgMLM/GF, les GFs sont déformées par « courbure », ce qui leur permet de retrouver leur forme d'origine à haute température et d'imposer leur CTE-L intrinsèque dans la direction longitudinale des matériaux composites.

Concernant les matériaux composites Ag/rGO, il a été montré que la concentration en rGO n'a pas d'influence significative sur le CTE des matériaux. En revanche, la dureté et le module élastique de ces matériaux dépendent fortement de la concentration en rGO. Une dureté maximale (91 Hv) est obtenue pour une concentration de 2,5 %_{vol} en rGO, alors que le module élastique le plus élevé (93 GPa) est obtenu pour une concentration de 1 %_{vol}. Cette différence de concentration optimale peut s'expliquer par le fait que la dureté des matériaux augmente principalement grâce à l'affinement granulaire de la matrice induit par la présence de rGO, alors que le module élastique augmente principalement par transfert de contrainte entre matrice et renfort.

Pour finir, l'étude du CTE des matériaux composites multi-renforts Ag/rGO-GF a mis en évidence que la présence de rGO dans les matériaux AgMLM/GF permet une réduction de l'ordre de 40 à 50 % de la Dp plastique des matériaux composites lors d'un cyclage thermique. Ce phénomène peut être attribué à l'absorption des contraintes internes grâce à la déformation des particules de rGO, mais également par un adoucissement de la matrice d'argent induit par le procédé d'élaboration de ces matériaux multi-renforts. Le rGO a également une influence significative sur le CTE des matériaux composites multi-renforts, puisque l'on mesure, pour une même concentration en GF, un CTE-T plus faible et un CTE-L plus élevé que le CTE-T et L des matériaux ne contenant pas de rGO (pour une concentration en GF de 30 à 60 %_{vol}). Ce phénomène reste mal compris, mais l'addition de rGO dans la matrice d'argent pourrait permettre de moduler le CTE des matériaux composites Ag/GF tout en atténuant leur déformation plastique au cours d'un cyclage thermique.

Apport de l'étude

Ces travaux ont permis d'améliorer la compréhension globale et d'identifier les phénomènes clés responsables des propriétés thermiques et thermomécaniques des matériaux composites Ag/GF.

Du fait de leur conductivité thermique élevée, ces matériaux ont un fort potentiel pour toute application de gestion thermique. L'optimisation des procédés conventionnels de la métallurgie des poudres permet d'obtenir des matériaux composites Ag/GF ayant une conductivité thermique longitudinale supérieure à celle des matériaux conventionnels comme le cuivre ou l'argent. En effet, la faible surface spécifique des GFs rend la CT de ces matériaux composites peu sensible à la résistance thermique d'interface et leur facteur de forme favorise leur orientation dans la matrice métallique lors d'une compression uni-axiale. L'optimisation des propriétés thermiques de ces matériaux est ainsi principalement liée à l'amélioration de la distribution d'orientation des GFs dans la matrice métallique. Dans ces conditions, l'utilisation d'une poudre matricielle sphérique et monodisperse apporte un avantage certain. En revanche, il est plus difficile d'atteindre de très hautes conductivités thermiques (supérieures à $\sim 600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) car la concentration en renfort des matériaux est limitée par la formation de porosité à l'interface métal-renfort. Il a ainsi été montré que la fonctionnalisation des GFs par un dépôt métallique permet de repousser la limite de concentration en GF jusqu'à $70 \text{ \%}_{\text{vol}}$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par *Liu et al.* [114] sur des matériaux composites Cu/GF.

En revanche, du fait de la structure lamellaire des GFs et des contraintes thermiques engendrées par la différence de CTE entre matrice et renfort, les matériaux Ag/GF montrent une instabilité mécanique en température ainsi que des propriétés de dilation thermique complexes et difficiles à maîtriser ; cette instabilité empêche leur utilisation dans le domaine industriel. Ces observations ont également été reportées sur des matériaux composites métal/GF utilisant des matrices Cu, Al, Mg, Fe et différents alliages métalliques [110][100][177]. Cette étude a permis d'apporter de nouveaux éléments de réflexion sur ce sujet, en particulier sur l'influence de la microstructure et des propriétés mécaniques de la matrice sur la dilation thermique et la stabilité mécanique en température des matériaux composites métal/GF.

Concernant les matériaux composites Ag/rGO, ces travaux se sont heurtés aux mêmes obstacles que ceux rencontrés dans la littérature sur la synthèse de matériaux métal/GNP et métal/NTC. Le procédé d'élaboration développé n'a pas permis d'obtenir des matériaux composites à haute concentration en rGO dans lesquels les nano-renforts sont individualisés et orientés dans une direction privilégiée, ce qui empêche de tirer parti de leurs propriétés intrinsèques.

Limite de l'étude

Si l'utilisation du procédé MLM pour la synthèse de matériaux composites Ag/GF a permis d'établir des corrélations entre les propriétés macroscopiques de ces matériaux, la morphologie et la distribution en taille de la poudre matricielle, et la présence de particules d'argent sur les renforts ;

il aurait également été judicieux de séparer la contribution de chacun de ces facteurs en réalisant des matériaux composites Ag/GF :

- D'une part, par mélange tridimensionnel de la poudre d'argent AgMLM et des GFs non revêtues de particules d'argent
- Et d'autre part, par mélange tridimensionnel de la poudre d'argent atomisée et des GFs revêtues de particules d'argent

De plus, une analyse de la zone interfaciale Ag-GF par microscopie électronique en transmission aurait permis d'identifier avec plus de certitude la contribution du dépôt d'argent à la diminution de la résistance thermique d'interface Ag-GF.

Un contrôle rigoureux de la concentration en oxygène de la poudre d'argent AgMLM aurait également été souhaitable, afin de séparer la contribution de la microstructure et de la présence d'atome d'oxygène en solution solide sur les propriétés mécaniques de l'argent et donc sur le comportement thermomécanique des matériaux composites.

L'influence des conditions de densification des matériaux composites n'a pas été étudiée, alors que cela aurait pu permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur les phénomènes responsables de l'anomalie en CTE. En particulier, le contrôle de la phase de descente en température aurait permis de déterminer l'influence de la cinétique de refroidissement des matériaux sur leurs propriétés thermomécaniques.

Enfin, concernant les mesures de CTE, il aurait été préférable d'utiliser un cycle thermique avec une rampe de montée en température moins abrupte (par exemple, 0,5 °C/min au lieu de 2 °C/min) afin de pouvoir exploiter la deuxième phase de montée en température, mais cela aurait engendré une augmentation importante du temps nécessaire à la caractérisation des matériaux.

Perspectives

Les perspectives de cette étude se concentrent principalement sur une meilleure compréhension de la dilatation thermique des matériaux composites Ag/GF.

L'analyse de la dilatation thermique des matériaux composites Ag/GF par MEB en température pourrait permettre d'observer la déformation des GFs de façon directe lors des phases de montée et de descente en température, et ainsi d'établir avec certitude si le mécanisme de déformation des GFs décrit dans cette étude est responsable de l'anomalie en CTE.

L'analyse des matériaux par DRX en température a montré que la recristallisation de la matrice d'argent débute à une température voisine de 150 °C. Un long recuit statique des matériaux composites à une température de 150-200 °C pourrait permettre d'induire un adoucissement suffisant de la matrice d'argent pour absorber l'intégralité des contraintes générées lors d'un cycle thermique ultérieur, et ainsi empêcher la déformation plastique transverse des matériaux composites.

L'adoucissement de la matrice d'argent par un recuit préalable des poudres sous atmosphère réductrice (élimination de l'oxygène dissout) pourrait également permettre de diminuer les contraintes internes présentes dans les matériaux composites après leur densification et devrait ainsi avoir un effet sur leur CTE et leur stabilité mécanique en température.

Enfin, les faciès de rupture des matériaux composites Ag/rGO ont montré qu'une concentration voisine de 1 %_{vol} en rGO permettait de conserver une certaine ductilité des matériaux. Ainsi, des procédés métallurgiques comme la lamination ou l'extrusion à chaud semblent applicables à ce type de matériaux composites et pourraient permettre d'obtenir un alignement des feuillets de rGO dans une direction préférentielle.

Références bibliographiques

- [1] R. C. Chu, R. E. Simons, M. J. Ellsworth, R. R. Schmidt, and V. Cozzolino, "Review of cooling technologies for computer products," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 4, no. 4, pp. 568–585, 2004.
- [2] E. Feuillet, "Le procédé de report intermétallique en Phase Liquide Transitoire (TLPB): du développement du procédé à la caractérisation des assemblages intermétalliques," <http://www.theses.fr>, Mar. 2016.
- [3] J. B. Marcinichen, J. A. Olivier, N. Lamaison, and J. R. Thome, "Advances in electronics cooling," *Heat Transf. Eng.*, vol. 34, no. 5–6, pp. 434–446, 2013.
- [4] K. Crijns, "Workshop Haswell delidding: improve CPU cooling!," *hardware.info*, Jan. 2014.
- [5] T. R. Anthony *et al.*, "Thermal diffusivity of isotopically enriched C₁₂ diamond," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 2, pp. 1104–1111, 1990.
- [6] M. Laurent and P.-L. Vuillermoz, "Conductivité thermique des solides," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. 32, 2012.
- [7] E. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press,., vol. 98. 2005.
- [8] C. Zweben, "Ultrahigh-thermal-conductivity packaging materials," *Semicond. Therm. Meas. Manag. Symp. 2005 IEEE Twenty First Annu. IEEE*, pp. 168–174, 2005.
- [9] X. C. Tong, *Advanced materials for thermal management of electronic packaging*. Springer, 2011.
- [10] D. Teweldebrhan *et al.*, "Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 15, p. 151911, 2008.
- [11] K. S. N. Geim, A.K., "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [12] A. Nieto, A. Bisht, D. Lahiri, C. Zhang, and A. Agarwal, "Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review," *Int. Mater. Rev.*, vol. 62, no. 5, pp. 241–302, 2017.
- [13] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing, and applications*. Noyes Publications, 1993.
- [14] J. A. Jaszczak, "Graphite 2H Properties," *Michigan Tech*, 1998.
- [15] P. G. Klemens and D. F. Pedraza, "Thermal conductivity of graphite in the basal plane," *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 4, pp. 735–741, Jan. 1994.
- [16] A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, "Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 15, pp. 1–4, 2007.
- [17] S. J. Sun, X. J. Liu, T. Q. Li, Z. Fan, and Z. H. Feng, "Effect of Size of Graphite Flakes on the Physical Properties of the Graphite Materials," *Key Eng. Mater.*, vol. 609–610, pp. 238–243, 2014.

- [18] R. Beyerle, M. Smalc, R. Wayne, and R. A. Reynolds, "A Comparison of Methods to Measure the Thermal Diffusivity of Anisotropic Graphite Heat Spreaders," p. V002T08A022, 2014.
- [19] A. Maffucci and S. A. Maksimenko, *Fundamental and applied nano-electromagnetics*. NATO, DOI: 10.1007/978-94-017-7478-9_9, 2016.
- [20] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, and B. Plaçais, "Le graphène," *Reflets la Phys.*, 2011.
- [21] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, May 1947.
- [22] J. W. McClure, "Diamagnetism of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 666–671, Nov. 1956.
- [23] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, "Band Structure of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 2, pp. 272–279, Jan. 1958.
- [24] R. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corps solides," *I.H.P*, vol. Tome 5, no. n°3, pp. 177–222, 1935.
- [25] L. Landau, "Zur Theorie der phasenumwandlungen II," *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 11, 1937.
- [26] N. D. Mermin, "Crystalline Order in Two Dimensions," *Phys. Rev.*, vol. 176, no. 1, pp. 250–254, Dec. 1968.
- [27] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, "Nucleation and growth of thin films," *Reports Prog. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 399–459, Apr. 1984.
- [28] C. Lee *et al.*, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene Scanning electron," vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2016.
- [29] S. Ghosh *et al.*, "Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 15, p. 151911, Apr. 2008.
- [30] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *Handbook of graphene electrochemistry*. 2016.
- [31] D. Yoon, Y. Son, and H. Cheong, "Raman Spectroscopy (thermal expansion coefficient of graphene)," pp. 3227–3231, 2011.
- [32] S. N. Kane, A. Mishra, and A. K. Dutta, "Thermal expansion coefficient of graphene using molecular dynamics simulation: A comparative study on potential functions," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, no. 1, pp. 3–10, 2016.
- [33] Z. Moradi, M. Vaezzadeh, and M. Saeidi, "Temperature-dependent thermal expansion of graphene," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 512, pp. 981–985, 2018.
- [34] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, "CVD graphene electrochemistry: the role of graphitic islands," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 35, p. 15825, Aug. 2011.
- [35] H. Bares, "Fonctionnalisation chimique du graphène , : vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire," HAL Id : tel-01325244 L, université de Bordeaux, 2015.
- [36] R. Shah *et al.*, "Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene

- from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4295–4301, 2010.
- [37] J. H. Jang, D. Rangappa, Y. U. Kwon, and I. Honma, “Direct preparation of 1-PSA modified graphene nanosheets by supercritical fluidic exfoliation and its electrochemical properties,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3462–3466, 2011.
- [38] V. Nicolosi *et al.*, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [39] Y. Hernandez *et al.*, “Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, 2009.
- [40] S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara, and N. Tagmatarchis, “Exfoliation and Chemical Modification,” *ACS Nano*, vol. XXX, no. 12, pp. 7499–507, 2010.
- [41] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, Mar. 1958.
- [42] J. Mao, Z. Bao, R. M. Stoltenberg, Z. Liu, H. A. Becerril, and Y. Chen, “Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, 2008.
- [43] S. Park and R. S. Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, 2009.
- [44] X. Gao *et al.*, “Mechanical properties and thermal conductivity of graphene reinforced copper matrix composites,” *Powder Technol.*, vol. 301, pp. 601–607, 2016.
- [45] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, Aug. 2011.
- [46] R. O’Connell *et al.*, “World Silver Survey,” 2018.
- [47] G. Franz, R., & Wiedemann, “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle,” *Ann. Phys.*, vol. 165(8), pp. 497–531.
- [48] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch, “Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1–28, Oct. 2016.
- [49] T. R. Society, “The thermal conductivity of dielectric crystals: the effect of isotopes,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 237, no. 1210, pp. 344–354, 2006.
- [50] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, and A. A. Balandin, “Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 15, p. 155413, Apr. 2009.
- [51] G. Montambaux, “Physique mésoscopique et conduction quantique,” *École Polytech.*, 2018.
- [52] A. K. G. K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. October, pp. 666–669, 2004.
- [53] University of Maryland, “Electrons Can Travel Over 100 Times Faster In Graphene Than

- In Silicon, Physicists Show.," *ScienceDaily*, p. www.sciencedaily.com/releases/2008/03/080324094514, 2008.
- [54] J. Baringhaus *et al.*, "Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 506, no. 7488, pp. 349–354, 2014.
- [55] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 206–209, 2008.
- [56] A. S. Mayorov *et al.*, "Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2396–2399, Jun. 2011.
- [57] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 20, p. 206805, May 2007.
- [58] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, "Graphene nano-ribbon electronics," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 2, pp. 228–232, Dec. 2007.
- [59] B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio, and D. Goldhaber-Gordon, "Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 12, p. 121402, Sep. 2008.
- [60] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, "A Graphene Field-Effect Device," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, no. 4, pp. 282–284, Apr. 2007.
- [61] Y.-M. Lin, V. Perebeinos, Z. Chen, and P. Avouris, "Electrical observation of subband formation in graphene nanoribbons," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 16, p. 161409, Oct. 2008.
- [62] M. Y. Han, J. C. Brant, and P. Kim, "Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 5, p. 056801, Feb. 2010.
- [63] K. Todd, H.-T. Chou, S. Amasha, and D. Goldhaber-Gordon, "Quantum Dot Behavior in Graphene Nanoconstrictions," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 416–421, Jan. 2009.
- [64] X. Wang *et al.*, "Graphene nanoribbons with smooth edges behave as quantum wires," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, pp. 563–567, Sep. 2011.
- [65] T. Y. Kim, C. H. Park, and N. Marzari, "The Electronic Thermal Conductivity of Graphene," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 4, pp. 2439–2443, 2016.
- [66] J. U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S. W. Lee, and H. Cheong, "Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 8, pp. 1–4, 2011.
- [67] C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R. R. Nair, and A. K. Geim, "Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry," *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1889–1892, 2010.
- [68] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *The handbook of graphene electrochemistry*. Springer, 2014.
- [69] C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter, "Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 6692–6699, May 1997.

- [70] A. Majumdar and P. Reddy, "Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 23, pp. 4768-4770, Jun. 2004.
- [71] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal boundary resistance," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, 1989.
- [72] R. Prasher, "Thermal boundary resistance and thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes."
- [73] W. K. Ford *et al.*, "Nanoscale thermal transport," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 793-818, 2003.
- [74] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal boundary resistance," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, p. 605, 1989.
- [75] M. Kida, L. Weber, C. Monachon, and A. Mortensen, "Thermal conductivity and interfacial conductance of AlN particle reinforced metal matrix composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 6, 2011.
- [76] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal boundary resistance," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, p. 605, 1989.
- [77] D. A. Zeze, V. G. Dubrovskii, A. J. Gallant, M. Nazarenko, M. C. Rosamond, and O. V. Kolosov, "A simplified model to estimate thermal resistance between carbon nanotube and sample in scanning thermal microscopy," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 49, p. 494004, 2017.
- [78] L. De Bellis, P. E. Phelan, and R. S. Prasher, "Variations of Acoustic and Diffuse Mismatch Models in Predicting Thermal-Boundary Resistance," *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 14, no. 2, pp. 144-150, 2008.
- [79] G. Chen, "Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices," *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 23, pp. 958-973, 1998.
- [80] P. M. Norris, J. L. Smoyer, J. C. Duda, and P. E. Hopkins, "Prediction and Measurement of Thermal Transport Across Interfaces Between Isotropic Solids and Graphitic Materials," *J. Heat Transfer*, vol. 134, no. 2, p. 020910, 2011.
- [81] K. Pietrak and T. S. Winiewski, "Methods for experimental determination of solid-solid interfacial thermal resistance with application to composite materials," *Open Access J. J. Power Technol.*, vol. 94, no. 4, pp. 270-285, 2014.
- [82] I. Firkowska, A. Boden, B. Boerner, and S. Reich, "The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper-Graphite Composites," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 4745-4751, Jul. 2015.
- [83] A. Boden, B. Boerner, P. Kusch, I. Firkowska, and S. Reich, "Nanoplatelet Size to Control the Alignment and Thermal Conductivity in Copper-Graphite Composites," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3640-3644, Jun. 2014.
- [84] A. Simoncini, V. Tagliaferri, and N. Ucciardello, "High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets," *Mater. (Basel, Switzerland)*, vol. 10, no. 11, Oct. 2017.

- [85] C. Nan, T. Physik, U. Saarlandes, and D.- Saarbrücken, "Inverse Problem for Composites with Imperfect Interface : Determination of Interfacial Thermal Resistance , Thermal Conductivity of Constituents , and Microstructural Parameters," vol. 54, no. 190844, pp. 848–854, 2000.
- [86] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, "Magnetostriction in Mn_3CuN ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 16, p. 161909, Apr. 2008.
- [87] T. Hamada and K. Takenaka, "Giant negative thermal expansion in antiperovskite manganese nitrides," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07E309, Apr. 2011.
- [88] W. Voigt, "Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper," *Ann. Phys.*, vol. 274, no. 12, pp. 573–587, Jan. 1889.
- [89] P.S. Turner, "Thermal-expansion stresses in reinforced plastics," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 37, p. 239, 1946.
- [90] Levin, "Thermal Expansion Coefficient of Heterogeneous Materials," *Mech. Solids*, vol. 2, pp. 58–61, 1967.
- [91] R. A. Schapery, "Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles," *J. Compos. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 380–404, Jul. 1968.
- [92] C. Karch, "Micromechanical Analysis of Thermal Expansion Coefficients. Modeling and Numerical Simulation of Material Science," vol. 4, pp. 104–118, 2014.
- [93] K. Kwok and S. Pellegrino, "Large Strain Viscoelastic Model for Balloon Film," 2011.
- [94] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, 1992.
- [95] W. C. Oliver, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology," 2004.
- [96] A. G. Atkins and D. Tabor, "Plastic indentation in metals with cones," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 3, pp. 149–164, Jun. 1965.
- [97] H. Lan and T. A. Venkatesh, "On the relationships between hardness and the elastic and plastic properties of isotropic power-law hardening materials," *Philos. Mag.*, vol. 94, no. 1, pp. 35–55, 2014.
- [98] K. L. (Kenneth L. Johnson, *Contact mechanics*. Cambridge University Press, 1987.
- [99] R. Prieto, J. M. Molina, J. Narciso, and E. Louis, "Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 1, pp. 11–14, 2008.
- [100] N. Chamroune, "Matériaux composites Aluminium / Carbone : architecture spécifique et propriétés thermiques adaptatives," Thèse de l'université de Bordeaux, 2018.
- [101] G. Lacombe, "Rôle des paramètres d'élaboration sur les propriétés physicochimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres : études théoriques et expérimentales," Thèse de l'université de Bordeaux I, 2011.
- [102] W. Li, Y. Liu, and G. Wu, "Preparation of graphite flakes/Al with preferred orientation

- and high thermal conductivity by squeeze casting,” *Carbon N. Y.*, vol. 95, pp. 545–551, 2015.
- [103] N. Chamroune *et al.*, “Effect of flake powder metallurgy on thermal conductivity of graphite flakes reinforced aluminum matrix composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 11, pp. 8180–8192, Feb. 2018.
- [104] Z. Shao, Y. Jiang, X. Jiang, X. Hong, D. Zhu, and A. Liang, “Recent Developments Concerning the Dispersion Methods and Mechanisms of Graphene,” *Coatings*, vol. 8, no. 1, p. 33, 2018.
- [105] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, “Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties,” *Polymers (Basel)*, vol. 4, no. 1, pp. 275–295, 2012.
- [106] T. Sainsbury, M. Passarelli, M. Naftaly, S. Gnaniah, S. J. Spencer, and A. J. Pollard, “Covalent Carbene Functionalization of Graphene: Toward Chemical Band-Gap Manipulation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 7, pp. 4870–4877, 2016.
- [107] P. Huang, H. Zhu, L. Jing, Y. Zhao, and X. Gao, “Graphene covalently binding aryl groups: Conductivity increases rather than decreases,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7945–7949, 2011.
- [108] V. Oddone, B. Boerner, and S. Reich, “Composites of aluminum alloy and magnesium alloy with graphite showing low thermal expansion and high specific thermal conductivity,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 180–186, 2017.
- [109] A. Mazloum, J. Kováčik, Š. Emmer, and I. Sevostianov, “Copper–graphite composites: thermal expansion, thermal and electrical conductivities, and cross-property connections,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 17, pp. 7977–7990, Sep. 2016.
- [110] V. Oddone, R. C. Wimpory, and S. Reich, “Understanding the negative thermal expansion in planar graphite–metal composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 1267–1274, Jan. 2019.
- [111] S. Ren, J. Chen, X. He, and X. Qu, “Effect of matrix-alloying-element chromium on the microstructure and properties of graphite flakes/copper composites fabricated by hot pressing sintering,” *Carbon N. Y.*, vol. 127, pp. 412–423, 2018.
- [112] C. Xue, H. Bai, P. F. Tao, J. W. Wang, N. Jiang, and S. L. Wang, “Thermal conductivity and mechanical properties of flake graphite/Al composite with a SiC nano-layer on graphite surface,” *Mater. Des.*, vol. 108, pp. 250–258, Oct. 2016.
- [113] Y. Zhu *et al.*, “Thermal conductivity and mechanical properties of a flake graphite/Cu composite with a silicon nano-layer on a graphite surface,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 98190–98196, Oct. 2016.
- [114] B. Liu *et al.*, “Effect of graphite flakes particle sizes on the microstructure and properties of graphite flakes/copper composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 766, pp. 382–390, 2018.
- [115] J. Chen, S. Ren, X. He, and X. Qu, “Properties and microstructure of nickel-coated graphite flakes/copper composites fabricated by spark plasma sintering,” *Carbon N. Y.*, vol. 121, pp. 25–34, Sep. 2017.
- [116] T. Hutsch and T. Schubert, “Innovative Metal-Graphite Composites as Thermally

Conducting Materials,” *PM2010 World Congr.*, 2010.

- [117] A. Mazloum, J. Kováčik, Š. Emmer, and I. Sevostianov, “Copper–graphite composites: thermal expansion, thermal and electrical conductivities, and cross-property connections,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 17, pp. 7977–7990, Sep. 2016.
- [118] J. Kováčik, Emmer, and J. Bielek, “Thermal conductivity of Cu-graphite composites,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 90, pp. 298–302, 2015.
- [119] J. Dutkiewicz *et al.*, “Microstructure and properties of bulk copper matrix composites strengthened with various kinds of graphene nanoplatelets,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 628, pp. 124–134, 2015.
- [120] M. Bastwros *et al.*, “Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 60, pp. 111–118, 2014.
- [121] K. Chu and C. Jia, “Enhanced strength in bulk graphene–copper composites,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 1, pp. 184–190, 2014.
- [122] R. Pérez-Bustamante, D. Bolaños-Morales, J. Bonilla-Martínez, I. Estrada-Guel, and R. Martínez-Sánchez, “Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 615, no. S1, pp. S578–S582, 2015.
- [123] M. Chen *et al.*, “Design of an efficient flake powder metallurgy route to fabricate CNT/6061Al composites,” *Mater. Des.*, vol. 142, pp. 288–296, 2018.
- [124] G. Fan, R. Xu, Z. Tan, D. Zhang, and Z. Li, “Development of flake powder metallurgy in fabricating metal matrix composites: A review,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 27, no. 5, pp. 806–815, 2014.
- [125] H. Che, H. Xie, S. Liang, X. Liu, and M. Li, “Highly enhanced mechanical properties in Cu matrix composites reinforced with graphene decorated metallic nanoparticles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 10, pp. 3725–3731, 2014.
- [126] A. Saboori, M. Pavese, C. Badini, and P. Fino, “A novel Cu-GNPs nanocomposite with improved thermal and mechanical properties,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 31, no. 2, pp. 148–152, 2018.
- [127] A. Saboori, P. Fino, M. Pavese, S. Moheimani, and C. Badini, “New Nanocomposite Materials with Improved Mechanical Strength and Tailored Coefficient of Thermal Expansion for Electro-Packaging Applications,” *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 12, p. 536, 2017.
- [128] J. Hwang *et al.*, “Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 46, pp. 6724–6729, 2013.
- [129] A. Nieto, L. Huang, Y. H. Han, and J. M. Schoenung, “Sintering behavior of spark plasma sintered alumina with graphene nanoplatelet reinforcement,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5926–5936, 2015.
- [130] P. Tatarko, P. Šajgalík, M. Kašiarová, M. Micháľková, and J. Dusza, “Effect of homogenization treatment on the fracture behaviour of silicon nitride/graphene nanoplatelets composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 14, pp. 3291–3299, 2014.

- [131] B. Lee, M. Y. Koo, S. H. Jin, K. T. Kim, and S. H. Hong, "Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process," *Carbon N. Y.*, vol. 78, pp. 212–219, 2014.
- [132] Z. Gao, Y. Wan, G. Xiong, R. Guo, and H. Luo, "Synthesis of aluminum nitride nanoparticles by a facile urea glass route and influence of urea/metal molar ratio," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 42–49, 2013.
- [133] N. M. Mohamed, P. S. M. Megat Yusoff, F. Ahmad, A. S. Muhsan, and M. Rafi Raza, "Uniform Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Copper Matrix Nanocomposites Using Metal Injection Molding Technique," *Int. J. Manuf. Eng.*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013.
- [134] K. T. Kim, S. Il Cha, S. H. Hong, and S. H. Hong, "Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, no. 1–2, pp. 27–33, 2006.
- [135] S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, "Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review," *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 1, pp. 41–64, 2010.
- [136] S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, and S. H. Hong, "Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 1377–1381, 2005.
- [137] H. Pal, V. Sharma, R. Kumar, and N. Thakur, "Facile synthesis and electrical conductivity of carbon nanotube reinforced nanosilver composite," *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 67, no. 12, pp. 679–684, 2012.
- [138] H. Pal and V. Sharma, "Thermal conductivity of carbon nanotube–silver composite," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 1, pp. 154–161, Jan. 2015.
- [139] L. C. Pengpeng Wang, Zhijun Wei, Minhua Shen, Hui Pan, Jun Fu, "In-situ Synthesized Silver-graphene Nanocomposite with Enhanced Electrical and Mechanical Properties," *IEEE Holm Conf. Electr. Contacts*, 2017.
- [140] H. Cao *et al.*, "Thermal properties of in situ grown graphene reinforced copper matrix laminated composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 771, pp. 228–237, 2018.
- [141] W. Li, D. Li, Q. Fu, and C. Pan, "Conductive enhancement of copper/graphene composites based on high-quality graphene," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 98, pp. 80428–80433, 2015.
- [142] T. Wejrzanowski, M. Grybczuk, M. Chmielewski, K. Pietrzak, K. J. Kurzydowski, and A. Strojny-Nedza, "Thermal conductivity of metal-graphene composites," *Mater. Des.*, vol. 99, pp. 163–173, Jun. 2016.
- [143] V. Oddone *et al.*, "Isotropic thermal expansion in anisotropic thermal management composites filled with carbon fibres and graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 15, pp. 10910–10919, 2018.
- [144] Y. Huang *et al.*, "Fabrication of graphite film/aluminum composites by vacuum hot pressing: Process optimization and thermal conductivity," *Compos. Part B Eng.*, vol. 107, pp. 43–50, Dec. 2016.
- [145] H. Kurita, T. Miyazaki, A. Kawasaki, Y. Lu, and J. F. Silvain, "Interfacial microstructure

- of graphite flake reinforced aluminum matrix composites fabricated via hot pressing,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 73, pp. 125–131, 2015.
- [146] E. H. Kerner, “The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 69, no. 8, pp. 808–813, Aug. 1956.
- [147] S.-T. Hong *et al.*, “Material properties of graphene/aluminum metal matrix composites fabricated by friction stir processing,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 15, no. 6, pp. 1235–1239, 2014.
- [148] F. Chen, J. Ying, Y. Wang, S. Du, Z. Liu, and Q. Huang, “Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 96, pp. 836–842, Jan. 2016.
- [149] Y. Tang, X. Yang, R. Wang, and M. Li, “Enhancement of the mechanical properties of graphene-copper composites with graphene-nickel hybrids,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 599, pp. 247–254, 2014.
- [150] W. J. Kim, T. J. Lee, and S. H. Han, “Multi-layer graphene/copper composites: Preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties,” *Carbon N. Y.*, vol. 69, pp. 55–65, 2014.
- [151] J. L. Li *et al.*, “Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured aluminum/graphene composites prepared via cryomilling,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 626, pp. 400–405, 2015.
- [152] M. Rashad, F. S. Pan, M. Asif, and A. Ullah, “Improved mechanical properties of magnesium-graphene composites with copper-graphene hybrids,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 12, pp. 1452–1461, 2014.
- [153] M. Rashad, F. Pan, H. Hu, M. Asif, S. Hussain, and J. She, “Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 630, pp. 36–44, 2015.
- [154] A. Nieto, D. Lahiri, and A. Agarwal, “Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 11, pp. 4068–4077, Sep. 2012.
- [155] D. Lahiri, S. Das, W. Choi, and A. Agarwal, “Unfolding the Damping Behavior of Multilayer Graphene Membrane in the Low-Frequency Regime,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3992–4000, May 2012.
- [156] X. Liang, Y. Zhang, J. Nie, C. Jia, Y. Li, and X. Jia, “Fabrication and thermal conductivity of copper matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 446–452, 2012.
- [157] I. Firkowska, A. Boden, A. M. Vogt, and S. Reich, “Effect of carbon nanotube surface modification on thermal properties of copper-CNT composites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 43, pp. 17541–17546, 2011.
- [158] E. Khaleghi, M. Torikachvili, M. A. Meyers, and E. A. Olevsky, “Magnetic enhancement of thermal conductivity in copper-carbon nanotube composites produced by electroless plating, freeze drying, and spark plasma sintering,” *Mater. Lett.*, vol. 79, pp. 256–258, 2012.

- [159] K. Jagannadham, "Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 43, no. 2, pp. 316–324, Apr. 2012.
- [160] A. Antenucci, S. Guarino, V. Tagliaferri, and N. Ucciardello, "Electro-deposition of graphene on aluminium open cell metal foams," *Mater. Des.*, vol. 71, pp. 78–84, 2015.
- [161] K. K. H. De Silva, H.-H. Huang, and M. Yoshimura, "Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 447, pp. 338–346, Jul. 2018.
- [162] M. F. Zainuddin, N. R. N. Him, N. H. Othman, M. S. So'aib, and W. F. H. Abdullah, "Review on effects of hydrazine hydrate and L-ascorbic acid on electrical conductivity of graphene," 2017, p. 090004.
- [163] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, and S. Guo, "Reduction of graphene oxide via l-ascorbic acid," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 7, pp. 1112–1114, Feb. 2010.
- [164] Z. Bitar, "Electrocatalyse de la réduction sélective du dioxyde de carbone sur électrodes à diffusion de gaz."
- [165] S. Wu and S. Meng, "Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 423–427, 2005.
- [166] A. G. Hsieh, S. Korkut, C. Punckt, and I. A. Aksay, "Dispersion Stability of Functionalized Graphene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions," *Langmuir*, vol. 29, no. 35, pp. 14831–14838, 2013.
- [167] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, "Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 24, p. 247401, Dec. 2004.
- [168] A. Wróblewska *et al.*, "Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 47, p. 475201, Nov. 2017.
- [169] C. Casiraghi *et al.*, "Raman Spectroscopy of Graphene Edges," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1433–1441, Apr. 2009.
- [170] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [171] F. Rosenburg, E. Ionescu, N. Nicoloso, and R. Riedel, "High-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 1, 2018.
- [172] B. Chen, S. Berretta, K. Evans, K. Smith, and O. Ghita, "A primary study into graphene/polyether ether ketone (PEEK) nanocomposite for laser sintering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 1018–1028, 2018.
- [173] M. M. Lucchese *et al.*, "Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1592–1597, 2010.
- [174] M. J. Fernández-Merino *et al.*, "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426–

6432, Apr. 2010.

- [175] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier, 2004.
- [176] C. Vincent, J. F. Silvain, J. M. Heintz, and N. Chandra, "Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 3, pp. 499–504, Mar. 2012.
- [177] T. Hutsch, T. Schubert, T. Weissgaerber, and B. Kieback, "Graphite metal composites with tailored physical properties," *Emerg. Mater. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 107–114, 2012.
- [178] F. J. Humphreys, "The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium," *Acta Metall.*, vol. 25, no. 11, pp. 1323–1344, Nov. 1977.
- [179] J. R. Porter and F. J. Humphreys, "Nucleation of recrystallization at second-phase particles in deformed copper alloys," *Met. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 83–88, Feb. 1979.
- [180] H. Yue *et al.*, "Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 755–762, 2017.
- [181] T. Wejrzanowski, M. Grybczuk, M. Wasiluk, and K. J. Kurzydowski, "Heat transfer through metal-graphene interfaces," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 7, pp. 0–8, 2015.
- [182] B. Hay, J. Filtz, and J. Hameury, "Estimation de l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique par méthode flash - Application à cinq matériaux homogènes," *Rev. française métrologie*, vol. 14, pp. 3–11, 2008.
- [183] C. Zhou *et al.*, "Fabrication, interface characterization and modeling of oriented graphite flakes/Si/Al composites for thermal management applications," *Mater. Des.*, vol. 63, no. 2014, pp. 719–728, 2014.
- [184] A. J. Schmidt, K. C. Collins, A. J. Minnich, and G. Chen, "Thermal conductance and phonon transmissivity of metal-graphite interfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 10, 2010.
- [185] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal resistance at interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 26, pp. 2200–2202, 1987.
- [186] K. S. Novoselov *et al.*, "07-Two-dimensional atomic crystals-PNAS-2005-Novoselov-10451-3.pdf," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [187] C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, and C. T. Gibson, "Accurate thickness measurement of graphene," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 12, p. 0, 2016.
- [188] F. Bonaccorso *et al.*, "Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage," *Science (80-.)*, vol. 347, no. 6217, 2015.
- [189] J. William D. Calister, *Materials Sciences and Engineering*. 2008.
- [190] K. Q. Qiu, A. M. Wang, H. F. Zhang, B. Z. Ding, and Z. Q. Hu, "Mechanical properties of tungsten fiber reinforced ZrAlNiCuSi metallic glass matrix composite," *Intermetallics*, vol. 10, no. 11–12, pp. 1283–1288, 2002.
- [191] F. R. Leboutoux, "Étude sur le recuit des défauts introduits dans l'argent par écrouissage," Thèses, CEA SACLAY, 1962.

Annexe I :

La recristallisation est un phénomène thermiquement activé qui prend place dans les matériaux cristallins soumis à une déformation plastique [175]. Les cristaux déformés (contenant une forte densité de dislocation) sont dans un état énergétique métastable et vont tendre vers une structure non déformée, afin de minimiser leur énergie libre (lorsque la température est suffisamment élevée pour activer le processus) [175]. Si l'on considère un matériau déformé à froid (cf. Figure 0-1.a), qui subit par la suite un traitement thermique, ce phénomène se déroule selon les étapes suivantes :

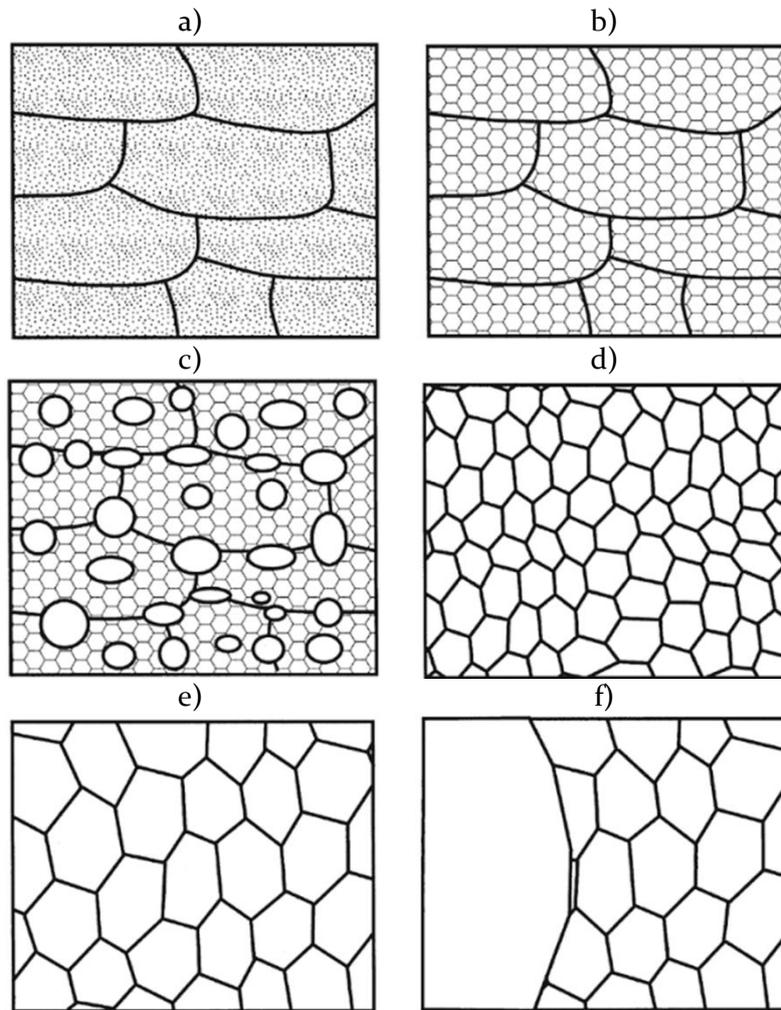


Figure 0-1 : Schématisation du processus de recristallisation : a) état déformé ; b) état restauré ; c) état partiellement recristallisé ; d) état complètement recristallisé ; e) croissance normale des grains ; f) croissance anormale des grains. [175]

- tout d'abord les dislocations générées lors de la déformation plastique se regroupent de façon homogène pour former des cellules de dislocation à l'intérieur des grains déformés (cf. Figure 0-1.b). Cette étape, appelée restauration, permet de minimiser une partie de l'énergie libre des cristaux sans modification de leurs joints de grains.
- Par la suite, certaines de ces cellules vont se réarranger pour former de nouveaux grains dans lesquels il n'y plus de dislocation, entourés par d'anciens grains encore déformés (cf. Figure 0-1.c). Cette étape constitue le début de la recristallisation. Elle a un caractère hétérogène puisque ce sont les grains qui ont une orientation optimale pour accommoder les contraintes internes qui vont croître en consommant les grains déformés [175].

- Peu à peu, la microstructure va tendre vers un état complètement recristallisé dans lequel les grains contiennent une faible densité de dislocation (cf. Figure 0-1.d). Dans cet état, l'énergie libre du matériau n'est cependant pas minimale puisqu'il contient des joints de grains (qui sont des zones de forte désorientation) et le processus se poursuit donc par la croissance des grains non déformés (aussi appelée recristallisation secondaire). Cette croissance peut être normale (croissance homogène de tous les grains, (cf. Figure 0-1.e)) ou anormale (croissance préférentielle de certains grains, (cf. Figure 0-1.f)).

On comprend ainsi que la déformation interne des grains constitue la force motrice du processus de recristallisation. Or, suivant l'orientation relative de la contrainte et des cristaux, certains grains vont subir une déformation plus importante que d'autres sous l'effet d'une contrainte donnée [175]. Ces grains très déformés contiennent un stock d'énergie plus important que les autres et vont donc recristalliser plus rapidement et à plus basse température que ces derniers [175]. Cet effet explique la formation d'une microstructure de recristallisation partielle hétérogène comme l'illustre la Figure 0-2.

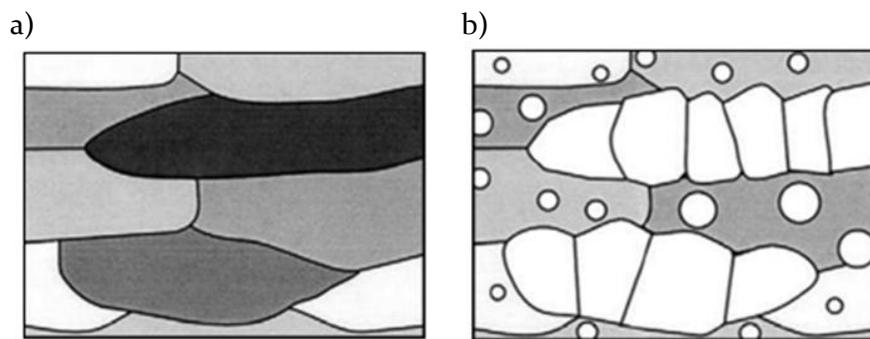


Figure 0-2 : a) Schématisation de la distribution hétérogène de l'énergie stockée/déformation entre les grains (plus le grain est sombre, plus il est déformé), et b) de la recristallisation préférentielle des grains les plus déformés (état partiellement recristallisé) [175].

Notons que, si pour des raisons de clarté, ce processus est décrit comme la succession des étapes de restauration et de recristallisations, en réalité l'ensemble de ces processus peuvent se dérouler de façon simultanée ou sans limite claire entre chaque étape (on parle alors de recristallisation continue) [175]. De plus, si la déformation de matériau a lieu à haute température, la restauration/recristallisation se déroule en même temps que la déformation et l'on parle alors de recristallisation dynamique [175].

