

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences - Technologie - Santé

Année 2007

Thèse N°[142007]

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Bruno VERGNE

Le 15 juin 2007

Mise en forme de composites NanoTubes de Carbone/Alumine

et

modélisation de leur conductivité thermique

Directeurs de Thèse : Fabrice Rossignol

Thierry Chartier

Jury :

Rapporteurs :	C. Reynaud	Ingénieur de recherche CEA Saclay, Gif-sur-Yvette
	G. Bernard-Granger	Ingénieur de recherche CREE Saint-Gobain, Cavaillon
Examineurs :	J.M. Heintz	Professeur, ICMCB, Bordeaux
	D. Smith	Professeur, GEMH, Limoges
	A. Peigney	Professeur, CIRIMAT, Toulouse
	T. Chartier	Directeur de recherche CNRS, SPCTS, Limoges
	F. Rossignol	Chargé de recherche CNRS, SPCTS, Limoges
Invités :	Ch. Laurent	Professeur, CIRIMAT, Toulouse
	J.F. Silvain	Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux

À Mes Parents

*« Science does not aim at establishing
immutable truths and eternal dogmas :
its aim is to approach the truth
by successive approximations,
without claiming that at any stage final
and complete accuracy has been achieved. »*

Bertrand Arthur William RUSSELL
Prix Nobel de littérature en 1950

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS - UMR CNRS 6638) à Limoges. Je remercie Monsieur Jean-François Baumard, Directeurs du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Que Monsieur David Smith, Professeur de l'Université de Limoges, du Groupe d'Études des Matériaux Hétérogènes (GEMH), trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer mes profonds remerciements à Madame Cécile Reynaud, Ingénieur de Recherche et Directrice du Service « Photons, Atomes et Molécules » au CEA de Saclay, et Monsieur Guillaume Bernard-Granger, Ingénieur de Recherche au CREE de Saint-Gobain à Cavaillon, de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteur.

Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements à Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche CNRS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, de l'encadrement et du soutien qu'il m'a témoignés durant ces années de thèse.

J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à Monsieur Fabrice Rossignol, Chargé de Recherche CNRS, pour la qualité de son encadrement, sa grande disponibilité et son soutien. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences tout au long de ces travaux.

Cette thèse s'inscrivant dans le cadre d'une collaboration entre différents laboratoires, je tiens à remercier en premier lieu le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Énergétiques (LCMIE) du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRMAT) et Monsieur Abel Rousset, directeur du centre, de m'avoir si bien accueilli. Mes remerciements s'adressent également à l'équipe de Nanocomposites et Nanotubes de Carbone (NNC) du CIRMAT et tout particulièrement à Mademoiselle Anne Cordier, Docteur de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Monsieur Emmanuel Flahaut, Chargé de Recherche CNRS, Messieurs Alain Peigney et Christophe Laurent, Professeurs de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui m'ont fait profiter de leur expérience et leurs compétences dans la synthèse des nanotubes de carbone et des

nanocomposites qui leurs sont associés. Je leurs suis très reconnaissant des précieux conseils qu'ils m'ont prodigués durant notre étroite collaboration.

Je souhaite remercier Monsieur Jean-Marc Heintz, Professeur de l'Université de Bordeaux, et Monsieur Jean-François Silvain, Directeur de Recherche CNRS, de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) ainsi que Monsieur Joël Douin, Chargé de Recherche CNRS, du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) à Toulouse, pour leurs actions et leurs nombreux conseils qu'ils m'ont apportés dans le cadre de cette collaboration.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui ont contribué directement à l'accomplissement de ces travaux. Je remercie à cet effet, Mesdemoiselles Céline Poulhier et Aurélie Michot, doctorantes au GEMH, pour les mesures de conductivité thermique par la méthode dite « Flash Laser », et Monsieur Mathieu Gendre, Doctorant au SPCTS, pour sa contribution, réalisée dans le cadre d'un stage de Master Recherche.

J'adresse également tous mes remerciements à Messieurs Pierre Carles, Ingénieur d'Études à l'Université de Limoges, Alain Peigney et Fabrice Rossignol pour les observations microscopiques opérées au MEBFEG. Je remercie Monsieur Daniel Tétard, Ingénieur de Recherche au SPCTS, et Monsieur Claude Estournes, Chargé de Recherche CNRS au CIRIMAT qui ont effectué des frittages sous charge spécifiques.

J'adresse un grand Merci à l'ensemble des corps administratifs et techniques de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, du SPCTS, du CIRIMAT, et de la Faculté des Sciences de Limoges pour l'aide qu'ils m'ont souvent apporté dans mes diverses démarches.

Enfin, j'aurais une pensée toute particulière pour ma famille et mes amis, qui m'ont témoigné un soutien indéfectible dans l'accomplissement de ma thèse. Qu'ils en soient ici très chaleureusement remerciés.



Table des matières

1	Les nanotubes de carbone et leurs composites à matrice céramique	3
1.1	La structure	5
1.2	Les propriétés physiques	7
1.2.1	Electrique	7
1.2.2	Thermique	8
1.2.3	Mécanique	9
1.3	Les différentes méthodes de synthèse	9
1.3.1	L'arc électrique	9
1.3.2	L'ablation laser	10
1.3.3	La CVD ou CCVD	10
1.4	Voies d'élaboration des composites NTC/Alumine	13
1.4.1	Les composites NTC/Alumine	13
1.4.2	Synthèse <i>in-situ</i> des NTC	15
1.4.3	Composites élaborés par mélange	16
1.4.4	Densification des composites NTC/céramique	23

1.5	Propriétés des composites	23
1.5.1	Propriétés électriques	23
1.5.2	Propriétés thermiques	24
1.5.3	Propriétés mécaniques	24
2	Méthodes d'élaboration et de caractérisation	25
2.1	Méthodes de synthèse	27
2.1.1	Les NTC extraits	27
2.1.2	Elaboration d'une poudre composite par formation <i>in-situ</i> des NTC	28
2.1.3	Frittage SPS	31
2.2	Méthodes de caractérisation	32
2.2.1	Observations en microscopie électronique haute résolution MEB-FEG	32
2.2.2	Mesures des propriétés physiques	32
3	Composites NTC/alumine	39
3.1	Elaboration des composites NTC/alumine	41
3.1.1	Voie traditionnelle par mélange	41
3.1.2	Préparation des composites « <i>in situ</i> »	57
3.1.3	Composites multicouches	62
3.2	Propriétés physiques	71
3.2.1	Coefficient d'expansion thermique	71
3.2.2	Conductivité électrique	73
3.2.3	Conductivité thermique	76
3.2.4	Propriétés mécaniques	80
3.3	Conclusion	86
4	Modélisation de la conductivité thermique des composites NTC/Al₂O₃	89
4.1	Conductivité thermique	91
4.1.1	Propagation des phonons dans un cristal harmonique	91
4.1.2	Libre parcours moyen et processus de diffusion	94
4.1.3	Interaction phonon-phonon	95

4.1.4	Joints de grains	97
4.1.5	Approche balistique de la propagation des phonons dans les composites NTC/alumine	98
4.1.6	Équation de la chaleur	99
4.2	Modèle analytique de la conductivité thermique	101
4.2.1	Rappel et analyse de la bibliographie	101
4.2.2	Élaboration de notre modèle	115
4.3	Étude paramétrique et résultats	124
4.3.1	Étude paramétrique	124
4.3.2	Résultats du plan d'expériences et simulation	126
4.4	Conclusion	134
5	Conclusion	137
A	Calcul théorique de la masse volumique des NTC	151
A.1	Structures possibles des NTC mono, bi et triple-parois	153
A.2	Calcul de la masse volumique moyenne des NTC	157
B	Estimation de la fraction volumique de NTC à partir de la fraction massique	159
B.1	Calcul à partir de la fraction massique de NTC	161
B.2	Calcul de la masse volumique d'une matrice alumine-fer	162
C	Comment quantifier l'état de dispersion des suspensions aqueuses de NTC?	165
C.1	Le <i>Box-counting</i>	167
C.2	Nombre sans dimension permettant de caractériser l'état de dispersion global	168
D	Mesures de conductivités thermiques	169
D.1	Récapitulatif des mesures de conductivités thermiques	171
E	Calcul de la conductivité thermique des faisceaux de NTC	173
E.1	Principe du calcul	175

Avant-Propos

Dans le domaine de l'électronique de puissance, la nouvelle génération d'assemblage puces/substrat est le *Direct Bonding Copper* (DBC). Dans ce type d'assemblage, les deux faces du substrat sont recouvertes d'un film mince de cuivre qui permet de graver un circuit électrique sur lequel les puces en silicium sont directement soudées. En fonctionnement, la chaleur dégagée par les puces électroniques ($0,4 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ [1])

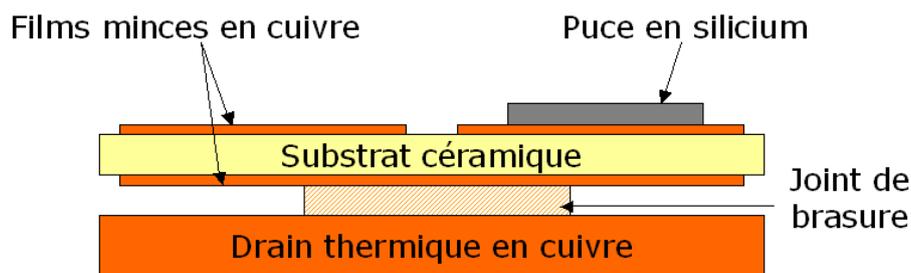


Fig. 1. Module d'électronique de puissance, de type DBC

doit être évacuée pour éviter l'échauffement et la détérioration de ces dernières. Un drain thermique est alors ajouté sous le substrat céramique pour dissiper cette chaleur. Actuellement, ces drains sont en cuivre, car la conductivité thermique de ce métal est élevée ($400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

La fiabilité de ces modules puces/substrat/drain, repose essentiellement sur une bonne cohésion entre le substrat et le drain thermique en cuivre. L'échauffement des puces en silicium étant typiquement voisin de 150°C , et les coefficients de dilatation thermique de l'alumine ($8.10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) ou du nitrure d'aluminium ($4.10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) étant très éloignés de celui du cuivre ($17.10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), un joint de brasure doit être ajouté entre le substrat et le drain. Malgré ce joint, la fatigue thermomécanique liée à cette différence de coefficient de dilatation constitue un problème majeur pour la fiabilité de ces modules.

Des solutions industrielles pour remplacer le drain en cuivre existent (exemples : les composites Al/SiC ou les multicouches $Cu/Invar^1/Cu$). Ces solutions permettent d'améliorer la fiabilité des modules d'électronique de puissance, mais présentent des coûts de fabrication élevés, d'importantes difficultés d'usinages et des conductivités thermiques ($< 200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) bien inférieures à celle du cuivre.

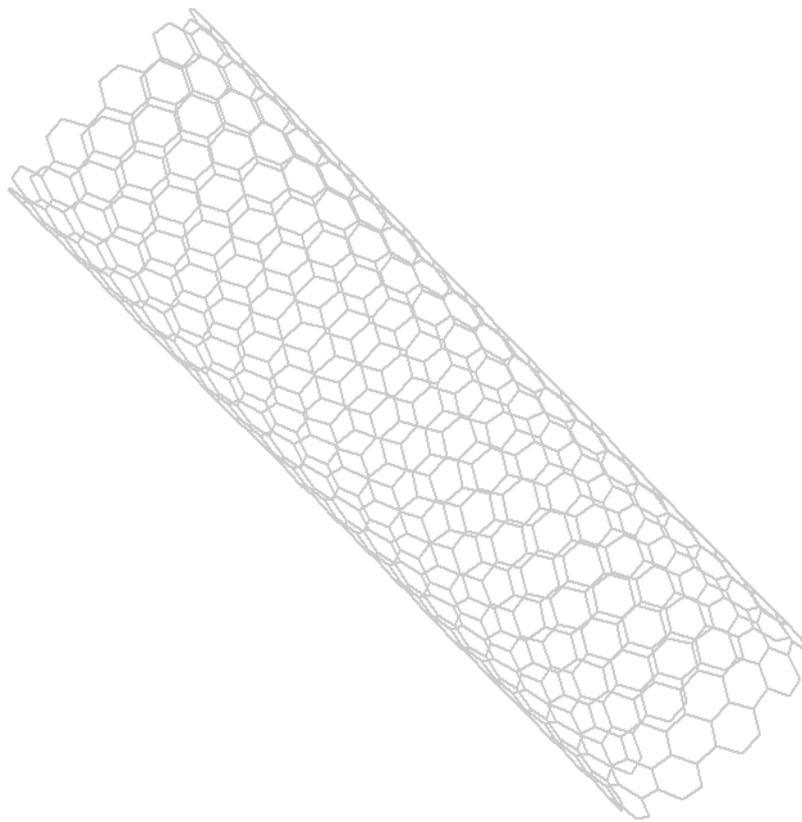
¹Alliage inventé par Charles Edouard Guillaume (Prix Nobel de Physique 1920), contenant essentiellement du fer (64% en masse) et du cuivre (36% en masse)

En fédérant les compétences complémentaires du SPCTS (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR CNRS 6638), du CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse, UMR CNRS 5085), de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS 9048) et du CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, UPR CNRS 8011), nous nous proposons d'exploiter les propriétés spécifiques des NTC afin de réaliser des composites NTC/alumine, pour application comme drains thermiques. En conjuguant en effet, l'importante conductivité thermique longitudinale des NTC et leur très grand facteur de forme, ces composites devraient posséder une grande conductivité thermique pour une faible fraction volumique de NTC, sans pour autant modifier de manière drastique, le coefficient de dilatation thermique, par rapport à la matrice seule.

Notre étude présentera globalement deux phases :

- La première phase consistera à définir les relations entre procédés d'élaboration, microstructures et propriétés. Nous tenterons notamment de mettre en évidence l'influence de l'orientation des NTC sur la conductivité thermique des composites.
- La deuxième phase proposera une modélisation du comportement thermique des composites NTC/alumine afin de mieux identifier les éventuels obstacles au transfert de chaleur dans ces composites.

Les nanotubes de carbone et leurs composites à matrice céramique



1.1 La structure

En 1985, les travaux d'Harold Kroto, Richard Smaley et Robert Curl (Prix Nobel de Chimie en 1996) aboutissent à la découverte d'une nouvelle forme allotropique du carbone, les fullérènes. L'étude de ces nouvelles structures formées de 60 atomes de carbone arrangés en sphères va très vite susciter un vif intérêt dans le milieu des matériaux nanostructurés.

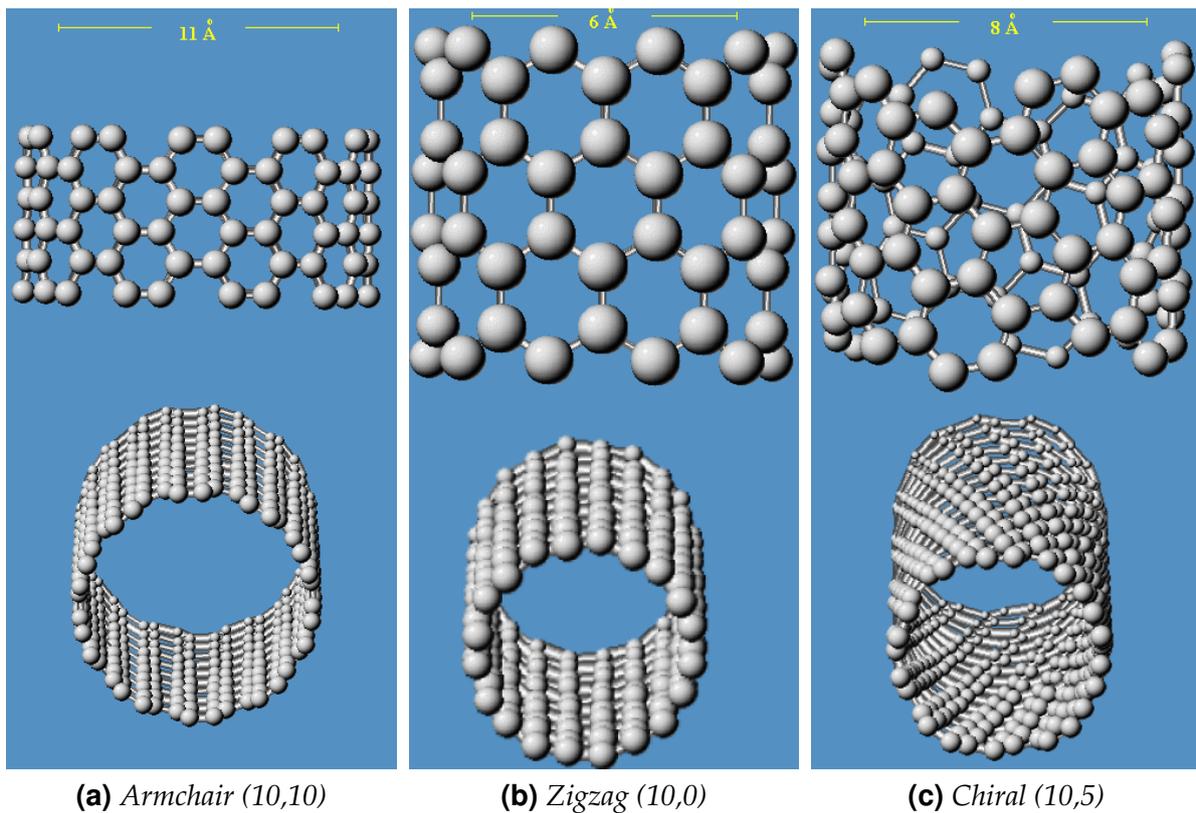


Fig. 1.1. Différentes structures des nanotubes identifiées par les indices de Hamada [2,3]

C'est en étudiant ces nouvelles structures, synthétisées alors par arc électrique, qu'en 1991 Sumio Iijima [4], spécialiste en microscopie chez NEC, observe pour la première fois les nanotubes de carbone (NTC) multi-parois. En 1993, il découvre également des nanotubes mono-parois [5]. Noté SWNT (Single Walled NanoTube), le NTC mono-parois se présente sous la forme d'un plan de graphène, enroulé sur lui-même, décrivant une géométrie tubulaire. Si le NTC n'a pas subi de détérioration, une demi-sphère de fullérène forme généralement l'une de ses deux extrémités, tandis que la seconde peut être occupée par une nanoparticule métallique utilisée comme catalyseur pour la synthèse des NTC. Suivant l'orientation des motifs hexagonaux de carbone par rapport

à l'axe du tube, il est possible de différencier les divers types de SWNT (Fig- 1.1).

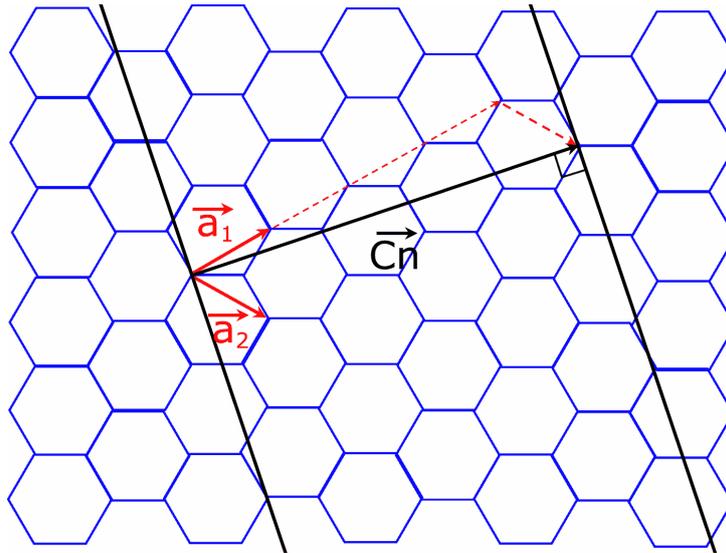


Fig. 1.2. Hélicité des nanotubes

Sur un feuillet de graphène déroulé (Fig- 1.2), l'hélicité des SWNT est caractérisée par les indices de Hamada [2, 3] (m, n) du vecteur (\vec{C}_n) , de norme égale à la circonférence du NTC, dans la base vectorielle (\vec{a}_1, \vec{a}_2) . Du degré d'hélicité dépendent notamment les propriétés électroniques du nanotube. Tous les NTC possédant une structure de type « Armchair » d'indices (m, m) (Fig 1.1a), sont conducteurs électriques (« nanotubes métalliques ») [6]. Les NTC de configuration « Zigzag » et d'indices $(m, 0)$ (Fig 1.1b) ne sont métalliques que si le rapport $\frac{m}{3}$ est un entier [6]. Dans le cas contraire, ces nanotubes sont semi-conducteurs. Enfin, la troisième famille de NTC identifiée par des indices de Hamada quelconques (m, n) , est appelée NTC de type « Chiral » (Fig 1.1c). Ces nanotubes sont majoritairement semi-conducteurs. Ils ne sont métalliques que si le rapport $\frac{(2m+n)}{3}$ est un entier [6]. Les nanotubes bi-parois (DWNT : Double Walled NanoTube) ou multi-parois (MWNT : Multi-Walled NanoTube), observés pour la première fois par Sumio Iijima en 1991, sont constitués de deux ou plusieurs SWNT concentriques. La distance inter-parois des DWNT et MWNT a été estimée entre 0,34 et 0,40 nm [4]. Le diamètre des NTC dépend de l'hélicité et du nombre de parois. Typiquement, le diamètre d'un SWNT est généralement inférieur à 2 nm et celui d'un DWNT est compris entre 2 et 3 nm. La longueur des NTC est quant à elle très variable suivant leur mode de synthèse. Elle est généralement comprise entre 10 et plusieurs centaines de micromètres. Le facteur de forme des NTC

est donc exceptionnellement grand (de 1000 à 50000). Les nanotubes, qu'ils soient mono, bi ou multi-parois, se présentent rarement sous forme isolée les uns des autres.

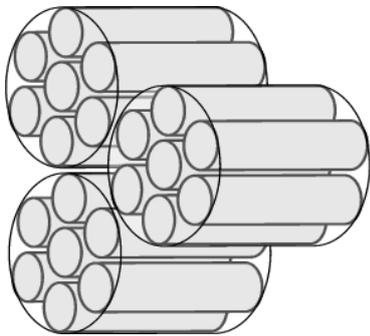


Fig. 1.3. Faisceaux de NTC

Lors de leur synthèse, ils se regroupent souvent en faisceaux (Fig - 1.3) puis éventuellement en torons, sous l'action des forces de Van der Waals. Cet agencement de NTC peut alors se résumer à un réseau élémentaire triangulaire dont le paramètre de maille est la distance entre les axes des tubes. L'espacement entre les parois externes des tubes voisins est constant et voisin de 0,31 nm.

1.2 Les propriétés physiques

Depuis leur découverte, les nanotubes ont révélé d'extraordinaires propriétés physiques qui ont motivé de très nombreuses études scientifiques. Un grand nombre d'applications ont d'ors et déjà été envisagées.

1.2.1 Electrique

La conductivité électrique dépend de l'hélicité du NTC [6]. Les nanotubes de configuration dite « Armchair » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « Zigzag » ou « Chirale » engendre un comportement semi-conducteur avec des conductivités comprises entre $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ et 100 Scm^{-1} .

Dernièrement, Ivanchenko *et al.* [7] ont calculé les conductivités électriques théoriques de DWNT de type « Armchair ». Ils ont montré que plus le diamètre de ces NTC augmente, plus leur conductivité électrique (longitudinale) est élevée. A titre d'exemple, suivant leur calcul, Ivanchenko *et al.* prédisent qu'un DWNT de structure (3,3)@(8,8) (notation signifiant que le NTC (3,3) est contenu dans le NTC (8,8)), d'environ 1,08 nm de diamètre, posséderait une conductivité électrique voisine de $0,3 \text{ Scm}^{-1}$, alors qu'un DWNT de structure (15,15)@(20,20) d'environ 2,71 nm de diamètre, posséderait une conductivité voisine de $1,6 \text{ Scm}^{-1}$, à température ambiante.

1.2.2 Thermique

Les nanotubes de carbone possèdent une conductivité thermique fortement anisotrope. Dans le sens longitudinal, Berber *et al.* [8] ont calculé une conductivité thermique théorique à température ambiante voisine de $6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour un NTC mono-paroi isolé, d'indices de Hamada (10,10) [2]. Le calcul de Berber suppose une structure affranchie de tout défaut (lacunes, impuretés, etc). Che *et al.* [9] ont montré que cette conductivité théorique est fortement altérée, et peut chuter jusqu'à $2980 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, lorsque le modèle de calcul prend en considération la présence de défauts.

Ces valeurs théoriques sont de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales enregistrées par Small *et al.* [10] ou Kim *et al.* [10], et Fujii *et al.* [11] qui rapportent respectivement 3000 et $2069 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour des MWNT isolés de 14 et $9,8 \text{ nm}$ de diamètre. Cependant, ces conductivités thermiques chutent nettement lorsque les NTC sont associés en faisceaux ou fagots. Che *et al.* [9] ont également calculé qu'un faisceau de SWNT (10,10) présente des propriétés thermiques ($\lambda_{longitudinale} \approx 950 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{transversale} \approx 5,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) similaires à celle du graphite. Parallèlement, Hone *et al.* [12] ont mesuré la conductivité thermique d'une couche mince constituée de faisceaux de NTC mono-paroi alignés. Cette conductivité thermique qui n'excède pas $250 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans le sens longitudinal, reste toutefois supérieure à la conductivité d'un tapis de nanotubes multi-parois mesurée par Yang *et al.* [13] entre 15 et $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. D'autres valeurs de conductivité, plus faibles encore et voisines de $25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ont été enregistrées par Yi *et al.* [14] pour des faisceaux de MWNT. Enfin, Hone *et al.* [15] n'ont mesuré qu'une conductivité d'environ $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour un massif de SWNT présentant une densification de 2% et seulement $2,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour une densification de 70% .

En théorie, le libre parcours moyen du phonon le long des NTC influe sur la conductivité thermique longitudinale. La conductivité est maximale quand la longueur du NTC est supérieure au libre parcours moyen du phonon, à savoir environ 20 nm d'après Yang *et al.* [13], 100 nm d'après Che *et al.* [9] et 500 nm d'après Kim *et al.* [16]. En pratique, la longueur des NTC est généralement supérieure au micromètre ce qui ne devrait pas altérer la conductivité thermique longitudinale. Il semblerait donc que la chute de conductivité thermique soit associée à l'augmentation du nombre de contacts

entre les NTC regroupés en faisceaux et/ou en torons.

Une étude critique de la bibliographie relative aux propriétés thermiques des NTC est proposée dans le chapitre 4.

1.2.3 Mécanique

En 1995, Iijima *et al.* [17] ont observé au MET (Microscope Electronique à Transmission) haute résolution que les NTC possèdent une grande flexibilité, réversible jusqu'à un angle de 110° .

A la fin des années 90, Jian Ping Lu [18], puis Hernández *et al.* [19] ont calculé des modules d'Young théoriques proches de 1TPa pour des SWNT et MWNT. Ces calculs sont en accord avec les valeurs expérimentales (1,25 TPa pour des SWNT) obtenues par Krishnan *et al.* [20].

Enfin, les modules d'Young de faisceaux de SWNT et MWNT mesurés [21, 22] sont généralement très inférieurs (76 GPa [22]) aux valeurs théoriques (environ 1 TPa). D'après les travaux de Yu *et al.* [21], les contraintes à la rupture des faisceaux de SWNT sont voisines de 30 GPa.

1.3 Les différentes méthodes de synthèse

Trois procédés ont principalement été développés pour la synthèse des NTC :

- L'arc électrique
- L'ablation laser
- La CVD ou CCVD (« Catalytic » Chemical Vapor Deposition)

1.3.1 L'arc électrique

Cette méthode a été initialement développée pour la synthèse de fullérènes, puis utilisée par Sumio Iijima [4] lui-même. Elle consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes en graphite placées dans une atmosphère neutre d'argon ou d'hélium. Le carbone est alors vaporisé au niveau du pied d'arc. Il se condense ensuite sur les parties froides pour former des NTC dont la structure mono ou multi-parois dépend en grande

partie de la nature des électrodes. L'utilisation d'électrodes composites graphite-métal permet la synthèse d'une majorité de SWNT courts, de quelques micromètres de long et de diamètre compris entre 0,6 et 3 nm. En revanche, l'utilisation d'électrodes en graphite pur aboutit à la synthèse de MWNT courts d'une dizaine de nanomètres de diamètre.

A l'origine, la synthèse de NTC par arc électrique présentait pour principaux inconvénients un rendement faible et un taux important d'impuretés (carbone amorphe). Sous l'impulsion de plusieurs équipes [23–25], les rendements ont pu être améliorés.

1.3.2 L'ablation laser

Dans cette méthode, la vaporisation conjointe du carbone et d'un catalyseur constitué d'un ou plusieurs métaux de transition se fait sous l'action d'un faisceau laser. A l'origine développée par Guo *et al.* [26], cette méthode de synthèse peut être utilisée en continue mais son coût est élevé. Elle produit des SWNT comportant très peu de carbone amorphe. Ces nanotubes se présentent toujours en faisceaux et leur diamètre avoisine les 1,5 nm. Quant à la longueur de ces faisceaux, elle peut atteindre la centaine de micromètres.

Le principal avantage de cette méthode réside dans son rendement élevé qui est compris entre 70 et 90%. Le choix du catalyseur permet d'accroître le rendement. L'utilisation de métaux alliés (par exemple Co-Ni) semble être la meilleure solution pour obtenir un rendement élevé [27–32].

1.3.3 La CVD ou CCVD

Le principe de la CVD ou CCVD est connu depuis longtemps. Il était déjà utilisé pour la fabrication de filaments de carbone [33] dont certains, de part leur dimension nanométrique et l'arrangement particulier de leurs parois de graphène, s'apparentent étroitement à des nanotubes. Cependant, ce n'est que depuis 1993, que CVD et CCVD sont « reconnues » comme méthodes de synthèse de NTC à part entière.

La CCVD est basée sur la décomposition thermique d'un gaz carboné à la surface d'une particule métallique catalytique. La nature de l'atmosphère peut être soit un

mélange gazeux d'hydrogène et d'hydrocarbure (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ou C_2H_6), soit du monoxyde de carbone. Selon les paramètres de synthèse, tels que la taille des particules catalytiques (Co, Ni, Fe), la température du four, la pression et le débit des gaz, des SWNT ou MWNT sont produits. La formation des nanotubes est également liée à la nature du support (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, Zéolithe) sur lequel sont localisées les particules métalliques. Le diamètre des nanotubes est dépendant de la taille de la particule catalytique dont ils sont issus. L'un des verrous technologiques de cette méthode est d'éviter toute coalescence des particules métalliques à haute température, donnant lieu à des particules alors de plus grande taille, et qui engendreraient la croissance de nanotubes multi-parois de diamètre important ou des nanofibres.

En 1996, Dai *et al.* [34] ont démontré pour la première fois qu'il était possible d'obtenir des SWNT par décomposition catalytique (dismutation de monoxyde de carbone à $1200^\circ C$ sur des nanoparticules de molybdène supportées par de l'alumine). Le diamètre des SWNT correspondant à la taille des nanoparticules métalliques était compris entre 1 et 5 nm. De cette étude, un mécanisme de croissance baptisé « Yarmulke » (signifiant calotte en Yiddish) a été proposé (Fig - 1.4). Il s'applique aussi bien à des SWNT qu'à des DWNT. D'une part, les molécules du gaz carboné sont décomposées à la surface de la particule catalytique. Les atomes de carbone ainsi obtenus diffusent soit à la surface de la particule métallique, soit à travers celle-ci. D'autre part une particule métallique de seulement quelques nanomètres de diamètre (Fig - 1.4.a) présente une très grande quantité d'atomes à sa surface, ce qui lui confère une grande énergie de surface. Afin de diminuer cette énergie, le carbone va naturellement s'organiser à la surface de la particule et former un plan de graphène dont l'énergie de surface est faible. Apparaît alors une calotte de carbone, dite « yarmulke », dont les cotés sont solidement chimisorbés (Fig - 1.4.b). Le gaz carboné continue à se décomposer à la surface de la particule métallique. Les atomes de carbone issus de cette décomposition, diffusent à la surface de la particule catalytique et viennent s'ajouter à la structure carbonée déjà existante, participant à la croissance d'un plan de graphène de forme tubulaire : le nanotube de carbone mono-paroi (Fig - 1.4.c). La combinaison de la diffusion en surface et à travers la particule métallique, peut donner naissance à plusieurs calottes (Fig - 1.4.d) qui

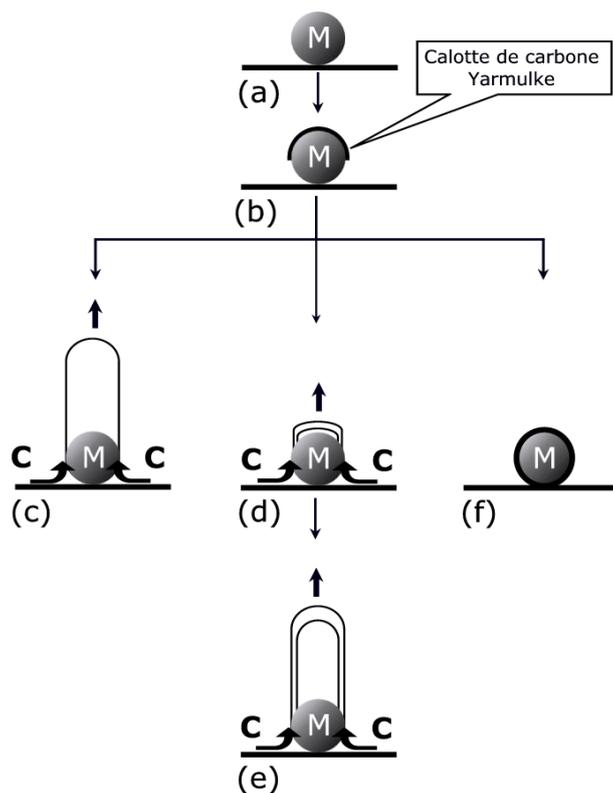


Fig. 1.4. Principe du mécanisme du Yarmulke

lorsqu'elles croissent, donnent naissance à des nanotubes multi-parois (ici il s'agit d'un bi-parois (Fig - 1.4.e)). Enfin, si la calotte croît jusqu'à recouvrir entièrement la surface de la particule métallique (Fig - 1.4.f), cette dernière ne pourra plus dissocier les molécules de gaz carboné physisorbées. La nanocapsule ainsi formée désactive totalement la particule catalytique. Des calculs d'énergie de surface ont montré qu'il existe un diamètre critique (3 nm) de particule au-dessus duquel la formation de la nanocapsule est favorisée aux dépens de celle du nanotube.

De nombreux travaux ont contribué à améliorer la sélectivité des nanotubes mono et bi-parois [35–61]. Il a été notamment remarqué que l'association du molybdène avec le fer ou le cobalt permettait d'améliorer la qualité et la quantité de nanotubes synthétisés. La quantité de tubes produits a également été améliorée, suite aux travaux de l'équipe de Richard Smalley qui a apporté quelques modifications à la méthode de synthèse [62]. La réaction catalytique mise en oeuvre dans ce nouveau procédé, se produit entre une particule de pentacarbonyle de fer et le monoxyde de carbone sous haute pression (10-100 atm), à une température comprise entre 800 et 1200°C. Cette méthode appelée HiPCO, pour « **H**igh **P**ressure **CO** », permet de produire des nanotubes de faible

diamètre (0,7 nm) avec un minimum d'impuretés (carbone amorphe, etc.).

En règle générale, les méthodes de synthèse par CVD permettent d'obtenir des nanotubes de carbone de grande longueur, c'est à dire plus longs que par arc électrique mais du même ordre de grandeur que par ablation laser, à savoir quelques centaines de micromètres.

D'autres synthèses de NTC par CCVD reposant sur l'utilisation d'organo-métalliques ont été développées, dont certaines permettent d'obtenir des tapis de MWNT courts et alignés. Dans les travaux de Mayne *et al.* [63], Pichot *et al.* [64], Pinault *et al.* [65–67] et Khodja *et al.* [68], un aérosol est préparé à partir d'une solution contenant un hydrocarbure (benzène, toluène, cyclohexane...) et un métallocène qui est généralement le ferrocène. L'aérosol contient donc à la fois une source d'hydrocarbure et un précurseur de catalyse qui sont nécessaires à la synthèse des NTC par CCVD. Cet aérosol peut être obtenu sous l'action, soit d'un puissant débit d'argon ($2000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) sortant au travers d'une buse de petit diamètre (0,45 mm) [63], soit d'un générateur d'ultrasons piézoélectrique (45 W, 802 kHz). L'aérosol est ensuite injecté dans un four qui contient un substrat servant de support à la synthèse des NTC. La pyrolyse de l'aérosol et la synthèse des NTC sont réalisées à une température comprise entre 800 et 950°C, durant 0,5 à 15 min. Le produit de la CCVD sont des tapis de NTC qui sont alignés perpendiculairement au substrat. Le diamètre des MWNT est généralement compris entre 10 et 70 nm et leur longueur entre 90 et plusieurs centaines de micromètres.

1.4 Voies d'élaboration des composites NTC/Alumine

1.4.1 Les composites NTC/Alumine

Dans le domaine des composites céramiques renforcés en NTC, les matrices les plus utilisées sont en alumine. Il existe principalement trois grandes voies de préparation de ces composites :

- La dispersion de NTC extraits dans des suspensions de poudres d'alumine, en milieu organique ou aqueux

- La croissance *in-situ* (dans la matrice) des nanotubes par CVD
- La dispersion en suspension de précurseurs d'alumine et de NTC

L'architecture recherchée *in fine* (NTC orientés ou non) conditionne très souvent le choix du procédé.

La préparation de composites par le mélange de suspensions de NTC et d'alumine a fait l'objet de nombreuses études. Certaines équipes de recherche [69,70] ont opté pour un mélange en milieu organique (alcool), qui présente l'avantage d'accélérer le séchage de la poudre composite. Cha *et al.* [71] ont quant à eux ajouté et mélangé un nitrate d'aluminium ((AlNO₃)₃.9H₂O) à une suspension aqueuse de NTC fonctionnalisés, qui est par la suite évaporée. La calcination et le frittage de la poudre composite permet d'obtenir un composite NTC/alumine- α . Enfin, Fan *et al.* et Lu *et al.* ont proposé respectivement d'enrober les nanotubes de petites particules d'alumine soit par un procédé d'hétérocoagulation [72], soit par la décomposition d'un nitrate d'aluminium à la surface des NTC [73]. Pour obtenir cette décomposition, une suspension de NTC et de nitrate d'aluminium monohydraté dans l'éthanol, préalablement homogénéisée à 35 °C, est placée dans une enceinte sous atmosphère de dioxyde de carbone, chauffée à 80°C sous haute pression (9 MPa). Quelle que soit la méthode employée, Fan *et al.* et Lu *et al.* obtiennent finalement des composites présentant de bons contacts entre les renforts et la matrice. D'autres auteurs [70] ont proposé un mélange par voie Sol-Gel, des NTC dans un « sol » d'alumine. Après séchage, calcination et frittage SPS (Spark Plasma Sintering) de la poudre, ils ont finalement obtenu des composites NTC/Alumine corindon présentant également des contacts de bonne qualité entre les NTC et la matrice.

Dans l'optique d'obtenir des architectures composites avec des orientations très prononcées de NTC, des travaux ont été menés sur la croissance par CVD de NTC dans les pores tubulaires de préformes d'alumine anodique [74–78]. Ces préformes présentent des diamètres de canaux compris généralement entre 50 et 500 nm. Ces matériaux contenant ponctuellement des îlots métalliques (Nickel, Fer...) localisés au fond des canaux, servent de « guides » aux NTC, ou faisceaux de NTC, lors de leur croissance. Notons par ailleurs, que l'élaboration des préformes fait toujours l'objet d'un grand

nombre d'études [79–84].

Enfin, la croissance *in-situ* des nanotubes de carbone par CCVD est un procédé qui permet d'obtenir des composites NTC/Alumine corindon qui possèdent une bonne distribution 3D des NTC dans la matrice [35, 85–87].

1.4.2 Synthèse *in-situ* des NTC

L'élaboration d'un composite NTC/ Al_2O_3 par croissance *in-situ* des nanotubes, est un procédé développé par l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone du CIRIMAT (Toulouse) [35, 85], notamment durant les thèses d'Emmanuel Flahaut et d'Anne Cordier [88–90]. Il comprend la préparation d'une solution solide $Al_{2-2\epsilon}Fe_{2\epsilon}O_3$ qui après avoir subi une réduction sélective à l'aide d'un mélange gazeux H_2-CH_4 , aboutit à une poudre nanocomposite NTC-Fe- αAl_2O_3 .

Une solution solide $Al_{2-2\epsilon}Fe_{2\epsilon}O_3$ (avec $\epsilon = 0,05$ ou $0,1$) est dans un premier temps élaborée. L'utilisation de cette solution solide spécifique s'explique par le choix d'élaborer un composite Nanotubes/Alumine. De plus, les travaux du CIRIMAT [91] ont montré que les solutions solides à base d'alumine se révélaient être de très bons substrats actifs pour la synthèse de nanotubes de carbone. Des observations au microscope électronique en transmission à haute résolution ont permis d'estimer qu'il y avait majoritairement des mono et des bi-parois ; les DWNT représentant à eux seuls 50% des nanotubes observés. Pour des teneurs comprises entre 5 et 10%at. de fer en solution solide, des comparaisons [85] ont montré que de plus grandes quantités de nanotubes sont obtenues pour une teneur de 10%at. de fer, mais ces NTC sont de moins bonne qualité. Pour des quantités inférieures à 10%at. de fer en solution solide, l'augmentation de la température de réduction permet d'augmenter les quantités synthétisées de nanotubes [92]. Cependant, si à $1070^\circ C$ la quantité de NTC est maximale, la qualité de ces nanotubes est nettement altérée. Au-delà de 10%at. de fer, la réduction de la phase $Al_{2-2\epsilon}Fe_{2\epsilon}O_3$ conduit à l'apparition de grosses particules métalliques qui sont inaptes à la nucléation de nanotubes. La formation de nanofibres de carbone, de nanocapsules ou de carbure de fer est alors favorisée.

La solution solide portée à une température supérieure à $800^\circ C$ et dans une atmosphère

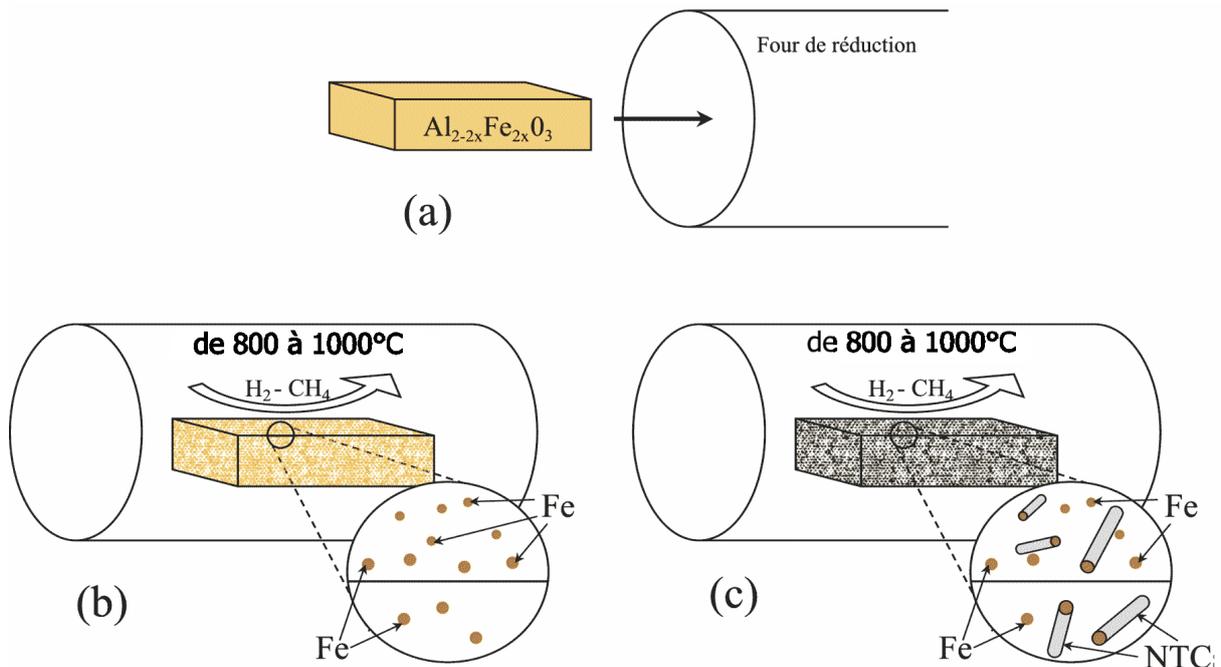


Fig. 1.5. Représentation schématique de la synthèse de poudres nanocomposites NTC-Fe- Al_2O_3 . Entre 800 et 1000°C deux mécanismes interviennent simultanément : (b) formation de nanoparticules de fer suite à la réduction de la solution solide ; (c) nucléation et croissance des NTC

réductrice (Fig - 1.5.a) provoque une réduction de la solution solide $\text{Al}_{2-2e}\text{Fe}_{2e}\text{O}_3$. Les ions Fe^{3+} diffusent jusqu'à la surface ou aux joints de grains de l'alumine corindon. Ces cations métalliques en s'agréant forment très vite des nanoparticules métalliques de fer (Fig - 1.5.b) qui au contact du méthane le dissocie ; la croissance des nanotubes est alors amorcée (Fig - 1.5.c).

Alain Peigney et *al.* [35] ont montré qu'après réduction, les poudres nanocomposites sont effectivement constituées de grains Métal-Oxyde recouverts d'un réseau très dense de nanotubes souvent assemblés en faisceaux d'une centaine de micromètres de long.

1.4.3 Composites élaborés par mélange

A partir de nanotubes extraits et d'une poudre d'alumine, la deuxième voie envisagée pour l'élaboration d'un composite NTC/ Al_2O_3 est la réalisation d'une suspension composite. La mise en forme et la densification d'une pièce à partir de cette suspension, sont effectuées par frittage sous charge. La principale difficulté de ce procédé est d'obtenir une distribution homogène, dans les trois directions de l'espace, des nanotubes dans le composite final dense. Bien entendu en amont, la méthode de dispersion des nanotubes doit pouvoir s'intégrer parfaitement aux procédés traditionnels d'élaboration

des céramiques, à partir de suspensions.

Cette méthode comprend les étapes suivantes :

- La synthèse de nanotubes extraits et conservés dans l'eau déionisée
- La dispersion des nanotubes dans l'eau, puis en suspension avec l'alumine
- La mise en forme d'une pièce à partir de la suspension et la densification du composite ainsi formé

1.4.3.1 Extraction des nanotubes

Parallèlement aux travaux menés sur la croissance des nanotubes *in-situ* à une matrice d'alumine (Par 1.4.2), l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone du CIRIMAT a également synthétisé des poudres nanocomposites NTC-Métal-MgO [38,45]. L'avantage de ce type de poudre réside dans la possibilité de dissoudre par une attaque chimique à l'acide chlorhydrique concentré, la matrice MgO et une partie des particules catalytiques, afin de ne conserver que les nanotubes. Ces nanotubes extraits sont filtrés, rincés et stockés durablement dans l'eau déionisée. Les seules impuretés résiduelles sont généralement des nanocapsules (catalyseur entouré d'une ou plusieurs coques de graphite). Le produit de l'extraction possède une pureté en NTC comprise entre 80 et 90% en masse. Il est constitué très majoritairement de bi-parois, complétés de mono et triple-parois, comme peuvent en attester les études d'Emmanuel Flahaut *et al.* [45].

1.4.3.2 Dispersion des nanotubes

Trois Types de dispersions sont proposés dans la littérature :

- Dispersion mécanique
- Utilisation de surfactants organiques
- Fonctionnalisation

1.4.3.2.1 Dispersion mécanique

La dispersion mécanique des NTC la plus répandue est certainement le traitement aux ultra-sons de suspensions de nanotubes, durant généralement plusieurs dizaines de minutes. Owens *et al.* rapportent cette technique pour l'élaboration de composites

SWNT/PVDF (PolyVinylene DiFluoride) [93] et nanotubes/PAN (PolyAcryloNitrile) [94], à partir de suspensions d'acétone contenant les NTC et le composé organique (future matrice du composite massif). Durant le traitement aux ultra-sons (puissance non-communicée dans l'article), ces suspensions sont lentement concentrées par évaporation de l'acétone, avant d'être séchées pendant deux heures à 70°C. La bonne conductivité électrique des composites NTC/PAN [94] ainsi obtenus, permet à Owens *et al.* de conclure à une bonne dispersion des nanotubes dans la matrice organique.

Sandler *et al.* [95] utilisent également la dispersion par ultra-sons en complément d'une dispersion sous agitation mécanique, pour élaborer des composites MWNT/époxy. Tout d'abord, les nanotubes en suspension dans l'éthanol sont plongés dans un bain d'ultra-sons pendant une heure. Puis cette suspension est ajoutée à la résine organique maintenue à 80°C, afin de conserver une faible viscosité de la résine. Enfin, sous une agitation mécanique importante (durant plusieurs heures), cette nouvelle suspension est progressivement concentrée par évaporation de l'éthanol. Sandler *et al.* notent que l'utilisation des ultra-sons dans l'éthanol, puis de l'intense agitation mécanique du mélange, aboutissent à une très nette amélioration de la dispersion des nanotubes dans l'époxy.

Pour la préparation de composites MWNT/Silice, Ning *et al.* [96] ont utilisé conjointement l'agitation magnétique à l'aide d'un barreau aimanté et les ultra-sons pour disperser séparément les grains de silice et les nanotubes de carbone. Ce protocole de dispersion est de nouveau répété une fois les deux suspensions mélangées. Ning *et al.* remarquent toutefois que la dispersion des nanotubes dans la matrice de silice ne présente pas une bonne homogénéité.

Fan *et al.* [97] ont également utilisé des ultra-sons et un mélangeur à boulet pour homogénéiser une suspension composite NTC/alumine. Dans un premier temps, ils utilisent des ultra-sons (30 mn, puissance non-communicée) pour disperser indépendamment deux suspensions aqueuses : l'une chargée en alumine, l'autre en MWNT. Dans un second temps, ils mélangent les deux suspensions et homogénéisent la suspension composite de nouveau avec un traitement de 30 mn au ultra-sons. Enfin, ils finissent de mélanger la suspension composite à l'aide d'un mélangeur à boulet pendant 5 h.

La poudre composite obtenue après séchage de la suspension est frittée sous charge. Malgré cette très importante étape d'homogénéisation des suspensions, les composites NTC/alumine (à 12%vol de MWNT) obtenus par Fan *et al.*, ne présentent pas *in fine* un très bon état de dispersion des NTC.

Enfin, les ultra-sons peuvent également être utilisés dans le cadre d'une dispersion par fonctionnalisation de nanotubes ou de l'utilisation d'un dispersant organique spécifique aux NTC [97,98].

1.4.3.2.2 Dispersants organiques

Le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) est très probablement le dispersant ionique le plus utilisé pour la dispersion de nanotubes de carbone dans l'eau.

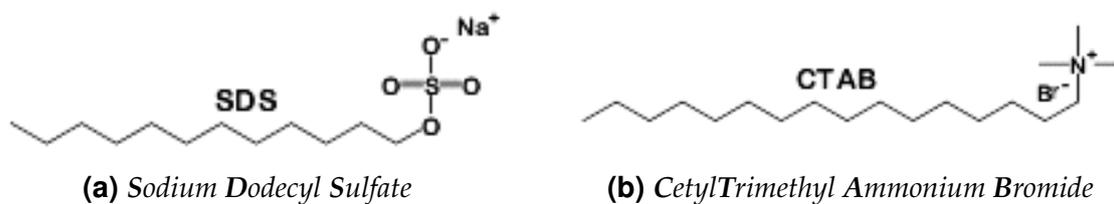


Fig. 1.6. Configuration des surfactants organiques

Il se présente sous la forme d'une grande chaîne carbonée hydrophobe avec une terminaison sulfate hydrophile (Fig - 1.6a). Gao *et al.* [99] ont montré qu'indépendamment du pH, la surface des nanotubes dans l'eau est chargée négativement. Des forces de répulsion électrostatique existent alors entre les nanotubes et la terminaison sulfate du SDS. Le SDS s'adsorbe donc à la surface des nanotubes par le biais de sa chaîne carbonée hydrophobe qui s'enroule probablement en partie autour du nanotube. Quant au groupe sulfate du SDS, repoussé par la surface du nanotube, son comportement hydrophile augmente la mobilité du nanotube en suspension tout en augmentant la répulsion entre les tubes. L'action du SDS se traduit donc par une dispersion de nature électrostatique garantie par son groupement sulfate, mais aussi et dans une moindre mesure, par une répulsion stérique du fait de sa chaîne carbonée, de longueur cependant modeste.

Les travaux de Poulin *et al.* [100] et de Gao *et al.* [99, 101] montrent, dans le cas de suspensions aqueuses, qu'il existe un domaine optimum de dispersion (Fig - 1.7). Les

diagrammes Fig - 1.7a et Fig - 1.7b, ont été tracés suite à des observations au microscope optique de gouttes de suspension. D'après ces deux études, une bonne dispersion des NTC dans l'eau est obtenue pour des suspensions peu concentrées (environ 0,3% en masse de nanotubes) et une quantité de SDS voisine de 1% en masse par rapport à la fraction massique de NTC.

D'autres travaux ont porté sur l'influence du SDS sur la stabilité des suspensions de nanotubes. Assael *et al.* [102] ont ainsi comparé l'impact du SDS et des ultra-sons sur la dispersion des nanotubes dans l'eau. Alors que l'application d'un traitement de plusieurs heures aux ultra-sons détériore très nettement les nanotubes, l'utilisation du SDS permet de disperser les NTC tout en préservant leur intégrité. Par ailleurs, Fan *et*

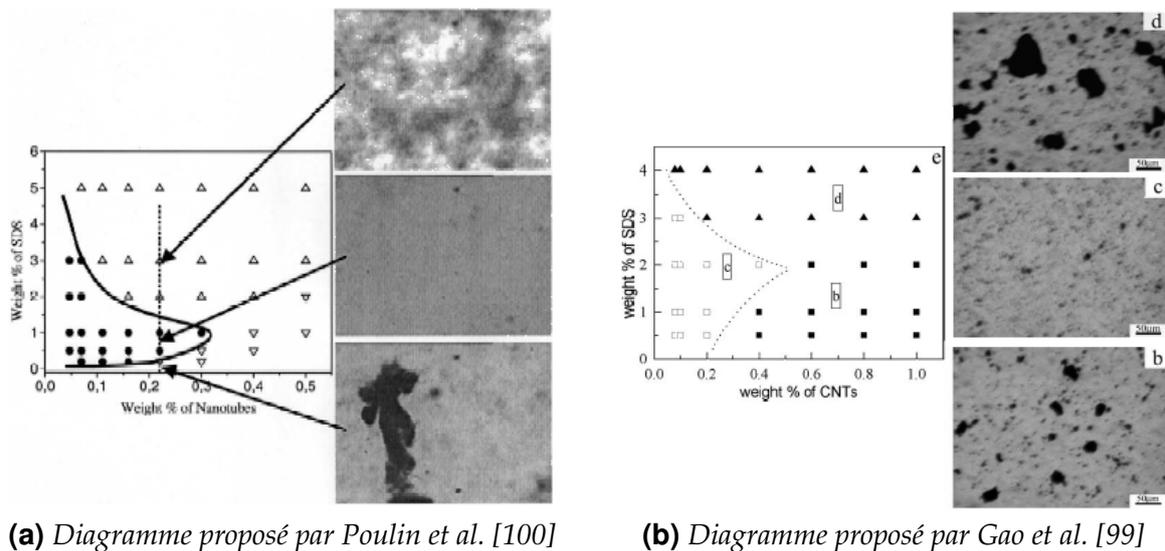


Fig. 1.7. « Diagrammes de phase »SWNT-SDS-Eau

al. [97] ont constaté que l'utilisation du SDS, en complément d'une dispersion de type mécanique (ultra-sons + mélangeur à boulet) permet d'améliorer très nettement la dispersion des NTC dans un composite à matrice d'alumine.

Si le SDS s'impose comme le dispersant idéal des nanotubes de carbone en milieu aqueux, d'autres surfactants organiques ont été testés, notamment dans des solvants organiques [98,103–105]. J. Ning *et al.* [103] proposent ainsi des mécanismes de dispersion similaires à ceux du SDS avec le CTAB (CetylTrimethyl Ammonium Bromide, cationique) (Fig - 1.6b), le PAA (PolyAcrylic Acid, anionique), et le C₁₆EO (CH₃(CH₂)₁₄CH₂(OC₂H₅)₁₀OH, non-ionique). Bien que ces trois surfactants s'adsorbent parfaitement à la surface des nanotubes, une dispersion complète et homogène des nanotubes semble

difficile à atteindre. L'étude a néanmoins montré qu'une légère amélioration des propriétés mécaniques de composites NTC/SiO₂ était obtenue avec l'utilisation du CTAB (sans ajout de SDS).

Barratza *et al.* [106] utilisent la combinaison du SDS et du CTAB pour la dispersion des nanotubes dans de l'eau déionisée. Un tel « système binaire » en milieu aqueux composé de deux surfactants, l'un anionique (SDS) l'autre cationique (CTAB), a également été étudié par Li *et al* [107]. L'association de ces deux agents organiques est appelée ASTP (Aqueous Surfactant Two-Phase). Elle est utilisée pour la séparation de biomatériaux [108] dans l'eau avec l'un des deux en excès (ASTP-Anionique ou ASTP-Cationique).

Jason H. Rouse [98] a réalisé des suspensions stables de nanotubes mono-paroi synthétisés par le procédé HiPCO, en utilisant comme agent de dispersion le P4VP Poly(4-VinylPyridine). Ces travaux ont montré que l'utilisation du P4VP dans l'éthanol est efficace pour une dispersion des nanotubes stable dans le temps, tout en limitant la quantité de dispersant introduit. Pour la préparation de composites nanotubes/silice par voie sol-gel, cette étude a également révélé que le P4VP n'avait pas seulement assuré une dispersion homogène des nanotubes dans la matrice de silice, mais qu'il était également susceptible d'améliorer l'adhésion entre les nanotubes et la matrice.

Enfin, Sun *et al.* [109] ont utilisé un surfactant organique (le polyéthylène-amine) après avoir traité chimiquement la surface des nanotubes. Ce traitement, appelé également fonctionnalisation, greffe à la surface des nanotubes des groupements fonctionnels qui peuvent améliorer l'adsorption de molécules (ici le dispersant), l'adhésion des nanotubes à la matrice dans un composite, et la dispersion des nanotubes en suspension. La fonctionnalisation est donc un troisième procédé de dispersion envisageable pour les nanotubes.

1.4.3.2.3 Nanotubes fonctionnalisés

L'utilisation de dispersant organique peut se révéler problématique. Pour réaliser des composites céramiques, il faudra en effet éliminer cet agent organique qui peut le cas échéant être la source d'une pollution d'ordre chimique ou microstructurale (effet porogène). L'une des solutions apportées pour la dispersion des nanotubes sans utiliser

de dispersants est la fonctionnalisation de leur surface. Ce procédé consiste à greffer à la surface des nanotubes des groupements fonctionnels qui assureront les répulsions de nature électrostatique entre les tubes. La fonctionnalisation se réalise généralement par attaque chimique à l'acide nitrique seul [110–112], ou en association avec l'acide sulfurique [112–116].

Quand il s'agit d'un traitement à l'acide nitrique, de 0,2 à 1 gramme de nanotubes est plongé dans 100 à 200 cm³ d'acide concentré (HNO₃, 60 à 70%) [110]. Puis le mélange, placé dans un ballon équipé d'un condenseur à reflux, est maintenu à ébullition par un bain d'huile, préchauffé de 120 à 150°C. Le temps de traitement est généralement compris entre 3 et 4 heures [111,112]. Les nanotubes peuvent être détériorés si ce temps est trop long [110].

Quant aux traitements au di-acide, composé de 25% en volume de HNO₃ et de 75% en volume de HSO₄, deux méthodes de fonctionnalisation sont possibles. La première variante de ce procédé est similaire au traitement à l'acide nitrique seul, comprenant un chauffage à reflux du mélange nanotubes/acides. Toutefois les temps de traitements doivent rester courts, typiquement de 20 à 30 minutes [112,113,116] pour ne pas trop altérer la structure des nanotubes. Dans la seconde variante, le mélange nanotubes/acides est plongé plusieurs heures dans un bain d'ultra-sons thermostaté entre 20 et 40°C [114,116]. Au-delà de 4 heures de traitement aux ultra-sons, Marshall *et al.* [114] ont constaté une nette diminution de la taille des nanotubes, synonyme d'une structure endommagée.

La deuxième partie de la fonctionnalisation consiste à rincer par dilution [114] ou filtration [112,113,116] les nanotubes afin de les conserver dans l'eau déionisée. Avec l'élévation du pH (5<) des groupements hydroxyles et carboxyliques apparaissent à la surface des tubes [117–120].

Comme l'ont montré Marshall *et al.* [114], mais aussi Li *et al.* [121], dans leur étude de « découpage » de nanotubes, une attaque chimique trop sévère endommage considérablement la structure des nanotubes. La difficulté majeure de la fonctionnalisation, est donc de trouver le bon compromis qui permet d'atteindre une bonne dispersion des NTC tout en maîtrisant (*i.e.* limitant) l'endommagement de leur structure.

1.4.4 Densification des composites NTC/céramique

Peigney *et al.* [122] ont étudié la densification des composites NTC-Co/Mo-MgAl₂O₄ par frittage sous charge uni-axiale. La pression et la gamme de températures de frittage sont respectivement égale à 43 MPa et comprise entre 1200°C et 1500°C. Ces travaux ont montré que plus la fraction volumique des NTC augmente et plus il est difficile de densifier le composite. En effet, la densification après frittage sous charge d'un composite NTC-Co/Mo-MgAl₂O₄ reste élevée (> 95%) et constante pour une fraction volumique de NTC inférieure à 6%. Au-delà de cette fraction volumique, la densification chute rapidement et atteint 77% pour une fraction volumique de NTC égale à 15%. L'hypothèse avancée par Peigney *et al.* est que pour de faibles fractions volumiques en NTC, les nanotubes jouent un rôle de lubrifiant, facilitant le réarrangement granulaire de la matrice. Toutefois, pour des fractions volumiques trop importantes, les NTC forment un réseau très interconnecté et rigide qui bloque le réarrangement granulaire lors de la compaction.

Une densification élevée des composites NTC/céramique est très souvent difficile à atteindre, pour des fractions volumiques en nanotubes élevées.

1.5 Propriétés des composites

1.5.1 Propriétés électriques

En 2000, Flahaut *et al.* [86] ont mis en évidence que les composites NTC/céramique et notamment NTC/Fe-Al₂O₃ possédaient une conductivité électrique (σ) non nulle, comprise entre 0,2 et 4 S.cm⁻¹. Cette conductivité électrique n'étant pas due à la présence des inclusions métalliques (fer, cobalt, etc.) dans la matrice ($\sigma_{matrice} < 10^{-9}$ S.cm⁻¹), elle est alors attribuée à la présence des NTC. De plus, la conductivité électrique des composites est d'autant plus élevée que la fraction volumique en NTC est importante.

La mesure de conductivité électrique des composites permet de déterminer le seuil de percolation des NTC au sein du composite [123].

Liu *et al.* [124] ont montré qu'en améliorant l'état de dispersion des NTC et l'interface NTC/matrice, il est possible d'élever la conductivité électrique de 9,1 à 82,2 S.cm⁻¹, d'un

composite NTC/NiFe₂O₄ contenant 10%vol de NTC ($\sigma_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \approx 7.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).

Enfin, Peigney *et al.* [125] ont mis en évidence que l'alignement des NTC est à l'origine de la conductivité électrique anisotrope du composite NTC-Fe/Co-MgAl₂O₄. En effet, la conductivité du composite atteint 20 S.cm⁻¹ dans le sens d'alignement des NTC alors qu'elle n'est plus que de 0,6 S.cm⁻¹ dans le sens transverse.

1.5.2 Propriétés thermiques

La bibliographie liée aux propriétés thermiques des composites chargés en nanotubes est rapportée dans le chapitre 4, afin d'introduire la modélisation des transferts thermiques dans les composites.

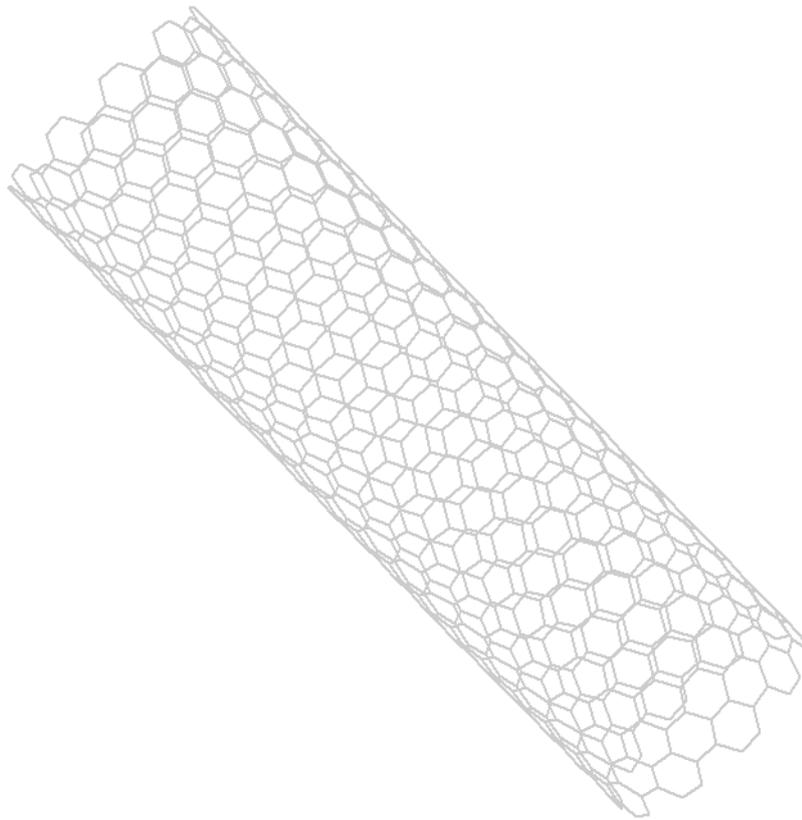
1.5.3 Propriétés mécaniques

L'utilisation des NTC comme renfort pour améliorer les propriétés mécaniques de résistance à la rupture et de résistance à la fissuration a été envisagée par de nombreuses équipes de recherche. Si l'effet positif de l'ajout de NTC a été clairement établi pour les matrices polymères [126–131], les résultats obtenus sur les matrices céramiques prêtent beaucoup plus à controverse. Ainsi, les travaux réalisés par Alain Peigney *et al.* [132] ont montré que les composites NTC-Fe-Alumine (avec une croissance *in situ* des NTC par Catalytic Chemical Vapor Deposition, en utilisant le fer comme catalyseur) possèdent une résistance à la rupture légèrement inférieure à celle de la matrice Fe-Alumine seule. D'autre part, d'après une étude de Jinwei Ning *et al.* [96] de l'Institut de Céramique de Shanghai, une amélioration (65%) de la résistance à la rupture de composites MWNT-SiO₂ est enregistrée pour une teneur en NTC de 5% en volume. Toutefois, au-delà de ce taux, la résistance à la rupture des composites est très nettement détériorée. Enfin, les travaux récents de Jim Sun *et al.* [133] et de Jing Wang *et al.* [134], également de l'Institut de Céramique de Shanghai, ont montré une amélioration de seulement 10% de la contrainte à la rupture, pour les composites MWNT-Alumine et MWNT-Mullite chargés à 5% en masse de nanotubes ; correspondant respectivement à des fractions volumiques voisines de 10,5% et 7,5%.

CHAPITRE

2

Méthodes d'élaboration et de caractérisation



2.1 Méthodes de synthèse

2.1.1 Les NTC extraits

La préparation des nanotubes extraits utilisés dans cette étude a été effectuée au sein de l'Equipe de Nanocomposites et Nanotubes de Carbone du CIRIMAT et s'est déroulée en plusieurs étapes qui sont :

2.1.1.1 La préparation de la solution solide $Mg_{0,99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0,01}O$

En respectant les protocoles expérimentaux de Tang *et al.* [135] et Flahaut *et al.* [45,88], les nitrates de magnésium ($Mg(NO_3)_2, 6H_2O$), de cobalt ($Co(NO_3)_2, 6H_2O$) et l'ammonium de molybdène ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$) sont dissous dans l'eau déionisée. Les quantités de chaque constituant sont calculées en fonction des ratios molaires nécessaires à l'obtention d'une solution solide $Mg_{0,99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0,01}O$. Les travaux d'Emmanuel Flahaut [88] ont montré que la quantité d'eau introduite n'a aucune influence sur la composition de la solution solide obtenue. Ce volume d'eau intervient seulement sur le temps de combustion de la solution solide.

L'acide citrique ($C_6H_8O_7$), qui joue le rôle du combustible dans la réaction de combustion, est ensuite ajouté au mélange pour y être dissous à son tour. La solution alors homogène est introduite dans un cristalliseur avant d'être placée dans un four préalablement chauffé à $550^\circ C$: température à laquelle la réaction de combustion se produit durant une quinzaine de minutes. Un post-traitement thermique de calcination à $550^\circ C$ sous air durant 2h est nécessaire afin de brûler le carbone issu de la décomposition de l'acide citrique et présent dans le produit de combustion.

La solution solide $Mg_{0,99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0,01}O$ est finalement obtenue. Elle se présente sous la forme d'une poudre de faible granulométrie et de texture « spongieuse » avec une surface spécifique voisine de $20\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [45].

2.1.1.2 La réduction sélective de la solution solide

La réduction par CCVD de la solution solide $Mg_{0,99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0,01}O$ est réalisée dans un réacteur en verre de silice placé dans un four tubulaire. L'atmosphère du four est

un mélange d'hydrogène et de méthane à 18% molaire de CH₄. Le cycle thermique programmé comprend une rampe de montée en température de 5°C.mn⁻¹ jusqu'à 1000°C, et aucun palier en température n'est effectué. La vitesse de refroidissement est également fixée à 5°C.mn⁻¹.

En sortie de four, la poudre composite NTC-Métal-MgO, se présente sous la forme d'une « mousse noire » dont la tenue mécanique est assurée par les nanotubes.

2.1.1.3 L'extraction et le stockage des nanotubes

Durant une dizaine d'heures, l'attaque chimique à l'acide chlorhydrique (HCl 37%vol) permet de dissoudre la matrice de MgO et une grande partie des particules métalliques (les particules non protégées notamment par des nanocapsules de carbone). Afin de stopper l'attaque chimique, plusieurs cycles de rinçage à l'eau déionisée sont nécessaires, à l'aide d'un banc de filtration. Dès que le pH de l'eau de rinçage est compris entre 5 et 7, les nanotubes sont stockés dans l'eau déionisée où ils peuvent être conservés durablement.

2.1.2 Elaboration d'une poudre composite par formation *in-situ* des NTC

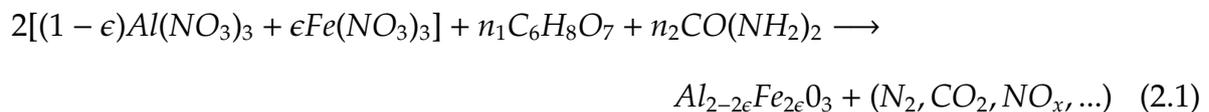
La première étape de la préparation d'une poudre composite NTC/alumine obtenue par la synthèse *in-situ* des NTC, est l'élaboration d'une poudre de précurseur de la solution solide $\alpha\text{-Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$ par combustion nitrates/combustible. Cette poudre est ensuite calcinée dans le but d'obtenir la phase cristallisée $\alpha\text{-Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$. Enfin, le principe de la synthèse de NTC à partir de cette solution solide a été introduit dans le paragraphe 1.3.3.

2.1.2.1 Préparation de la solution solide

La synthèse par combustion permet de préparer la poudre de précurseur de la solution solide $\alpha\text{-Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$. C'est un procédé qui s'appuie sur la réaction d'oxydo-réduction très rapide entre des nitrates métalliques et un ou plusieurs combustibles. La préparation d'une combustion comprend plusieurs étapes :

- Le mélange et la mise en solution des nitrates dans l’eau déionisée.
- L’ajout du ou des combustibles en solution : homogénéisation sous agitation magnétique, et solubilisation thermo-activée sur plaque chauffante (environ 100°C).
- La solution est placée pendant 15 minutes dans un four à moufle préchauffé à 550°C.
- La réaction est exothermique et peut produire des flammes et/ou des fumées importantes. Il est souvent observé un « moussage » plus ou moins abondant de la solution durant la combustion.
- Le produit de la combustion est une poudre plus ou moins noire et orangée suivant la teneur en résidus carbonés et en fer.

Suite aux travaux de thèse d’Anne Cordier [89], nous avons choisi une combustion utilisant le mélange de deux combustibles : l’urée ($CO(NH_2)_2$) et l’acide citrique ($C_6H_8O_7$). Quant aux nitrates métalliques, nous avons utilisé naturellement les nitrates d’aluminium ($Al(NO_3)_3, 9H_2O$) et de fer ($Fe(NO_3)_3, 9H_2O$). La réaction générale de combustion peut s’écrire :



Les paramètres de la combustion identifiés dans les travaux de thèse d’Anne Cordier, sont la température de réaction, les valeurs de n_1 et n_2 dans l’équation 2.1, et le rapport Φ_e , où :

$$\Phi_e = \frac{V_r}{V_o} \quad (2.2)$$

Avec V_r la valence totale réductrice des combustibles et V_o la valence totale oxydante des nitrates.

D’après l’équation 2.1 et le tableau 2.1 : $V_o = 15$ et $V_r = n_1 \times 18 + n_2 \times 6$

Anne Cordier a montré que seules les poudres avec un $\Phi_e=2$ sont des poudres mono-phasées après calcination (1100°C). Ses travaux ont également révélé que l’association

Composés	Valence oxydante	Valence réductrice
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15	
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		6
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		18

TAB. 2.1. Valeurs absolues des valences oxydantes et réductrices des différents réactifs pour la synthèse des précurseurs de $\alpha\text{-Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$ [89]

de deux combustibles (acide citrique et urée) permet d'obtenir des poudres possédant une grande surface spécifique. Il est important de signaler que plus cette surface est grande, plus la réactivité de la poudre lors de la réduction de la solution solide est importante. De plus, les grains de ces poudres sont moins denses, et donc plus faciles à broyer, que les grains issus des combustions n'employant qu'un seul combustible (urée ou acide citrique). Enfin, la composition qui présente le meilleur rendement de production (perte de poudre limitée lors de la combustion) est celle qui contient un excédent d'urée dans le mélange des combustibles. Les paramètres de combustion retenus pour notre étude sont donc :

- $\Phi_e = 2$
- $n_1 = 0,83$ et $n_2 = 7,5$, soit environ 25% en masse d'acide citrique et 75% en masse d'urée.

Le produit de combustion est calciné sous air à 550°C afin d'éliminer les résidus carbonés. Puis un second traitement thermique à 1100°C est appliqué pour stabiliser la phase corindon de la solution solide $\alpha\text{-Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$ tout en évitant une démixion.

Enfin, une étape de broyage par attrition durant 4h à 2000 tr.mn^{-1} est effectuée pour augmenter la surface spécifique de la poudre ($S_{\text{initiale}} \approx 2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et ainsi accroître sa réactivité. La surface spécifique de la poudre après broyage est alors comprise entre 4,2 et $6,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.1.2.2 Croissance *in-situ* des NTC par CCVD

La croissance des nanotubes a été réalisée par CCVD (Par - 1.4.2) dans un réacteur en verre de silice et sous une atmosphère de di-hydrogène et de méthane. Notons que le mélange gazeux est injecté dans le réacteur avec un débit de 15 L.h^{-1} .

2.1.3 Frittage SPS

Le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) est un frittage sous charge uni-axial. Contrairement aux autres types de frittage sous charge, la montée en température est assurée par des pulses de courant de très forte intensité (typiquement 3000 A pour nos matériaux) qui traversent l'échantillon et la matrice de frittage qui le contient. L'appareillage utilisé (SPS-Syntex, Sumitomo) pour le frittage SPS est présenté figure 2.1. Cette méthode permet d'élever la température avec un minimum d'inertie calorifique et densifier une poudre métallique ou céramique en quelques minutes seulement (de 15 à 30 mn en moyenne).

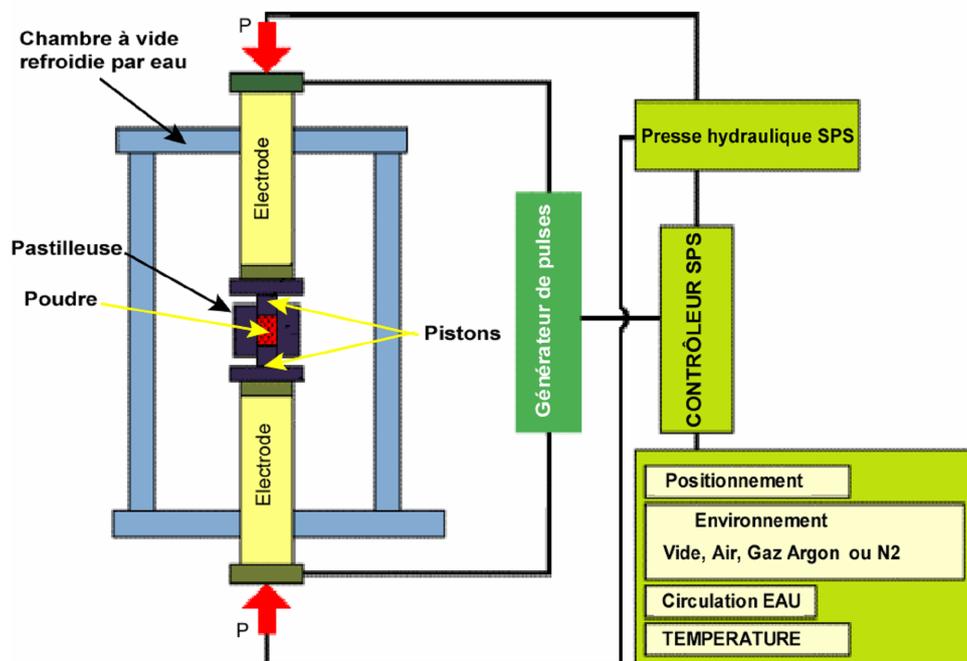


Fig. 2.1. Principe de fonctionnement du frittage SPS [136]

Comme pour l'ensemble des procédés de frittage sous charge, le frittage SPS ne permet de densifier que des échantillons de petite taille et de forme simple.

2.2 Méthodes de caractérisation

2.2.1 Observations en microscopie électronique haute résolution

MEBFEG

Les analyses de microscopie sont effectuées à l'aide de deux Microscopes Electroniques à Balayage haute résolution (MEBFEG) : le Jeol 6700F (CIRIMAT) et le Jeol 7400F (SPCTS). Le Jeol 7400 a été spécifiquement équipé d'une cellule cryogénique de type Gatan Alto 2800 pour l'observation de suspensions congelées. La congélation des suspensions est effectuée à l'aide d'un dispositif sous haute pression d'azote liquide (LEICA EMPact) permettant d'obtenir une glace amorphe et d'éviter les phénomènes de ségrégation liés à la croissance des cristaux de glace. De cette façon, la suspension congelée est de part sa structure, l'image exacte de sa forme liquide.

Pratiquement, la suspension congelée est introduite dans le module de cryo-transfert du microscope pour y subir une fracture à l'aide d'un scalpel. L'eau présente sur la surface de la fracture est ensuite sublimée dans le cryo-transfert de façon à révéler les particules solides. Ce type d'expérience nécessite des structures autoporteuses (*i.e.* fraction volumique de solide suffisamment élevée) car il faut éviter un affaissement de la structure suite au départ de la glace. La surface révélée après sublimation est métallisée (toujours dans le module de cryo-transfert). Enfin, l'échantillon est transféré sur la platine froide du microscope pour l'observation.

2.2.2 Mesures des propriétés physiques

2.2.2.1 Coefficient d'expansion thermique

Les mesures d'expansion thermique sont effectuées à l'aide d'un dilatomètre horizontal Adamel Lhomargy de série DI24. Dans ce dispositif, les mesures de la dilatation ou du retrait de l'éprouvette s'effectue par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif LVDT (**L**inear **V**ariable **D**ifferential **T**ransformer). Le dilatomètre est équipé d'un four sous argon pouvant atteindre la température maximale de 1500°C.

2.2.2.2 Propriétés mécaniques

2.2.2.2.1 Contrainte à la rupture

La mesure de la contrainte à la rupture d'une céramique est particulièrement délicate. Cette mesure peut être effectuée en traction à l'aide d'une machine d'essai rigide présentant un excellent alignement de l'éprouvette sur l'axe de travail pour éviter toute composante de cisaillement. Cette machine est généralement équipée d'un capteur de déplacement sensible à des déplacements microniques. Le résultat dépend beaucoup de la qualité de l'alignement et de l'état de surface des éprouvettes qu'il est souvent difficile de bien usiner. Une mesure correcte de contrainte à la rupture nécessite typiquement une dizaine d'essais. Pour des échantillons de plus petites tailles, il est possible d'évaluer leur résistance mécanique par des essais de flexion 3 ou 4 points. Dans le cadre de ce projet, nous avons opté pour la flexion 3 points du fait de la petite taille de nos échantillons (longueur inférieure à 30 mm). La contrainte à la rupture, notée σ_r , s'exprime alors simplement à partir de la charge à la rupture P_r , de l'épaisseur W , et de la largeur B , de l'éprouvette, et de la distance entre appuis S [137] :

$$\sigma_r = \frac{3P_r S}{2BW^2} \quad (2.3)$$

Notons que selon la norme française B41-104 : $B = 4$ mm, $W = 3$ mm, $S = 20$ mm.

2.2.2.2.2 Module d'Young

Le banc de flexion 3 points étant équipé d'un capteur de déplacement LVDT, il est possible d'estimer le module d'Young des éprouvettes, sachant que la déformation correspondante ϵ_r à la contrainte à la rupture σ_r s'écrit :

$$\epsilon_r = \frac{\sigma_r}{E} \quad (2.4)$$

où E est le module d'Young.

2.2.2.2.3 Ténacité

Les mesures de ténacité sont effectuées par la méthode de l'entaille droite appelée également SENB (**S**ingle **E**dge **N**otched **B**eam). Une éprouvette, polie miroir avec des chanfreins usinés sur la face sollicitée en tension, est posée sur un banc de flexion trois points. Cet échantillon a été préalablement entaillé au centre de la face soumise en tension lors de l'essai de flexion. L'entaille droite, de profondeur a , est réalisée à l'aide d'une scie diamantée de faible épaisseur ($\approx 0,1 - 0,2 \text{ mm}$). C'est à partir de cette entaille que s'amorce la rupture de l'éprouvette. Il est alors possible d'estimer la ténacité du matériau en appliquant la relation suivante [137] :

$$K_{Ic} = \sigma_r Y \sqrt{a} \text{ avec } Y = \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.5)$$

avec $\alpha = \frac{a}{W}$, où W est la hauteur de l'éprouvette.

Notons que normalement, l'essai est valable si la distance entre appuis S est égale à quatre fois la hauteur de l'échantillon W .

2.2.2.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique est déterminée sur des barreaux de composites denses de dimensions (15x2x2) mm. La mesure de conductivité est effectuée selon une méthode « 2 points », à l'aide d'un multimètre en mesurant l'intensité traversant l'échantillon pour une tension donnée variant de 50 à 300 mV. Pour améliorer les points de contact des extrémités de l'échantillon, celui-ci est posé, puis collé à la laque d'argent sur un support de circuit imprimé [88].

2.2.2.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique des composites est calculée à partir de mesures de diffusivité thermique. Ces mesures sont effectuées par la méthode dite du « Flash-Laser », sur des échantillons d'épaisseurs généralement comprises entre 1,5 et 4 mm. Le dispositif de mesure a été développé lors de la thèse de Sylvain Fayette [138] au GEMH (Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes).

2.2.2.4.1 Appareillage

Le montage est composé de :

– Un laser

Un laser de type YAG dopé au néodyme de marque Quantel émet un pulse énergétique à une longueur d'onde de $1,054 \mu\text{m}$, avec une durée d'impulsion de $450 \mu\text{s}$. Le faisceau de laser qui arrive sur la face avant de l'échantillon présente un diamètre de 16 mm et une énergie comprise entre 28 et 128 J.

– Une cellule de mesure

L'élévation de température sur la face opposée à l'impact du laser, est mesurée par un détecteur photoconducteur infrarouge HgCdTe de marque Optilas. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, la cellule du détecteur est refroidie à l'azote liquide. La bande spectrale dans laquelle la cellule est sensible est comprise entre 6 et $13 \mu\text{m}$, avec un maximum de détection situé à $11 \mu\text{m}$.

– Un porte-échantillon

L'échantillon est maintenu entre une série de rondelles percées en leur centre. Les rondelles sont en PVC, un matériau de très faible conductivité thermique ($\cong 0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), afin de minimiser les pertes thermiques. Des rondelles de cuivres (opaque au faisceau laser) percées en leur centre, mais de diamètre interne légèrement plus faible que celui des rondelles en PVC (isolant thermique), sont placées du côté du laser et du détecteur IR. Le choix du cuivre s'explique par le fait qu'il possède à la fois de faibles coefficients d'absorption et d'émission qui ne parasitent pas les mesures.

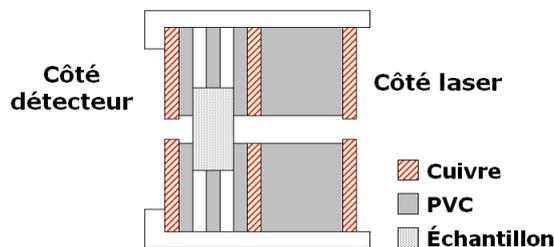


Fig. 2.2. Schéma du porte-échantillon du diffusimètre « Falsh-Laser »

– Un logiciel d'acquisition

Les thermogrammes sont visualisés sur un oscilloscope avant d'être transmis à un ordinateur pour y être traités par un logiciel, qui permet de calculer les diffusivités thermiques des échantillons en appliquant des modèles prédéfinis.

2.2.2.4.2 Modèles d'exploitation des thermogrammes [139]

•Méthode de Parker

L'énergie thermique du pulse laser est considérée comme instantanée et uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon. L'impact du flash étant de très courte durée, il est possible dès lors de l'assimiler à un pic de Dirac. Le matériau étudié est supposé homogène, isotrope, et de caractéristiques thermophysiques invariantes avec la température dans les conditions de l'expérience. Il est également supposé qu'il n'y a aucune perte de chaleur sur les différentes faces de l'échantillon. Dans ces conditions, l'équation de diffusion de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.6)$$

Les conditions initiales sont :

$$T(z, 0) = T_0 \quad z > \epsilon$$

$$T(z, 0) = \frac{\Phi}{\rho C_p \epsilon} \quad 0 < z < \epsilon$$

Avec ϵ l'épaisseur de la couche d'absorption du flash, Φ le flux de chaleur traversant l'échantillon, ρ la masse volumique et $C_p \epsilon$ la chaleur spécifique de l'échantillon.

Finalement nous obtenons :

$$\alpha = \frac{0,139\epsilon^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2.7)$$

Où $t_{\frac{1}{2}}$ est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la température maximale. Toutefois, cette méthode n'a pas été retenue car elle ne tient pas compte des pertes de chaleur par convection et rayonnement durant la mesure. D'autres méthodes ont été développées par la suite pour corriger cet erreur, et notamment celle de Degiovanni.

•Méthode de Degiovanni

Les pertes thermiques par les différentes faces de l'échantillon entraînent une chute progressive de la température de la face arrière (celle qu'enregistre le détecteur). La température maximale alors atteinte est plus faible que celle qui aurait été calculée à partir d'un système sans perte thermique. La diffusivité du matériau sera donc sur-

estimée si les pertes n'ont pas été prises en considération. Degiovanni a proposé une approche permettant de remédier à ce problème.

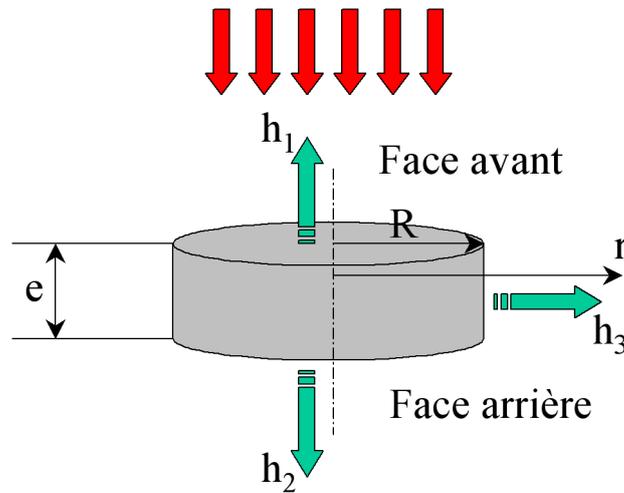


Fig. 2.3. Représentation du flux de chaleur incident sur la face avant de l'échantillon en tenant compte des pertes thermiques dues au rayonnement de l'échantillon (flux h_1 , h_2 et h_3)

Un échantillon cylindrique reçoit une distribution d'énergie sous forme d'un pic de Dirac répartie de manière uniforme sur la face avant (Fig - 2.3). A cause des pertes, il n'est plus possible de considérer le transfert de chaleur comme unidimensionnel. Il s'écrit alors en coordonnées cylindriques de la façon suivante :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.8)$$

Avec les conditions initiales aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Pour } t = 0 & \quad T = T_0 \\ \text{Pour } z = 0 & \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h_1(T - T_0) - \varphi \\ \text{Pour } z = e & \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h_2(T - T_0) \\ \text{Pour } r = R & \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h_3(T - T_0) \end{aligned}$$

Où h_1 , h_2 et h_3 sont les flux de pertes de chaleur sur les différentes faces de l'échantillon.

La résolution s'effectue par variables séparées en introduisant les coordonnées réduites :

$$z^* = \frac{z}{e}, r^* = \frac{r}{e}, R^* = \frac{R}{e}, t^* = \frac{\alpha t}{e^2} \text{ (nombre de Fourier), } \theta^* = \frac{\rho e(T - T_0)}{\phi}, H_j = \frac{h_j e}{\lambda} \text{ (nombre de Biot)}$$

avec $j = 1, 2$ ou 3 .

La variation de température de la face arrière ($z=e$, donc $z^*=1$), est connue par la relation :

$$\theta^*(1, r^*, t^*) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} f_{np}(H_1, H_2, H_3, r^*, R^*) \exp(-v_{np} t^*) \quad (2.9)$$

Où f_{np} et v_{np} sont déterminés lors du calcul de la solution générale.

Degiovanni a proposé de calculer la diffusivité thermique en tenant compte de points particuliers du thermogramme [140,141]. En étudiant la courbe $\theta^* = f(t^*)$ à l'abscisse $t_{5/6}^*$ dont l'image correspond au $5/6^{eme}$ du maximum de la courbe, la diffusivité thermique s'exprime suivant la relation :

$$\alpha = \frac{e^2}{t_{5/6}^*} t_{5/6}^* \quad (2.10)$$

Le paramètre $t_{5/6}^*$ peut s'exprimer à partir des paramètres de temps $t_{1/3}$, $t_{1/2}$ et $t_{2/3}$ (temps correspondant respectivement au tiers, à la moitié et aux deux tiers du maximum du thermogramme). La diffusivité en ces points est donc :

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,968 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

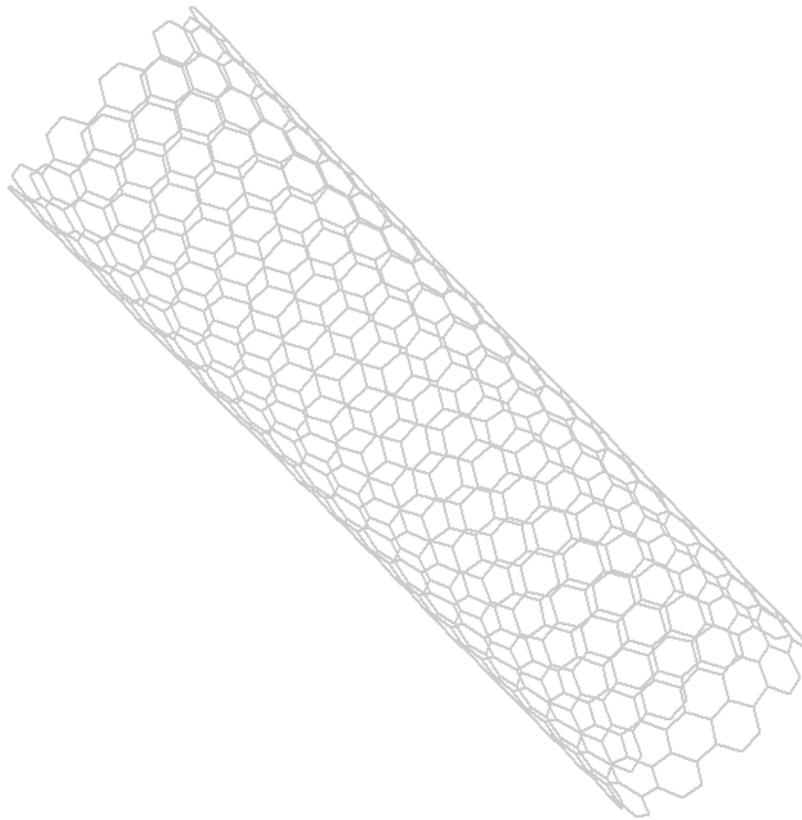
$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[5,1365 - 11,9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

Contrairement aux mesures en régime stationnaire, la technique dite de « Flash-Laser » ne permet pas d'accéder directement à la conductivité thermique λ . Toutefois, il existe une relation simple qui relie la diffusivité à la conductivité thermique α , à partir de la masse volumique du matériaux ρ , et de sa chaleur spécifique C_p :

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (2.14)$$

Cette relation est en fait l'équation générale de la chaleur qui s'applique dans le cas des milieux considérés homogènes.

Composites NTC/alumine



3.1 Elaboration des composites NTC/alumine

Trois familles de composites ont été préparées :

- Les composites dits « Mélange », préparés à partir du mélange de suspensions d'alumine et de NTC
- Les composites dits « *in situ* », préparés par synthèse *in situ* de NTC
- Les Composites dits « Multicouches », préparés par coulage en bande de suspensions d'alumine et composites

3.1.1 Voie traditionnelle par mélange

Les composites « Mélange » sont préparés à partir de NTC extraits et d'une poudre d'alumine mis en suspension.

Les NTC ont été extraits suivant le protocole expérimental présenté dans le paragraphe 2.1.1 et conservés dans l'eau déionisée. Cette première suspension possède une fraction massique initiale de 1,3% de nanotubes.

3.1.1.1 Caractéristiques des NTC extraits

• Les analyses de CHN

Les analyses de CHN (Carbon Hydrogen Nitrogen) ont montré que les nanotubes extraits et séchés avaient une teneur en carbone de $(85,8 \pm 1,6)\%$ en masse. Les impuretés sont très probablement les particules métalliques qui n'ont pas été dissoutes lors de l'attaque chimique.

• Les observations MEBFEG

Les clichés obtenus ont mis en évidence la présence de nanotubes longs et très enchevêtrés (Fig - 3.1a). Regroupés en faisceaux, les nanotubes font plusieurs micromètres de long et quelques nanomètres de diamètre. Le produit d'extraction fait aussi apparaître de gros amas de NTC fortement enchevêtrés et (Fig - 3.1d). Ces gros amas, également appelés pelotes de NTC, sont pontés entre-eux par de grands faisceaux de NTC (Fig - 3.1b). Le diamètre des pelotes est généralement compris entre 5 et 10 μm (Fig - 3.1c). Notons que les grains blancs adsorbés à la surface des nanotubes et des pelotes, vi-

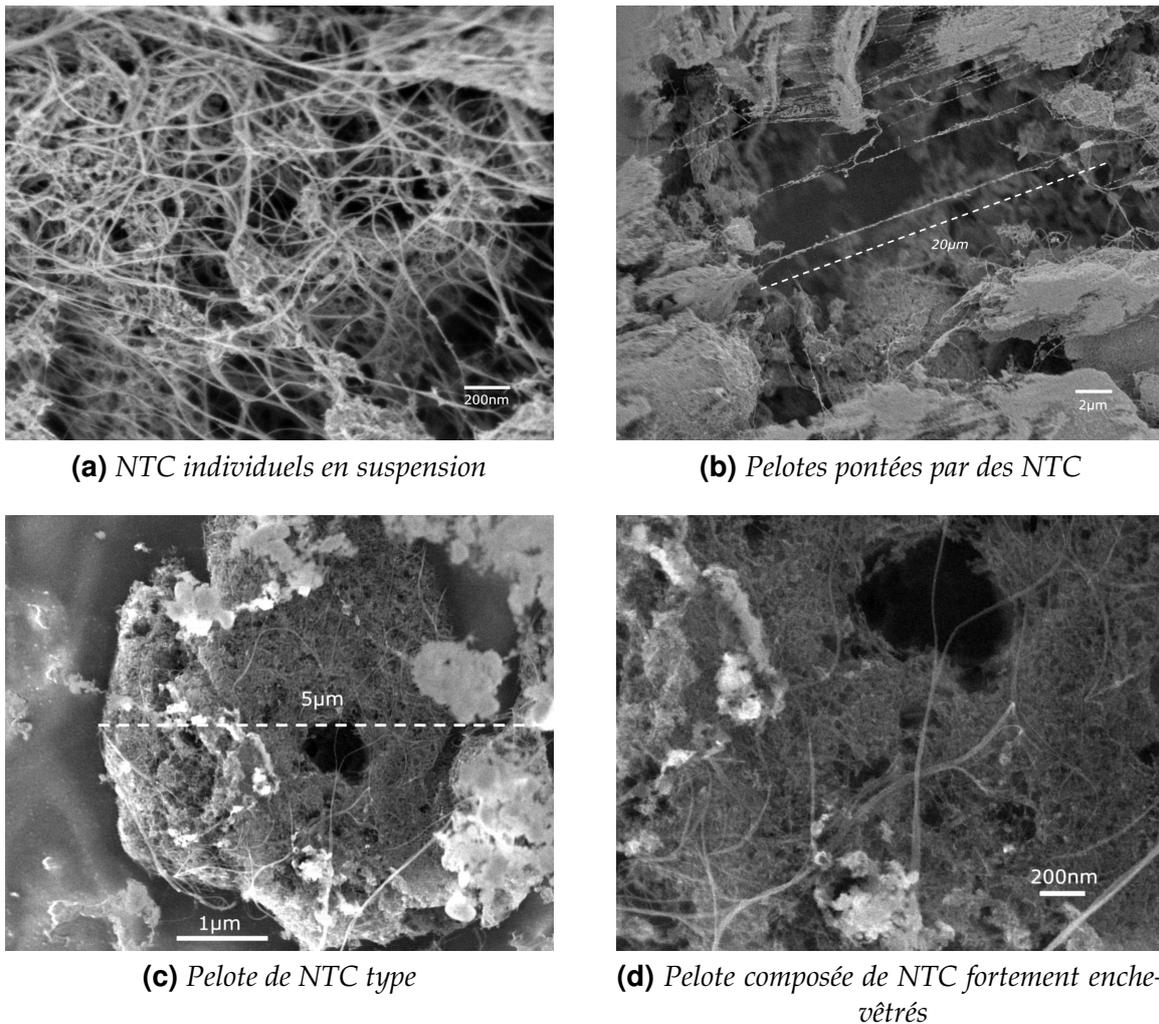


Fig. 3.1. Images cryo-MEBFEG de NTC extraits en suspension dans l'eau déionisée

sibles sur les clichés de cryo-MEBFEG, sont des résidus de glace non sublimés, ou dus à des phénomènes de recondensation dans la chambre du microscope. Ces petits cristaux permettent de localiser plus facilement les NTC, observés généralement sous une tension d'accélération de 3 kV.

3.1.1.2 L'alumine utilisée

L'alumine utilisée dans cette étude est une alumine- α provenant de la société japonaise Sumitomo Chemical Co. qui la commercialise sous la référence AKP30.

Les principales caractéristiques de cette poudre fournies par le fabricant, et dont certaines d'entre-elles ont été vérifiées en laboratoire, sont réunies dans le tableau 3.1. L'AKP30 est une alumine d'une très grande pureté (supérieure à 99,99%) qui possède une surface spécifique de $7,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une taille moyenne de grains de l'ordre de 300 nm.

Phase cristallographique		α
Pureté	(%Al ₂ O ₃)	>99,99
Taille moyenne des particules	(μm)	$\sim 0,3 \sim$ ($d_{50}=0,32$)
BET Surface Area	(m^2g^{-1})	5-10 (7,2)
Impuretés	Si (ppm)	< 40
	Na (ppm)	< 10
	Fe (ppm)	< 20
	Mg (ppm)	< 10
	Cu (ppm)	< 10

TAB. 3.1. Fiche technique de l'AKP30 (entre parenthèses les mesures effectuées au laboratoire)

3.1.1.3 Dispersion de la suspension NTC/Al₂O₃

3.1.1.3.1 Dispersion par dilution

La suspension initiale des nanotubes (NTC dans l'eau déionisée issus de l'extraction) est ajoutée à une suspension d'alumine AKP30 préalablement dispersée à l'aide de PBTCa (2-PhosphonoButane-1,2,4-TriCarboxylic Acid).

• Préparation de la suspension d'alumine

En accord avec les résultats des travaux de thèse d'Anne-Laure Pénard [142] sur la dispersion de l'alumine AKP30, la concentration de PBTCa à introduire pour stabiliser la suspension est équivalente à $10^{-6} \text{mol.m}^{-2}$ de surface totale d'alumine à disperser. La fraction volumique de poudre introduite est typiquement voisine de 40%. Toutefois, cette fraction peut être raisonnablement augmentée jusqu'à 50%. Enfin, durant une période de 2 minutes, cette suspension est désagglomérée aux ultrasons (500 Watts).

• Ajout des nanotubes

A la suspension d'AKP30 préalablement préparée, est ajoutée la suspension initiale de nanotubes, dont la masse introduite correspond à la fraction massique de NTC recherchée. Quant à la fraction volumique des nanotubes dans le composite densifié, elle est estimée en admettant une masse volumique moyenne des nanotubes voisine de

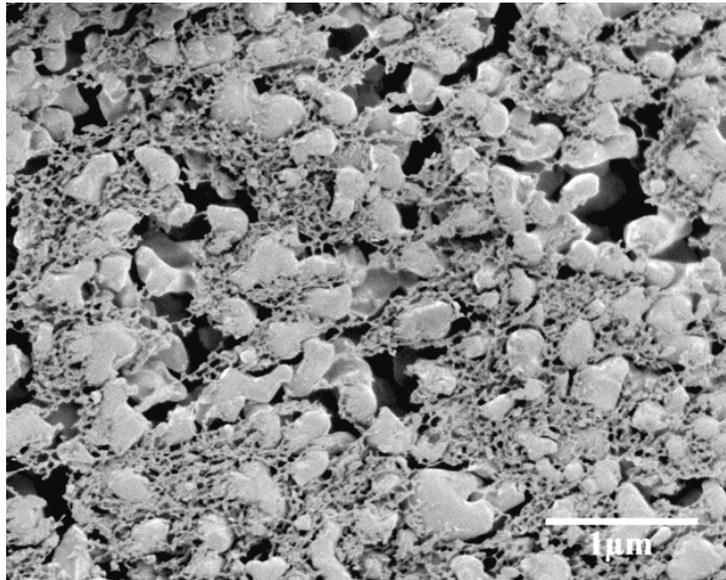


Fig. 3.2. Images cryo-MEBFEG d'une suspension NTC/alumine traitée aux ultra-sons

1,8 g.cm⁻³ (son calcul est rapporté en annexe A). L'homogénéisation du mélange des deux suspensions se fait sous agitation magnétique. L'usage des ultra-sons, qui avait été initialement retenu pour homogénéiser la suspension d'alumine et de NTC, a été très rapidement abandonné. Comme il est possible de le constater sur la figure Fig - 3.2, après un traitement aux ultrasons (500 Watts) de 20 secondes seulement, l'intégrité des nanotubes a nettement été détériorée. La fréquence des chocs entre les grains d'alumine et les nanotubes, et l'intensité de ces chocs sont très certainement à l'origine de cette détérioration.

Le mélange sous agitation magnétique a donc été privilégié. La faible concentration en masse de la suspension d'alumine permet d'introduire sans difficulté la suspension de nanotubes chargée seulement à 1,3% en masse. La suspension NTC/alumine résultante s'en trouve alors diluée, rendant son homogénéisation plus facile.

• Concentration de la suspension aqueuse NTC/alumine

L'excédent d'eau issu des suspensions d'alumine et de NTC, est progressivement éliminée par évaporation à 120°C, sous une agitation magnétique constante. Un contrôle régulier de la perte de masse permet de stopper l'évaporation quand la fraction volumique de matière sèche souhaitée est atteinte. Cette fraction volumique ne doit être ni trop élevée (inférieure à 50%) pour que la suspension reste coulable, ni trop faible pour ne pas engendrer trop de déformation et de retrait lors du séchage avant frittage. La

fraction volumique de la suspension composite est typiquement comprise entre 45 et 48% suivant la teneur en nanotubes.

Une fois l'étape d'évaporation sous agitation magnétique terminée, la suspension de NTC/alumine, d'une couleur grise uniforme (sans démixion apparente à l'oeil nu), est prête à être mise en forme.

• **Observations au cryo-MEBFEG de la suspension composite finale**

Les premières observations au MEBFEG (équipé d'une cellule cryogénique) ont révélé une dispersion non-homogène des nanotubes en suspension. Sur le cliché Fig - 3.3a, il est possible de distinguer deux types de domaines :

- L'un est clair, et riche en carbone
- Le second est sombre, et pauvre en carbone

En observant les domaines clairs (riches en NTC), il apparaît que les NTC ne s'organisent pas en un réseau homogène dans toute la matière, comme il aurait été souhaité.

Des observations à plus fort grossissement (Fig - 3.3c) des zones riches en nanotubes, font en fait apparaître des faisceaux ou torons de NTC, de 50 à 300 nm de diamètre, qui percolent.

Malheureusement, les pelotes de nanotubes observées à l'issue de l'extraction (Fig - 3.1c) sont encore présentes dans la suspension finale de NTC/alumine (Fig - 3.3). Elles représentent un défaut difficile voire impossible à éliminer, qui dégradera certainement la densité et les propriétés des composites frittés.

3.1.1.3.2 Utilisation de dispersants organiques

La seconde méthode de dispersion des nanotubes de carbone est l'utilisation de dispersants organiques spécifiques. Dans cette seconde partie de l'étude, le dispersant spécifique aux NTC utilisé est le SDS (Sodium DodécylSulfate). L'action de ce surfactant organique largement employé dans la dispersion des nanotubes en milieu aqueux, ne doit pas être perturbé par l'action du ou des dispersants spécifiques à l'alumine. Dans cette optique, un plan d'expériences est mené pour permettre d'optimiser la dispersion des NTC dans l'eau en introduisant également les dispersants nécessaires à la stabilité de l'alumine. Néanmoins, dans le cadre stricte du plan d'expérience la poudre

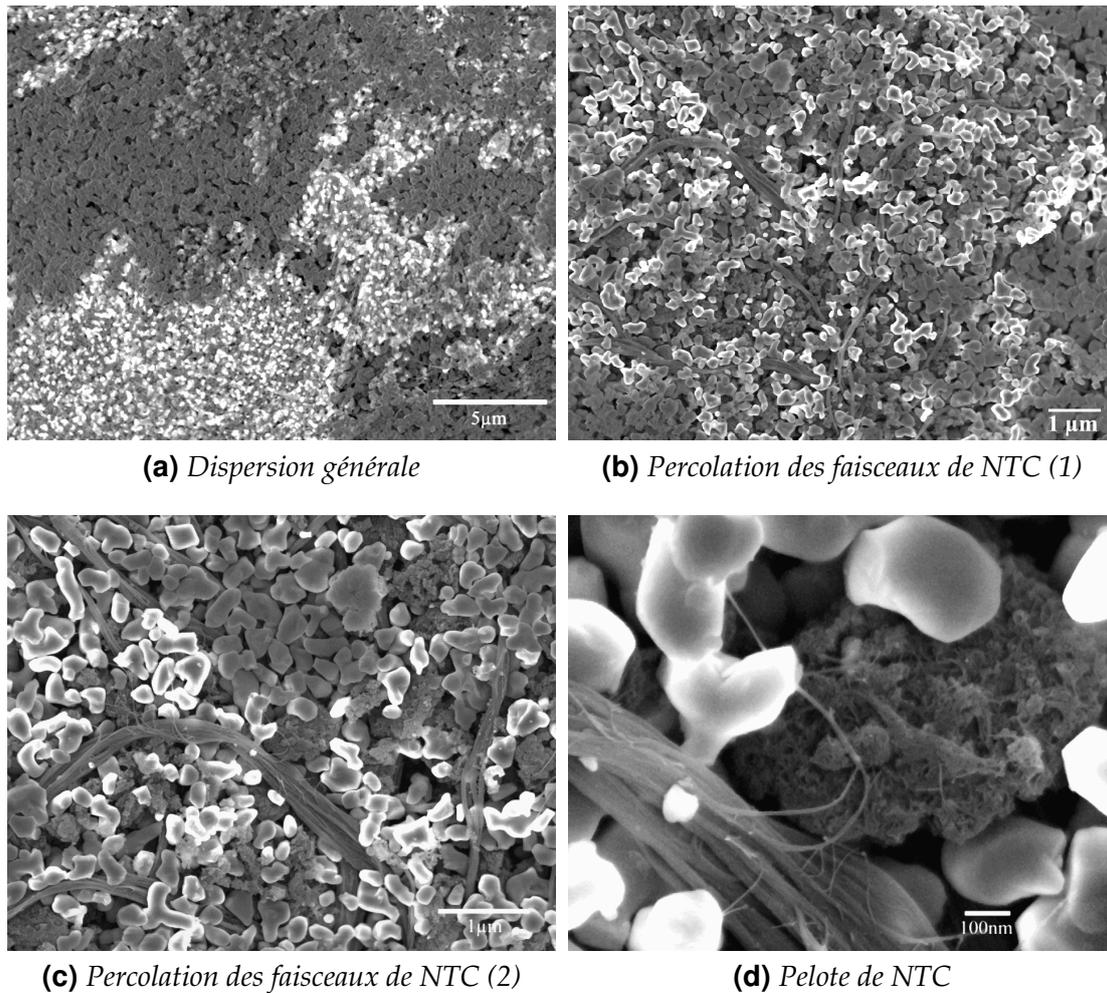


FIG. 3.3. Images cryo-MEBFEG de la suspension finale NTC/alumine

d'alumine n'est jamais introduite.

La suspension de nanotubes optimale résultante du plan d'expériences sera ensuite réellement chargée en poudre d'alumine, puis désaérée en vue de la mise en forme.

• Plan d'expériences

Dans le cadre du plan d'expériences de type *Greco-Latin* visant à obtenir la meilleure dispersion de nanotubes dans l'eau, quatre facteurs, susceptibles d'influencer l'action du SDS sur la dispersion des NTC, sont pris en compte (Tableau 3.2). La concentration de SDS par rapport à la quantité de nanotubes introduite, est fixée à 1% en masse de NTC. Cette valeur a été choisie en accord avec les travaux de Poulin *et al.* (Fig - 1.7a) : elle correspond en effet au plus grand domaine de stabilité des nanotubes dans l'eau. Enfin, pour chaque facteur trois valeurs ont été testées.

Rappelons que durant le plan d'expériences, la poudre d'alumine **n'est jamais intro-**

Facteurs	Valeurs	Unités
Quantité de NTC	0,33	% Volumique
	0,67	
	0,90	
Concentration de CTAB/Masse de SDS introduite	0	% Massique
	5	
	20	
Nature du dispersant spécifique à l'alumine	Tiron (Fig - 3.4b) PBTCA (Fig - 3.4a) PAA (Fig - 3.4c)	-
Chargement en poudre d'alumine envisagé	40	% Volumique
	47,5	
	50	

TAB. 3.2. Facteurs du plan d'expérience

duite. Il est toutefois nécessaire de connaître sa fraction volumique dans la suspension finale, car elle conditionne la quantité de dispersant spécifique à l'alumine.

Premièrement, la suspension initiale de nanotubes (issue de l'extraction) est diluée afin d'atteindre la fraction massique correspondante à la fraction volumique de NTC souhaitée *in-fine*. Puis cette suspension aqueuse est traitée pendant 2 minutes aux ultrasons (500 Watts) avant que les divers surfactants organiques (SDS, CTAB, et PBTCA ou PAA ou Tiron) ne soient ajoutés ; SDS et CTAB étant toujours introduits avant le dispersant spécifique à l'alumine.

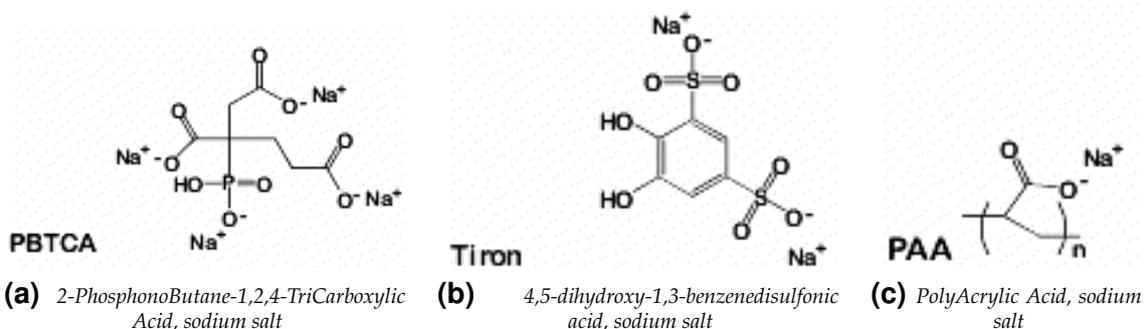


Fig. 3.4. Dispersants spécifiques à l'alumine

L'ensemble est homogénéisé sous agitation magnétique pendant 15 minutes. L'utilisation des ultrasons dans cette étape d'homogénéisation, en présence du SDS, a rapide-

ment été abandonnée car elle conduisait à l'apparition d'une « mousse » à la surface de la suspension.

n° essai	Chargement en poudre (%vol)			Chargement en NTC (%mass)			CTAB (%mass)			Nature du dispersant		
	40	47,5	50	0,33	0,67	0,90	0	5	20	PBTCA	Tiron	PAA
1	✓			✓			✓			✓		
2	✓				✓			✓			✓	
3	✓					✓			✓			✓
4		✓		✓				✓				✓
5		✓			✓				✓	✓		
6		✓				✓	✓				✓	
7			✓	✓					✓		✓	
8			✓		✓		✓					✓
9			✓			✓		✓		✓		

TAB. 3.3. Tableau récapitulatif du plan d'expériences

Finalement, 2 ml de la suspension résultante sont prélevés et déposés dans une cellule transparente. Une micrographie de $(600 \times 800) \mu\text{m}$ de cette suspension est prise à l'aide d'un microscope optique.

Pour quantifier l'état de dispersion des nanotubes en suspension à la fin de chaque expérience (tableau 3.3), une analyse d'image est effectuée sur chaque micrographie binarisée. L'état de dispersion est caractérisé par un nombre sans dimension (plus sa valeur est grande, meilleur est l'état de dispersion) qui est construit à partir de 3 grandeurs caractéristiques de l'analyse des objets « blancs » (Fig - 3.5) de chaque micrographie (dispersion des centres de masse, aire totale, diamètre moyen). Les détails du calcul de ce nombre sans dimension sont présentés en annexe C. Ces objets représentent les espaces entre les agglomérats de nanotubes (domaines riches en NTC). Plus ces espaces sont uniformément dispersés et de tailles comparables, plus la dispersion des nanotubes dans l'eau est homogène. La dispersion dont est issue l'image n°1 (Fig - 3.5a) semble meilleure que celle de l'image n°2 (Fig - 3.5b). Si les aires et les diamètres de chaque domaine sont des données accessibles facilement à partir d'un logiciel standard de traitement d'image (ImageJ, Scion etc...), la dispersion 2D des centres de masse

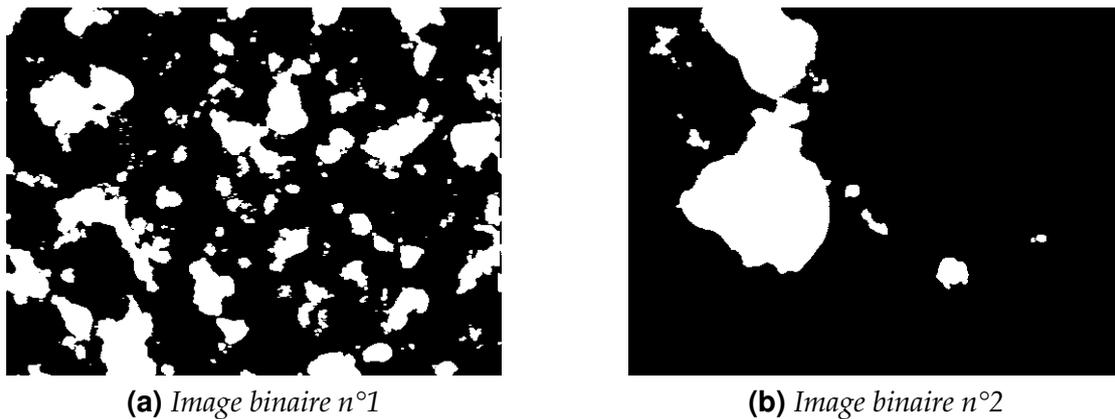


Fig. 3.5. Micrographies binarisées de deux suspensions présentant des états de dispersions différentes

a été évaluée en utilisant une méthode dite de « box-counting » (annexe C). Ainsi, le plan d'expériences a permis de cibler la combinaison optimale des différents facteurs ayant une action plus ou moins marquée sur l'état de dispersion des nanotubes dans l'eau en vue de réaliser par la suite une suspension aqueuse NTC/Alumine.

Le meilleur état de dispersion est obtenu pour un chargement en alumine équivalent à 47,5 %vol, et pour une fraction massique en NTC de 0,67%mass (Fig - 3.6a). La présence du CTAB améliore très nettement l'état de dispersion des NTC, et le PBTCA semble être le dispersant propre à l'alumine, qui déstabilise le moins la suspension de nanotubes.

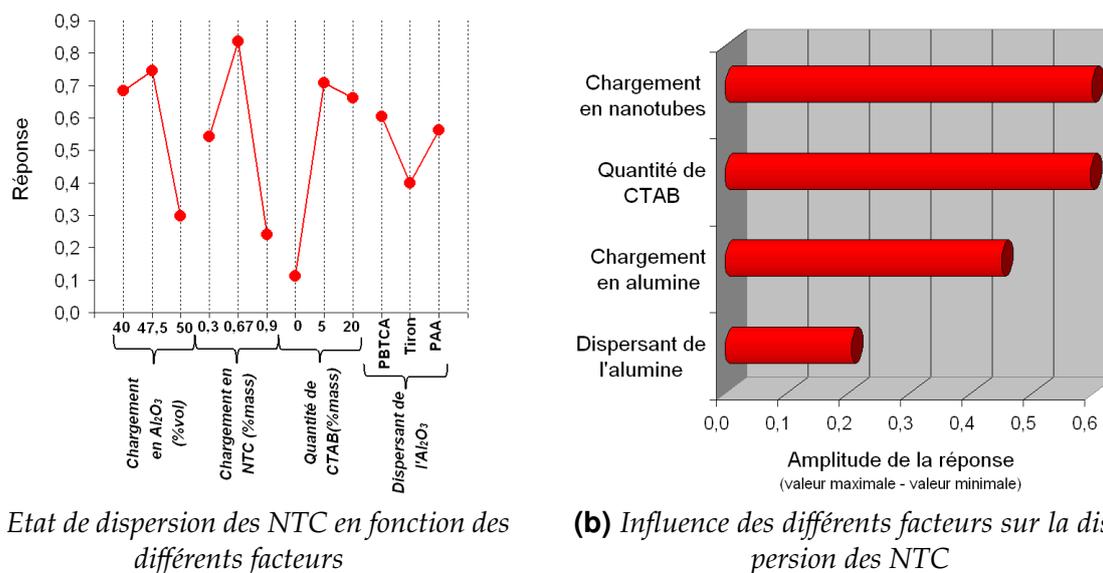


Fig. 3.6. Résultats du plan d'expériences

Sur le diagramme 3.6b, il apparaît que le chargement en nanotubes et la présence ou non du CTAB sont des facteurs déterminants pour la stabilité de la suspension de NTC.

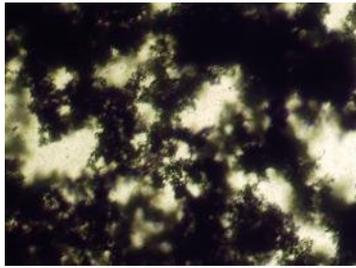
Le chargement en poudre d'alumine et le choix du dispersant spécifique à cette poudre ont des effets moins marqués sur l'état de dispersion des nanotubes.

En conclusion, ce plan d'expériences a d'une part permis de mettre en évidence qu'une trop grande quantité de nanotubes altère leur état de dispersion. Cette observation est en accord avec les résultats publiés par Poulin *et al.* [100] et Gao *et al.* [99]. D'autre part, et conformément aux travaux de Barraza *et al.* [106], l'ajout de CTAB, même en petite quantité, qui se combine avec le SDS, améliore très sensiblement la dispersion des nanotubes. Enfin, la nature du dispersant spécifique à l'alumine et sa quantité qui se traduit au travers du chargement en poudre d'alumine, ont des effets limités sur l'action du SDS dans la dispersion des nanotubes. Le plan d'expériences sous-entend implicitement qu'il peut y avoir en effet, compétition entre le SDS et le dispersant de l'alumine. En d'autres termes, la question fondamentale est : le PBTCA, le PAA ou le Tiron sont-ils susceptibles de se substituer au SDS à la surface des NTC ? Si de telles substitutions étaient effectives, une altération de la dispersion des NTC serait alors observée. Or, l'introduction de ces dispersants a un effet très limité sur la dispersion dans l'eau des nanotubes. Le choix du dispersant spécifique à l'alumine s'est alors porté sur le PBTCA. Le SDS étant anionique et le PBTCA chargeant la surface des grains d'alumine négativement à pH naturel [142], nous nous trouvons effectivement dans les conditions électrostatiques les plus favorables à la répulsion entre les NTC et les grains d'alumine.

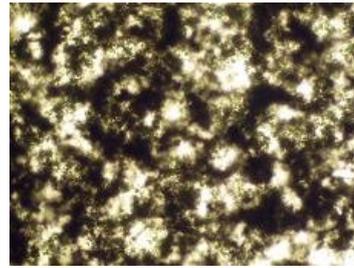
Il apparaît cependant que la quantité d'alumine introduite, et donc de dispersant qui lui est spécifique, ne doit pas être trop importante. En effet, le dispersant de l'alumine en trop grande quantité, pourrait venir s'adsorber à la surface des tubes inhibant ainsi l'action du SDS. Il est possible d'observer sur les clichés Fig - 3.7, que le plan d'expériences a apporté une nette amélioration quant à la dispersion des NTC dans l'eau, en vue d'élaborer une suspension aqueuse de NTC/alumine.

• Préparation de la suspension aqueuse optimale NTC/alumine

Conformément aux résultats fournis par le plan d'expériences, la suspension initiale de nanotubes (1,3% en masse de NTC) est diluée afin d'atteindre une fraction massique en tubes égale à 0,67%. Cette suspension est traitée aux ultrasons (500 Watts) durant



(a) Suspension non-optimisée



(b) Suspension optimisée

Fig. 3.7. Micrographies de suspensions aqueuses de nanotubes ($600 \times 800 \mu m$)

2 minutes, puis le SDS et le CTAB sont ajoutés respectivement à hauteur de 1% de la masse de nanotubes, et 5% de la masse de SDS. La quantité de PBTCA introduite est calculée pour une concentration de $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ et une fraction volumique d'alumine de 47,5%. La suspension de nanotubes contenant l'ensemble des agents organiques est homogénéisée durant 15 minutes, sous agitation magnétique. Puis, toujours sous agitation la fraction volumique d'alumine (47,7%) est ajoutée progressivement.

• Désaération de la suspension

Une fois la suspension aqueuse de NTC/alumine homogénéisée, elle est finalement placée dans une cloche sous vide primaire, pour y être désaérée. Lors du dégazage, la formation d'une mousse est observée. Ce phénomène est très certainement lié à la présence d'agents organiques tels que le SDS ou le CTAB (cet effet moussant n'ayant jamais été observé pour des suspensions d'alumine stabilisées avec le PBTCA). Pour réduire cet effet moussant, un agent anti-moussant est alors introduit : le BYK035, commercialisé par BYK-Chemie. Cet anti-moussant est un mélange de composants hydrophobes dans une huile minérale paraffinique, contenant un polysiloxane. Différentes fractions massiques, comprises entre 0,1% et 0,8%, de BYK035 ont été testées. Le bullage est complètement éliminé pour une fraction massique de 0,8%. Néanmoins, une démixion des nanotubes dans la suspension composite, est observée. L'agent anti-moussant semble neutraliser l'action du SDS et du CTAB sur la dispersion des nanotubes. Un compromis a donc été nécessaire, afin de réduire l'effet moussant du SDS et du CTAB tout en limitant la déstabilisation de la dispersion des nanotubes. La fraction massique de BYK035 a finalement été fixée à 0,2%. L'effet moussant n'ayant pas été complètement éliminé à cette concentration de BYK035, le dégazage de la suspension a été effectué par cycles

(vide/pression atmosphérique/vide) puis finalisé par une désaération de la suspension sur rouleaux durant une vingtaine d'heures.

Le dégazage de la suspension terminé, celle-ci est alors prête à être mise en forme.

3.1.1.3.3 *Fonctionnalisation des nanotubes*

La dernière méthode de dispersion des nanotubes envisagée est la fonctionnalisation par attaque chimique, à l'acide nitrique concentré (3 mol.l^{-1}). 200 mg de nanotubes et 200 ml d'acide nitrique sont mélangés dans un ballon en verre. Le tout est placé dans un montage de chauffage à reflux équipé d'un bain d'huile préchauffé à 120°C , d'un thermomètre et d'une colonne réfrigérée. Durant 6 heures, le mélange NTC/ HNO_3 est porté à ébullition. Une fois l'attaque chimique effectuée, le mélange NTC/acide est filtré à plusieurs reprises et rincé à l'eau déionisée. Dès que le pH de la suspension de nanotubes est de nouveau voisin de 7, les nanotubes sont stockés dans une solution (eau déionisée + NaOH) de pH égal à 9. Ainsi, en milieu basique, un grand nombre de groupements hydroxyles et carboxyliques se greffent à la surface des nanotubes [117–120]. La suspension de NTC ainsi obtenue, est très stable dans le temps. Durant de longues semaines, aucune sédimentation de nanotubes n'est observée. Cette suspension stable présente un réseau très important de nanotubes enchevêtrés qui ne permet pas d'introduire directement en suspension, une grande fraction volumique de poudre d'alumine. Afin de réaliser la suspension NTC/alumine, une suspension d'alumine, dont la fraction volumique en poudre est de 40%, est préalablement dispersée avec du PBTCA. La quantité optimale de PBTCA introduite est de $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ de surface d'alumine introduite [142]. Puisque la suspension d'alumine dispersée avec le PBTCA présente naturellement un pH voisin de 9, il est possible d'y ajouter directement la quantité souhaitée de suspension de NTC fonctionnalisés, sans risquer une déstabilisation de la dispersion des nanotubes. Le mélange des deux suspensions (la suspension d'alumine chargée à 40% en volume et la suspension de NTC fonctionnalisés chargée typiquement de 1 à 1,3% en masse) possède un excédent d'eau qui est finalement éliminé par évaporation sous agitation magnétique. L'évaporation, à une température proche de 120°C , n'est stoppée que lorsque la fraction volumique de matière sèche de la suspension est voisine de 45%. Cette suspension composite est alors prête à être mise en forme.

3.1.1.3.4 Conclusions et choix de la méthode de dispersion

- **Dispersion par dilution**

La dispersion de NTC et de grains d'alumine en suspension par la méthode de la dilution permet d'atteindre une dispersion « grossière » à l'échelle mésoscopique. Toutefois, la structure des nanotubes ne semble pas être endommagée et l'état de dispersion des NTC, agencés en fagots, laisse présager qu'un seuil de percolation dans le composite dense, sera atteint pour des fractions volumiques de nanotubes relativement faibles(entre 1 et 2%).

- **Utilisation de dispersants organiques**

L'utilisation de surfactants organiques, tels que le SDS et le CTAB pour la dispersion des nanotubes dans l'eau, se révèle être une méthode efficace, aboutissant très rapidement à une suspension stable dans le temps. Cependant l'utilisation de ces agents organiques n'est pas adaptée à la formulation de suspension céramique. La qualité du dégazage de la suspension est nettement dégradée par l'effet moussant du SDS et du CTAB qui se révèle lors de cette étape. L'ajout d'un anti-moussant atténue cet effet, sans pour autant le supprimer totalement. De plus, lors de la mise en forme de la suspension composite, il sera nécessaire de prévoir une étape de calcination afin d'éliminer l'ensemble de ces agents organiques. Le dégagement gazeux émanant de cette calcination pourrait être porogène et donc néfaste.

- **Fonctionnalisation des nanotubes**

La fonctionnalisation est une méthode également très efficace pour disperser les nanotubes qui restent néanmoins groupés en fagots. La séparation de ces fagots est de toute évidence impossible à réaliser sans endommager sévèrement la structure des nanotubes fragilisés par la fonctionnalisation. De plus, ces nanotubes « fragiles » sont soumis aux chocs successifs avec des grains d'alumine de grande dureté pendant le mélange. Suite aux observations au cryo-MEBFEG des suspensions composites homogénéisées, aucun nanotube n'a été observé. La fonctionnalisation n'est donc pas une méthode adaptée pour mélanger les nanotubes à des poudres à caractère très abrasif.

• Conclusion

La méthode de dispersion des NTC dans une suspension d'alumine qui a finalement été retenue à la suite de cette étude, est le mélange mécanique d'une suspension diluée. Elle ne détériore pas de manière significative la structure des nanotubes, et n'introduit aucun agent organique, excepté le dispersant spécifique à l'alumine (PBTCa). La formulation finale et le mode opératoire qui ont été choisis, sont donnés figure 3.8.

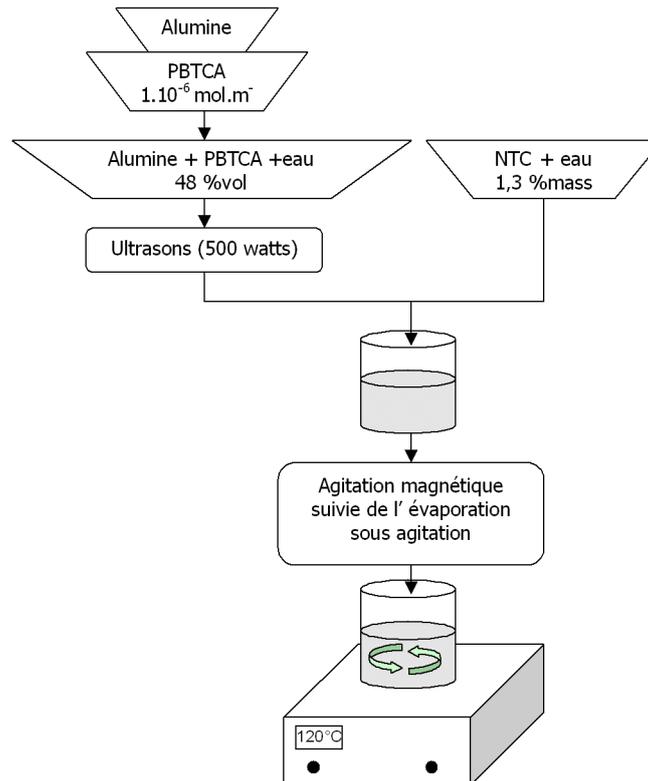


Fig. 3.8. Formulation et élaboration de la suspension optimale NTC/alumine

3.1.1.4 Mise en forme et densification

La mise en forme choisie est un simple coulage dans un moule cylindrique en graphite préalablement recouvert de nitrure de bore. Une fois séché à l'étuve, le cylindre de composite obtenu est fritté sous charge directement dans le moule graphite qui le contient. Ce procédé permet d'obtenir des pastilles de diamètres compris entre 8 et 30 mm, et d'épaisseur voisine de 5 mm. Cette géométrie simple facilite la découpe d'échantillons permettant de déterminer les conductivités thermique et électrique, le coefficient d'expansion thermique, ainsi que certaines propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, module d'Young et ténacité).

3.1.1.4.1 Séchage et cycle de frittage

La suspension concentrée à environ 48% en volume de matière sèche, est placée dans la matrice en graphite utilisée pour le frittage sous charge. Cette suspension est séchée entre 12 et 15 h à température et atmosphère ambiantes. Le séchage doit être assez progressif afin d'éviter tout défaut de surface (concavité remarquée à la surface des échantillons ayant été séchés à l'étuve) due à une évaporation trop rapide. Le cycle de frittage et la courbe de retrait associée sont donnés figure 3.9.

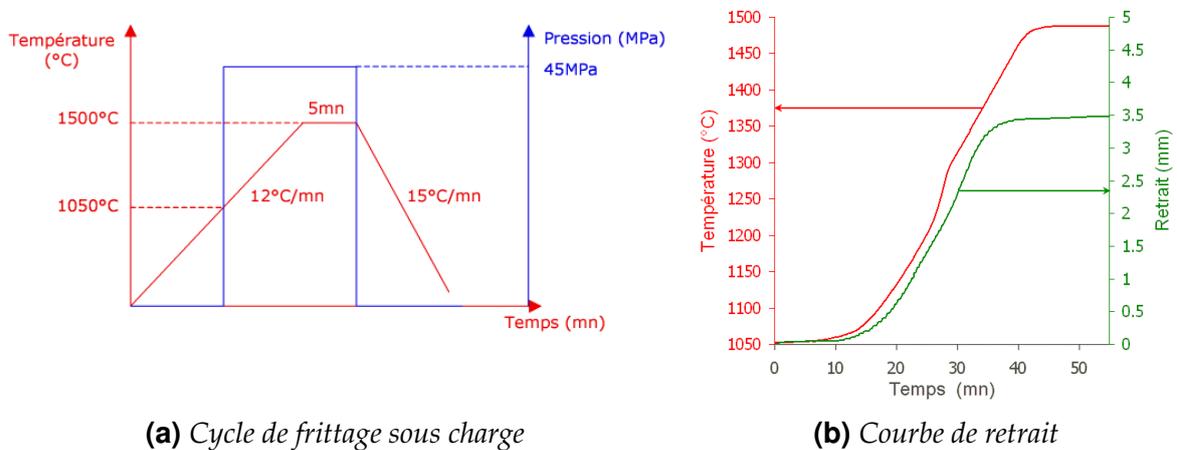


Fig. 3.9. Frittage sous charge uniaxial classique

Le frittage sous charge uni-axiale est effectué sous une atmosphère inerte d'argon, afin de ne pas altérer la structure des NTC qui s'oxydent à partir de 370°C sous air [143–145].

3.1.1.4.2 Densité et microstructure après frittage sous charge

• Densité apparente

La densité apparente de chaque échantillon fritté est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède. La densification des composites diminue quand la teneur en carbone augmente (Fig - 3.10). Cette chute prévisible de la densité des composites en fonction de la quantité de carbone altèrera très certainement la conductivité thermique

des composites. Deux facteurs sont principalement responsables de cette chute de densité en fonction de la fraction volumique de NTC. D'une part, le réseau 3D de NTC constitue une structure rigide qui s'oppose au retrait et limite la croissance des grains d'alumine durant le frittage. D'autre part, les pelotes de NTC renferment une porosité qu'il est difficile de résorber.

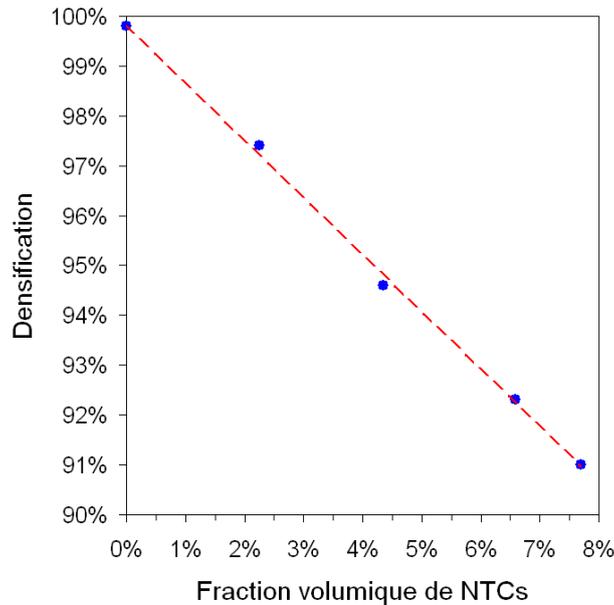


Fig. 3.10. Evolution de la densification des composites NTC/Alumine en fonction de la fraction volumique de NTC (frittage à 1500°C - 5 mn - 45 MPa). Les barres d'erreurs, de petites dimensions, sont confondues avec les points expérimentaux.

• Microstructure

Les observations au MEBFEG (Fig - 3.11) de surface de fracture de composites frittés, mettent en évidence une microstructure hétérogène constituée de porosités, de pelotes, de faisceaux de nanotubes et de grains d'alumine de taille variable. Les pelotes (Fig - 3.11a) de nanotubes semblent à première vue bien dispersées dans la matrice céramique. D'un diamètre voisin de dix micromètres, ces pelotes possèdent vraisemblablement, aux vues des clichés (Fig - 3.11b), une densité très faible. La masse volumique des pelotes ne peut pas être correctement estimée, mais elle est très certainement inférieure à celle du graphique. Il est intéressant de noter également la grande densité de nanotubes observée au voisinage des pelotes qui bloque la croissance des grains d'alumine (Fig - 3.11c) lors du frittage. Enfin, la structure des nanotubes assemblés généralement en faisceaux, ne semble ne pas avoir été trop endommagée par le frittage sous charge

(Fig - 3.11c). Ces observations montrent, dans tous les cas, que les nanotubes de carbone perturbent de manière significative le frittage de l'alumine. En effet, la taille des grains n'est pas homogène et la densité des composites par rapport à l'alumine pure est nettement dégradée.

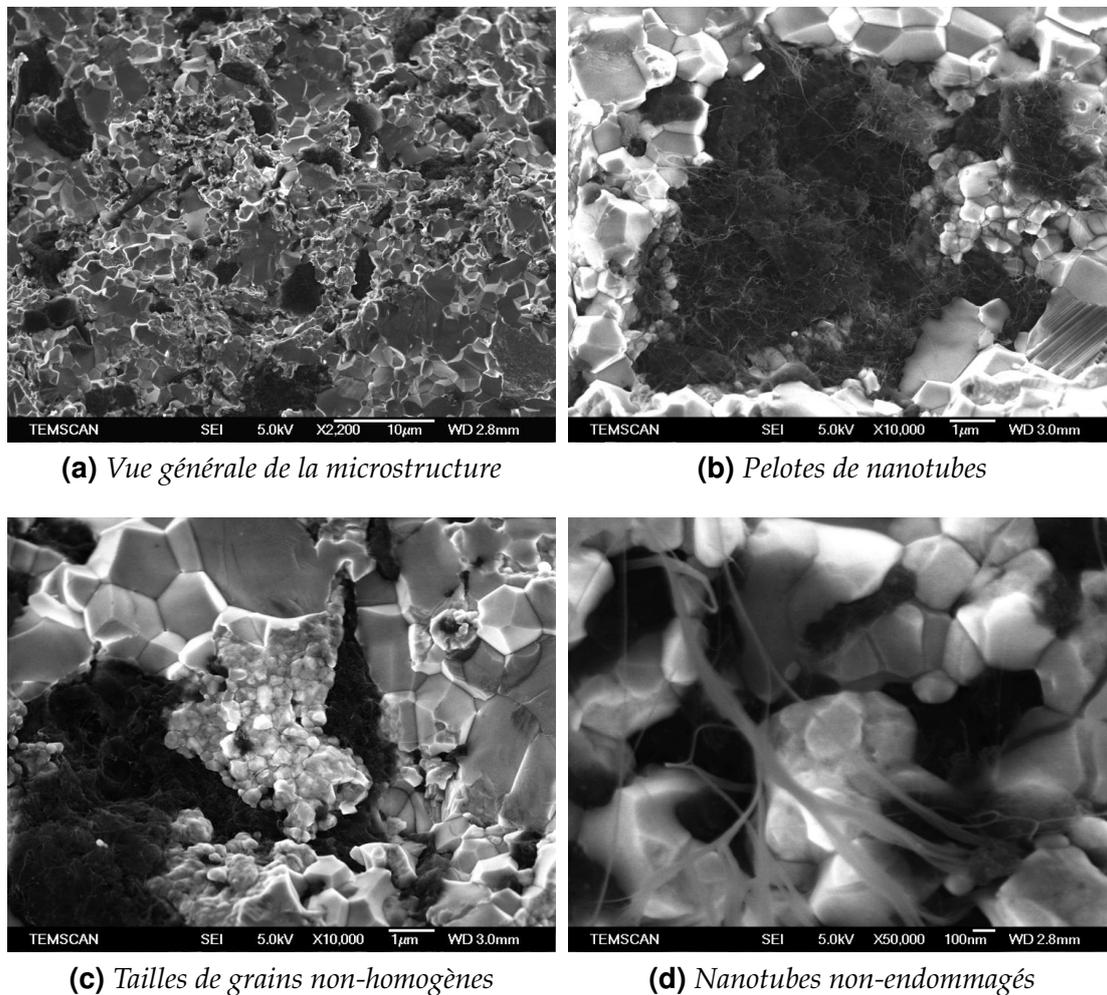


Fig. 3.11. Microstructure des composites frittés (3,8 %vol de NTC) (surfaces de fracture, MEBFEG Jeol 6700F)

3.1.2 Préparation des composites « *in situ* »

Les composites « *in situ* » ont été préparés à partir d'une poudre composite obtenue après la synthèse *in situ* des NTC. Le protocole expérimental est rappelé dans le paragraphe 2.1.2.

Dans l'objectif d'élaborer des composites présentant des fractions volumiques en NTC différentes, nous avons effectué deux études pour deux teneurs en fer (ϵ) distinctes :

Composites	ϵ	% mol CH ₄	T _{réduction} (°C)	% mass C	% vol NTC estimé
<i>In-situ</i> (1)	0,05	14	1050	0,75	1,64
<i>In-situ</i> (2)	0,05	18	1050	1,08	2,36
<i>In-situ</i> (3)	0,05	24	1050	1,30	2,83
<i>In-situ</i> (4)	0,05	30	1050	1,75	3,79
<i>In-situ</i> (5)	0,10	18	1000	6,64	14,26
<i>In-situ</i> (6)	0,10	18	1025	8,66	18,15
<i>In-situ</i> (7)	0,10	18	1050	9,33	19,40
<i>In-situ</i> (8)	0,10	18	1070	9,60	19,90

TAB. 3.4. Paramètres de réduction des composites élaborés par croissance *in-situ* de NTC et fractions volumiques de NTC correspondantes estimées (annexe B)

- Dans la première, nous avons fait varier la fraction molaire de CH₄ présent dans le réacteur de CCVD,
- Dans la seconde, nous avons étudié l'influence de la température de réduction.

En sortie de réacteur, la poudre composite obtenue se présente sous la forme d'un ensemble granulaire cohésif noir, qui témoigne d'un enchevêtrement fibreux obtenu après la croissance des NTC. Les observations au MEBFEG de cette poudre (Fig - 3.12), révèlent en effet une grande densité de NTC enchevêtrés. Les nanotubes apparaissent le plus souvent assemblés en faisceaux de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Il est impossible d'estimer avec précision la longueur de ces faisceaux de NTC. En moyenne, elle est probablement égale ou supérieure à plusieurs dizaines de micromètres. Sur certains grains d'alumine, il est possible de discerner les particules catalytiques de fer qui se présentent sous l'aspect d'îlots plus ou moins circulaires, de quelques nanomètres de diamètre.

L'ensemble NTC/Fe-alumine semble bien dispersé. Les grains Fe-alumine apparaissent « noyés » au sein d'un réseau dense et désordonné de nanotubes. Enfin, contrairement à ce qui est observé pour les NTC extraits (Fig - 3.1b), aucune pelote ou amas plus ou

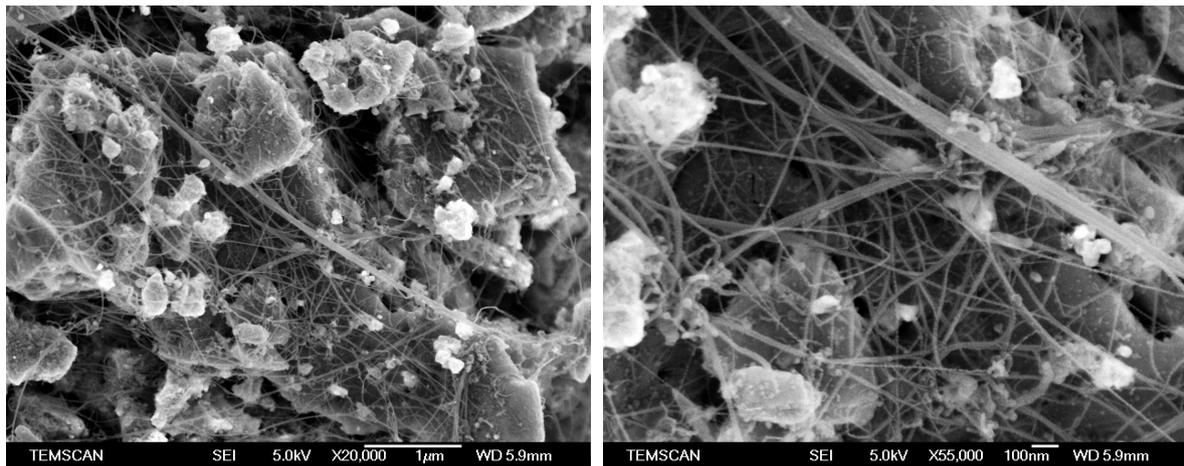


Fig. 3.12. Poudre composite NTC-Fe- Al_2O_3 (*In-situ* (7)) obtenue après réduction de la solution solide et croissance des NTC (MEBFEG Jeol 6700F)

moins dense de NTC n'a été observé.

3.1.2.1 Frittage SPS

Les échantillons *in-situ* (1-4) ont été densifiés par frittage sous charge 1D classique, sous vide. Les cycles en température et pression appliqués (Fig - 3.9a) sont identiques à ceux utilisés pour les composites élaborés par mélange (paragraphe 3.1.1). Les échantillons

Composites	Montée ($^{\circ}C.mn^{-1}$)	Pression max. (MPa)	T max. ($^{\circ}C$)	Palier (mn)	Descente ($^{\circ}C.mn^{-1}$)	Atmosphère
<i>In-situ</i> (1-4)	12	45	1500	5	inertie du four	vide secondaire
<i>In-situ</i> (5-8)	50	150	1500	5	≈ 37	vide secondaire

Tab. 3.5. Paramètres de frittage des composites élaborés par croissance *in-situ* des NTC

in-situ (5-8) ont été densifiés par frittage SPS (Spark Plasma Sintering), sous vide. La rampe de montée en température (Fig - 3.13) est de $50^{\circ}C.mn^{-1}$, la pression maximale appliquée est de 150 MPa et le retrait enregistré, dans le sens d'application de la pression, en fin de frittage est d'environ 15%. De 570 à 1000 $^{\circ}C$, un retrait linéaire est enregistré en réponse du réarrangement granulaire (grains d'alumine et NTC) du matériau. Le frittage est amorcé à 1000 $^{\circ}C$ sous une pression d'environ 77 MPa.

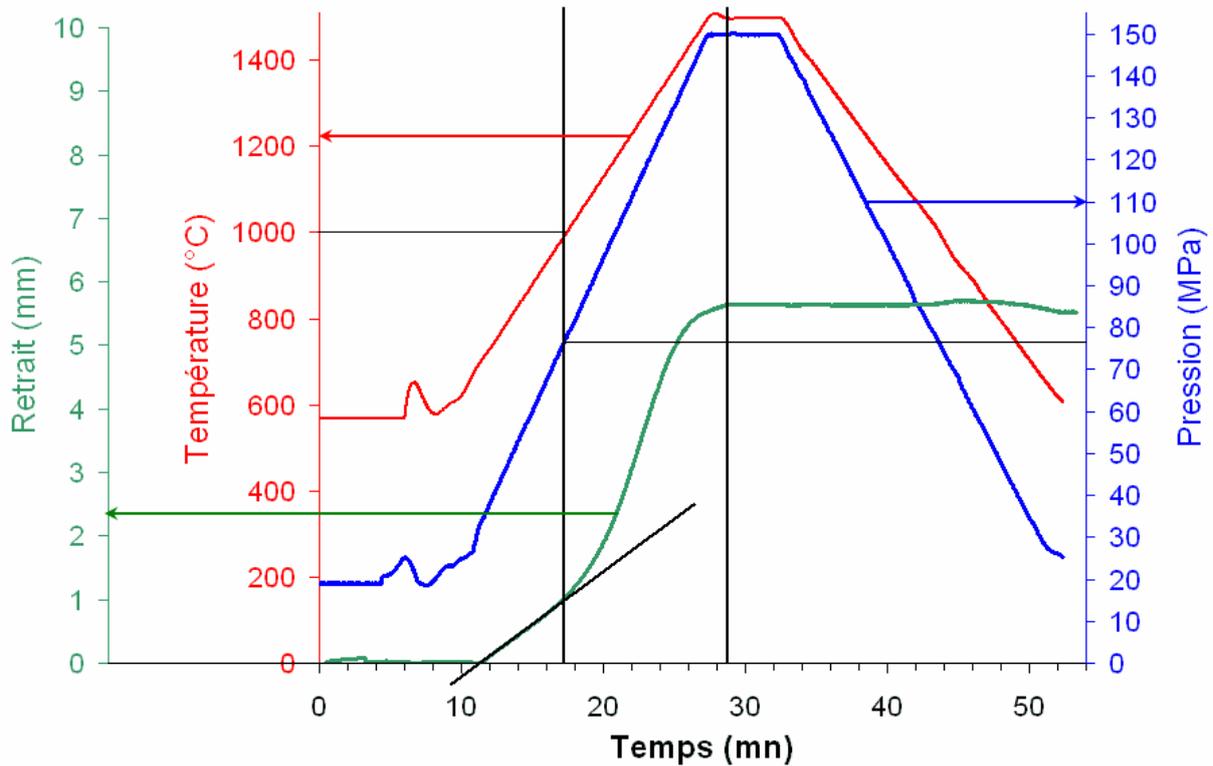


Fig. 3.13. Frittage SPS et retrait enregistré : échantillon *In-situ* [7]

3.1.2.2 Densité et microstructure après frittage

• Densification

La mesure de densité apparente a été effectuée suivant la méthode de la poussée d'Archimède. La densité théorique de chaque échantillon a été calculée en fonction de la fraction volumique de nanotubes, en prenant en compte la masse volumique théorique d'un NTC (annexe A). A l'instar des composites élaborés à partir de nanotubes extraits, le densité chute avec la fraction volumique de NTC. Pour des fractions volumiques de NTC équivalentes, la densité des échantillons *In-situ* (1-4), qui ont été frittés par frittage sous charge classique, est supérieure (>99%) à celle enregistrée pour les composites élaborés par mélange (comprise entre 96 et 99% : Fig - 3.10). Cette amélioration de densité entre ces deux familles de composites est due à l'absence de pelote, dans les composites élaborés par croissance *in-situ* des NTC.

Pour des échantillons présentant des teneurs en NTC plus importantes, le frittage SPS (échantillons *In-situ* (5-8) (Fig - 3.14) a permis de conserver une densité semblable à celle obtenu par frittage sous charge 1D classique. Il est intéressant de signaler que Peigney *et al.* [122] ont constaté qu'en frittage sous charge classique, la densification de

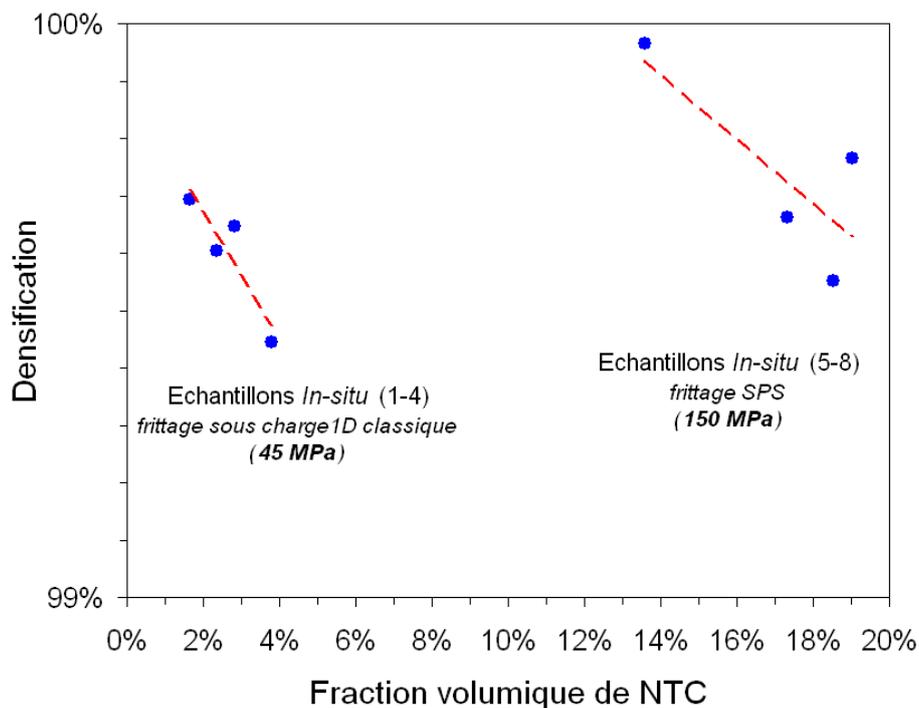


Fig. 3.14. Densification des composites NTC-Fe-alumine après le frittage sous charge et frittage SPS

composites fortement chargés en NTC (15%vol) n'est voisine que de 77%. L'importante pression de frittage SPS (150 MPa), trois fois plus élevée que celle appliquée en frittage sous charge classique, est certainement à l'origine de la bonne densification de nos composites.

• Microstructures

Les observations MEBFEG ont révélé une microstructure hétérogène comparable à celle des composites élaborés à partir de NTC extraits. La croissance des grains d'alumine durant le frittage et la densification du composite est limitée par la présence des faisceaux de NTC (Fig - 3.15a et 3.15d). Ces faisceaux de NTC sont localisés le plus souvent aux joints de grains (Fig - 3.15b). Il est possible cependant qu'un grain d'alumine, lors de sa croissance, englobe un ou plusieurs faisceaux de NTC. Le cliché Fig - 3.15c témoigne des empreintes laissées par des faisceaux de NTC dans un grain d'alumine. Malgré l'importante pression de mise en forme exercée durant le frittage SPS, les nanotubes ne semblent pas avoir été détériorés (Fig - 3.15d).

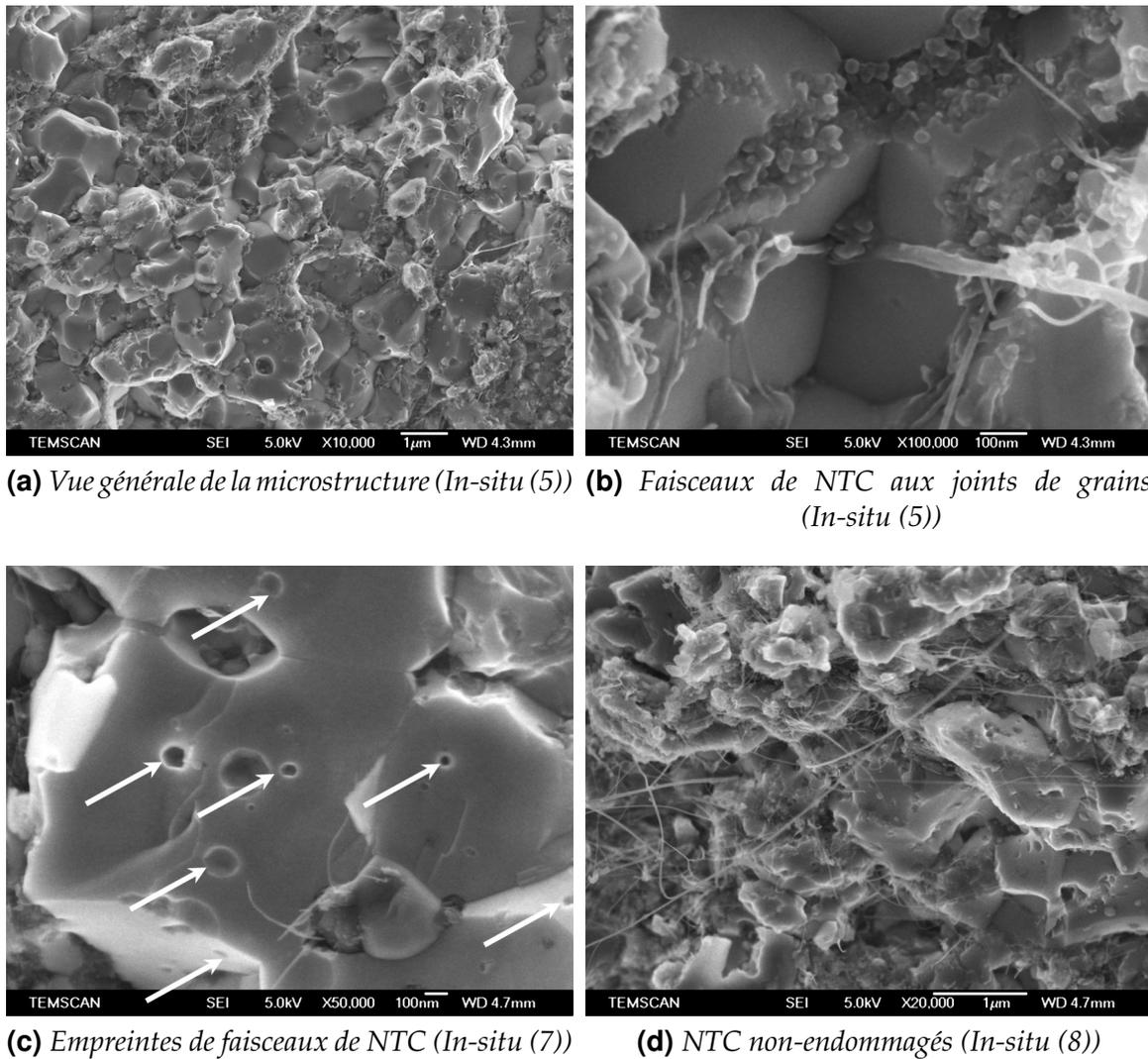


Fig. 3.15. Microstructures des composites frittés, élaborés par croissance *in-situ*, observées sur des faciès de rupture (MEBFEG Jeol 6700F)

3.1.3 Composites multicouches

La troisième et dernière famille de composites NTC/alumine élaborée dans le cadre de cette étude, correspondent aux composites multicouches à architecture fortement anisotrope. Ils sont constitués d'une vingtaine de couches alternées d'alumine et de composite NTC/alumine d'environ 200 μm d'épaisseur (Fig - 3.16).

Les couches d'alumine et de composite sont préparées séparément :

- Les couches d'alumine sont coulées en bande et pré-frittées afin de leur conférer une cohésion suffisante en vue de leur manipulation
- Les couches de composite sont obtenues par coulage en bande de solution solide $\text{Al}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, puis réduction.

Cette famille de composites devrait présenter de fortes anisotropies de propriétés élec-

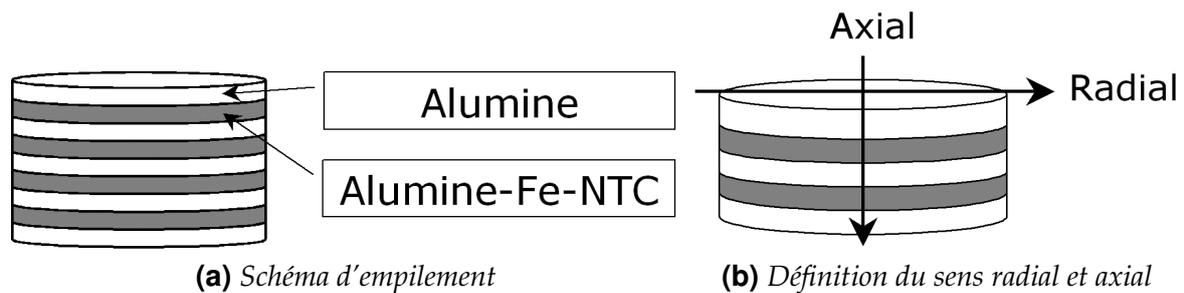


Fig. 3.16. Composite multicouche

trique et thermique. L'architecture fortement anisotrope pourrait ainsi se révéler très intéressante pour l'application aux drains thermiques pour l'électronique de puissance. Les couches supérieures et inférieures du composite étant en alumine, un bon accord entre le drain et le substrat électronique en alumine serait dès lors garanti. De plus, ces couches supérieures et inférieures en alumine assureraient une isolation électrique supplémentaire des circuits greffés sur le substrat. Enfin, la croissance des nanotubes *in-situ* à la bande de solution solide par CCVD, devrait permettre d'obtenir des couches de composite possédant un réseau de NTC orienté dans le plan radial des couches. Cette orientation préférentielle accentuerait l'anisotropie de conductivité thermique dans les couches et donc dans le composite multicouches *in fine*. Le chaleur serait alors évacuée latéralement, ce qui pourrait représenter un avantage substantiel pour la miniaturisation des drains thermiques.

3.1.3.1 Coulage en bande et déliantage

La mise en forme des couches d'alumine ou de solution solide par coulage en bande d'une suspension adaptée permet l'élaboration de « feuillets » céramiques d'épaisseurs contrôlées comprises typiquement entre $50\mu\text{m}$ et $500\mu\text{m}$ en cru. Ce procédé, mis au point dans les années 50, est couramment utilisé dans le domaine de l'électronique pour la fabrication de substrats, transducteurs et condensateurs multicouches.

Il est naturellement bien adapté à la réalisation de structures multicouches complexes, composées d'un empilement de feuillets de natures différentes. Le protocole de coulage en bande et de traitement thermique adopté, permettant de réaliser des couches céramiques de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur est celui qui a été développé par Grégory Etchégoyen

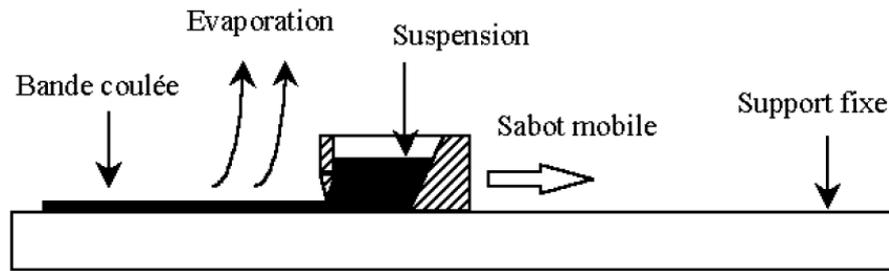


Fig. 3.17. Dispositif de coulage en bande [146]

durant sa thèse [147]. Ce protocole est identique pour le coulage des bandes d'alumine (AKP30 : Tab - 3.1) et de solution solide $Al_{1,9}Fe_{0,1}O_3$, dont le mode de préparation est rapporté au paragraphe 2.1.2.1.

3.1.3.1.1 Coulage en bande

La préparation de la suspension est déterminante pour la qualité et l'épaisseur de la couche coulée. En effet, nous devons obtenir *in fine* une bande homogène, non-fissurée, et d'épaisseur maîtrisée. Les suspensions de coulage sont alors formulées de façon à conférer certaines propriétés à la suspension, à la bande et enfin à la couche frittée (dimension, microstructure, propriétés mécaniques, etc.) [147]. La composition des suspensions d'alumine et de solution solide est donnée dans le tableau 3.6. Le protocole de préparation de la suspension de coulage, adapté de celui mis au point par Gregory Etchégoyen [147], est le suivant :

- La poudre céramique (alumine ou solution solide) est mise en suspension dans un solvant organique à l'aide d'un dispersant,
- La poudre est désagglomérée pendant 1h dans une jarre au broyeur planétaire, en rotation rapide,
- Un liant et un plastifiant sont ajoutés à la suspension afin d'assurer *in fine* la cohésion et la flexibilité de la bande en cru (après évaporation du solvant),
- La suspension organique est homogénéisée pendant 12h au broyeur planétaire, en rotation lente,
- Une étape de désaération est effectuée sur rouleau pendant 48h afin de limiter tout bullage de la suspension lors du coulage,
- Une mesure de la rhéologie de la suspension permet d'ajuster la hauteur du couteau

Type	Constituants	Références	Caractéristiques	Fraction volumique
Poudre	Alumine commerciale (Sumitomo) OU $Al_{1,9}Fe_{0,1}O_3$ atritée (synthétisée au laboratoire)	AKP30	$\rho=3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ $d_{50}=300 \text{ nm}$ $S_{spe}=7,2 \text{ m}^2.\text{g}$	29%
	$\rho \approx 4,12 \text{ g.cm}^{-3}$ $d_{50} \approx 3 \mu\text{m}$ $S_{spe} \approx 6,3 \text{ m}^2.\text{g}$		29%	
Dispersant	Ester phosphorique	Beycostat CP213	$\rho=1,05 \text{ g.cm}^{-3}$	1,1%
Solvant	40%vol Ethanol 60%vol Butanone-2		$\rho=0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ $\rho=0,8 \text{ g.cm}^{-3}$	53,9%
Liant	Résine méthylméthacrylate	Dégalan LP5107	$\rho=1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ $T_g=122 \text{ }^\circ\text{C}$	6,7%
Plastifiant	Dibutylphthalate		$\rho=1,04 \text{ g.cm}^{-3}$ $T_f=-35 \text{ }^\circ\text{C}$	9,3%

Tab. 3.6. Composition de la suspension de coulage en bande

et la vitesse du banc de coulage, en vue d'obtenir l'épaisseur de bande souhaitée.

La suspension présente un comportement rhéofluidifiant (Fig - 3.18) qui est favorable à l'obtention d'une bande homogène.

Durant le coulage, le couteau exerce une contrainte de cisaillement sur la suspension qui voit donc sa viscosité chuter, rendant possible l'élaboration de bandes homogènes de faible épaisseur. Une fois la bande coulée, sa viscosité croît de nouveau, du fait de son comportement rhéologique, mais également de l'évaporation du solvant organique (Ethanol/Butanone-2). La sédimentation dans l'épaisseur de la bande est alors fortement limitée, ce qui permet de préserver l'homogénéité. Toutefois, l'évaporation doit être progressive et maîtrisée car elle conditionne grandement la qualité de la bande. Une évaporation trop rapide favorise la fissuration de la bande. C'est pourquoi, il est indispensable de réaliser cette évaporation en atmosphère confinée, saturée en solvant et à une température régulée à 18°C , durant environ 12h.

L'épaisseur de la bande en cru, peut être réglée en ajustant la vitesse du sabot et la hauteur du couteau, à partir de la courbe de viscosité de la suspension. En fonction du

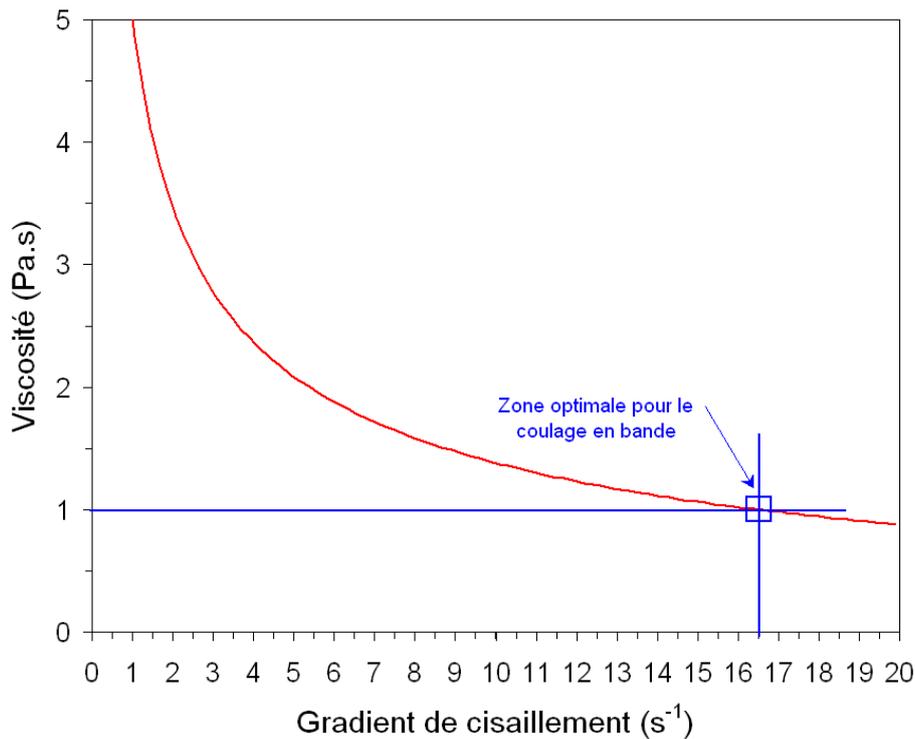


Fig. 3.18. Viscosité de la suspension d'alumine en fonction du gradient de cisaillement

retrait constaté lors du séchage (environ 65% dans notre étude), la hauteur du couteau est réglée à $800 \mu\text{m}$. La vitesse du sabot est ensuite ajustée afin de soumettre la suspension à un gradient de cisaillement correspondant à une viscosité de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Pour une suspension d'alumine, le gradient de cisaillement qui a été pris en compte est donc de $16,5 \text{ s}^{-1}$ (Fig - 3.18). Lors du coulage en bande, le cisaillement est continu et la vitesse du sabot est alors égale à (hypothèse d'un gradient linéaire) :

$$V = \gamma \cdot h \quad (3.1)$$

Où V est la vitesse de cisaillement, γ est le gradient de cisaillement pour une viscosité de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et h est la hauteur du couteau. Pour un gradient de vitesse de $16,5 \text{ s}^{-1}$ et une hauteur de couteau de $800 \mu\text{m}$, la vitesse de coulage est alors fixée à $0,79 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les couches d'alumine et de solution solide coulées présentent, après séchage, une épaisseur de $300 \mu\text{m}$.

3.1.3.1.2 Déliantage

Suivant la nature des couches, deux cycles thermiques ont été retenus (Fig - 3.19), comprenant chacun un cycle de déliantage. Contrairement aux couches de solution solide,

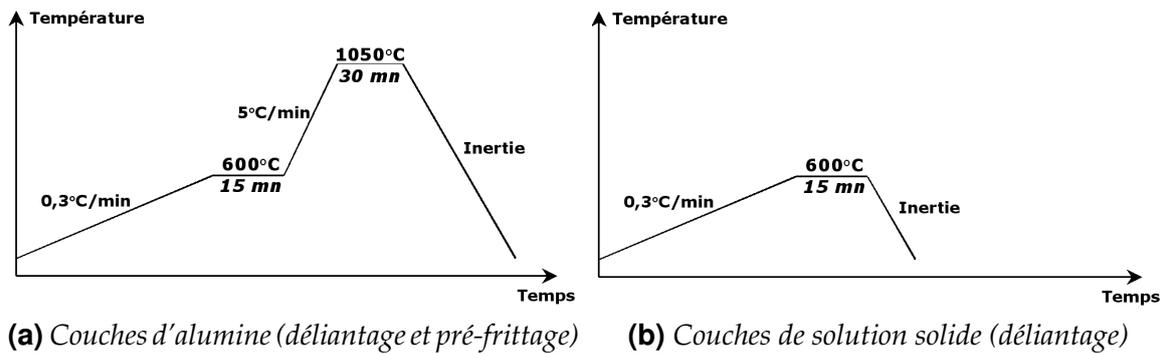


Fig. 3.19. Cycles thermiques

celles en alumine subissent en plus du déliantage un pré-frittage, afin de conférer une tenue mécanique suffisante à leur manipulation. Les couches d'alumine restent néanmoins très fragiles suite au cycle de pré-frittage. Elles présentent également une légère déformation concave qui sera certainement responsable de cassures lors de l'empilement et du compactage du multicouche. La microstructure des pastilles d'alumine fait apparaître un arrangement régulier des grains.

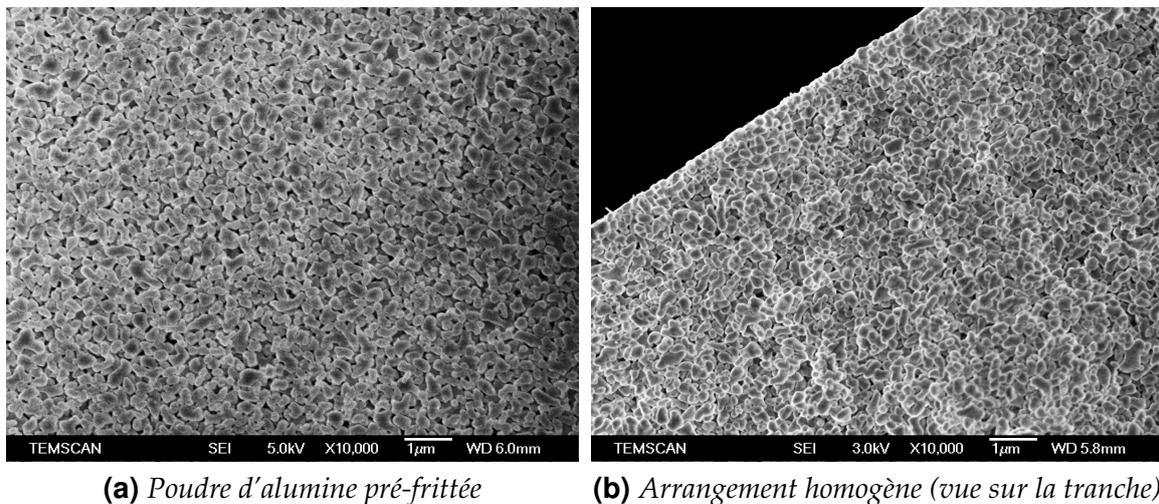


Fig. 3.20. Microstructure des pastilles d'alumine déliantées et pré-frittées (MEBFEG Jeol 6700F)

Les couches de solution solide ne sont pas pré-frittées pour ne pas réduire la réactivité de la poudre durant la CCVD. Ces pastilles déliantées sont alors conservées sur leur support céramique (Al_2O_3), et introduite directement dans le four de réduction.

3.1.3.2 Réduction des bandes de solution solide déliantées

Le cycle de réduction de la solution solide $\alpha-Al_{2-2\epsilon}Fe_{2\epsilon}O_3$ et les conditions de la CCVD sont similaires à ceux appliqués dans la synthèse des composites élaborés par croissance

in-situ des NTC.

% mol CH ₄	ϵ	Debit des gaz (L.h ⁻¹)	T _{réduction} (°C)	% vol NTC estimé
18	0,05	15	1050	5,6

TAB. 3.7. Paramètres de réduction des pastilles de solution solide

En sortie de four, les pastilles présentent une texture noire et une tenue mécanique suffisante à leur manipulation. Le réseau de nanotubes formé au sein de la pastille contribue à cette tenue mécanique.

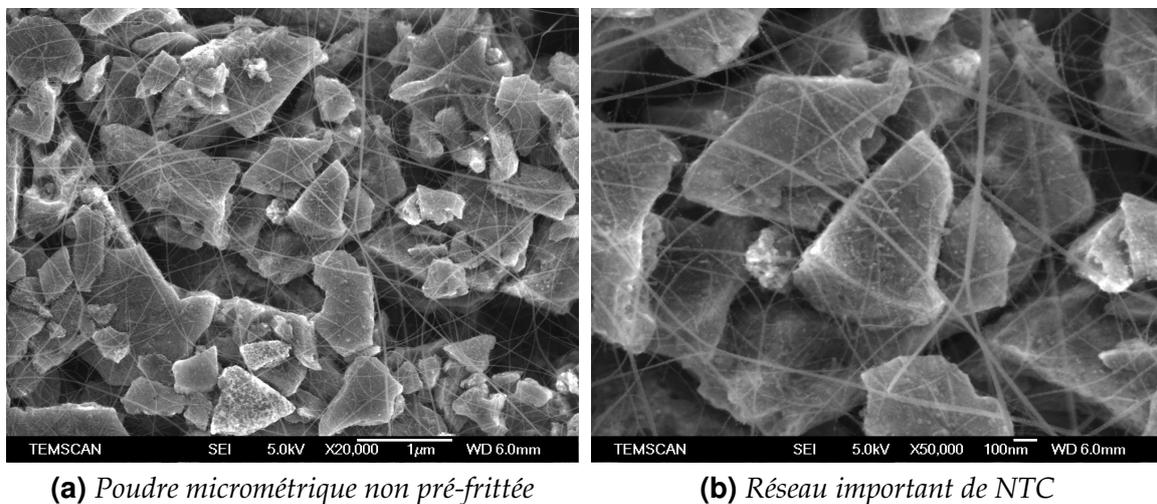


Fig. 3.21. Microstructure des pastilles composites NTC-Fe-alumine (MEBFEG Jeol 6700F)

Sur les clichés de microscopie MEBFEG (Fig - 3.21), la morphologie des grains de Fe-alumine paraît très irrégulière et anguleuse. La dispersion granulométrique est plus large que celle des pastilles d'alumine, altérant l'arrangement des grains dans la pastille. La taille des grains est généralement inférieure à 3 μm . La bonne dispersion des nanotubes dans le plan de la pastille, crée un réseau percolant de NTC individuels ou plus généralement assemblés en faisceaux (Fig - 3.21b).

3.1.3.3 Assemblage des multicouches

Les pastilles d'alumine et de composite sont successivement déposées une à une dans la matrice en graphite utilisé pour le frittage SPS. Une quinzaine de pastilles au total sont ainsi empilées. La grande fragilité des pastilles rend cette opération d'assemblage extrêmement délicate.

3.1.3.4 Frittage SPS

Le frittage et la densification des multicouches sont réalisés à 1376°C avec une rampe de montée en température de $50^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, sous une pression de 127 MPa. D'après la courbe de retrait de l'échantillon (Fig - 3.22), nous pouvons noter que le frittage commence à 1000°C sous une pression d'environ 77 MPa. Ce frittage est donc similaire au frittage SPS des composites élaborés par croissance *in-situ* des NTC (Fig - 3.13).

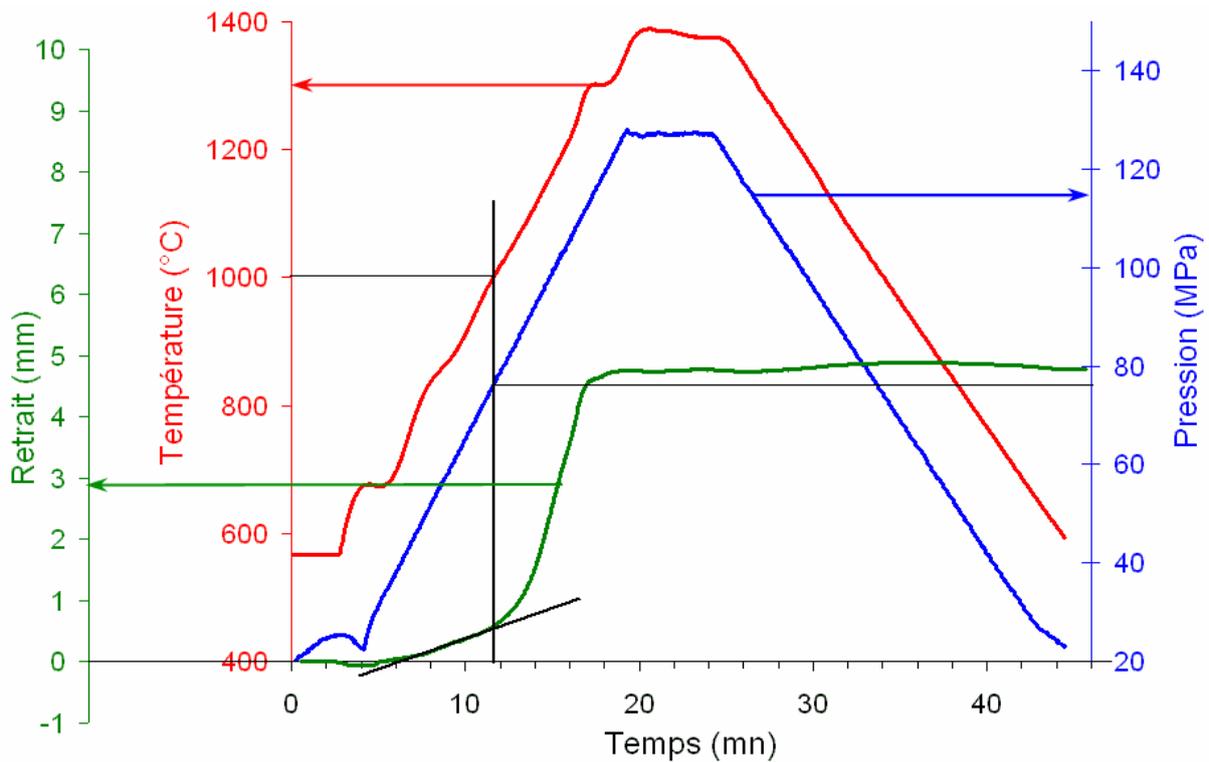


Fig. 3.22. Cycle de frittage SPS des multicouches

3.1.3.5 Densité et microstructure après frittage

Pour calculer la masse théorique du multicouches, il est nécessaire de bien estimer la fraction volumique de composite (NTC-Fe-alumine) et d'alumine. Il a été empilé n couches de composite pour $n + 1$ couches d'alumine. Les observations optiques du multicouches après frittage (Fig - 3.23b), montrent que l'épaisseur des couches d'alumine est environ égale à $175\ \mu\text{m}$ contre seulement $100\ \mu\text{m}$ pour les couches de composites. De plus, la masse volumique théorique des couches composites NTC-Fe-alumine, est estimée à $4,06\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; avec $\rho_{\text{alumine-(10\%at)Fe}}=4,20\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (annexe B), $\rho_{\text{NTC}}=1,8\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, et une fraction volumique de NTC égale à 5,6%. Suite aux mesures de densité apparente

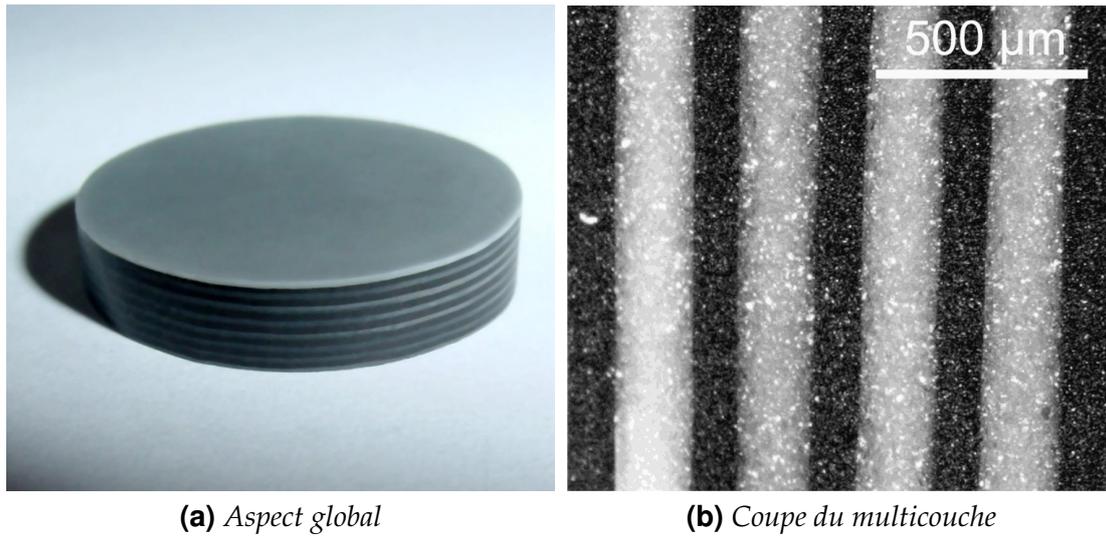


Fig. 3.23. Multicouches fritté et densifié

par la méthode de la poussée d'Archimède, le taux de densification global des multicouches est voisin de 99,1%.

La porosité du multicouches est principalement localisée dans les couches composites (Fig - 3.24), qui présentent également une grande dispersion de taille de grains qui témoigne de la présence très probable de NTC.

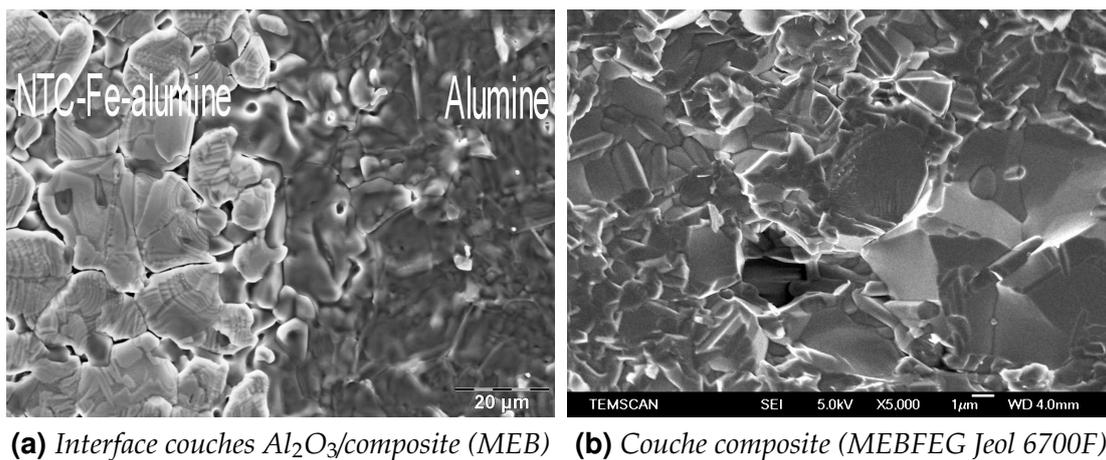


Fig. 3.24. Microstructure du multicouche

Enfin, une bonne adhésion des couches composites et des couches d'alumine, sans délamination, semble avoir été atteinte après le frittage SPS (Fig 3.24a).

3.2 Propriétés physiques

Afin de juger de la possible utilisation des composites NTC/alumine en tant que drains thermiques, ces matériaux doivent répondre à deux exigences principales du cahier des charges initial. Premièrement, ils doivent présenter un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'alumine, afin que leur adhésion au substrat d'alumine ne soit pas altérée avec la température. Deuxièmement, la conductivité thermique des composites doit être si possible égale ou supérieure à celle des drains en cuivre actuellement utilisés en électronique ($400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les principales caractérisations physiques qui vont être présentées dans ce paragraphe, sont donc la mesure du coefficient d'expansion thermique et la conductivité thermique. Des mesures de conductivité électrique sont également rapportées. Cette conductivité traduisant la connectivité entre les NTC et faisceaux de NTC, permet d'apprécier la dispersion des NTC au sein de la matrice d'alumine. Enfin, à titre indicatif seulement, nous avancerons quelques valeurs de contraintes à la rupture, de module d'Young et de ténacité. Nous tenterons enfin de dégager l'influence de la fraction volumique de NTC sur ces différentes propriétés physiques.

3.2.1 Coefficient d'expansion thermique

Les mesures dilatométriques réalisées sous une atmosphère neutre d'argon, ne montrent pas de différence notable entre les composites NTC/alumine et l'alumine pure.

% vol. de carbone	0	4,38	7,70	14,26	19,90
Comp. « Mélange »	$8,8.10^{-6}\text{C}^{-1}$	$8,1.10^{-6}\text{C}^{-1}$	$8,9.10^{-6}\text{C}^{-1}$	-	-
Comp. « <i>In-situ</i> »	$8,8.10^{-6}\text{C}^{-1}$	-	-	$9,4.10^{-6}\text{C}^{-1}$	$9,4.10^{-6}\text{C}^{-1}$

TAB. 3.8. Coefficients de dilatation thermique (montée en température jusqu'à 700°C)

Une légère augmentation du coefficient de dilatation est remarquée lorsque la fraction volumique de NTC dans le composite, augmente. Toutefois, pour des chargements en nanotubes proches du seuil de percolation (fraction volumique en NTC voisine de 1%),

les coefficients d'expansion thermique de l'alumine et des composites sont strictement identiques (environ $8,5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$) jusqu'à 300°C .

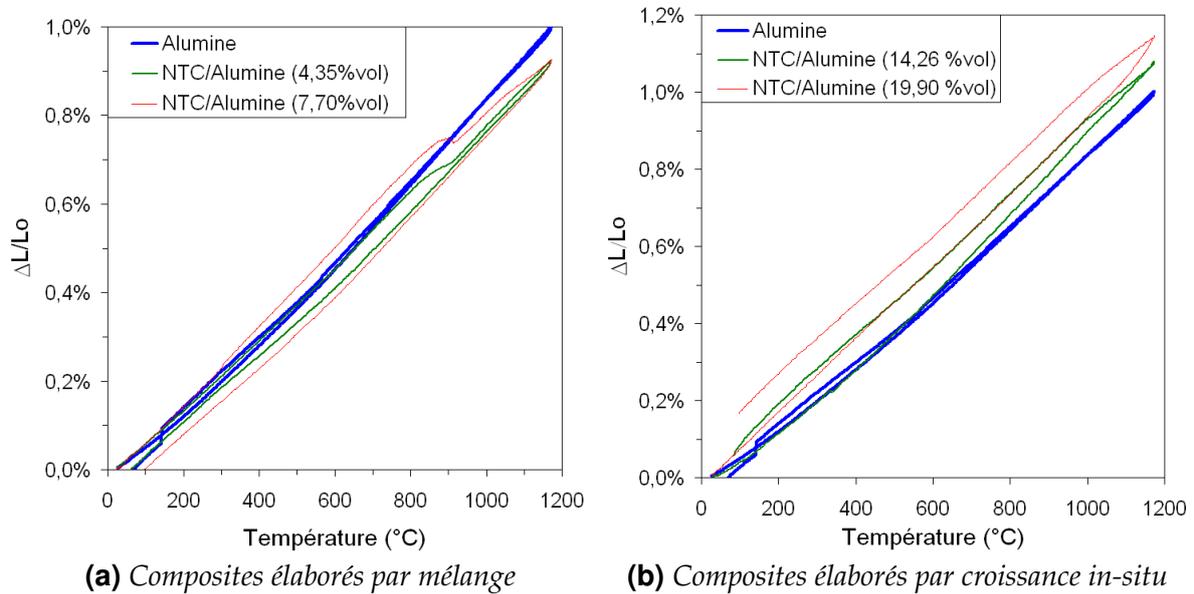


Fig. 3.25. Courbes de dilatation thermique et des composites NTC/alumine

Dans l'objectif de réaliser des drains thermiques à partir de composites NTC/alumine, où le drain serait directement associé au substrat d'alumine sans joint de brasure, ce résultat est encourageant.

Pour une température comprise entre 850 et 900°C , les courbes dilatométriques des composites préparés par mélange présentent une stabilisation, voire un très léger retrait (Fig - 3.25a). Cette inflexion de la courbe dilatométrique n'est pas observée, ni sur la courbe de l'alumine, ni sur celles des composites synthétisés par croissance *in-situ* des NTC (Fig - 3.25a). L'origine de ce comportement est certainement liée à la présence des pelotes de NTC dans les composites élaborés à partir de NTC extraits. Le mécanisme responsable de cette discontinuité de la dilatation thermique de ces composites, n'a pas été clairement établi. Une hypothèse peut néanmoins être avancée : portées à une température supérieure à 600°C , ces pelotes poreuses, emprisonnant de l'air, se décomposeraient en partie, et un retrait local du matériau en résulterait. La dilatation de la matrice céramique compensant alors en partie ce retrait, une stabilisation de la dilatation globale du composite serait observée.

3.2.2 Conductivité électrique

Nous avons procédé à deux mesures distinctes de conductivité par échantillon, qui sont appelées conductivité « Axiale » et conductivité « Radiale ». La conductivité radiale

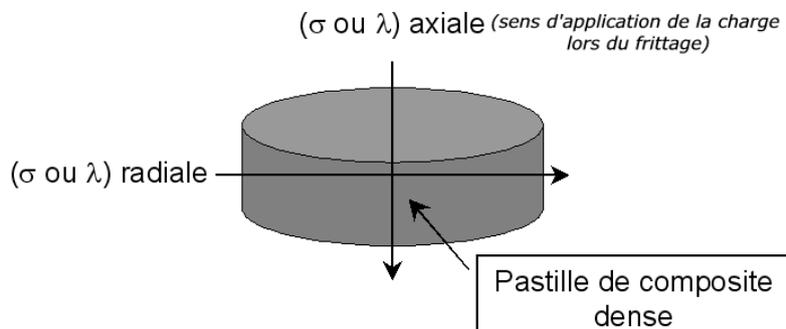


Fig. 3.26. Signification des conductivités électrique (σ) ou thermique (λ) axiales et radiales

est la conductivité mesurée suivant l'axe des pastilles de composite. La conductivité radiale est alors la conductivité mesurée dans la direction transverse à l'axe de la pastille.

3.2.2.1 Conductivité électrique

La matrice d'alumine de ces composites étant électriquement isolante, la conductivité de ces matériaux est uniquement due à la présence des nanotubes de carbone. Une bonne distribution des nanotubes dans la matrice doit permettre d'atteindre très rapidement le seuil de percolation [95]. Pour des MWNT d'une dizaine de nanomètres de diamètres, et de plusieurs microns de longueur, le seuil de percolation devrait théoriquement être atteint pour une fraction volumique d'environ 0,1% [148, 149]. Expérimentalement, Wang *et al.* [150] montrent, par le biais de mesures de conductivités électriques sur des composites MWNT/PVDF (PolyVinylidene Fluoride) élaborés par mélange, que le seuil de percolation est atteint pour des fractions volumiques en nanotubes comprises entre 1,6 et 2%.

Pour des nanocomposites NTC-Co/Mo-MgAl₂O₄ élaborés par synthèse *in situ* de NTC, Rul *et al.* [123] ont montré que le seuil de percolation se situe à seulement 0,64%vol de NTC.

Dans notre étude, les fractions volumiques des nanotubes dans les composites sont supérieures à 1,8% afin de s'assurer que le seuil de percolation est atteint. Dès lors, la

conductivité électrique des composites augmente (Tab - 3.9 et Fig - 3.27a) avec la concentration en nanotubes. Cette augmentation s'explique en admettant que la conductivité électrique traduit la connectivité des nanotubes entre eux ; plus la fraction volumique des nanotubes dans les composites est élevée, plus la connectivité est importante.

Familles de composites	% vol. de carbone	σ_{\perp} (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{//}$ (S.cm ⁻¹)
Mélange	1,89	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	3,80	0,32 ± 0,01	0,05 ± 0,01
	5,74	0,49 ± 0,01	0,11 ± 0,01
	7,70	0,73 ± 0,01	0,16 ± 0,01
<i>In-situ</i>	14,26	0,32 ± 0,01	-
	18,15	0,74 ± 0,01	-
	19,40	1,01 ± 0,02	-
	19,90	1,29 ± 0,01	-
Multicouche	1,87	0,07 ± 0,01	≈ 0
NTC-Fe-Alumine (non-attribé) [86]	≈10,4	0,4 - 0,8	-
NTC-Fe-Alumine (attribé) [86]	≈12,2	2,8 - 4,0	-

Tab. 3.9. Conductivités électriques radiale (σ_{\perp}) et axiale ($\sigma_{//}$)

Les valeurs des conductivités électriques des composites élaborés par mélange sont du même ordre de grandeur que celles des matériaux préparés par croissance *in-situ* (Tab - 3.9). Si nous comparons nos résultats expérimentaux, à ceux obtenus par Peigney *et al.* [86], nous constatons qu'ils sont également du même ordre de grandeur, que les composites NTC-Fe-Alumine « non-attribés ». Toutefois, les composites NTC-Fe-Alumine « attribés », obtenus dans le cadre des travaux de recherche de Peigney *et al.*, possèdent une conductivité bien supérieure à celles enregistrées sur nos composites. Cette différence peut s'expliquer par une meilleure dispersion des NTC dans les composites NTC-Fe-Alumine « attribés », élaborés à partir d'une solution solide possédant une surface spécifique d'environ 15 m².g⁻¹ ; surface spécifique plus importante que celle mesurée pour la solution solide initiale de nos composites dits « *In-situ* » (environ 6 m².g⁻¹). En conclusion, le seuil de percolation est bien atteint pour chacun de nos composites, sans pour autant que la dispersion des NTC dans la matrice d'alumine soit optimale. La croissance *in-situ* des nanotubes dans la matrice céramique permet

d'atteindre une meilleure dispersion des NTC dans le composite, quand la solution solide initiale présente une surface spécifique importante.

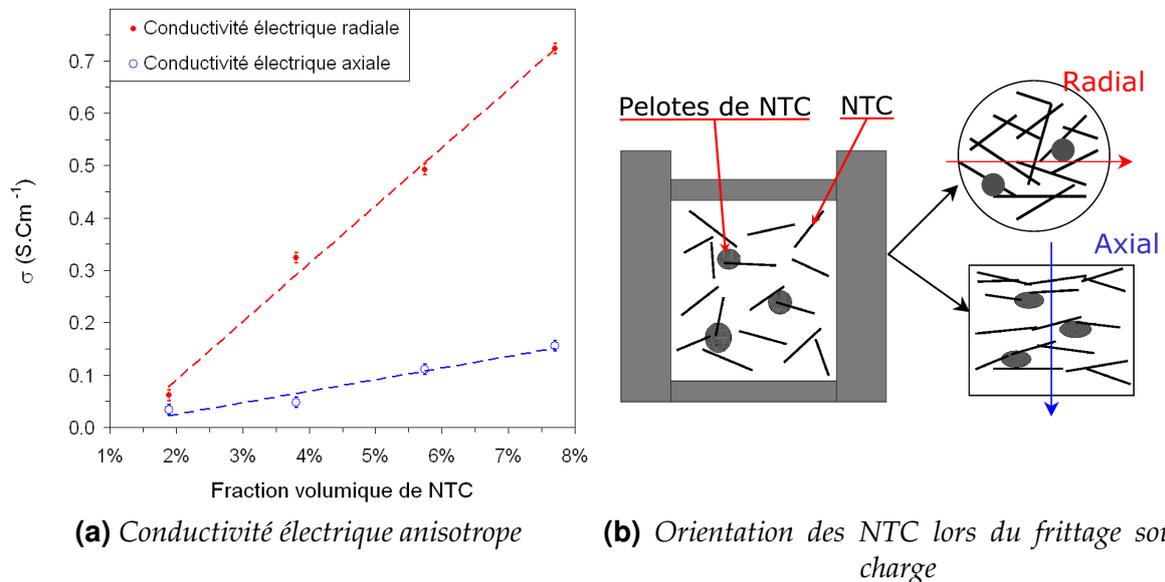


Fig. 3.27. Anisotropie de conductivité électrique des composites élaborés par mélange due à une orientation des NTC dans le plan radial des échantillons durant le frittage sous charge

Les mesures des conductivités électriques ont également permis de mettre en évidence une anisotropie des composites ; la conductivité électrique radiale étant plus importante que la conductivité axiale (fig - 3.27). Cette anisotropie est très certainement une conséquence directe du frittage sous charge qui oriente les particules à grand facteur de forme (Fig - 3.27b), tels que les nanotubes, dans le plan perpendiculaire à la direction de pressage. La connectivité des NTC est alors plus importante dans le plan radial des pastilles que dans le plan axial. La conductivité électrique traduisant la connectivité des nanotubes dans la matrice d'alumine, les composites présentent donc une conductivité radiale plus élevée que la conductivité axiale.

Les composites qui présentent l'orientation la plus marquée des nanotubes dans le plan radial, sont les multicouches. Cette orientation des NTC a été souhaitée. Elle a permis d'obtenir des matériaux présentant une conductivité électrique très fortement anisotrope, puisque la conductivité axiale est nulle dans ce cas.

3.2.3 Conductivité thermique

Les conductivités thermiques ont été déterminées par la méthode dite de « flash-laser » (paragraphe - 2.2.2.4) sur des échantillons parallélépipédiques, polis miroir, de dimensions (4x4x2) mm. Les valeurs rapportées en annexe D et reportées sur les graphiques 3.28a et 3.28b, sont les moyennes de cinq mesures. Les masses volumiques (ρ) et les chaleurs spécifiques (Cp) utilisées pour calculer la conductivité thermique ont été les suivantes :

Grandeurs Physiques	Alumine- α	NTC
Cp (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	775	720
ρ (g.cm ⁻³)	3,98	1,8

TAB. 3.10. Données physiques de l'alumine et des NTC à température ambiante

Notons que la chaleur spécifique des NTC admise est égale à celle du graphite [151,152]. La porosité constatée sur les composites NTC/alumine (Fig - 3.10 et 3.14) dégrade la conductivité thermique des échantillons. Afin de s'affranchir de l'effet de la porosité sur la mesure de la diffusivité et révéler ainsi la contribution réelle des nanotubes sur la propagation de la chaleur dans la matrice d'alumine, le modèle de Landauer [153,154] a été appliqué (équation (3.2)).

$$\lambda_c = \frac{\lambda(2\lambda - (\lambda_p(3V_p - 1)))}{\lambda(2 - 3V_p) + \lambda_p} \quad (3.2)$$

Dans l'équation (3.2), λ et λ_c sont respectivement la conductivité thermique des échantillons, non-correctée et correctée par le modèle de Landauer, λ_p est la conductivité thermique de la porosité (la conductivité des pores est considérée comme étant celle de l'air, soit 0,026 W.m⁻¹.K⁻¹), et V_p est la fraction volumique de porosité (déduite de la figure 3.10).

Pour les composites élaborés par croissance « *in-situ* » des nanotubes, la présence de fer métallique (issu de la réduction de la solution solide) dans la matrice d'alumine a également été prise en compte, en appliquant le modèle de Landauer ($\lambda_{Fe} = 80,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Sans cette correction, la conductivité thermique des composites et la contribution des

nanotubes sur cette conductivité, auraient été surestimées (la fraction volumique de fer peut être déduite du calcul de la masse volumique de la matrice alumine-fer présenté en annexe B.2).

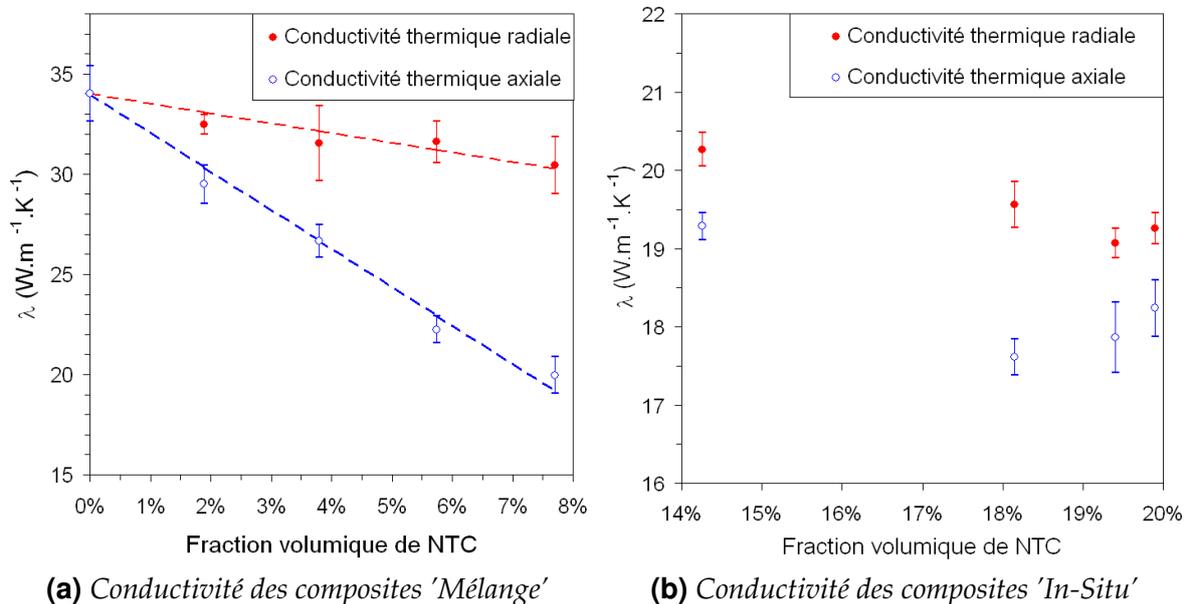


Fig. 3.28. Conductivité thermique anisotrope des composites NTC/alumine

• Composites élaborés par mélange et croissance *in-situ*

Contre toute attente, la conductivité thermique des composites NTC/alumine- α n'est pas meilleure que de celle de l'alumine corindon ($\approx 34 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Le réseau de NTC et faisceaux de NTC, percolant au sein de la matrice céramique ne permet pas d'accroître la conductivité initiale de l'alumine. Cette chute de conductivité thermique ne peut pas être attribuée à la porosité des échantillons, puisque l'application de la correction de Landauer permet de s'affranchir de son influence. Des résistances thermiques de contacts sont alors probablement à l'origine de cette dégradation de conductivité. Nous pouvons, *a priori*, dénombrer deux types de résistances de contacts localisées aux interfaces NTC/matrice et NTC/NTC [155–159]. La chute de conductivité la plus importante est obtenue pour les composites élaborés par mélange. Les pelotes de nanotubes, sont certainement responsables de cette perte supplémentaire de conductivité. Les pelotes possèdent en effet, des interfaces avec la matrice d'alumine extrêmement irrégulières qui vont donc engendrer des résistances thermiques de contacts élevées. La conductivité thermique des pelotes peut également être un facteur aggravant de cette chute

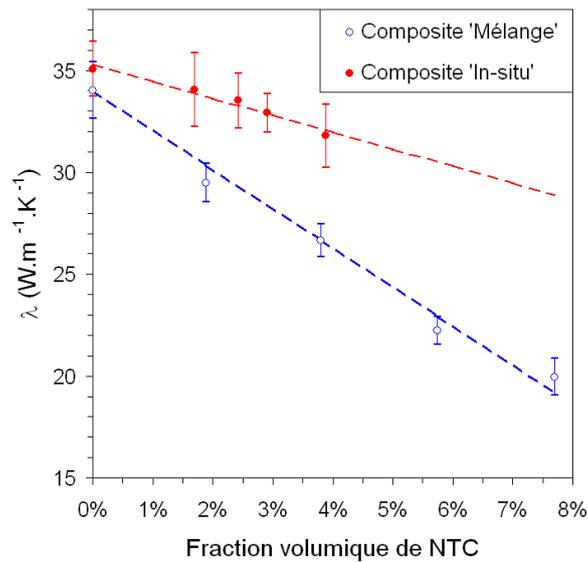


Fig. 3.29. Conductivité thermique axiale des composites 'Mélange' et 'In-situ'

de conductivité. Elle n'est pas connue, mais elle est certainement voisine de celle du graphite ($\leq 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), comme semble l'indiquer par ailleurs la modélisation (paragraphe 4.3.2.2). Il est également intéressant de remarquer que la chute de conductivité thermique est linéaire pour de faibles fractions volumiques de NTC. Cette décroissance s'infléchit pour finalement se stabiliser aux fractions volumiques de NTC élevées (Fig - 3.28b).

Quelle que soit la fraction volumique de nanotubes, il apparaît clairement qu'à l'instar de la conductivité électrique, la conductivité thermique des composites NTC/alumine est anisotrope ($\lambda_{radiale} > \lambda_{axiale}$). L'orientation des nanotubes lors du frittage et la conductivité anisotrope propre aux NTC et faisceaux de NTC, peuvent expliquer en partie cette différence entre conductivité radiale et axiale.

• Composites multicouches

Enfin, les multicouches dont nous souhaitons une anisotropie des propriétés thermiques, possèdent effectivement une conductivité fortement anisotrope ($\lambda_{radiale} \approx 1,5\lambda_{axiale}$, tableau 3.11). La conductivité radiale ($\approx 36,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) semble supérieure à la conductivité de l'alumine ($\approx 34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Toutefois, l'incertitude sur la mesure ($\approx 3,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ne permet pas de conclure formellement à une amélioration de la conductivité. Cette conductivité est certes la plus élevée que nous ayons enregistrée sur les composites NTC/alumine, mais la configuration des couches d'alumine et de composite, parallèles

au flux de chaleur, est certainement à l'origine de ce résultat. En effet, la conductivité radiale du multicouche résulte de la moyenne arithmétique des conductivités thermiques de l'alumine et d'un composite NTC/alumine possédant une fraction volumique en NTC voisine de 5,6%. De même, la conductivité axiale du multicouche ($\approx 25,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est le résultat d'une moyenne harmonique pondérée des conductivités thermiques des couches d'alumine et de composite.

Famille de composites	% Vol. de carbone	$\lambda_{radiale}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\lambda_{axiale}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
Multicouches	1,87	$36,63 \pm 3,65$	$25,63 \pm 1,07$

Tab. 3.11. Conductivité thermique anisotrope du multicouche

Si nous estimons la conductivité thermique d'une alumine frittée par SPS à $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (conductivité thermique d'un échantillon témoin en alumine corindon pure fritté au SPS), et que nous admettons respectivement des conductivités axiale et radiale des composites NTC/alumine élaborés par croissance *in-situ* des nanotubes (avec %vol NTC $\approx 5,6\%$) voisines respectivement de 31 et $33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, alors nous obtenons après application des moyennes arithmétique et harmonique pondérée :

$$\lambda_{radiale \text{ estime}} \approx 34,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\lambda_{axiale \text{ estime}} \approx 33,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

La conductivité radiale estimée est proche de sa valeur expérimentale. En revanche, la conductivité axiale calculée est très nettement plus élevée que sa valeur expérimentale. Les résistances thermiques de contact spécifiques aux interfaces entre couches d'alumine et couches composites, pourraient expliquer cette différence.

La conclusion générale que nous pouvons dégager de la mesure des diffusivités thermiques des multicouches est que la très forte anisotropie n'a pas permis, pour autant, d'atteindre un gain significatif de conductivité thermique.

3.2.4 Propriétés mécaniques

En marge de notre travail sur les conductivités électriques et thermiques, quelques propriétés mécaniques ont été mesurées. Elles sont rapportées dans ce paragraphe à titre seulement indicatif. Nous avons souhaité dégager l'évolution générale de ces propriétés en fonction de la fraction volumique de NTC. Nous avons conscience, qu'une étude plus approfondie serait nécessaire afin de mieux comprendre les mécanismes qui interviennent dans les composites NTC/alumine lorsque ceux-ci sont sollicités mécaniquement.

Familles de composites	% vol. de carbone	σ_r (MPa)	E (GPa)	K_{1c} (MPa.m ^{1/2})
Mélange (NTC/Al ₂ O ₃)	0	298	197	9,1
	1,89	185	151	7,4
	3,80	176	123	6,3
	5,74	124	95	5,2
	7,70	136	80	4,6
<i>In-situ</i> (NTC/Fe-Al ₂ O ₃)	14,26	438	229	5,0
	18,15	346	191	4,5
	19,40	360	189	5,0
	19,90	368	189	4,8
Multicouches (Al ₂ O ₃ / NTC/Fe-Al ₂ O ₃)	1,87	518	143	-

Tab. 3.12. Tableau récapitulatif des valeurs de contraintes à la rupture (σ_r), modules d'Young (E), et ténacité (K_{1c}) des composites NTC/alumine

Les mesures de contraintes à la rupture, de ténacité, et de modules d'Young, ont été réalisées sur des lots pouvant aller jusqu'à six barreaux de composites polis miroir, de section (4x3)mm pour les composites élaborés par mélange, et (2x2)mm pour les composites appelés « *In-situ* » et « Multicouches ». N'ayant pas un nombre suffisant d'échantillons pour toutes les familles, nous n'avons ici indiqué que les valeurs moyennes (*i.e.* pas de barres d'erreurs). La géométrie (2x2)mm des barreaux de composites « *In-situ* » ou « Multicouches », dépend de la taille des échantillons frittés qui est elle-même liée à la difficulté de réaliser ce type d'échantillons dans de grandes dimensions. Dès lors que les dimensions des éprouvettes d'essais mécaniques ne sont pas identiques et que les essais n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions, il est im-

possible de comparer les propriétés mécaniques des différentes familles de composites entre-elles. En revanche, nous pouvons, pour chaque famille, discuter de l'évolution des propriétés en fonction de la fraction volumique de NTC.

Il est important de noter que les échantillons « Mélange » polis miroir présentent néanmoins une micro-rugosité surfacique due à l'arrachement des pelotes de nanotubes.

L'ensemble des résultats des essais mécaniques effectués sur les composites NTC/alumine est rapporté dans le tableau 3.12.

3.2.4.1 Module d'Young

Durant les essais de flexion 3 points, un capteur de déplacement (LVDT) a rendu possible la mesure des modules d'Young. Quelle que soit la famille de composites, le module d'Young suit la même évolution : il chute quand la fraction volumique de carbone croît. Si les défauts de surface n'affectent pas le module d'Young, la porosité en revanche influe de manière significative sur cette propriété mécanique. Des modèles ont été proposés afin de prédire l'évolution du module d'Young en fonction de la porosité. L'expression de ces modèles sont des lois très souvent empiriques de type linéaire [160] pour des matériaux faiblement poreux (porosité inférieure à environ 15% [161]), parabolique [162], exponentielle [163] ou homographique [164] pour des matériaux plus fortement poreux. La faible porosité de nos composites (< 15%) suppose donc que l'évolution de notre module d'Young pourrait *a priori* suivre une loi linéaire. Cette supposition est vérifiée par l'évolution générale du module d'Young de nos composites (Fig - 3.30). Néanmoins, nous pensons qu'une baisse de 60% du module d'élasticité (Fig 3.30) correspondant à une fraction volumique en NTC de 8%, ne peut pas être entièrement attribuée à la baisse de densification associée, qui est de 9% (Fig - 3.10). Une faible tenue mécanique des pelotes pouvant s'exprimer par un faible module élastique, représenterait un facteur aggravant de la chute du module d'Young des composites. Le comportement mécanique des pelotes pourrait globalement être associé à celui des porosités. La fraction volumique de porosité alors considérée (pelotes + pores) serait tout au plus égale à 17% (maximum envisageable si la totalité du carbone

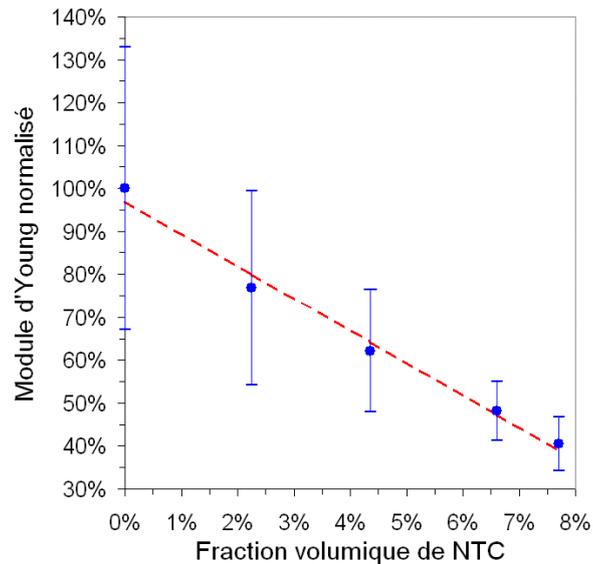


Fig. 3.30. Évolution relative du module d'Young ($E_{0\% \text{ vol NTC}} = 197 \text{ GPa}$) des composites de type « Mélange »

introduit est contenu dans les pelotes). A de telles fractions volumiques, l'évolution du module d'Young peut encore suivre une loi linéaire. Il nous est donc difficile dans ce cas, de conclure formellement sur l'impact des pelotes sur le module d'Young des composites.

Finalement, les mesures effectuées sur les composites appelés « *in-situ* » indiquent une chute du module d'Young qui est moins marquée que celle enregistrée pour les composites élaborés par mélange, en raison de l'absence de porosité et/ou de pelote dans ce cas précis.

• Contrainte à la rupture

A l'instar du module d'Young, la contrainte à la rupture chute avec la fraction volumique de NTC, quelle que soit la méthode de préparation des composites. La ruine des éprouvettes intervenant dans le domaine élastique, les composites conservent le caractère fragile de l'alumine. Les mécanismes de transfert de charges et/ou de dissipation d'énergie qui se produisent généralement lors d'essais mécaniques sur des composites à fibres longues, n'ont pas été observés. Pour les composites élaborés par mélange, l'état de surface et la porosité des échantillons sont des éléments de réponse qui peuvent expliquer la chute de la résistance à rupture. En effet, bien que polies miroir, les éprouvettes possèdent des défauts de surface. De part l'arrachement lors du

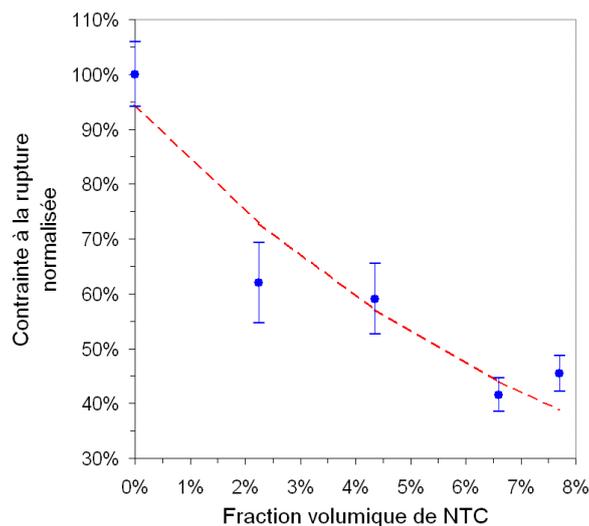


Fig. 3.31. Evolution relative de la contrainte à la rupture ($\sigma_r | 0\% \text{ vol NTC} = 298 \text{ MPa}$) des composites de type « Mélange »

polissage des pelotes de nanotubes non cohésives, ceci laisse place à des pores plus gros que ceux initialement présents dans le matériau. Ces « pores » deviennent alors de nouveaux défauts critiques. Plus la concentration en NTC est élevée, plus les pelotes sont nombreuses et plus la probabilité d'avoir de tels défauts est grande. Enfin, il a été constaté que la porosité augmente avec la concentration de NTC. Cette augmentation de la porosité intrinsèque contribue logiquement à la chute des propriétés mécaniques des composites (Fig - 3.31).

Pour les composites élaborés par croissance *in-situ*, les résultats obtenus (Tab - 3.12) montrent également une très nette détérioration de la résistance à la rupture de l'alumine. En l'absence de porosité et de pelotes de NTC, la dégradation de ce comportement mécanique est directement imputable à la présence des nanotubes.

Quant aux composites multicouches, ils semblent posséder une résistance à la rupture supérieure à celle de l'alumine (Tab - 3.12). Les faciès de rupture font apparaître des « marches d'escalier » qui traduisent des déviations de fissures lors de la ruine du composite. Ce phénomène de déviation est couramment observé dans les composites lamellaires.

• Faciès de rupture

L'observation des faciès de rupture fournit des éléments de réponse supplémentaires pour expliquer le comportement mécanique des composites NTC/alumine. Les pelotes

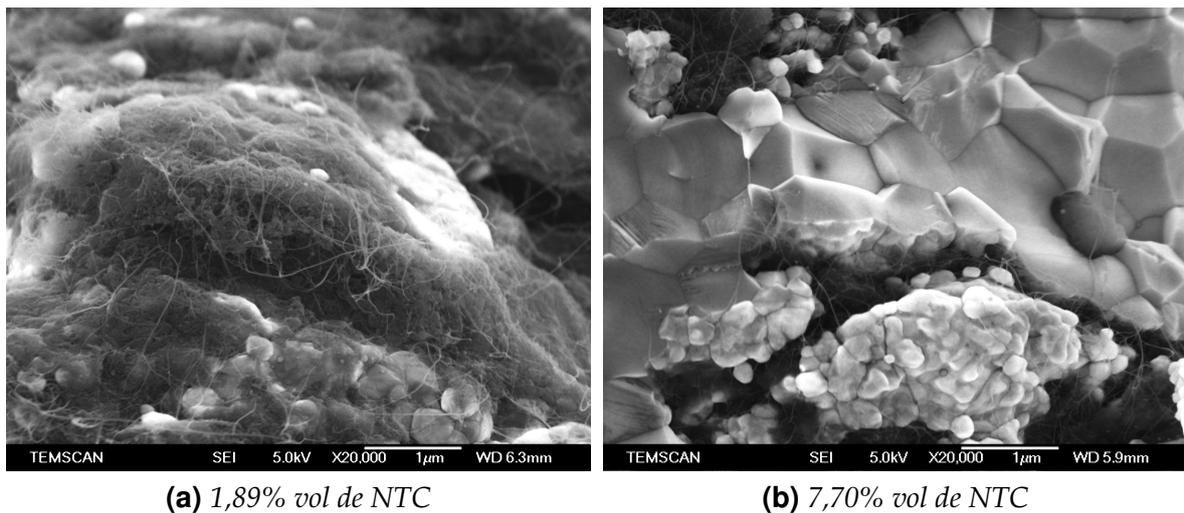


Fig. 3.32. Faciès de rupture de composites de type « Mélange » (MEBFEG Jeol 6700F)

de nanotubes présentes dans les échantillons préparés par mélange, sont visibles sur les faciès de rupture. Leur nombre dépend bien sûr de la fraction volumique de NTC introduite. Les NTC isolés sont localisés au voisinage des pelotes, et leur concentration limite la croissance des grains d'alumine durant l'étape de frittage. Aux vues des clichés de MEBFEG (Fig - 3.32), les pelotes de NTC ne semblent pas être solidement ancrées à la matrice d'alumine, ce qui limite le transfert de charge. Les faciès de rupture du composite révèlent en effet, des pelotes de NTC « déchirées ». Elles ne constituent donc pas un renfort mécanique pour l'alumine. Elles seraient au contraire, susceptibles de la fragiliser en termes de rigidité et de résistance à la rupture.

Enfin, malgré une microstructure fine et des NTC apparemment en bon état et solidaires de la matrice (Fig - 3.33), les propriétés mécaniques des composites dits « *in situ* » se dégradent également quand la fraction volumique de NTC augmente. La présence des NTC aux joints de grains (Fig - 3.15b) constitue sans aucun doute un facteur de fragilisation de l'interface grain/grain.

• Ténacité

Les mesures de ténacité ont été réalisées par la méthode SENB (Single Edge Notched Beam) en flexion 3 points avec un entrefer de 13mm (paragraphe 2.2.2.3). Les sections des éprouvettes sont identiques à celles des barreaux utilisés pour les essais de flexion trois points classiques. Les essais de ténacité permettent de s'affranchir des éventuels

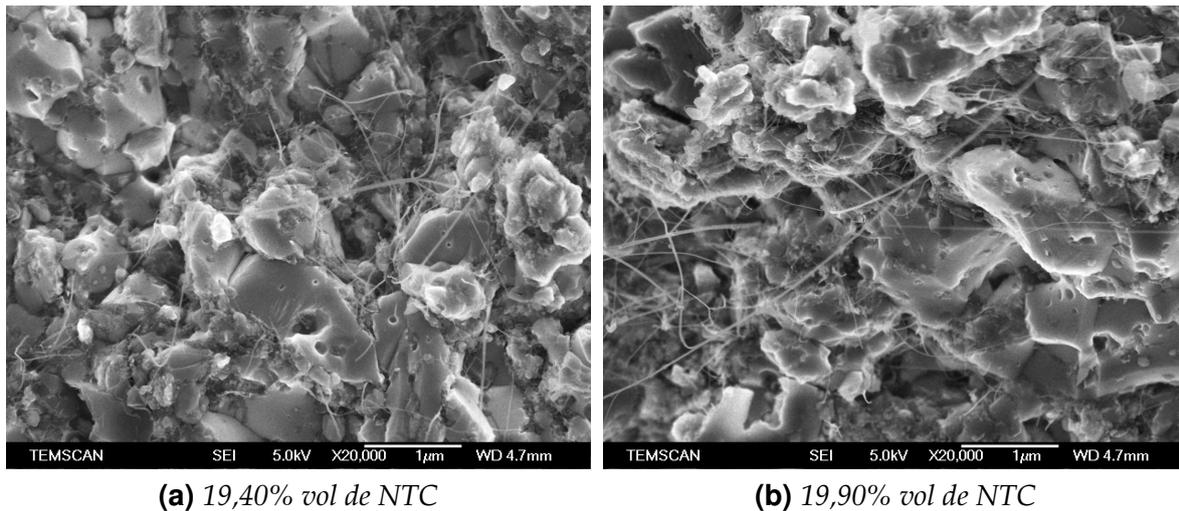


Fig. 3.33. Faciès de rupture de composites de type « In-situ » (MEBFEG Jeol 6700F)

défauts de surface et internes de l'éprouvette. La ténacité permet de quantifier la résistance qu'oppose le matériau à la propagation d'une fissure. Ce test donne accès à une propriété intrinsèque du matériau. Toutes les familles de composites ont été soumises à ces essais, à l'exception des multicouches du fait de leur configuration lamellaire qui oblige à faire déboucher l'entaille soit dans une couche d'alumine, soit dans une couche de composite. Etant donnée la méthode employée pour générer l'entaille (scie diamantée), le choix de la couche comportant la pointe de l'entaille est *quasi* impossible et les résultats des essais de ténacités sont aléatoires dans cas précis.

A l'instar du module d'Young et de la contrainte à la rupture, la ténacité des composites élaborés par mélange, chute avec la fraction volumique des NTC. La valeur maximale de ténacité, obtenue pour les échantillons d'alumine corindon pure, est $9,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$. Cette valeur est nettement supérieure à la ténacité d'une alumine corindon qui est typiquement comprise entre 3 et $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ [165–167]. La surestimation de la ténacité de nos matériaux est liée aux petites dimensions de nos échantillons, et à la géométrie de l'entaille qui ne répond peut-être pas exactement à celle utilisée dans le calcul de la ténacité (Par 2.2.2.2.3) (rapport $\frac{a}{W}$ élevé).

Notons que la ténacité des composites élaborés par croissance *in-situ*, reste constante quelle que soit la fraction volumique des NTC (Tab - 3.12). Nous remarquons également, que les valeurs de ténacité sont voisines de celles des composites de type « mélange » pour des fractions volumiques en carbone pourtant bien inférieures. De

ce constat, nous pouvons supposer :

- Dans le cas de composites de type « mélange », les pelotes sont en partie responsables de la chute de ténacité
- Dans le cas de composites de type « *in-situ* », la non-détérioration apparente de la ténacité est peut-être due à la présence de fer métallique (dans notre cas 5,8%Vol) qui d'après des travaux sur les cermets alumine-fer [168,169], améliorerait la ténacité de la matrice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$. De plus, la concentration en NTC ne semble ni détériorer, ni améliorer la ténacité de ces composites.

Finalement, si l'ajout de NTC ne permet pas d'améliorer la ténacité de l'alumine, les pelotes quant à elles, sont susceptibles de la détériorer.

3.3 Conclusion

Nous avons étudié trois familles de composites NTC/alumine dans l'optique de fabriquer une nouvelle génération de drains thermiques pour l'électronique de puissance :

- Les composites préparés par mélange à partir de suspensions aqueuses,
- Les composites obtenus par croissance *in-situ* des NTC,
- Les multicouches.

Dans cette partie de notre projet, nos travaux se sont articulés autour de deux axes principaux :

(i) La préparation des composites

Si la synthèse par croissance *in-situ* des nanotubes dans l'alumine est une technologie maîtrisée par le CIRIMAT, les autres voies d'élaboration ont fait l'objet d'une étude plus approfondie. Les principaux résultats de nos travaux de mise en forme sont :

- La dispersion homogène de NTC extraits dans une matrice céramique, tout en préservant la structure des nanotubes, a été étudié suivant trois méthodes de dispersions. La solution la mieux adaptée semble être l'utilisation de suspensions diluées. Néanmoins, les pelotes de NTC fortement enchevêtrés, résultant de l'extraction, constituent un défaut qui ne permet pas d'atteindre de densification des composites élevée.

- La synthèse *in-situ* des NTC est la méthode de préparation qui permet d'obtenir le meilleur état de dispersion des nanotubes dans la matrice d'alumine. Néanmoins, la synthèse doit être parfaitement contrôlée et le fer indispensable à la CCVD ne peut pas être éliminé.
- la mise en forme de multicouches alumine/composite par coulage en bande permet d'obtenir des matériaux fortement anisotropes, en dépit des difficultés liées à la manipulation des différentes couches lors de l'assemblage.

(ii) L'étude des propriétés thermiques

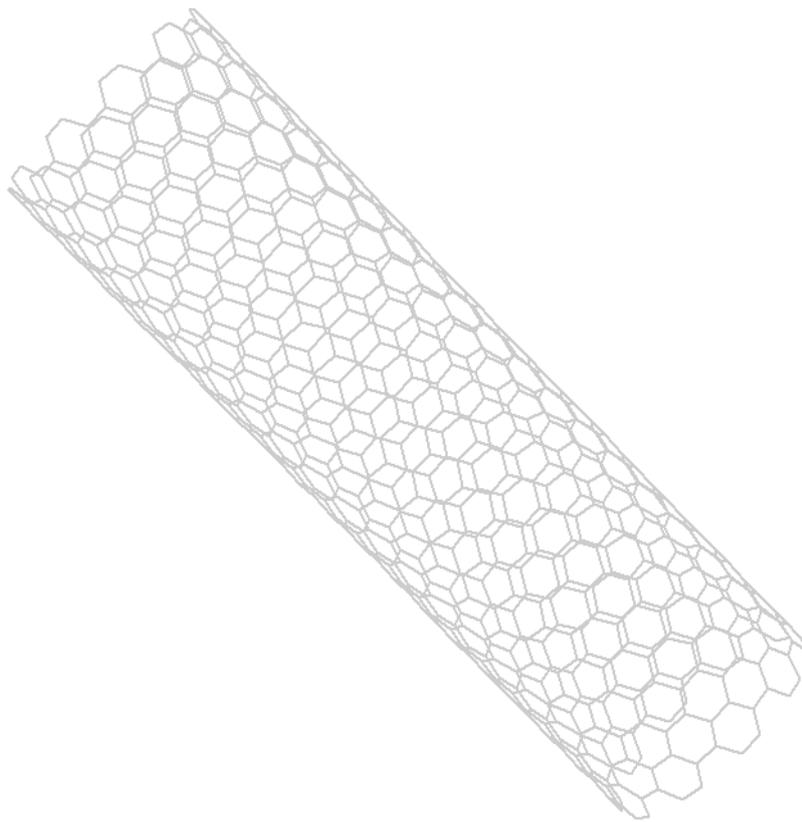
Les conductivités thermiques ont été calculées à partir des mesures de diffusivité thermique par la méthode de flash laser. Les coefficients de dilatation thermique ont également été mesurés. Quelle que soit la famille de composites, nous avons observé les phénomènes suivants :

- En dessous de 300°C (la température moyenne d'utilisation des drains étant de 150°C), le coefficient d'expansion thermique des composites préparés par croissance *in-situ* ou par mélange de suspensions est pratiquement identique à celui de l'alumine. Ces coefficients d'expansion thermique sont compatibles avec une utilisation type drains thermiques.
- La conductivité thermique de nos composites est anisotrope ($\lambda_{radiale} > \lambda_{axiale}$). Cependant, qu'elle soit radiale ou axiale, cette conductivité chute avec la fraction volumique de NTC. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux publiés [170] et brevetés [171] par Mukherjee *et al.*. Les conductivités mesurées (inférieures à 34 Wm⁻¹K⁻¹) sont trop faibles pour prétendre aux applications drains thermiques.

Enfin, à titre indicatif, nous avons également mesuré la contrainte à la rupture, la ténacité et le module d'Young de nos composites. Nous avons constaté que ces propriétés, à l'instar de la conductivité thermique, sont dégradées globalement quand la fraction volumique de NTC augmente, notamment pour les composites élaborés par mélange. La chute de ces propriétés mécaniques est très certainement liée à une interface de faible cohésion entre le renfort et la matrice, et certainement aussi à la faible tenue mécanique des pelotes qui constituent des défauts critiques. Néanmoins, les propriétés

mécaniques des composites NTC/alumine sont tout à fait acceptables pour l'application envisagée (drains thermiques).

Modélisation de la conductivité thermique des composites NTC/Al₂O₃



4.1 Conductivité thermique

Il existe trois modes de transferts thermiques : la conduction, la convection et le rayonnement.

Le rayonnement est un transfert thermique qui se traduit par des mécanismes d'émission ou d'absorption d'ondes électromagnétiques. Ce mode de transfert est négligeable à basse température dans les solides. Notons que dans notre étude, les mesures de diffusivité thermique des composites ont été rapportées après avoir corrigé les valeurs expérimentales en tenant compte des pertes thermiques issues du rayonnement de la surface externe des échantillons, en appliquant le modèle de Degiovanni (paragraphe 2.2.2.4.2).

La convection n'est présente que pour une différence de température entre une surface et un fluide. Ce phénomène se manifeste par un déplacement de matière qui engendre des turbulences dans le fluide. Ce transfert thermique est négligeable pour de petits contrastes de température, dans l'air ambiant.

La conduction caractérise le transfert thermique au sein d'un solide, qu'il soit homogène ou hétérogène. Elle résulte des interactions directes entre des particules en contact (renfort/matrice, joints de grains etc.). Dans le cas de composites NTC/ Al_2O_3 , la conduction est le mode de transfert thermique prépondérant. C'est donc ce dernier mode que nous allons étudier dans ce chapitre, afin de mieux comprendre le comportement thermique de nos composites.

Un rappel succinct, du transport de la chaleur dans un réseau cristallin, nous paraît nécessaire à une bonne compréhension des mécanismes susceptibles d'améliorer ou de détériorer la conductivité thermique d'un matériau.

4.1.1 Propagation des phonons dans un cristal harmonique

La propagation de la chaleur à l'intérieur d'un corps solide par conduction pure, est assurée par deux mécanismes : une transmission par vibration atomique ou moléculaire, et une transmission par électrons libres. La prépondérance de l'une ou l'autre de ces transmissions dépend de la nature du matériau. Dans les céramiques, la transmission par vibration de réseaux cristallins est prépondérante. Le quantum de vibration dans

un solide cristallin est appelé phonon. Suivant le contexte, le phonon peut être associé soit à une onde, soit à une *quasi-particule*.

S'il est associé à une onde, les vibrations du réseau, considérées élastiques, possèdent une fréquence d'onde (ω) et sont décrites par le vecteur d'onde (\vec{k}). Si par ailleurs, nous considérons un réseau cristallin formé par une rangée d'atomes, la maille élémentaire se résume à un atome (ou ion) possédant deux voisins. Chaque atome (ou ion) oscille autour de sa position d'équilibre (s). Une nouvelle coordonnée « dynamique » u_s est alors nécessaire pour décrire la position de l'atome autour de sa position d'équilibre :

$$u_s \propto e^{-i\omega t} \quad (4.1)$$

Si, à l'instar d'un oscillateur harmonique, la force appliquée sur l'atome en position (s) par le déplacement de l'atome en position ($s + p$) (où p est un entier relatif) est proportionnelle à la distance ($u_{s+p} - u_s$), la force résultante appliquée sur l'atome positionné en (s) est :

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (4.2)$$

Où C_p est la constante de rappel entre les atomes en position (s) et ($s + p$). Dans l'expression 4.2, les constantes de rappel des atomes éloignés de la position (s) sont généralement considérées négligeables car elles sont écrantées par les plus proches voisins de l'atome (s). L'étude peut alors être restreinte à la première zone de Brillouin (aux voisins les plus proches de l'atome en position (s)). L'équation (4.2) devient alors :

$$F_s \approx C_1 (u_{s-1} + u_{s+1} - 2u_s) \quad (4.3)$$

Or, d'après l'équation du mouvement, F_s s'exprime également en fonction de la masse (m) de l'atome qui oscille :

$$F_s = m \frac{d^2 u_s}{dt^2} \quad (4.4)$$

En combinant les équations (4.2), (4.3) et (4.4), nous obtenons :

$$-m\omega^2 e^{-i\omega t} = C_1 \left[e^{i(-ka-\omega t)} + e^{i(ka-\omega t)} - 2e^{-i\omega t} \right] \quad (4.5)$$

Où a est la distance entre les positions à l'équilibre des atomes. Il est alors possible d'exprimer ω en fonction de la norme (k) du vecteur d'onde (\vec{k}) :

$$\omega^2(k) = \frac{C_1}{m} \left[2 - e^{-ika} + e^{ika} \right] = \frac{2C_1}{m} [1 - \cos(ka)] = \frac{4C_1}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (4.6)$$

Soit finalement :

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\frac{C_1}{m}} \sin\left|\frac{ka}{2}\right| \quad (4.7)$$

La relation (4.7) est appelée relation de dispersion. La courbe de dispersion (Fig - 4.1a) qui en découle montre la variation de (ω) en fonction de (k). La pente de cette courbe est toujours nulle à la limite de la zone Brillouin ($k = \pm \frac{\pi}{a}$). Elle est exprimée par le gradient ($\frac{d\omega}{dk}$) qui définit la vitesse du groupe d'ondes. Cette vitesse traduit, plus concrètement, la vitesse de transmission de l'énergie dans le cristal. A la limite de la zone de Brillouin, la vitesse du groupe d'ondes est nulle.

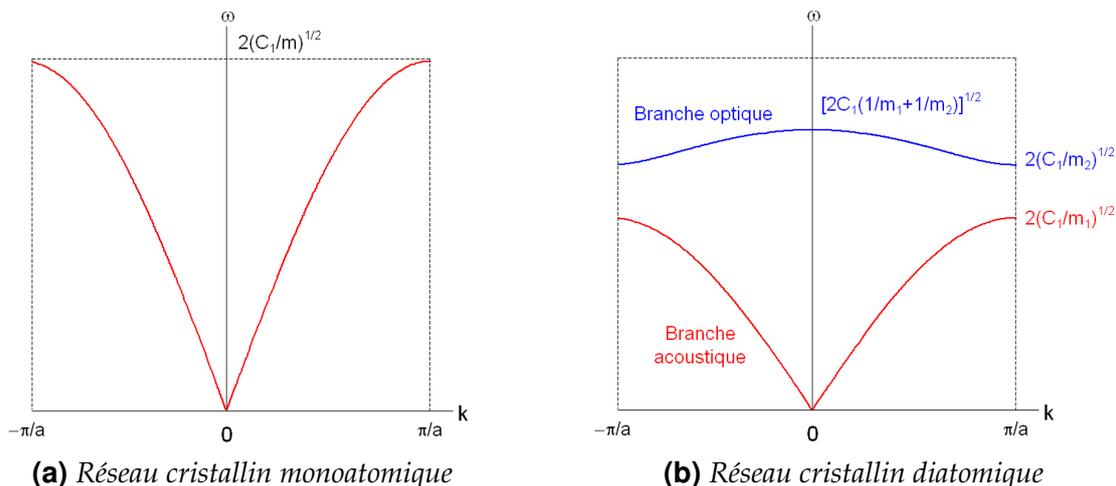


Fig. 4.1. Courbes de dispersion des phonons : domaine limité à la première zone de Brillouin

Que le cristal possède un ou plusieurs atomes par maille élémentaire, il existe des ondes dites à la fois longitudinales (dans la direction de propagation) et transverses. Néanmoins, dans les cristaux ayant plus d'un atome par maille élémentaire, le spectre de vibration présente de nouvelles caractéristiques. En effet, cette nouvelle dispersion

phononique fait apparaître après calcul (similaire à celui du réseau cristallin monoatomique) deux branches, nommées branches acoustique et optique. Elles doivent leur nom à leur domaine spectral d'existence ; acoustique qualifiant les basses fréquences (comparable à celles du son) et optique se rapportant à des fréquences proches du domaine infrarouge. La courbe de dispersion résultante d'un système polyatomique (Fig - 4.1b) fait apparaître une bande interdite de fréquences.

Enfin, les phonons sont excités thermiquement et appartiennent à des modes de vibrations dans lesquels chaque phonon possède la même pulsation (ω). L'énergie d'un mode élastique (ϵ) est alors :

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (4.8)$$

Où n est le nombre de phonons occupant le mode de vibrations, d'énergie ϵ .

4.1.2 Libre parcours moyen et processus de diffusion

Les vibrations de réseau qui se propagent dans un cristal réel, sont susceptibles d'interagir soit avec d'autres phonons, soit avec des défauts (impuretés, lacunes etc.), soit avec des interfaces (parois du cristal, joints de grains). Ces zones d'interactions sont donc le siège de processus de diffusion de phonons. La distance moyenne que parcourt un phonon entre deux collisions est appelée libre parcours moyen (noté \tilde{l}). Si un paquet de (n) phonons, transportant chacun une énergie (ϵ), se propage suivant la direction x , il est possible d'estimer le flux d'énergie thermique entre deux collisions par cette équation bilan :

$$q = \frac{1}{2} n \epsilon (x - \tilde{l}_x) v_x - \frac{1}{2} n \epsilon (x + \tilde{l}_x) v_x \quad (4.9)$$

Où v_x est la composante de la vitesse moyenne v des *quasi-particules* suivant la direction x dans un repère cartésien (x, y, z).

L'équation (4.9) peut également s'écrire :

$$q = -v_x \tilde{l}_x n \frac{\partial \epsilon}{\partial x} = -v_x \tilde{l}_x n \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.10)$$

Où ($\frac{\partial n\epsilon}{\partial T}$) est la définition d'une capacité calorifique à volume constant (C_v). De plus, si nous considérons un élément de volume aux propriétés physiques isotropes : $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2$. Finalement, après identification de la relation de Fourier ($q = \lambda \frac{\partial T}{\partial x}$, où λ est la conductivité thermique), il est possible d'exprimer la conductivité thermique en fonction du libre parcours moyen :

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \tilde{v} \quad (4.11)$$

Il apparaît dans l'équation (4.11) que la conductivité thermique est alors dépendante du libre parcours moyen. Ce dernier est déterminé par deux phénomènes, la diffusion géométrique et l'interaction avec d'autres phonons.

4.1.3 Interaction phonon-phonon

Les interactions anharmoniques entre plusieurs phonons sont en partie responsables de la résistivité thermique dans un monocristal. Si nous limitons l'interaction phonon-phonon à trois phonons, deux types de processus sont à considérer : l'un est dit « Normal », l'autre est appelé « Umklapp ». Quel que soit le processus mis en jeu, ces interactions répondent aux mêmes règles de conservation d'énergie et de moment cristallin, qui peuvent être énoncées de la manière suivante :

Si le nombre de phonons occupant un mode vibratoire k est noté n_k avant l'interaction et n'_k après, la loi de conservation de l'énergie implique :

$$\sum \hbar\omega(k)n_k = \sum \hbar\omega(k)n'_k \quad (4.12)$$

De même, la loi de conservation du moment cristallin conduit à :

$$\sum n_k \vec{k} = \sum n'_k \vec{k} + \vec{G} \quad (4.13)$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Ce vecteur peut être nul. Dans ce cas, le processus de diffusion sera dit « Normal » (ou processus N). Dans le cas contraire ($\vec{G} \neq \vec{0}$), le processus est appelé « Umklapp » (ou processus U).

Dans le cas de processus N, la quantité de mouvement avant et après collision est la

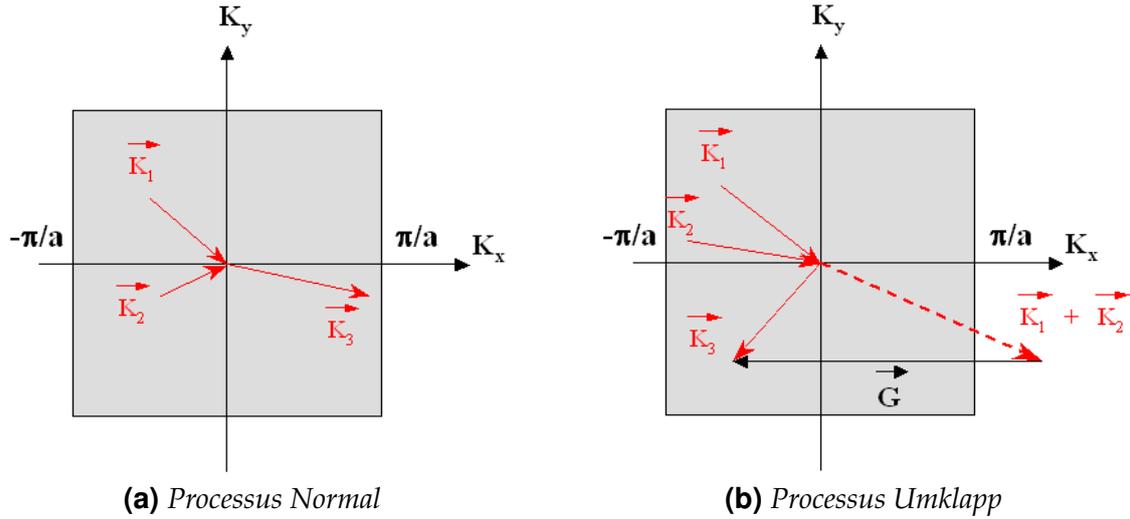


Fig. 4.2. Mécanismes d'interactions phonon-phonon, à trois phonons dans un réseau 2D

même. Ce type de processus ne contribue pas à la résistivité thermique du cristal.

Le processus U, est quant à lui, plus fréquent à haute température, car le nombre de phonons occupant un mode de vibration donné augmente. En effet, ce nombre d'occupation répond à la statistique de Bose-Einstein, à savoir :

$$n_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.14)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et T la température en kelvin. Lors du processus *Umklapp*, une importante variation de la quantité de mouvement des phonons est observée. Le flux total de phonons s'affaiblit alors rapidement dans le sens de la propagation (de gauche à droite sur la figure Fig - 4.2b). De plus, si le nombre d'occupation des phonons par mode de vibration augmente, le nombre de collisions augmente également et le libre parcours moyen diminue. Un cristal voit donc sa conductivité thermique chuter aux hautes températures. Une règle empirique semble en effet montrer qu'à haute température, la conductivité thermique d'un matériau est inversement proportionnelle à la température. Il est possible d'expliquer ce comportement en considérant le nombre de phonons qui peuvent interagir avec un phonon donné. A température élevée, le nombre total de phonons excités est proportionnel à T :

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} (n_k) = \lim_{X \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\exp(X) - 1} \right) \approx \frac{1}{(1 + X) - 1} \quad (4.15)$$

Soit :

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} (n_k) \approx \frac{1}{X} \propto T \quad (4.16)$$

Où $X = \frac{\hbar\omega_k}{k_B T}$.

Si nous admettons que la fréquence de collisions avec un phonon donné est proportionnelle au nombre total de phonons excités (n_k), cette fréquence de collision est alors proportionnelle à la température (équation 4.16). Dès lors, le libre parcours moyen (distance moyenne entre deux collisions) est inversement proportionnel à la température ($\tilde{l} \propto \frac{1}{T}$). D'après l'équation 4.11, nous avons finalement aux hautes températures :

$$\lambda \propto \frac{1}{T} \quad (4.17)$$

4.1.4 Joints de grains

Dans les matériaux polycristallins, les interfaces entre grains vont également agir comme des centres de diffusion de phonons. A basse température, le phénomène est accentué du fait de la désadaptation élastique de ces joints de grains. Les premiers travaux mettant en évidence une résistance thermique d'interface ont été menés par Pyotr Leonidovich Kapitza dans les années 40, sur un système hélium liquide/métal. Cette résistance de contact appelée dès lors résistance Kapitza, a été étendue par la suite aux systèmes solide/solide et est exprimée par la relation :

$$R_k = S \frac{\Delta T}{\Phi} \quad (4.18)$$

Où S est la surface de l'interface traversée par un flux de chaleur Φ . Lorsqu'un flux de chaleur constant traverse la zone de contact, le champ de température s'en trouve perturbé. Une différence de température (ΔT) est alors enregistrée des deux cotés de l'interface.

De plus, dans certains cas l'imperfection des surfaces implique que les contacts ne s'effectuent jamais sur toute la surface apparente, mais simplement sur certaines zones qui emprisonnent le plus souvent un fluide (par exemple l'air). Les résistances thermiques de contact susceptibles de provoquer les chutes de température (ΔT) importantes pour

des flux de chaleur élevés, dépendent alors d'un grand nombre de paramètres : la nature du fluide interstitiel et la géométrie l'interstice (surface, nombre de zones de contacts, épaisseur etc.).

La conductance varie beaucoup suivant la géométrie du contact. Typiquement pour un contact entre deux grains d'alumine présentant une interface d'environ 10 nm d'épaisseur, la valeur de la résistance de contact est voisine de $10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Cette valeur de résistance atteint à environ $10^{-4} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ pour une interface présentant deux plans distants de 1 μm .

4.1.5 Approche balistique de la propagation des phonons dans les composites NTC/alumine

Notre étude est basée sur la formulation de composites chargés en NTC qui, de part leur facteur de forme élevé, percolent pour de faibles fractions volumiques. Etant donné l'importante conductivité thermique intrinsèque aux NTC, nous supposons qu'un réseau de NTC était susceptible d'assurer le transfert de chaleur, et ainsi d'accroître la conductivité thermique de la matrice (alumine). D'après les mesures de conductivités électriques (Fig - 3.27), nous avons remarqué que la conductivité électrique radiale était plus élevée que la conductivité axiale. L'hypothèse qui a été avancée pour expliquer cette différence est que la connectivité entre les NTC est plus importante dans le plan radial des échantillons que dans le plan axial (conséquence du frittage sous charge). Les phonons qui se propagent dans le réseau de NTC alignés dans le plan radial, rencontrent un plus grand nombre d'interfaces NTC/NTC. A chaque interface, une très grande partie des phonons se propageant dans les NTC diffusent. En effet, certaines études [16, 172, 173] tendent à montrer que les phonons se propagent majoritairement le long des parois externes des nanotubes. La connectivité du réseau croissant avec la fraction volumique de NTC, il en résulte donc que le libre parcours moyen des phonons (limité par la distance moyenne entre deux contacts successifs), lui diminue. Cette chute du libre parcours moyen entraîne alors une détérioration de la conductivité thermique du réseau de NTC (équation 4.11).

Si, par ailleurs, la distance moyenne entre deux contacts successifs est inférieure à envi-

ron 500 nm (libre parcours moyen estimé des phonons correspondant à la conductivité longitudinale maximale des NTC [9,15,16]), alors la conductivité thermique intrinsèque des NTC au sein du réseau, peut aussi être gravement altérée.

Si à l'instar de la conductivité électrique, le transfert de chaleur est assuré par le réseau de NTC, la conductivité thermique radiale devrait être inférieure à la conductivité axiale. En effet, le nombre d'interactions phonon/interface limitant la conductivité thermique, doit être moins élevé dans les couches radiales des composites que dans les couches axiales. Toutefois, nous observons au contraire une conductivité thermique radiale des composites supérieure à leur conductivité axiale. Nous supposons donc *qu'a priori*, le transfert de chaleur au sein de nos composites ne semblent pas être assuré par le réseau de NTC. En effet, des résistances thermiques de contact trop élevées aux interfaces NTC/NTC interdisent peut-être tout transfert de chaleur. Les nanotubes de carbone pourraient être alors supposés isolés thermiquement les uns des autres.

4.1.6 Équation de la chaleur

En règle générale, pour étudier les transferts thermiques par conduction, il est nécessaire d'identifier le régime dans lequel l'étude doit être faite. Deux régimes sont différenciés : le régime transitoire et le régime stationnaire. Dans la suite de l'étude, nous nous intéresserons seulement au régime stationnaire, qui présente l'avantage de simplifier l'étude théorique de la conductivité thermique d'un matériau, traversé dans le temps par un flux de chaleur constant.

Afin de rappeler l'expression générale de l'équation de la chaleur, considérons un corps solide homogène et isotrope possédant deux plans infiniment voisins, notés P et P'. En régime stationnaire, la loi de Fourier permet de déterminer la distribution des températures et le flux de chaleur traversant le matériau.

La méthodologie employée pour résoudre le problème suit quatre étapes :

- La détermination d'un volume élémentaire représentatif de la géométrie du système,
- L'écriture du bilan d'énergie thermique,
- L'introduction de l'équation de Fourier et établissement de l'équation locale,
- L'intégration de l'équation locale afin de déterminer les profils de la densité de flux

q et de la température T.

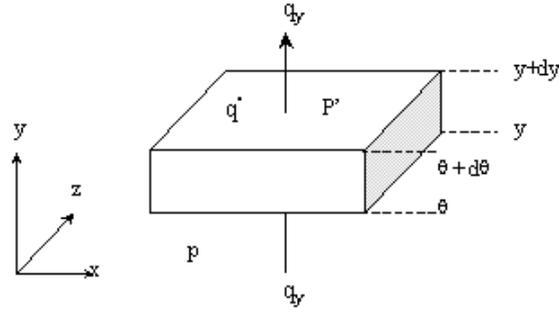


Fig. 4.3. Bilan d'énergie thermique en régime stationnaire

Aux vues de la figure (Fig - 4.3), si le gradient de température est selon la direction y, le bilan d'énergie thermique conduit à :

$$q_{y|y}.dxdz - q_{y|y+dy}.dxdz + \dot{q}.dxdydz = 0 \quad (4.19)$$

où :

- $q_{y|y}.dxdz$ est l'expression du flux de chaleur entrant par conduction,
- $q_{y|y+dy}.dxdz$ est l'expression du flux de chaleur sortant par conduction,
- $\dot{q}.dxdydz$ est l'expression du flux généré ou consommé dans le volume élémentaire

L'équation (4.19) devient après développement :

$$-\frac{\partial q}{\partial y}.dydxdz + \dot{q}.dxdydz = 0 \quad (4.20)$$

En injectant l'équation de Fourier et en divisant par le volume élémentaire, l'équation (4.20) devient :

$$\frac{\partial(\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y})}{\partial y} + \dot{q} = 0 \quad (4.21)$$

Enfin, pour déterminer la distribution en température dans le matériau étudié, il suffit d'intégrer l'équation (4.21) en introduisant les conditions aux limites. La solution sera linéaire si le terme (\dot{q}) est nul, et sera parabolique si ce même terme existe.

Le problème, ici mono-dimensionnel, peut être traité en trois dimensions. Si le matériau est isotrope, l'équation (4.21) à intégrer devient alors :

$$\frac{\partial(\lambda \frac{\partial T}{\partial x})}{\partial x} + \frac{\partial(\lambda \frac{\partial T}{\partial y})}{\partial y} + \frac{\partial(\lambda \frac{\partial T}{\partial z})}{\partial z} + \dot{q} = 0 \quad (4.22)$$

Si la conductivité thermique est constante et isotrope, la conductivité thermique (λ) est identique quelle que soit la direction considérée et l'équation (4.22) devient finalement :

$$\lambda \cdot \nabla^2 T + \dot{q} = 0 \quad (4.23)$$

L'équation (4.23) est la solution générale de la propagation de la chaleur par conduction pure. Dans le cas particulier où il n'y a aucun flux généré ou consommé dans le volume élémentaire, l'équation de la chaleur dans une direction donnée (suivant x dans notre exemple) ne se résume qu'à l'expression de l'équation de Fourier, à savoir :

$$q_x = -\lambda_x \frac{dT}{dx} \iff dT = -\frac{\Phi_x}{\lambda_x S} dx \quad (4.24)$$

Par intégration, il est possible de calculer le profil de température dans l'épaisseur e du volume élémentaire.

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = - \int_{x_1}^{x_2} \frac{\Phi_x}{\lambda_x S} dx \Rightarrow \Phi = \frac{\lambda_x S}{e} (T_1 - T_2) \quad (4.25)$$

Finalement, il est possible de déterminer la résistance thermique propre au volume élémentaire :

$$R = \frac{(T_1 - T_2)}{\Phi} = \frac{e}{\lambda_x S} \quad (4.26)$$

4.2 Modèle analytique de la conductivité thermique

4.2.1 Rappel et analyse de la bibliographie

Dans ce paragraphe, nous souhaitons porter un jugement plus critique sur les résultats bibliographiques concernant la conductivité thermique des NTC et des composites. Nous présenterons également les modèles analytiques ou numériques, les plus utilisés pour prédire la conductivité thermique des composites chargés en NTC. De ce tra-

vail de réflexion préliminaire, il sera possible d'estimer avec pertinence la valeur des paramètres influant sur la conductivité de nos composites.

4.2.1.1 Conductivité réelle des nanotubes

La propagation et la transmission de la chaleur dans les nanotubes est assurée très majoritairement par les phonons. La résistivité de nanotubes parfaits et isolés, ne s'explique donc que par des interactions phonon-phonon (processus *Umklapp*) [8, 16] et phonon-électron [11] dans le cas de MWNT. Cependant, les nanotubes ne sont jamais parfaits, et la concentration de défauts et de lacunes, de même que leur assemblage en faisceaux (en contact avec d'autres NTC) sont des sources de diffusion de phonons. La multiplication de ces interactions limite le libre parcours moyen des phonons (\tilde{l}), et par conséquent la conductivité thermique des NTC (d'après l'équation 4.11). Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre (Par - 1.2.2), de nombreuses équipes de recherche émettent de sérieuses réserves quant à la conductivité thermique théorique extrêmement élevée des nanotubes de carbone, avancée notamment par Berber *et al.* [8]. L'équipe de Kondo *et al.* [174] a d'ailleurs calculé que l'introduction de seulement 1% de lacunes dans la structure d'un SWNT (8,0) suffisait à faire chuter d'environ 75% sa conductivité longitudinale. Auparavant Che *et al.* [9] avaient déjà démontré l'importante contribution des défauts et des lacunes sur la dégradation de la conductivité thermique. D'un point de vue expérimental, des mesures de conductivité ont été réalisées, mais du fait de leur grande complexité, une incertitude sur ces mesures persiste. Les conductivités thermiques référencées dans la littérature pour des MWNT varient d'un ordre de grandeur et sont comprises entre 200 Wm⁻¹K⁻¹ et 2069 Wm⁻¹K⁻¹ [11, 13, 175, 176]. Il est impossible d'attribuer une valeur standard de conductivité thermique aux NTC, car elle dépend essentiellement de la géométrie des nanotubes et de la concentration en défauts de structure. Alexei L. Efros [177] a dernièrement estimé que la conductivité thermique d'un faisceau hexagonal composé de 7 nanotubes (Fig - 4.4) ne pouvait excéder 300 Wm⁻¹K⁻¹, et ce malgré une conductivité thermique propre aux NTC, de 3000 Wm⁻¹K⁻¹. Il suppose que ces faisceaux de nanotubes sont constitués de nanotubes longs de 1 μm, joints bout à bout. Il propose

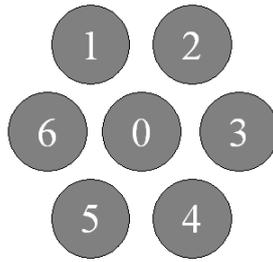
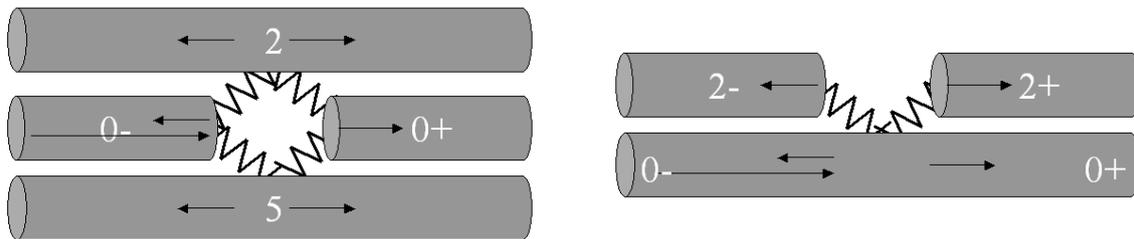


Fig. 4.4. Section d'un faisceau de nanotubes [177]

d'étudier les diffusions de phonons aux terminaisons de chaque nanotube (Fig - 4.5). En faisant le bilan des quantités de mouvement (vibrations des réseaux) engendrées



(a) Premier mécanisme de diffusion : terminaison localisée au centre du faisceau. L'onde venant du NTC 0- est en partie réfléchi à la terminaison du tube, et transmise au NTC 0+ avec simultanément une excitation (transmission) aux 6 NTC voisins

(b) Second mécanisme de diffusion : terminaison localisée en périphérie du faisceau. L'onde venant du NTC 0- est diffusée par la terminaison du NTC 2; une partie de cette onde est réfléchi dans le NTC 0-, transmise dans le NTC 0+ et engendre des ondes dans le NTC 2

Fig. 4.5. Mécanismes de diffusion aux terminaisons des nanotubes, dans le faisceau [177]

par ces interactions phonons/terminaisons, il trouve d'une part que le libre parcours moyen des phonons est environ égal au septième de la longueur des NTC, à savoir environ 140 nm. Cette estimation du libre parcours moyen d'un phonon au sein d'un faisceau est à rapprocher à celle (100 nm) de Hone *et al.* [178], pour des SWNT assemblés en faisceau au sein de tapis enchevêtrés. D'autre part, la dispersion des phonons aux terminaisons des nanotubes, semblerait limiter la conductivité thermique de tels faisceaux à seulement $300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

La conductivité thermique de « massifs » (terme employé dans la littérature pour qualifier des matériaux constitués à 100% de NTC) de nanotubes a également fait l'objet de nombreuses études. Les résultats de ces études convergent tous vers la même conclusion. La conductivité thermique de ces matériaux est fortement dégradée par rapport à celle estimée pour des nanotubes isolés. En 1999, les premières études de

Hone *et al.* [178] portant sur les massifs de NTC ont montré que la conductivité d'un massif de SWNT désordonnés n'était voisine que de $0,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Du fait de la faible densité de leur matériau, Hone *et al.* ont estimé à l'époque que la conductivité thermique d'un échantillon dense de NTC devrait être d'environ $36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Par la suite de meilleurs résultats de conductivité ont été enregistrés par Hone *et al.* [12, 151] sans pour autant observer des conductivités proches de celles des NTC élémentaires. Ils ont toutefois montré qu'une fine couche de SWNT alignés sous un puissant champ magnétique, possédait une conductivité thermique anisotrope. Dans le sens des nanotubes, cette conductivité avoisinait $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, tandis qu'elle n'était que de seulement $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans le sens transverse. Gonner *et al.* [179] ont procédé également à des mesures de conductivité thermique sur des massifs présentant un fort alignement des nanotubes. Ces matériaux obtenus suite à la filtration de NTC (*buckypaper*) posséderaient aussi de très modestes conductivités thermiques : environ $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans le sens transverse et $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans le sens d'alignement des NTC. En accord avec ces résultats, Xu *et al.* [180] et Yi *et al.* [14] n'ont estimé respectivement qu'à 40 et $25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ la conductivité thermique d'un tapis de MWNT de 100 et 30 nm de diamètre, et espacés les uns des autres d'environ 100 nm .

Il est intéressant de signaler que certains travaux ont sérieusement remis en cause l'idée que la faible densité des massifs de NTC puisse être à l'origine des faibles valeurs de conductivité enregistrées. Néanmoins, des mesures de conductivités thermiques de massifs denses ont prouvé le contraire. Hone *et al.* [15] ont en effet observé une chute de la conductivité des tapis de NTC de 35 et $2,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour des taux de densification respectifs de 2 et 70% . De même, Zhang *et al.* [181] n'ont obtenu qu'une conductivité de $4,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour des massifs de NTC frittés à 2000°C au SPS (densification après frittage avoisinant 81%).

En conclusion, nous admettons que, sous l'action des forces Van Der Waals, les NTC s'assemblent en faisceaux qui présentent vraisemblablement une conductivité thermique inférieure à $1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

4.2.1.2 Conductivité des composites

Dans le cadre de l'étude de la conductivité thermique de composites chargés en NTC, un grand nombre de travaux portent sur les composites à matrices polymères. Quelques équipes se sont néanmoins intéressées aux matrices céramiques. Les résultats obtenus sont très différents suivant la nature de la matrice. Cependant, un résultat est commun à l'ensemble de ces travaux. Tous les matériaux étudiés présentent une conductivité thermique anisotrope. Très souvent, les modes d'élaboration des composites orientent, volontairement ou non, les NTC au sein de la matrice. La conductivité mesurée dans le sens d'orientation des NTC (notée généralement $\lambda_{//}$) est plus élevée que celle mesurée dans le sens transverse (notée λ_{\perp}).

Les travaux menés sur les matrices polymères (élastomère [182,183], résine époxyde [156, 184–187], PolyVinylidene DiFluoride [188], etc.) ont tous abouti à une amélioration plus ou moins marquée de la conductivité thermique. L'amélioration de la conductivité est annoncée dans certaines études, proche de 65% [183], 80% [156] voire 125% [184] (pour une valeur nominale de conductivité thermique de la matrice voisine de $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Certains paramètres interviennent bien évidemment sur cet accroissement de conductivité : les résistances de contact [156,188], la nature [184–186], la dispersion et l'orientation [182] des NTC. A cette liste, nous pourrions ajouter l'effet des impuretés issues de la formulation de ces composites, ou de la synthèse des NTC extraits : les dispersants, les pelotes de nanotubes issues de l'extraction, les catalyseurs métalliques, les résidus carbonés [187]... L'impact de ces éléments sur la conductivité thermique du composite peut sembler *a priori* insignifiant : l'est-il vraiment significatif sur une amélioration absolue d'environ $0,2$ à $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$? De plus, cette amélioration apparente ne serait-elle pas liée à la faible conductivité nominale de la matrice ? Huang *et al.* [182] ont enregistré une amélioration de la conductivité thermique de leurs composites, chargés à 0,4%vol de NTC, de 116% et 283%, pour des conductivités de matrices respectivement égales à $0,56 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (élastomère silicone 706 commercialisé par Baihehua Adhesive Plant) et $0,23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (élastomère silicone S160 commercialisé par Dow Corning).

Quelques travaux ont été menés sur des matrices céramiques ($BaTiO_3$ [189] et Al_2O_3 [170, 171]) présentant des conductivités thermiques plus élevées que celles des matrices po-

lymères référencées précédemment. Les auteurs mettent en évidence une dégradation de la conductivité thermique des composites avec l'augmentation de la quantité de NTC. Pour expliquer la chute de conductivité, l'ensemble de ces études supposent l'existence de résistances de contact élevées.

4.2.1.3 Modélisations proposées dans la littérature

La modélisation des composites à matrice métallique, polymère ou céramique, a fait, depuis plus d'un siècle, l'objet de nombreuses études. Les modèles proposés surestiment souvent la conductivité thermique des composites. Cette sur-estimation rend compte en réalité, de la grande difficulté à mettre en équation l'ensemble des mécanismes intervenant dans la propagation de la chaleur au sein d'un solide hétérogène. Néanmoins, les derniers travaux de modélisation permettent de prédire plus fidèlement l'évolution de la conductivité thermique. Les modèles récents proposés dans le domaine des composites chargés en NTC reposent sur les mêmes principes. Nous proposons d'établir dans ce paragraphe, un récapitulatif des principaux modèles tentant de prédire la conductivité thermique de matériaux hétérogènes. Deux grandes familles de modèles peuvent être différenciées :

- celle qui considère l'interface particule/matrice comme parfaite (*i.e.* ne constituant donc pas un obstacle à la propagation de la chaleur),
- celle qui prend en compte l'influence de l'interface particule/matrice en lui attribuant une résistance thermique, dès lors appelée résistance thermique de contact.

4.2.1.3.1 Modèles simples et bornes de Wiener

Par analogie avec les résistances électriques montées en série ou en parallèle, il est très facile d'estimer la conductivité thermique de composites lamellaires. Nous étudions seulement deux orientations limites (perpendiculaire et parallèle) des couches du composite, par rapport au flux de chaleur qui traverse le matériau (Fig 4.6).

• Modèle des couches en série

Dans le cas de couches en série (Fig - 4.6a), d'après l'équation (4.26) et l'analogie électrique, la résistance thermique totale du composite de conductivité thermique λ_e ,

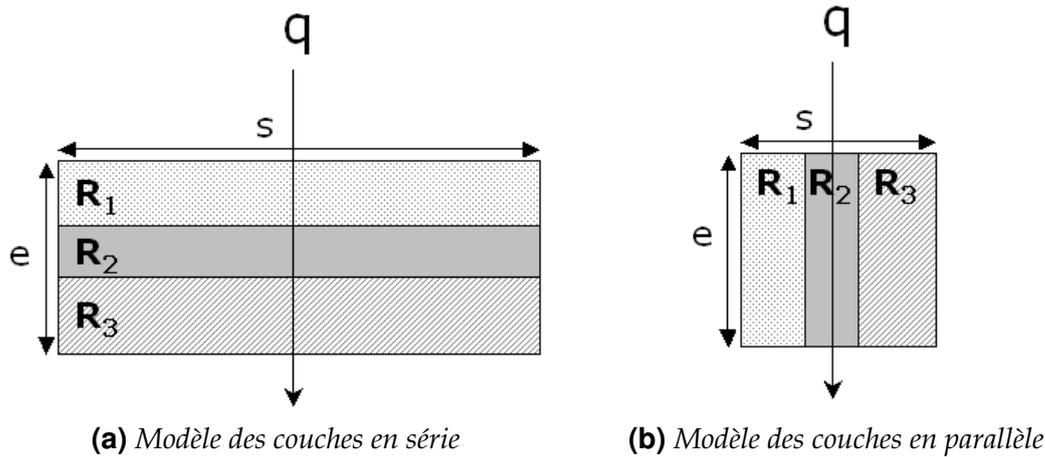


Fig. 4.6. Modèles simples des composites lamellaires

d'épaisseur e et de surface S (surface perpendiculaire au flux de chaleur) peut s'écrire :

$$R_{th} = R_1 + R_2 + R_3 \iff \frac{e}{S\lambda_e} = \frac{e_1}{S\lambda_1} + \frac{e_2}{S\lambda_2} + \frac{e_3}{S\lambda_3} \quad (4.27)$$

Où e_1, e_2 et e_3 sont respectivement les épaisseurs des couches de résistances thermiques R_1, R_2, R_3 et de conductivités thermiques $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. La conductivité thermique du composite est alors égale à :

$$\lambda_e = \frac{1}{\frac{\phi_1}{\lambda_1} + \frac{\phi_2}{\lambda_2} + \frac{\phi_3}{\lambda_3}} \quad (4.28)$$

Avec ϕ_1, ϕ_2 et ϕ_3 , les fractions volumiques des trois différentes phases composant le matériau.

L'équation (4.28) est l'expression de la borne inférieure de Wiener (moyenne harmonique pondérée des conductivités thermiques de chaque constituant) appliquée à trois couches de natures différentes. L'expression générale de cette borne inférieure est la suivante :

$$\lambda_e = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{\phi_i}{\lambda_i} \right)} \quad (4.29)$$

• Modèle des couches en parallèle

Dans le cas de couches en parallèle (Fig - 4.6b), d'après l'équation (4.26) et l'analogie

électrique, la résistance thermique totale du composite est égale à :

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \iff \frac{S\lambda_e}{e} = \frac{S_1\lambda_1}{e} + \frac{S_2\lambda_2}{e} + \frac{S_3\lambda_3}{e} \quad (4.30)$$

Où S_1 , S_2 et S_3 sont respectivement les surfaces perpendiculaires au flux de chaleur des couches de résistances thermiques R_1 , R_2 , R_3 . La conductivité du composite peut alors s'écrire :

$$\lambda_e = \phi_1\lambda_1 + \phi_2\lambda_2 + \phi_3\lambda_3 \quad (4.31)$$

L'équation (4.31) est l'expression de la borne supérieure de Wiener (moyenne arithmétique des conductivités thermiques de chaque constituant) appliquée à trois couches de natures différentes. L'expression générale de cette borne supérieure est la suivante :

$$\lambda_e = \sum_i \phi_i\lambda_i \quad (4.32)$$

Les bornes supérieure et inférieure de Wiener sont quelques fois utilisées pour établir le domaine d'existence de la conductivité thermique d'un composite fibreux. Dans ce cas, l'orientation globale des fibres dans une matrice, est assimilée à un composite à structure lamellaire (Fig 4.6). Les bornes de Wiener exprimeraient alors la conductivité minimale et maximale que le composite serait susceptible de présenter. Toutefois, ces bornes ne peuvent être utilisées que pour des matériaux où il est possible de négliger les résistances thermiques de contact aux interfaces.

4.2.1.3.2 Autres modèles ne prenant pas en compte les interfaces

Les premières études de la conductivité thermique de systèmes bi ou multiphasés, portaient sur des particules en suspension dans un fluide. L'intérêt de tels systèmes réside dans la relative facilité à obtenir des milieux homogènes présentant une bonne dispersion des particules élémentaires. Ces milieux peuvent alors être traités comme des milieux homogènes équivalents possédant une conductivité thermique effective. Cette approche permet en d'autres termes de décrire la propriété effective (ici la conductivité thermique) d'un milieu hétérogène sur la base d'un milieu homogène équivalent. Elle est bien évidemment étendue aux composites solides, à partir du moment où la

dispersion des secondes phases, est estimée suffisante à l'application de cette approximation. Une fois cette approche du milieu homogène équivalent validée, des lois de mélanges s'appliquent. Ces lois, supposant des contacts parfaits entre les phases, permettent alors de prédire la propriété effective du milieu. L'une des plus utilisée est certainement le modèle du milieu effectif de Maxwell-Garnett [190]. Établi en 1904, il s'appliquait initialement au calcul de la permittivité effective d'un matériau biphasé. La formule générale de Maxwell-Garnett s'écrit :

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} = \phi \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (4.33)$$

Où ϕ est la fraction volumique des particules, ϵ_e est la permittivité effective du milieu, ϵ_m et ϵ_p sont respectivement les permittivités électriques de la matrice et des particules. Par analogie, la conductivité thermique d'un matériau biphasé peut s'écrire :

$$\frac{\lambda_e - \lambda_m}{\lambda_e + 2\lambda_m} = \phi \frac{\lambda_p - \lambda_m}{\lambda_p + 2\lambda_m} \iff \frac{\lambda_e}{\lambda_m} = 1 + \frac{3\phi(\alpha - 1)}{(\alpha + 2) - \phi(\alpha - 1)} \quad (4.34)$$

Avec $\alpha = \frac{\lambda_p}{\lambda_m}$

Où λ_e est la conductivité thermique effective du milieu, λ_m et λ_p sont respectivement les conductivités thermiques de la matrice et des particules.

La relation (4.34) n'est valable que pour de faibles fractions volumiques de particules. Elle ne fait apparaître aucun terme de géométrie, car elle ne s'applique que pour des particules de forme sphérique.

En 1962, Hamilton et Crosser [191] proposent un modèle qui prend en compte la morphologie des particules :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = \frac{\alpha + (n - 1) - (n - 1)(1 - \alpha)\phi}{\alpha + (n - 1) + (1 - \alpha)\phi} \quad (4.35)$$

Où $n \approx 3$ pour des particules sphériques et $n \approx 6$ pour des particules cylindriques. Toutefois, Eastman *et al.* [192] ont mis en exergue les limitations du modèle d'Hamilton et Crosser. Bien que ce modèle prenne en compte la fraction volumique et la morphologie générale des particules, il semble insuffisant pour expliquer les transferts de chaleur intervenant dans les milieux hétérogènes. D'autres modèles, semblables à celui d'Ha-

milton et Crosser, ont été proposés. Choi *et al.* [193] ont recensé un certain nombre de ces modèles et ont également montré qu'aucun d'entre-eux ne permettait d'expliquer l'évolution anormale de la conductivité thermique de leurs suspensions de NTC dans l'huile. Les modèles ne prenant en compte l'état de dispersion, l'orientation et la morphologie du renfort ne peuvent pas expliquer totalement l'évolution de la conductivité thermique des composites en fonction de la fraction volumique de ce renfort.

La grande majorité de ces modèles surestime en fait la conductivité thermique, car ils ne prennent pas en compte les résistances de contact entre les renforts et la matrice.

4.2.1.3.3 Prise en compte de l'interface particule/matrice dans les modèles

Bien que l'effet néfaste des interfaces sur la conductivité thermique des composites soit connu depuis de nombreuses années, les études théoriques de ces effets n'ont été entreprises que depuis les années 86-87, avec notamment les travaux de Benveniste [194,195] et d'Hasselman et Johnson [196]. Dans ses premiers travaux Benveniste [194] considère des composites faiblement chargés en particules sphériques afin de négliger les perturbations du champ de température local dues à la proximité des inclusions. Il introduit une résistance de contact (résistance de type Kapitza) à l'interface particule/matrice et suppose alors une discontinuité de température à cette interface. Puis il élargit son étude [195] à des composites plus fortement chargés. Dès lors, Benveniste intègre à son modèle les interactions entre particules qu'il traite en appliquant deux modèles. Le premier est issu du travail de Kerner [197], sur la conductivité électrique de composites avec des interfaces parfaites. Le second est basé sur la théorie de Mori-Tanaka [198] utilisée pour l'étude des propriétés mécaniques de composites aux interfaces parfaitement pontées.

Les travaux d'Hasselman et Johnson [196] sont basés sur l'approche de Maxwell. Ils introduisent également l'effet de l'interface particule/matrice, et la taille des particules qui peuvent être cylindriques ou sphériques dans le calcul de la conductivité thermique effective. Ils supposent eux aussi, que les particules sont bien dispersées et en faible concentration afin de négliger les perturbations du champ de température.

Dans les années 90, d'autres travaux tels que ceux d'Every *et al.* [199] adaptent le modèle d'Hasselman à des concentrations de particules sphériques plus élevées. Ils obtiennent

la loi suivante :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = \frac{[\alpha(1 + 2\xi) + 2] + 2\phi [\alpha(1 - \xi) - 1]}{[\alpha(1 + 2\xi) + 2] - \phi [\alpha(1 - \xi) - 1]} \quad (4.36)$$

Avec

$$\xi = \frac{R_k \lambda_m}{a} \quad (4.37)$$

Où R_k est la résistance Kapitza, et a le rayon des particules supposées sphériques et monodisperses. Davis et Artz [200] ont confirmé la validité des travaux d'Every *et al.* en comparant les résultats de ces derniers à ceux obtenus par simulation numérique d'un modèle de type axisymétrique.

Finalement, d'autres auteurs ont modélisé la résistance de contact en la présentant sous la forme d'une calotte qui enrobe les particules. Cette calotte possède une épaisseur finie et une conductance donnée. Suivant ce concept, Hatta et Taya [201], Benveniste et Miloh [202] et Dunn et Taya [1] ont proposé des modèles analytiques plus complets qui prédisent la conductivité effective des composites en fonction de la taille, de la morphologie et de l'orientation de particules plus ou moins ellipsoïdales. Ces modèles prennent en compte les perturbations du champ de température liées à la proximité des particules.

4.2.1.3.4 Modèle de Ce-Wen Nan : un modèle complet

L'un des modèles analytiques les plus complets, et de formulation simple, est celui de Ce-Wen Nan [203]. Basé sur l'approche dite de diffusion multiple, qu'il a notamment développé pour prédire les propriétés effectives de composites piézoélectriques [204], le modèle de Ce-Wen Nan s'adapte à toutes les géométries simples (sphérique, ellipsoïdale, fibres continues) de particules. Il tient compte également des résistances thermiques de contact, de l'orientation, de la fraction volumique et de la conductivité thermique des particules. Notons que Ce-Wen Nan définit l'orientation par un angle (θ) que forme les particules avec l'axe z du repère cartésien (x, y, z) , dans lequel le système (composite) est défini. Suivant la géométrie des particules, le modèle de Ce-Wen Nan aboutit à l'expression exacte des modèles d'Hasselman et Johnson [196], et de Benveniste [195]. La formulation générale du modèle de Ce-Wen Nan pour un composite

constitué de particules ellipsoïdales sans orientation préférentielle est :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = \frac{3 + \phi [2\beta_x(1 - L_z) + \beta_y(1 - L_z)]}{3 - \phi [2\beta_x L_x + \beta_z L_z]} \quad (4.38)$$

Avec

$$\beta_x = \frac{\lambda_p^x - \lambda_m}{\lambda_m + L_x(\lambda_p^x - \lambda_m)} \quad \text{et} \quad \beta_z = \frac{\lambda_p^z - \lambda_m}{\lambda_m + L_z(\lambda_p^z - \lambda_m)} \quad (4.39)$$

$$L_x = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} - \frac{p}{2(p^2 - 1)^{3/2}} \cosh^{-1}(p) \quad \text{et} \quad L_z = 1 - 2L_x \quad (4.40)$$

Où p est le rapport entre le grand et le petit axe de la particule ellipsoïdale, et $\lambda_p^x (= \lambda_p^y)$ et λ_p^z sont respectivement les conductivités thermiques « globales » (conductivité prenant en compte la résistivité de l'interface particule/matrice) transverse et longitudinale des particules.

Si nous considérons un facteur de forme p supérieur à 100 (fibres longues, NTC, etc.), nous obtenons les simplifications suivantes :

$$L_x = 0,5 \quad ; \quad L_z = 0 \quad ; \quad \lambda_p^x = \frac{\lambda_p}{1 + \xi \frac{\lambda_p}{\lambda_m}} \quad \text{et} \quad \lambda_p^z = \lambda_p \quad (4.41)$$

Où ξ est défini par l'équation (4.37) pour $a = a_x$ (avec a_x : petit axe des particules ellipsoïdales) et λ_p est la conductivité thermique des particules.

Selon le modèle de Ce-Wen Nan, la conductivité thermique effective d'un composite constitué de NTC dispersés aléatoirement et sans orientation préférentielle dans la matrice est :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = \frac{3 \left(\frac{\lambda_p^x}{\lambda_m} + 1 \right) + \phi \left[2 \left(\frac{\lambda_p^x}{\lambda_m} - 1 \right) + \left(\frac{\lambda_p^x}{\lambda_m} + 1 \right) \left(\frac{\lambda_p^z}{\lambda_m} - 1 \right) \right]}{3 \left(\frac{\lambda_p^x}{\lambda_m} + 1 \right) - 2\phi \left(\frac{\lambda_p^x}{\lambda_m} - 1 \right)} \quad (4.42)$$

• Résistance de contact négligée

Ce-Wen Nan propose une version simplifiée de l'équation (4.42) [205] pour des composites dont la conductivité thermique matricielle est très inférieure à celle des nanotubes :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = \frac{3 + \phi \frac{\lambda_p}{\lambda_m}}{3 - 2\phi} \quad (4.43)$$

Où ($\xi \xrightarrow{R_k \rightarrow 0} 0$) implique :

$$\lambda_p^x = \lambda_p^z = \lambda_p \quad (4.44)$$

Finalement, d'après le modèle de Ce-Wen Nan, en négligeant les résistances de contact, un composite faiblement chargé en nanotubes ($\phi \approx 0,01$) bien dispersés, sans orientation préférentielle, présente un accroissement de conductivité thermique effective voisin de :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = 1 + \phi \frac{\lambda_p}{3\lambda_m} \quad (4.45)$$

• Prise en compte de la résistance de contact

Ce-Wen Nan a modifié son modèle destiné aux composites chargés en NTC non orientés (4.38) afin d'intégrer les résistances de contact [155].

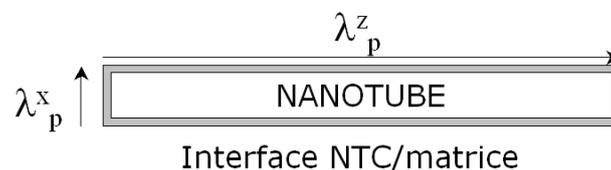


Fig. 4.7. Illustration schématique proposée par Ce-Wen Nan, d'un élément composite formé d'un nanotube enrobé d'une couche de barrière thermique interfaciale très fine [155]

Les conductivités transverse et longitudinale (λ_p^x et λ_p^z) de l'élément composite peuvent être calculées directement à partir de la loi des mélanges d'un modèle série : interface/nanotube/interface. Nous obtenons dès lors :

$$\frac{1}{\lambda_p^x} = \frac{2R_k}{d} + \frac{1}{\lambda_p} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\lambda_p^z} = \frac{2R_k}{L} + \frac{1}{\lambda_p} \quad (4.46)$$

Où d , L et λ_p sont respectivement le diamètre, la longueur et la conductivité thermique du nanotube.

Pour un facteur de forme ($p = L/d$) supérieur à 100 et une fraction volumique en NTC proche de 1%, Ce-Wen Nan propose l'expression de l'accroissement de conductivité

thermique effective suivante :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_m} = 1 + \phi \frac{p}{3} \left(\frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_m}}{p + \lambda_p \frac{2R_k}{d}} \right) \quad (4.47)$$

L'expression (4.47) démontre que la résistance thermique de contact (R_k) dégrade l'accroissement de la conductivité thermique des composites.

De nombreux travaux récents [156, 158, 159, 185, 189] sur les composites renforcés par des NTC, ont adopté le modèle de Ce-Wen Nan, le considérant comme étant l'un des modèles les plus robustes.

L'application des modèles analytiques prédisant la conductivité thermique en tenant compte de la résistance thermique de contact exige de connaître au moins l'ordre de grandeur de cette résistance.

4.2.1.4 Estimation des résistances thermiques de contact

Suivant le type de matrice considéré, la nature du renfort et la géométrie de l'interface, les résistances thermiques de contact peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. Il

Nature de la matrice	R_k (Km ² W ⁻¹)	Équipes
Polymère Polymère/aluminium	1,52.10 ⁻⁴ 8,3.10 ⁻⁵	Wu <i>et al.</i> [206]
Céramique	7,5.10 ⁻⁶	Huang <i>et al.</i> [189]
Huile	3.10 ⁻⁷	Q.Z.Xue [158]
Polymère Liquide	2.10 ⁻⁷ 3,3.10 ⁻⁸	Shenogin <i>et al.</i> [157]
Polymère	* 8,33.10 ⁻⁸	Huxtable <i>et al.</i> [207]
Métal	* 3.10 ⁻⁸	Wang <i>et al.</i> [208]
Polymère	2,6.10 ⁻⁸ 2,4.10 ⁻⁹	Bryning <i>et al.</i> [156]

TAB. 4.1. Résistances thermiques de contact NTC/matrice estimées (généralement sur la base du modèle de Ce-Wen Nan [155]) ou mesurées (*)

est très délicat, voire impossible, de fournir une valeur exacte de cette résistance. Néanmoins, quelques équipes de recherche ont tenté de les estimer dans le cadre d'études portant sur des composites chargés en NTC. Les valeurs des résistances thermiques de contact dans des composites denses, sont généralement comprises entre 1.10^{-9} et $1.10^{-4} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$ (Tab - 4.1).

Dans le cadre de notre étude, il est difficile d'estimer la résistance thermique de contact, en ne considérant comme seul critère que la nature des deux phases constituant le composite. Nous supposons que cette résistance thermique de contact est comprise dans un large domaine de valeurs, vraisemblablement supérieure à $1.10^{-9} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$.

4.2.2 Élaboration de notre modèle

Nous nous proposons d'élaborer un modèle permettant de prédire la conductivité thermique de nos composites. Nous souhaitons que notre modèle soit adaptable à nos deux grandes familles de composites : les composites préparés par mélange de suspensions (NTC-Pelotes/matrice) et ceux élaborés par croissance *in-situ* de NTC (NTC/matrice). Le modèle de Ce-Wen Nan ne semble pas *a priori*, le plus indiqué pour prédire la conductivité thermique de nos matériaux. Deux raisons majeures s'opposent en effet à son utilisation :

- Il ne considère qu'une seule géométrie commune à toutes les particules : hors certains de nos composites présentent deux géométries très différentes (pelotes et NTC),
- Quand il prend en compte les résistances thermiques de contact, l'expression du taux d'accroissement de la conductivité thermique effective (4.47) ne prévoit aucune détérioration de la conductivité effective elle-même, en fonction du pourcentage volumique de NTC. Pourtant, nous avons constaté expérimentalement une chute significative de cette conductivité.

Le choix de notre étude s'est porté sur une modélisation de type numérique. Cette modélisation comprend la création par le calcul d'une microstructure représentative de la microstructure réelle. Cette microstructure est discrétisée en domaines élémentaires. Dans chaque domaine, un calcul de la conductivité thermique locale est effectué. Finalement, une conductivité thermique globale des composites est estimée à partir des

moyennes des conductivités thermiques locales.

Les quatre hypothèses initiales de notre modèle sont les suivantes :

- Les NTC sont assemblés en faisceaux formés de 7 NTC (Fig - 4.4). En effet, il est assez rare d'observer des NTC isolés, car ils se regroupent généralement en faisceaux sous l'action des forces de Van der Waals.
- Les faisceaux de NTC sont considérés isolés thermiquement les uns des autres.
- Les résistances thermiques de contact carbone/matrice sont supposées de type Kapitza.
- Les perturbations locales du champ de température dues à la proximité des particules les unes des autres sont négligées : approximation acceptable pour des composites considérés comme dilués (fractions volumiques de carbone < 10 %).

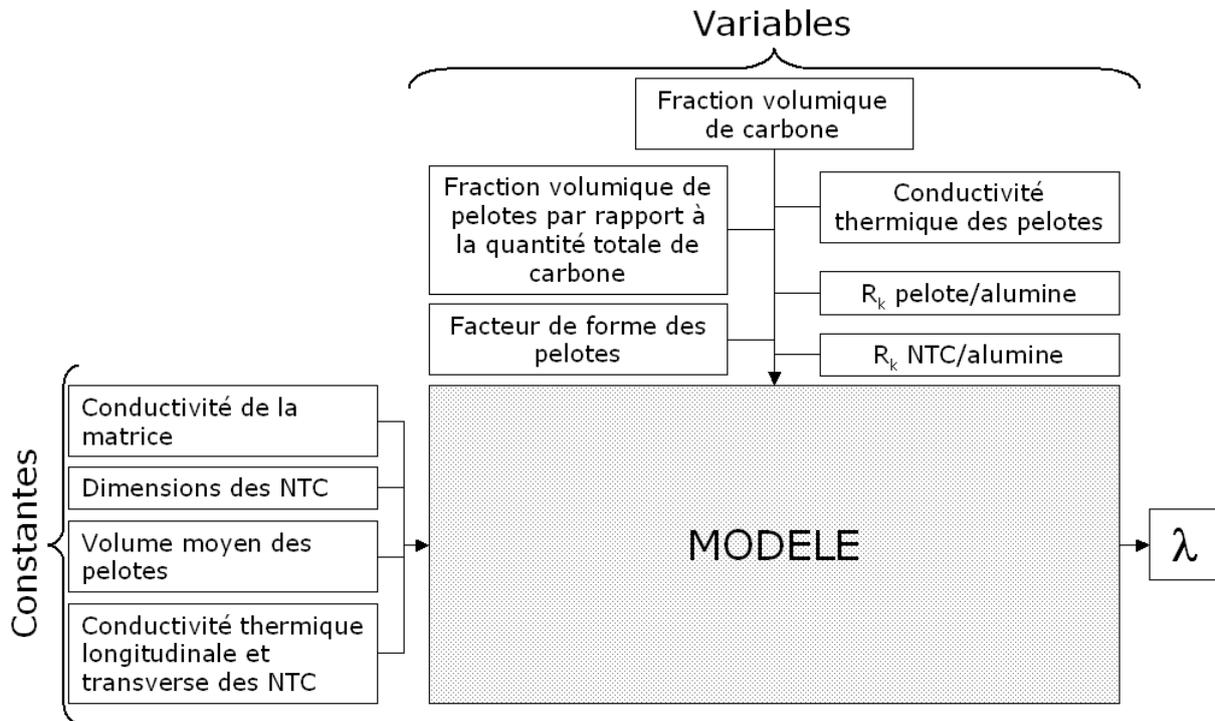


Fig. 4.8. Constantes et variables prises en compte dans le modèle (NTC orientés dans le plan radial)

La première étape de l'élaboration du modèle est de recenser l'ensemble des constantes et des variables qui sont susceptibles d'agir, de façon significative, sur le calcul de la conductivité thermique (Fig - 4.8). La correspondance des valeurs calculées par le biais du modèle avec celles obtenues expérimentalement, fournira une estimation des variables. Ces valeurs estimées seront discutées par la suite. Il est à noter qu'un nombre conséquent de variables favorisent l'obtention d'une solution calculée proche des va-

leurs expérimentales. Cependant, toute augmentation du nombre de variables se fait au détriment de la simplicité du modèle. Nous avons donc supposé un certain nombre de facteurs constants. Notre choix s'est prioritairement porté sur les grandeurs physiques pour lesquelles nous disposons d'une bonne estimation. La figure 4.8 récapitule l'ensemble des grandeurs physiques, constantes ou variables, que nous désirons prendre en compte dans le modèle.

4.2.2.1 Construction du modèle

Les méthodes de préparation des échantillons laissent supposer que nos composites sont axisymétriques. Nous proposons alors de limiter notre modélisation à une étude 2D. Le domaine d'étude choisi est le plan de coupe (X,Y) (Fig - 4.9) passant par l'axe

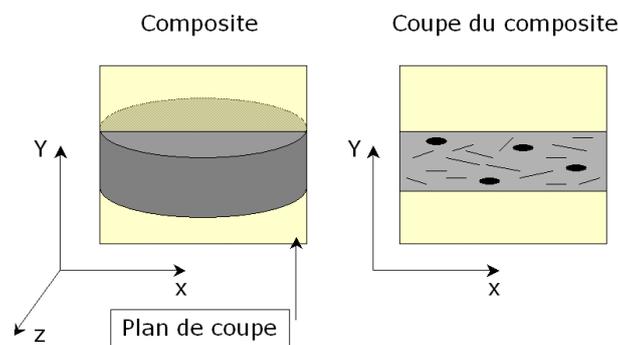


Fig. 4.9. *Domaine d'étude : modélisation 2D*

de symétrie de l'échantillon composite. Ce plan, dans lequel chaque élément peut être localisé grâce au repère cartésien (X,Y), est celui qui révèle l'orientation des particules (pelotes et NTC) dans la matrice.

Le modèle devra être capable de calculer les conductivités axiale et radiale des échantillons. En accord avec la présentation du domaine d'investigation (Fig 4.9), ces conductivités seront notées par la suite λ_x (composante de la conductivité suivant l'axe X : conductivité radiale) et λ_y (composante de la conductivité suivant l'axe Y : conductivité axiale). Parallèlement, nous simulons par le biais d'un programme informatique la microstructure d'un composite. Le programme que nous avons développé, permet de fixer la taille du domaine, la fraction volumique en carbone, le facteur de forme et la concentration des pelotes, les dimensions des faisceaux de NTC et la possibilité d'avoir ou non une orientation préférentielle des objets (pelotes et faisceaux de NTC).

En respectant l'ensemble de ces paramètres, le programme est alors capable de distribuer aléatoirement les centres de masse des objets et de les construire dans le domaine d'étude.

4.2.2.1.1 Reconstruction informatique de la microstructure

• La taille du domaine

La dimension du domaine doit être représentative du composite. La taille des plus gros objets étant comprise généralement entre 10 et 20 μm , nous avons choisi de construire un domaine de longueur (notée L_x) et largeur (notée L_y) respectivement égales à 100 μm . Une telle dimension de domaine est en effet représentative de la microstructure (Fig -

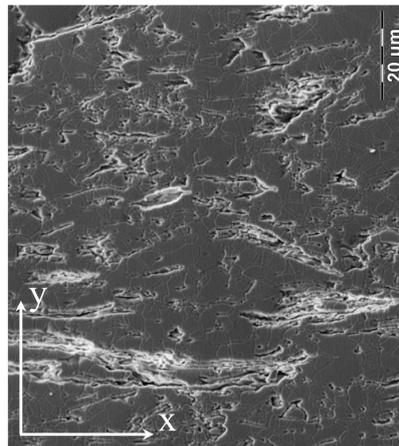


Fig. 4.10. Cliché de MEB (90 x 100) μm , représentatif de la microstructure d'un composite élaboré par mélange, contenant 7,7%vol de carbone. Cette échantillon a été recuit à 1400°C sous air afin de révéler sa microstructure. Les NTC et les pelotes ont donc été décomposés. La porosité résultante nous renseigne alors essentiellement sur la taille et la morphologie des pelotes.

4.10). Si besoin, la taille du domaine est modifiable dans le programme.

• Construction de la microstructure

En deux dimensions, les faisceaux de NTC sont représentés par des rectangles dont il est nécessaire de renseigner la longueur et la largeur (équivalent au diamètre des faisceaux). Les pelotes sont quant à elles, associées à des ellipses afin de prendre en compte le degré de déformation qu'elles subissent lors du frittage sous charge. Ces ellipses sont en partie caractérisées par un rayon dit « équivalent » et un facteur de forme (noté p) qui est égal au rapport entre le grand et le petit axe de l'ellipse. Le rayon équivalent correspond au rayon d'une pelote sphérique, qui posséderait le même

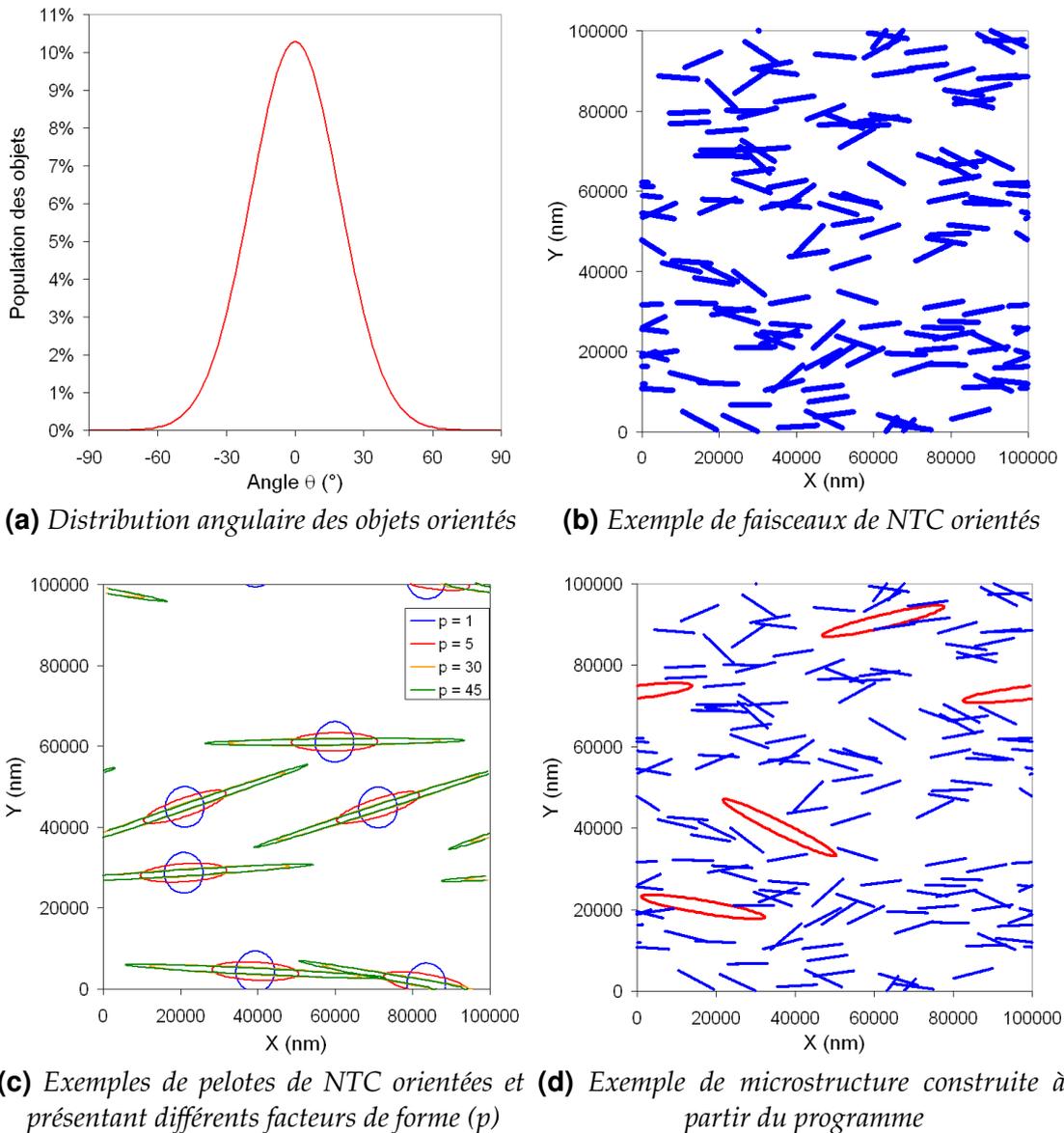


Fig. 4.11. Construction par le programme d'une microstructure orientée type

volume que celui d'une pelote de forme ellipsoïdale et de plan équatorial circulaire (soit $a = c > b$, où a et b sont respectivement le grand et le petit axe des ellipses construites par le programme, et c le troisième demi-axe de l'ellipsoïde).

Enfin, un angle d'inclinaison (θ) est attribué à chaque objet. Pour modéliser l'orientation des objets dans le plan axial des composites (orientation par rapport à l'axe X, Fig - 4.10), il est possible de demander au programme de procéder à un tirage aléatoire de ces angles, suivant une loi normale centrée en 0 (Fig - 4.11a). Le programme est donc capable de reconstituer artificiellement une microstructure de composite 4.11d, où il est possible de régler la morphologie des nanotubes (Fig - 4.11b) et des pelotes (Fig - 4.11c), l'orientation de l'ensemble des renforts, la fraction volumique de carbone et la

proportion de pelotes.

• **Calcul des conductivités thermiques axiale et radiale**

La microstructure obtenue par le biais du programme, est discrétisée en éléments de surface (i) dans lesquels un calcul de la conductivité thermique est effectué (Fig - 4.12). La largeur du domaine élémentaire est fixée à 1 nm afin de prendre convenablement

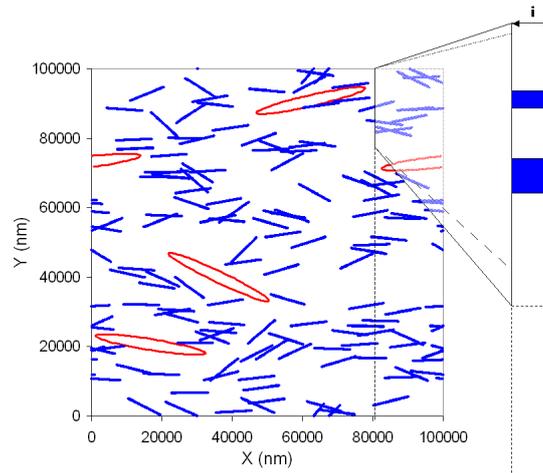


Fig. 4.12. Discretisation de la structure en domaines i

en compte les faisceaux de NTC, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Les sections efficaces offertes par la seconde phase (NTC et pelotes) comprises dans ces domaines élémentaires sont considérées constantes sur toute la largeur du domaine i (Fig 4.12). Les épaisseurs de ces sections (notées δ) sont fonctions de la position, de la géométrie et de l'inclinaison des objets (Fig - 4.13).

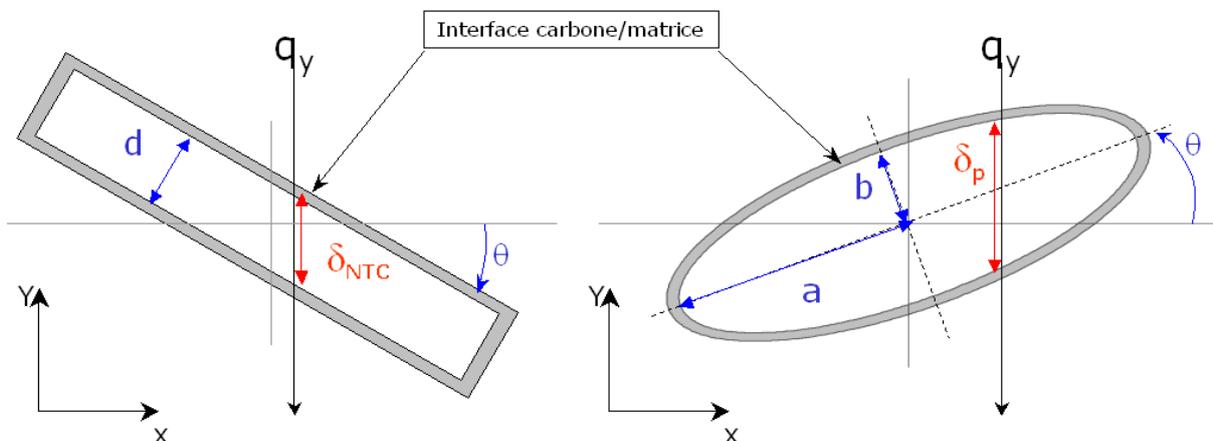


Fig. 4.13. Orientation des objets par rapport au flux de chaleur q_y incident, suivant Y

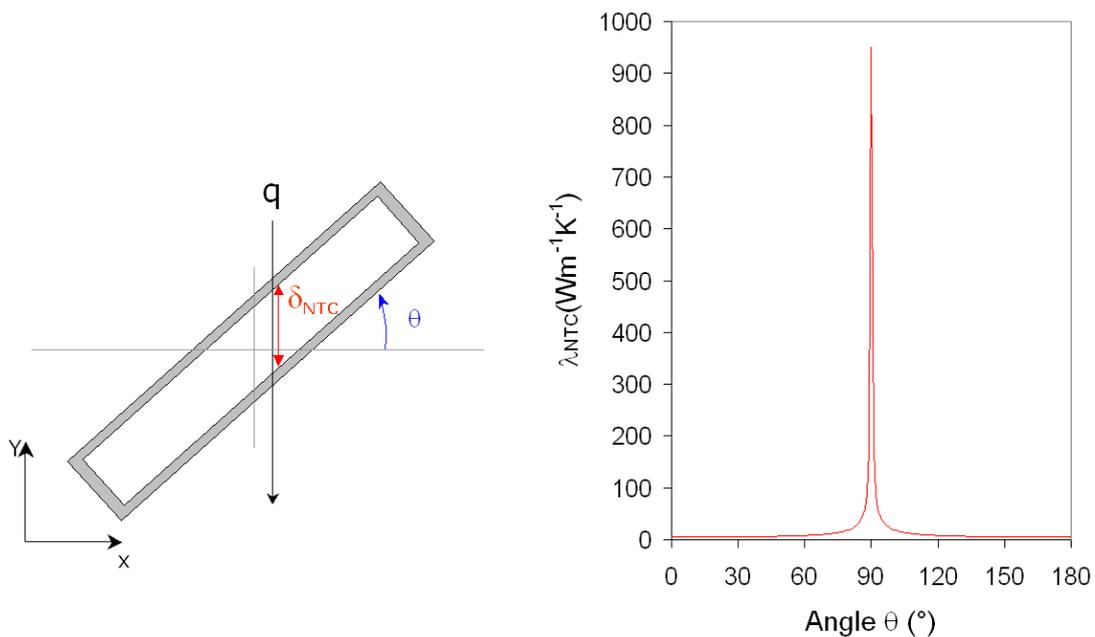
A chaque itération, le programme identifie les objets qui interceptent le domaine élé-

mentaire i considéré, suivant Y ou X . Suivant la nature des objets, il calcule alors la distance δ traversée par le flux de chaleur q , pour chaque objet. Ainsi en sommant l'ensemble des distances parcourues par le flux q dans la seconde phase (carbone), il est possible de connaître la fraction volumique ϕ_i de carbone contenue dans le domaine élémentaire i :

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{\delta_j}{L} \right) \quad (4.48)$$

Où L est la taille du domaine qui peut être égale à L_x ou L_y (cf. par 4.2.2.1.1) et n_i est le nombre d'objets dans le domaine i .

Désormais, chaque objet j appartenant au domaine i est défini géométriquement par la quantité δ_{ji} . Nous attribuerons également à cet objet une conductivité thermique que nous noterons $\lambda_{c_{ji}}$. Si l'objet est un faisceau de NTC, sa conductivité sera fonction de son angle d'inclinaison. En effet, nous supposons que la conductivité thermique d'un faisceau de NTC est anisotrope. Elle est maximale dans le sens longitudinale du faisceau ($950 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [9]) et minimale dans le sens transverse ($5,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [9]) (Fig - 4.14). Suivant l'orientation du faisceau sous le flux de chaleur q , nous calculons sa conductivité



(a) Orientation du faisceau de NTC sous le flux de chaleur q (b) Variation de la conductivité thermique en fonction de l'orientation du faisceau de NTC

FIG. 4.14. Variation de la conductivité thermique suivant l'orientation du faisceau de NTC

thermique qui sera alors comprise entre la conductivité longitudinale et transverse. Les

détails du calcul de cette conductivité en fonction de l'angle d'inclinaison du faisceau de NTC sont reportés en annexe E. La conductivité des pelotes quant à elle, est supposée invariante suivant l'angle d'inclinaison. Nous considérons en effet, que la conductivité thermique propre aux pelotes de NTC est isotrope.

Finalement, à partir de ces deux grandeurs physiques $(\delta_{ij}, \lambda_{c_{ij}})$, le programme est capable de calculer la résistivité ou la conductivité effective (notée $\lambda_{p_{ij}}$) propre à la particule j (composée d'une phase carbonée enrobée d'une callote résistive), dans le domaine élémentaire i . En appliquant une simple loi des mélanges adaptée au modèle de parois assemblées en série (interface/carbone/interface), également utilisée par Ce-Wen Nan 4.46, le programme calcule $\lambda_{p_{ij}}$:

$$\lambda_{p_{ij}} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{c_{ij}}} + \frac{2R_k}{\delta_{ij}}} \quad (4.49)$$

Où R_k est la résistance thermique de contact de type Kapitza (équation 4.18).

En appliquant le même modèle des parois assemblées en série sur l'ensemble du domaine i (matrice/particule/matrice/particule/...), nous calculons la conductivité thermique effective du domaine i , notée λ_i :

$$\frac{L}{\lambda_i} = \left(L - \sum_{j=0}^{n_i} \delta_{ij} \right) \frac{1}{\lambda_m} + \sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{\delta_{ij}}{\lambda_{p_{ij}}} \right) \iff \lambda_i = \frac{1}{(1 - \phi_i) \frac{1}{\lambda_m} + \frac{1}{L} \sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{\delta_{ij}}{\lambda_{c_{ij}}} + 2R_k \right)} \quad (4.50)$$

Où ϕ_i est la fraction volumique de carbone dans le domaine i (équation 4.48).

Si la microstructure est discrétisée en (u) domaines élémentaires, suivant Y ou X , les conductivités thermiques axiale (λ_y) ou radiale (λ_x) sont calculées en appliquant le modèle simple des parois parallèles :

$$\frac{1}{R_x} = \sum_{i=1}^{u_y} \left(\frac{1}{R_{i_y}} \right) \iff \frac{\lambda_x L_y}{L_x} = \sum_{i=1}^{u_y} \left(\frac{\lambda_{i_x} e_y}{L_x} \right) \iff \lambda_x = \frac{1}{u_y} \sum_{i=1}^{u_y} \lambda_{i_x} \quad (4.51)$$

$$\frac{1}{R_y} = \sum_{i=1}^{u_x} \left(\frac{1}{R_{i_x}} \right) \iff \frac{\lambda_y L_x}{L_y} = \sum_{i=1}^{u_x} \left(\frac{\lambda_{i_y} e_x}{L_y} \right) \iff \lambda_y = \frac{1}{u_x} \sum_{i=1}^{u_x} \lambda_{i_y} \quad (4.52)$$

Où suivant l'axe m (avec $m = x$ ou y), R_m , u_m , e_m et λ_{i_m} sont respectivement la résistance

thermique, le nombre de domaines élémentaires, la largeur (fixée à 1 nm) et la conductivité thermique de ces domaines.

Finalement, les conductivités thermiques radiale et axiale exprimées par les équations (4.51 et 4.52) sont égales à la moyenne arithmétique des conductivités thermiques des domaines élémentaires. Si nous développons les équations (4.51 et 4.52) en utilisant l'expression de λ_i (équation 4.50), nous obtenons la formulation générale de la conductivité thermique radiale ou axiale du composite :

$$\lambda = \frac{1}{u} \sum_{i=1}^u \left[\frac{1}{(1 - \phi_i) \frac{1}{\lambda_m} + \frac{1}{L} \sum_{j=1}^i \left(\frac{\delta_{ij}}{\lambda_{cij}} \right) + \frac{2n_i}{L} R_k} \right] \quad (4.53)$$

L'expression générale de la conductivité thermique effective du composite (4.53) prédit logiquement une altération de cette conductivité quand la résistance de contact R_k est non nulle. Dans un cas limite où la résistance thermique de contact tend vers l'infini, la conductivité du composite tends vers 0. Le nombre de particules n_i dans chaque domaine élémentaire i , contribue également à altérer l'accroissement de la conductivité thermique des composites. Or, la fraction volumique du renfort ϕ augmente avec le nombre n_i , car d'après l'équation (4.48), ϕ peut s'écrire :

$$\phi = \frac{1}{u} \sum_{i=1}^u \phi_i \quad \text{soit} \quad \phi = \frac{1}{u} \sum_{i=1}^u \left[\sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{\delta_j}{L} \right) \right] \quad (4.54)$$

Puisque les résistances de contact ne peuvent pas être négligées dans des composites à matrice céramique, le modèle prévoit donc une altération de la conductivité thermique effective des matériaux quand la fraction volumique de particules augmente. Cette altération pourrait se traduire éventuellement par une chute globale de la conductivité thermique des composites, si la conductivité thermique du renfort ne permet pas de compenser les pertes de conductivité liées à la multiplicité des résistances de contact.

4.3 Étude paramétrique et résultats

4.3.1 Étude paramétrique

L'ensemble des constantes et variables prises en compte par le modèle a été recensé précédemment (Fig - 4.8). Le tableau 4.2 récapitule leurs valeurs (constantes) ou leurs plages de valeurs (variables) considérées pour simuler le comportement thermique de nos composites, et notamment ceux élaborés par « mélange ».

Afin de dégager l'influence respective des variables sur la conductivité thermique, nous avons choisi de tester quatre valeurs différentes pour chacune d'entre-elles, dans le cadre d'un plan d'expériences de type gréco-latin.

Constantes	
$\lambda_{Al_2O_3}$	34 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Longueur des faisceaux de NTC	10 μ m
Rayon des faisceaux de NTC	5 nm
$\lambda_{transverse}$ des faisceaux	5,6 Wm ⁻¹ K ⁻¹
$\lambda_{longitudinale}$ des faisceaux	950 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Rayon équivalent des pelotes	5 μ m
Variables	
Fraction volumique de carbone	$\phi \in [0;8]$ %vol
Fraction volumique des pelotes par rapport à ϕ	80, 85, 90, 95 %vol
Facteur de forme des pelotes (grand axe/petit axe)	1, 5, 20, 40
$\lambda_{pelotes}$	5.10 ⁻² , 10, 30, 40 Wm ⁻¹ K ⁻¹
R_k de l'interface pelote/alumine	10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁷ , 10 ⁻⁸ Km ² W ⁻¹
R_k de l'interface NTC/alumine	10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁷ , 10 ⁻⁸ , 10 ⁻⁹ Km ² W ⁻¹

Tab. 4.2. Constantes et variables introduites dans le modèle

Les données présentées dans le tableau 4.2 ont été choisies pour les raisons suivantes :

- La conductivité de la matrice (Al₂O₃) a été mesurée par la méthode Flash-Laser.
- Il a été supposé, à partir d'observations MEBFEG, que les faisceaux de NTC dans la matrice ne conservaient leur intégrité que sur une longueur moyenne de 10 μ m.
- Les conductivités longitudinale et transverse des faisceaux correspondent à celles d'un faisceau de SWNT qui ont été rapportées par Che *et al.* [9]. D'autres études, et notamment celle de Efros [177], tendent à montrer que la conductivité longitudinale

des faisceaux pourrait être bien inférieure à $950 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La valeur choisie est donc à la fois optimale et réaliste.

- Le rayon équivalent des pelotes de NTC a été estimé suite aux observations MEBFEG des suspensions de NTC et des composites denses.
- Puisque notre modèle néglige les perturbations du champ de température (dus à l'interaction inter-particules), il est nécessaire que la concentration des renforts reste suffisamment faible (dans notre étude $\phi < 8\%vol$). De plus, afin de pouvoir comparer les valeurs calculées par le modèle et celles obtenues expérimentalement, il était indispensable de conserver la même gamme de fractions volumiques de carbone.
- La fraction volumique des pelotes par rapport à la quantité totale de carbone, a été prise entre 80 et 95%, aux vues des observations MEBFEG.
- Les facteurs de forme des pelotes (rapport entre le grand axe et le petit axe de l'ellipse équivalente), notés p , ont été choisis très différents les uns des autres afin de dégager par la suite, l'impact de la morphologie des pelotes sur l'anisotropie de la conductivité thermique.
- La conductivité des pelotes est une grande inconnue. Nous avons supposé qu'elle pouvait soit être très basse (très faible densité), soit équivalente à des conductivités de tapis ou de massifs de NTC [14, 178–180].
- Les résistances thermiques de contact pelote/alumine et NTC/alumine sont également inconnues. D'après la littérature (Tab - 4.1), nous pensons qu'elles sont comprises entre 10^{-9} et $10^{-5} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$. Puisque l'interface pelote/alumine est certainement moins régulière que l'interface NTC/alumine, nous admettons également que la résistance thermique de contact pelote/matrice peut être supérieure à la résistance de contact NTC/matrice.

A partir des constantes et des variables définies précédemment, nous avons établi un plan d'expériences comprenant cinq facteurs ($R_{k_{pelote/alumine}}$, $R_{k_{NTC/alumine}}$, facteur de forme des pelotes, λ_{pelote} et la concentration en pelotes) pouvant prendre quatre valeurs différentes. En seize simulations (Tab - 4.3), il est possible d'apprécier l'influence de chaque facteur sur la conductivité thermique de nos composites élaborés par la voie mélange. Chaque calcul est réalisé pour une fraction volumique de carbone arbitraire, fixée à 4%.

n°	$R_{k_{NTC}/alumine} (Km^2W^{-1})$				$R_{k_{NTC}/alumine} (Km^2W^{-1})$				Facteur p^*				$\lambda_{pelote} (Wm^{-1}K^{-1})$				%vol de pelotes			
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	1	5	20	40	0,05	10	30	40	80	85	90	95
1	✓				✓				✓				✓				✓			
2	✓					✓				✓						✓		✓		
3	✓						✓				✓				✓				✓	
4	✓							✓				✓		✓						✓
5		✓			✓					✓				✓						✓
6		✓				✓					✓		✓				✓			
7		✓					✓					✓				✓		✓		
8		✓						✓	✓						✓				✓	
9			✓		✓						✓				✓				✓	
10			✓			✓						✓		✓						✓
11			✓				✓		✓				✓				✓			
12			✓					✓		✓						✓		✓		
13				✓	✓							✓				✓		✓		
14				✓		✓			✓						✓				✓	
15				✓			✓			✓				✓						✓
16				✓				✓			✓		✓				✓			

TAB. 4.3. Série de calculs de l'étude paramétrique (plan d'expériences)

4.3.2 Résultats du plan d'expériences et simulation

Suite à cette série de calculs, l'impact de chaque variable sur la conductivité thermique des composites a été estimé en prenant en compte deux points pour l'analyse :

- Les écarts absolus entre conductivités calculée et mesurée pour une orientation donnée (Fig - 4.16a),
- Et l'anisotropie de conductivité calculée ($\lambda_{radiale} - \lambda_{axiale}$)(Fig - 4.16b).

D'après le graphique 4.16a, nous remarquons que l'impact des variables sur les conductivités thermiques radiale et axiale calculées, est presque toujours identique.

Dans un premier temps, en analysant conjointement les résultats présentés dans les graphiques 4.16a et 4.16b, nous pouvons conclure d'après le modèle que :

- La conductivité thermique des pelotes est comprise entre 10 et 40 $Wm^{-1}K^{-1}$
- La fraction volumique des pelotes par rapport à la quantité totale de carbone, semble être supérieure ou égale à 85%

- Plus la forme elliptique des pelotes est prononcée, plus l'anisotropie de conductivité des composites est importante
- La résistance thermique de contact de l'interface pelote/alumine doit être comprise entre 10^{-6} et $10^{-7} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$
- La résistance thermique de contact des interfaces NTC/alumine est certainement voisine de $10^{-8} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$

Les valeurs que nous donnons ci-dessus pour chaque variable, sont le fruit d'un compromis qu'il a fallu faire entre un bon accord des valeurs calculées et expérimentales et le respect du comportement anisotrope de la conductivité.

Dans un second temps, nous avons enrichi notre plan d'expériences de nouvelles simulations pour affiner les valeurs optimales (Tab - 4.4).

Constantes	
$\lambda_{Al_2O_3}$	$34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Longueur des faisceaux de NTC	$10 \mu\text{m}$
Rayon des faisceaux de NTC	5 nm
$\lambda_{transverse}$ des faisceaux	$5,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\lambda_{longitudinale}$ des faisceaux	$950 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Rayon équivalent des pelotes	$5 \mu\text{m}$
Variables	
Fraction volumique de carbone	$\phi \in [0;8] \text{ \%vol}$
Fraction volumique des pelotes par rapport à ϕ	$95\% \text{ vol}$
Facteur de forme des pelotes (grand axe/petit axe)	45
$\lambda_{pelotes}$	$40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
R_k de l'interface pelote/alumine	$10^{-7} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$
R_k de l'interface NTC/alumine	$1,3 \cdot 10^{-8} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$

TAB. 4.4. Constantes et variables optimales du modèle

Chaque valeur de conductivité simulée à partir des paramètres optimaux (Tab - 4.4), a été reportée sur le graphique 4.15. Chacune de ces valeurs est la moyenne d'une série de 10 calculs correspondant à dix tirages aléatoires différents de la microstructure. Nous avons représenté en pointillés les courbes moyennes des conductivités simulées, pour mieux apprécier l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les valeurs estimées de résistances de contacts, et de concentration, de conductivité thermique et de

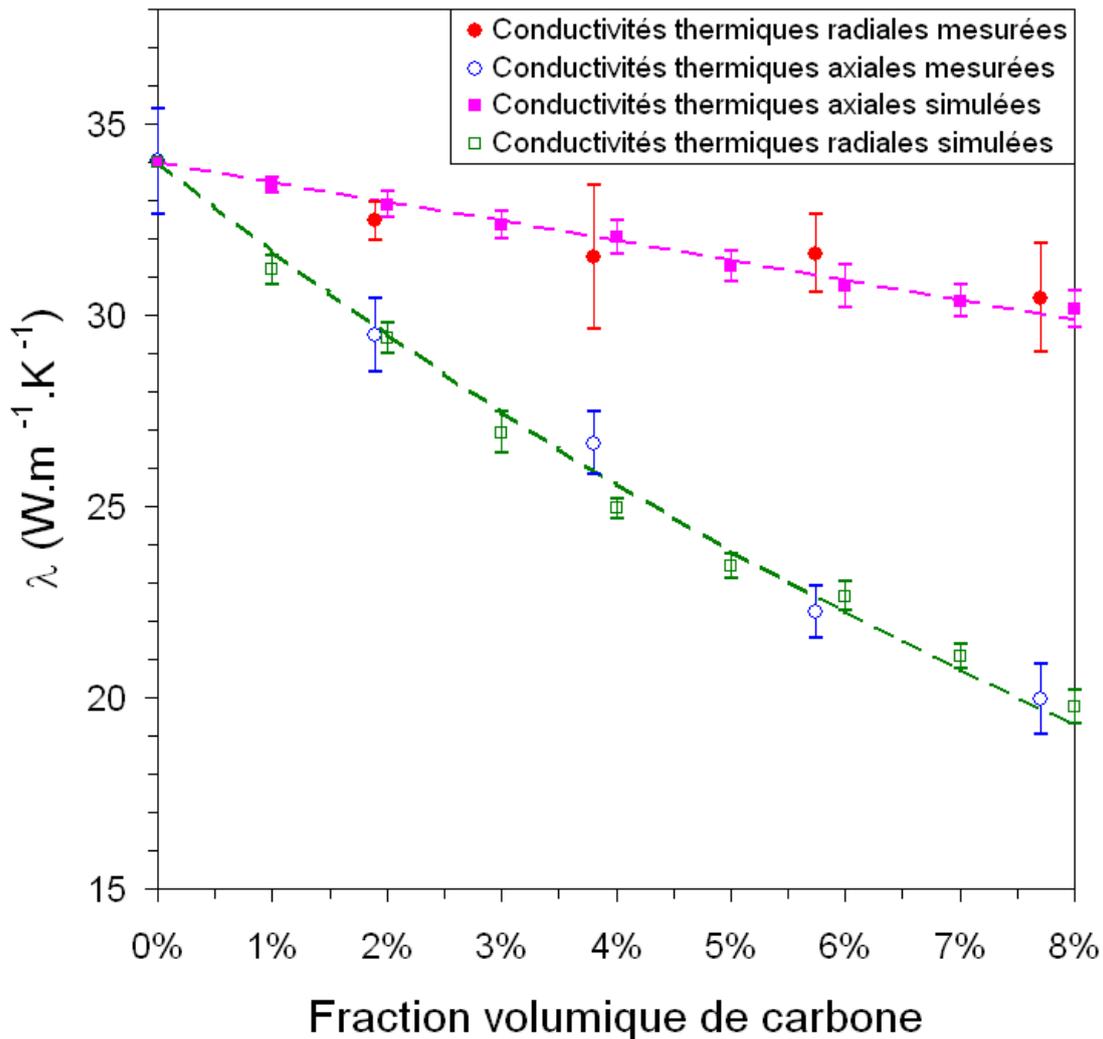
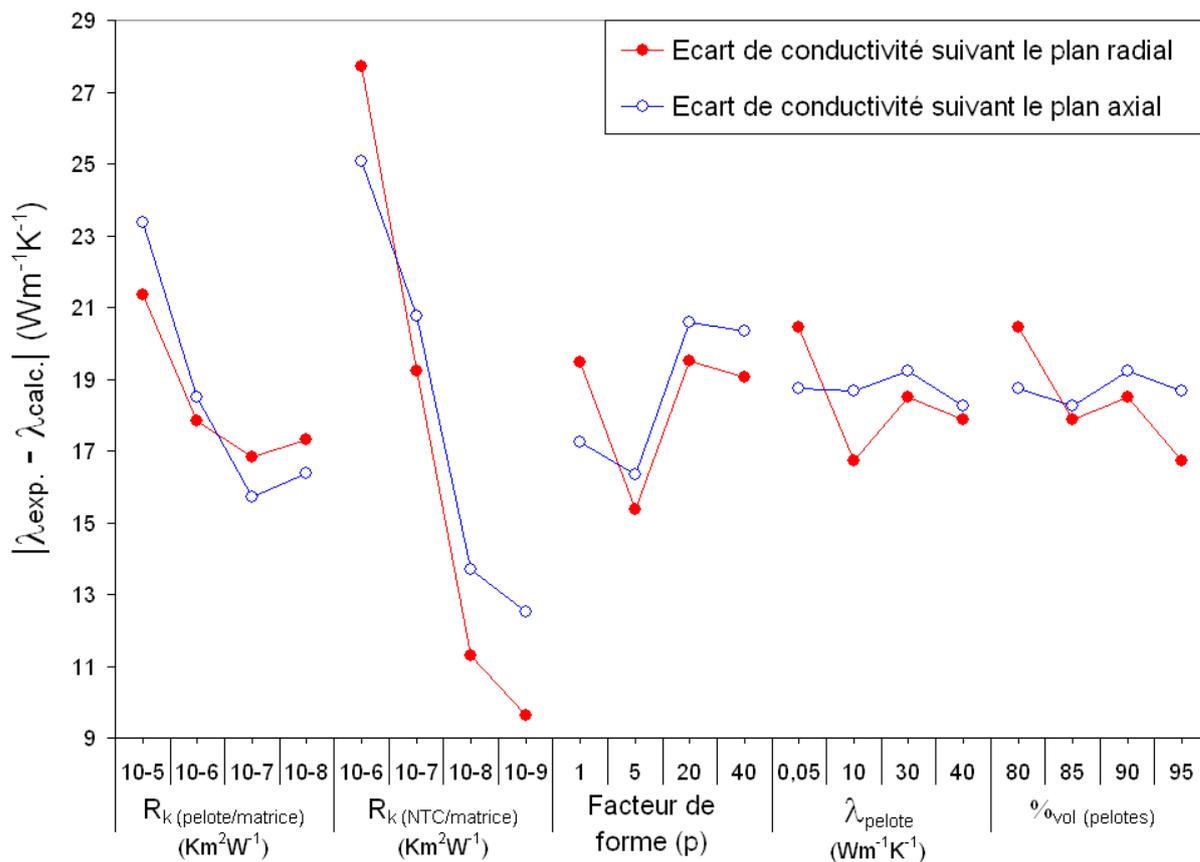


Fig. 4.15. Simulation de la conductivité thermique radiale et axiale des composites préparés par mélange

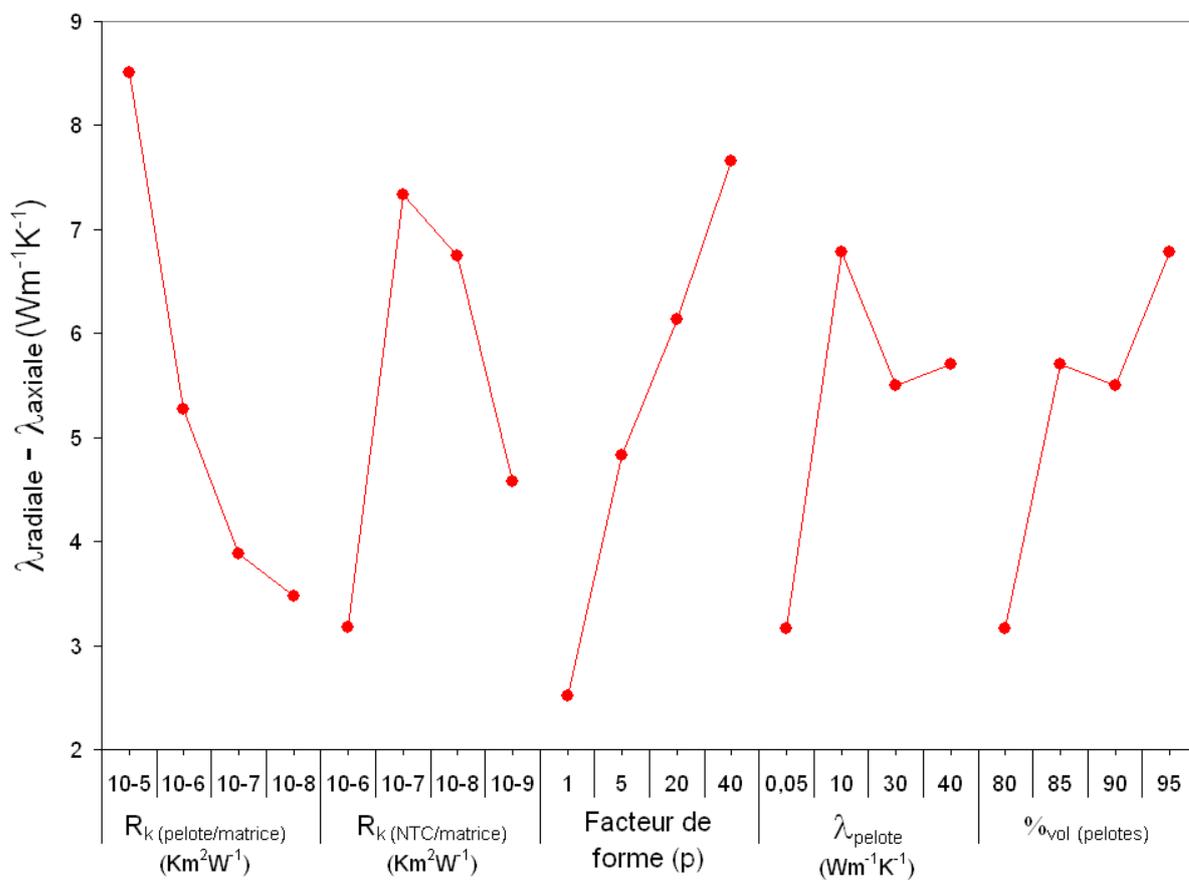
facteur de forme des pelotes peuvent être erronées. D'une part, les approximations et les hypothèses prises en compte dans le modèle sont une source d'erreur pour l'estimation de ces valeurs. Néanmoins, nous ne pensons pas que cette source soit prépondérante. La source d'erreur la plus importante est probablement liée à la mesure elle-même, réalisée par la méthode Flash-Laser. Elle comprend :

- une erreur sur la mesure expérimentale de diffusivité thermique,
- et une erreur liée à l'estimation de la chaleur spécifique et de la masse volumique des NTC, valeurs nécessaires au calcul de la conductivité thermique.

L'ensemble de ces erreurs ne permettent donc pas d'estimer précisément les différents paramètres pris en compte dans le modèle, mais plus d'en donner un ordre de grandeur qui doit être cohérent avec les résultats avancés dans littérature.



(a) Impact sur l'accord entre les conductivités calculée et mesurée



(b) Impact sur l'anisotropie de la conductivité thermique

Fig. 4.16. Impact des variables sur la conductivité thermique et l'anisotropie ($\phi_{carbone} = 4\%vol$)

4.3.2.1 Les résistances thermiques de contact

Nous avons estimé la résistance thermique de contact de l'interface NTC/alumine voisine de $10^{-8} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$. Cette résistance, bien qu'inférieure à celle mesurée dans le cas d'une matrice polymère par Huxtable *et al.* [207], est du même ordre de grandeur que celles estimées par Wang *et al.* [208] et Bryning *et al.* [156] respectivement pour des matrices métallique et de résines époxy (Tab - 4.1). Le modèle tend à montrer

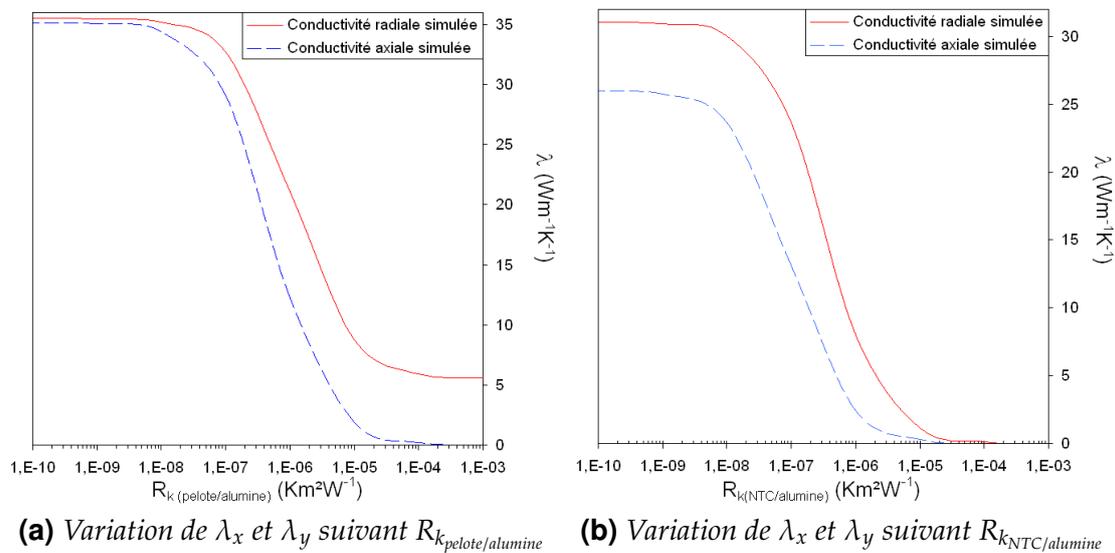


Fig. 4.17. Variation des conductivités thermique axiale et radiale en fonction des résistances thermiques de contact ($\phi_{\text{carbone}} = 4\% \text{vol}$)

que la résistance de contact de l'interface pelote/alumine est d'un ordre de grandeur supérieur à celle de l'interface NTC/alumine. Ce résultat est cohérent si nous admettons que l'interface des NTC/matrice, présente des surfaces de contact plus régulières que celles liées aux interfaces pelote/matrice. En effet, une géométrie régulière entre les plans de contact interfaciaux, ne présentant pas de porosité, tend à améliorer la conductance ($\frac{1}{R}$) de l'interface.

Nous avons étudié l'influence des résistances thermiques de contact (Fig - 4.17), dans les conditions optimales de simulations (Tab - 4.4). Nous remarquons qu'il existe un saut de conductivité en fonction des résistances thermiques de contact. Deux régimes peuvent alors être différenciés : nous les appellerons par la suite régime « conducteur » et « non-conducteur » .

• Influence de la résistance thermique de contact de l'interface pelote/alumine

Le régime « conducteur » est atteint pour une résistance thermique de contact inférieure à $7 \cdot 10^{-8} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$ (Fig - 4.17a). La conductivité thermique du matériau peut alors être correctement prédite par une loi des mélanges classique. Pour une résistance thermique de contact supérieure à $2 \cdot 10^{-5} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$, le matériau est en régime dit « non-conducteur », comme le prévoit l'expression (équation 4.53). En effet, quand la résistance thermique de contact ($R_{k_{\text{pelote/alumine}}}$) est très élevée, la conductivité thermique axiale du matériau tend vers zéro, contrairement à la conductivité radiale qui ne s'annule pas. L'explication de cette différence est de type géométrique. La projection géométrique des pelotes (de forme ellipsoïdale) dans le plan radial des composites, recouvre un maximum de surface (Fig - 4.18a). Elles représentent alors un réseau de barrières thermiques uniformément réparties dans les couches radiales des échantillons composites, détériorant fortement la conductivité thermique axiale (λ_y). *A contrario*, la surface projetée de ces barrières thermiques (callotes enrobant les pelotes) ne recouvrent pas les plans axiaux de l'échantillon (Fig - 4.18a). La conductivité thermique radiale est alors moins détériorée que la conductivité axiale.

• Influence de la résistance thermique de contact de l'interface NTC/alumine

Le régime « non-conducteur » est atteint pour une résistance thermique de contact ($R_{k_{\text{NTC/alumine}}}$) supérieure à environ $2 \cdot 10^{-5} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$. Dans ce régime, les conductivités thermiques axiale et radiale de nos composites sont nulles (Fig - 4.17b). Ce comportement s'explique par la présence d'un réseau de NTC, uniformément réparti dans le composite (Fig - 4.18b). La projection géométrique d'un tel réseau de barrières thermiques dans les plans axial et radial, recouvrirait l'ensemble des surfaces (axiale et radiale) de l'échantillon.

En régime « conducteur » ($R_k > 8 \cdot 10^{-7} \text{ Km}^2\text{W}^{-1}$) la conductivité radiale est très nettement supérieure à la conductivité axiale (Fig - 4.17b). L'influence de l'orientation et l'anisotropie de conductivité des faisceaux de NTC est d'autant plus marquée que la résistance thermique de contact est négligeable.

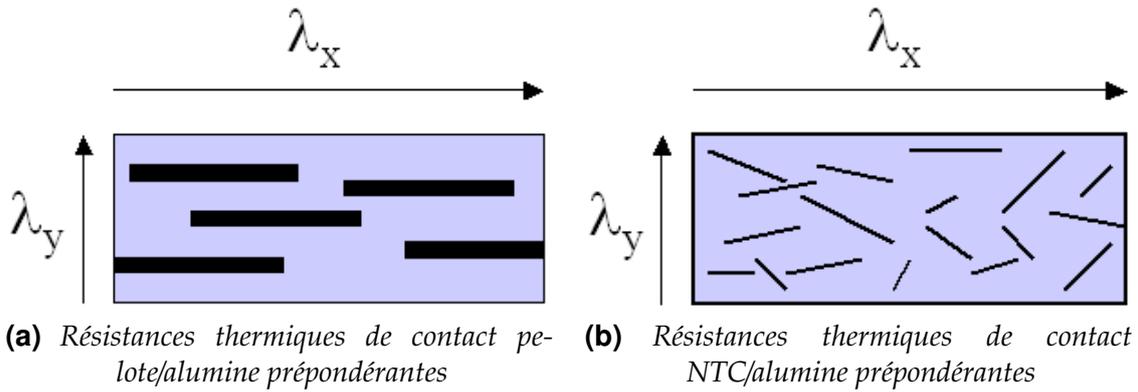


Fig. 4.18. Représentation des résistances thermiques prépondérantes

• **Influence de l'orientation des pelotes et des NTC sur la conductivité, au travers de l'analyse des résistances thermiques de contact**

En régime « conducteur », il est possible d'apprécier l'importance ou non, de l'orientation des pelotes et des nanotubes sur l'anisotropie de la conductivité thermique.

D'une part, quand la résistance de contact de l'interface pelote/matrice tend vers zéro (Fig - 4.17a), les conductivités thermiques axiale et radiale convergent quasiment vers la même valeur. Le comportement similaire de ces deux conductivités thermiques traduit en fait, le faible impact de l'orientation des NTC sur la conductivité thermique. D'autre part, quand la résistance de contact de l'interface NTC/matrice tend vers zéro (Fig - 4.17b), la conductivité axiale est très nettement inférieure à la conductivité radiale. Ce grand écart conductivité, dont l'explication est de type géométrique (précédemment explicité) reflète quant à lui, l'important impact de l'orientation des pelotes sur le comportement anisotrope de la conductivité thermique des composites.

Nous pouvons donc conclure que l'orientation des NTC favorise bien évidemment le comportement anisotrope de la conductivité thermique. Toutefois, cette anisotropie est très largement amplifiée par l'orientation des pelotes (induite par leur morphologie ellipsoïdale).

4.3.2.2 La conductivité thermique des pelotes

La conductivité thermique des pelotes a été estimée d'après le modèle à environ $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Nous pouvons constater que cette conductivité n'a qu'un léger impact sur la conductivité thermique des composites quand elle est comprise entre 10

et $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig - 4.16a et 4.16b). Ce résultat est en accord avec les conductivités thermiques de massifs ou de tapis de NTC publiées qui sont comprises entre 0,7 et $40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [12, 14, 151, 178–180]. Si la simulation ne nous permet pas de nous prononcer sur une valeur précise de la conductivité thermique des pelotes, elle nous permet néanmoins d'affirmer que cette conductivité n'est très certainement pas voisine de $0,05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (limite basse du domaine considéré dans le plan d'expérience). En d'autres termes, la conduction thermique de ces pelotes ne peut pas être assimilée à celle d'une porosité.

4.3.2.3 La morphologie et la concentration des pelotes

Le facteur de forme et la concentration des pelotes estimés par simulation de la conductivité thermique des composites, sont cohérents avec les observations MEBFEG. Le

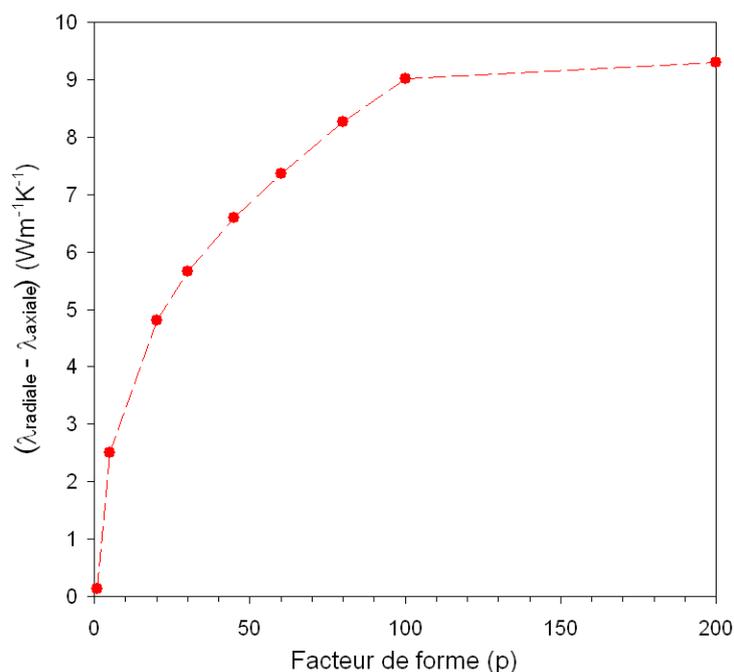


Fig. 4.19. *Accroissement de l'anisotropie de la conductivité thermique des composites en fonction du facteur de forme des pelotes ($\phi_{\text{carbone}} = 4\% \text{vol}$)*

modèle tend à prouver que l'écrasement des pelotes lors du frittage sous charge, accentue l'anisotropie de conductivité des composites (Fig - 4.19). Pour un facteur de forme inférieur à 100, l'augmentation de l'anisotropie semble être proportionnelle à \sqrt{p} . Au-delà de 100, l'écrasement de la pelote de rayon équivalent égal à $5 \mu\text{m}$, s'apparente à un disque plat de $50 \mu\text{m}$ de diamètre et 500 nm d'épaisseur. Dès lors, l'anisotropie

de conductivité est maximale et son accroissement due à la géométrie intrinsèque des pelotes est quasi-nulle.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un certain nombre de paramètres influant sur la conductivité thermique axiale et radiale des échantillons composites. Pour ces échantillons spécifiques, les résistances thermiques de contact sont en grande partie responsables de la chute de conductivité thermique. Dans l'absolu, notre modèle prévoit un gain ou une perte de conductivité en fonction de la conductivité thermique propre à la matrice (Fig - 4.20). Le calcul a été mené suivant les conditions optimales de simulation (Tab - 4.4). Ce calcul montre qu'un gain de la conductivité thermique axiale et radiale n'est enregistré que si la conductivité de la matrice est respectivement inférieure à 9,5 et 28 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dans le cas de matrices possédant des conductivités thermiques voisines de 0,5 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (polymères), notre modèle prédit des gains de conductivité compris entre 50 et 130%. Ces résultats sont très proches des 65 et 125% d'amélioration enregistrée par certaines équipes de recherche [156, 183, 184]. Bien sûr, il nous est difficile de comparer quantitativement nos résultats avec ceux avancés dans la littérature. En effet, dans le cadre des travaux menés sur les composites NTC/polymère, la concentration et la morphologie des pelotes de NTC ainsi que les résistances thermiques de contact sont assez mal connues. Néanmoins, qualitativement, notre modèle rend compte des grandes tendances observées expérimentalement sur les différents types de matrices, à la baisses ou à la hausses.

Les solutions envisagées pour améliorer la conductivité thermique des composites NTC/alumine pourraient être l'amélioration des interfaces (NTC/NTC et NTC/alumine) et la réduction du nombre de contacts. Au-delà de la relative complexité des procédés nécessaires à la réalisation des composites répondant à ces critères, nous pensons que ces solutions n'auraient que peu de chance d'aboutir.

D'une part, l'idée de générer des interphases entre les phases carbonées et la matrice d'alumine, pour améliorer les interfaces, a déjà été mentionnée en conclusion du chapitre 3. La réalisation de telles interphases suppose au minimum, une liaison entre les

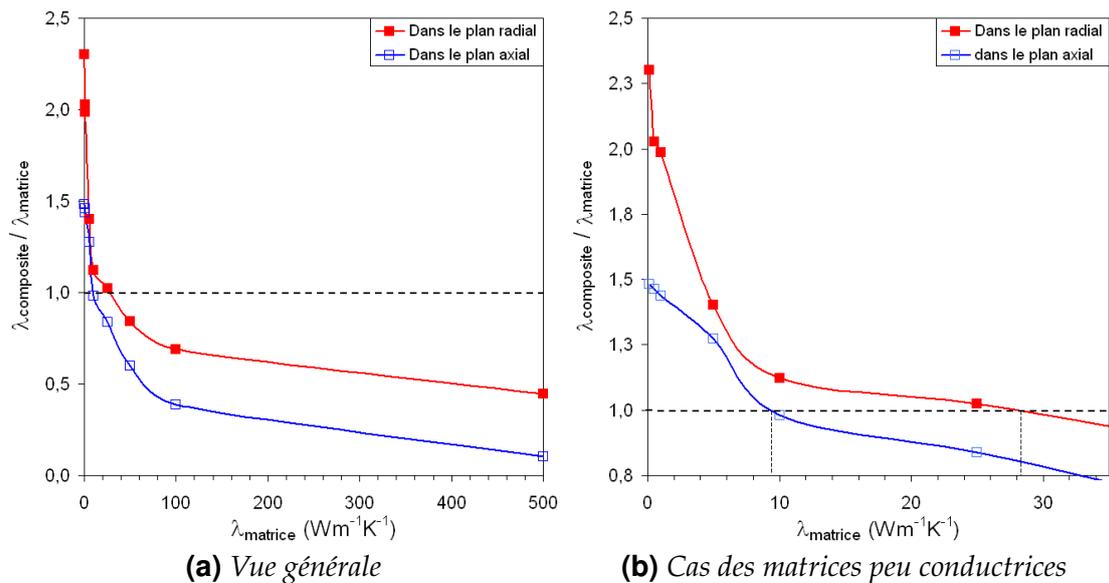


Fig. 4.20. Variation simulée de la conductivité thermique des composites chargés en NTC et pelotes, en fonction de la conductivité thermique de la matrice ($\phi_{carbone} = 4\%vol$)

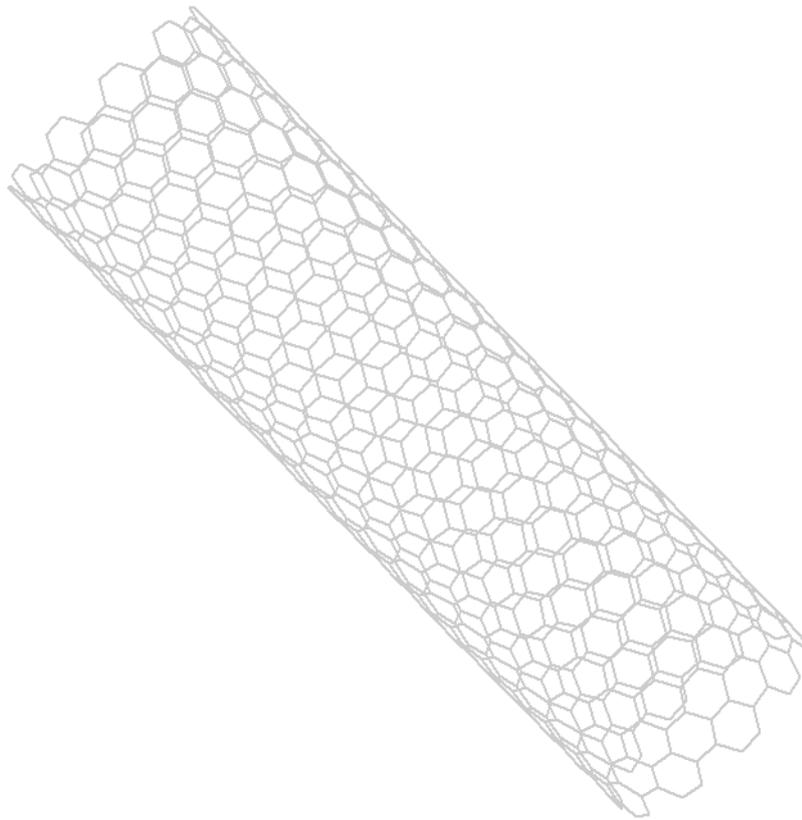
parois externes des NTC et la matrice. Des études théoriques ayant mis en évidence que la propagation des phonons dans les nanotubes est majoritairement assurée par les couches externes des NTC, altérer la structure de ces couches détériorerait alors la conductivité.

D'autre part, nous avons souligné précédemment (Par - 4.1.5) que le nombre de contacts entre NTC tend à réduire le libre parcours moyen des phonons dans les NTC et par conséquent leur conductivité thermique. L'élaboration de structures composées d'un réseau de NTC débouchant de part et d'autre du composite (tapis de NTC inclus dans une matrice d'alumine), assurerait un minimum de contacts entre les NTC, tout en exploitant au mieux leur conductivité thermique longitudinale. De tels composites ont déjà été élaborés avec des matrices polymères [182]. Le tapis de NTC synthétisé par Yi *et al.* [14] est formé de nanotubes multi-parois de 30 nm de diamètre et espacés les uns des autres d'une distance moyenne de 100 nm. La section apparente de carbone (perpendiculaire à l'alignement des NTC) d'un tel tapis représente environ 4% de la section totale de l'échantillon. En négligeant les résistances thermiques de contact, la conductivité thermique d'un tel tapis dans le sens d'alignement des NTC, calculée à partir de l'expression de la borne supérieure de Wiener (équation 4.32), est dans le meilleur des cas de $115 Wm^{-1}K^{-1}$ et $44,6 Wm^{-1}K^{-1}$ pour des conductivités respectives

de NTC de $2069 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (MWNT [11]) et $300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (faisceau de NTC [177]). Ces valeurs de conductivités sont les valeurs maximales que nous pouvons espérer obtenir sans qu'aucune interaction entre les NTC et la matrice n'implique une diffusion de phonons [185].

Nous pouvons affirmer à présent qu'il sera difficile, voire impossible, de réaliser des composites NTC/alumine, présentant des conductivités thermiques voisines de celle du cuivre ($400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), dans le but de fabriquer des drains thermiques pour l'électronique. Les limitations liées à la physique régissant le transfert de la chaleur dans un milieu hétérogène sont à l'origine de cette impossibilité.

Conclusion



Notre projet s'est principalement articulé autour de trois grandes parties :

- La préparation des composites,
- L'étude des propriétés thermiques,
- La modélisation de la conductivité thermique.

Trois familles de composites NTC/alumine ont été préparées suivant trois méthodes différentes : la voie des mélanges, la synthèse *in-situ* des NTC et l'élaboration de multicouches par coulage en bande. Chacun de ces matériaux présente une microstructure spécifique. Ces différents composites possèdent néanmoins des propriétés physiques proches. Bien que la fraction volumique des NTC dans ces matériaux soit suffisante à la percolation des nanotubes, aucun de ces composites n'a une conductivité thermique supérieure à celle de l'alumine. Nous avons remarqué que cette conductivité thermique chute quand la fraction volumique de NTC augmente. Ce comportement a également été observé par les équipes de Mukherjee *et al.* [170,171] (matrice d'Al₂O₃) et Huang *et al.* [189] (matrice de BaTiO₃). Cette détérioration est très certainement due à la présence de résistances thermiques de contact localisées aux interfaces renfort/renfort et renfort/matrice céramique.

La dernière partie de notre travail a eu pour objet de comprendre le rôle des renforts et des résistances thermiques de contact associées, sur la dégradation de la conductivité thermique des composites, en fonction de la fraction volumique des NTC. Une modélisation de type numérique a donc été proposée. Les principaux résultats de cette étude théorique sont :

- La présence et le nombre important de résistances thermiques de contact constituent un obstacle majeur à la propagation de la chaleur au sein des composites,
- L'orientation des NTC et la déformation des pelotes durant le frittage sous charge, sont à l'origine de l'anisotropie de conductivité thermique des composites élaborés par voie « mélange »,
- En se plaçant dans les conditions optimales de conduction thermique (résistances thermiques de contact nulles et NTC alignés dans le sens du flux de chaleur), la section efficace de la phase conductrice (NTC) demeure trop faible pour espérer atteindre la conductivité thermique cible (*i.e.* celle du cuivre),

- Les valeurs des différents paramètres du modèle (résistances thermiques de contact, conductivités thermiques des inclusions...) peuvent être ajustées pour prédire au mieux les valeurs expérimentales. Les valeurs ajustées sont cohérentes avec celles disponibles dans la littérature. Notre modélisation, qui repose sur la loi de Fourier, a permis d'expliquer en grande partie la chute de conductivité thermique des composites en fonction de la fraction volumique des NTC introduite tout en rendant compte de l'anisotropie.

En perspectives de ces travaux, nous pourrions envisager deux options :

- La fonctionnalisation de la surface des NTC multiparois dans le but de réaliser une interphase entre les renforts et la matrice qui minimiserait les résistances thermiques de contacts. Néanmoins, une telle solution nécessiterait une liaison « forte » avec la paroi externe des NTC (*i.e.* une altération de la structure de cette paroi). Or, il est généralement admis que la propagation des phonons s'effectue le long des parois externes des NTC.
- La croissance de NTC au sein de préformes tubulaires d'alumine constituerait une autre solution potentielle. Néanmoins, le diamètre des canaux doit être assez faible pour éviter que les NTC ne se rassemblent en faisceaux compacts sous l'effet des forces de Van der Waals. En effet, la dispersion des phonons aux contacts entre NTC dans les faisceaux, fait chuter considérablement la conductivité thermique de ces faisceaux. Les préformes tubulaires actuellement obtenues le sont typiquement par oxydation anodique avec des diamètres de tubes supérieurs à 30 nm [74–78] ce qui est probablement encore trop important.

Cependant à notre avis, les composites NTC/alumine ne constituent pas, dans l'état de l'art, une solution viable pour les applications de type drains thermiques pour l'électronique de puissance.



Bibliographie

- [1] M.L. Dunn et al. *Journal of Applied Physics*, 73(4) :1711, 1993.
- [2] N. Hamada et al. *Physical Review Letters*, 68 :1579, 1992.
- [3] M.S. Dresselhaus et al. *Carbon*, 33 :883, 1995.
- [4] S. Iijima. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [5] S. Iijima et al. *Nature*, 363 :603, 1993.
- [6] R. Saito et al. *Applied Physics Letters*, 60 :2204, 1992.
- [7] G.S. Ivanchenko et al. *Physics of the Solid State*, 49(1) :189, 2007.
- [8] S. Berber et al. *Physical Review Letters*, 84 :4613, 2000.
- [9] J. Che et al. *Nanotechnology*, 11 :65, 2000.
- [10] J.P. Small et al. *Solid State Communications*, 127 :181, 2003.
- [11] M. Fujii et al. *Physical Review Letters*, 95 :065502, 2005.
- [12] J. Hone et al. *Applied Physics Letters*, 77 :666, 2000.
- [13] D.J. Yang et al. *Physical Review B*, 66 :1654401, 2002.
- [14] W. Yi et al. *Physical Review B*, 59 :9015, 1999.

-
- [15] J. Hone et al. *Physical Review B*, 59 :2514, 1999.
- [16] P. Kim et al. *Physical Review Letters*, 87 :2155021, 2001.
- [17] S. Iijima et al. *The Journal of Chemical Physics*, 104(5) :2089, 1996.
- [18] J.P. Lu. *Physical Review Letters*, 79 :1297, 1997.
- [19] E. Hernandez et al. *Physical Review Letters*, 80 :4502, 1998.
- [20] A. Krishnan et al. *Physical Review B*, 58(20) :14013, 1998.
- [21] M.-F. Yu et al. *Physical Review Letters*, 84(24) :5552, 2000.
- [22] P. Jaroenapibal et al. *Applied Physics Letters*, 85(19) :4328, 2004.
- [23] C. Journet et al. *Nature*, 388(6644) :756, 1997.
- [24] M. Ishigami et al. 319(5-6) :457, 2000.
- [25] L. Vaccarini et al. *Synthetic Metals*, 103(1-3) :2492, 1999.
- [26] T. Guo. *Chemical Physics Letters*, 243(1-2) :49, 1995.
- [27] W.K. Maser et al. *Carbon*, 40(10) :1685, 2002.
- [28] G. De Boer et al. *Journal of Applied Physics*, 89(10) :5760, 2001.
- [29] A.A. Puretzky et al. *Applied Surface Science*, 197-198 :552, 2002.
- [30] N. Dorval et al. *Journal Nanoscience and Nanotechnololy*, 4 :450, 2004.
- [31] M. Yudasaka et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(30) :6224, 1999.
- [32] M. Cau et al. *Physica Status Solidi (b)*, 243(13) :3063, 2006.
- [33] N.M Rodriguez. *Journal of Materials Research*, 8 :3233, 1993.
- [34] H. Dai et al. *Chemical Physics Letters*, 260(3-4) :471, 1996.
- [35] A. Peigney et al. *Journal of Materials Research*, 12(3) :613, 1997.
- [36] Ch. Laurent et al. *Journal of Materials Chemistry*, 8(5) :1263, 1998.
- [37] A. Peigney et al. *Journal of Materials Chemistry*, 9(5) :1167, 1999.
- [38] E. Flahaut et al. *Journal of Materials Chemistry*, 10(2) :249, 2000.
- [39] A. Peigney et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(40) :9699, 2001.
- [40] P. Coquay et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(51) :13186, 2002.

- [41] P. Coquay et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(51) :13199, 2002.
- [42] E. Flahaut et al. *Journal of Materials Chemistry*, 14(4) :646, 2004.
- [43] P. Coquay et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(38) :17813, 2005.
- [44] P. Coquay et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(38) :17825, 2005.
- [45] E. Flahaut et al. *Carbon*, 43 :375, 2005.
- [46] H.M. Cheng et al. *Applied Physics Letters*, 72, 1998.
- [47] W.E. Alvarez et al. *Carbon*, 39(4) :547, 2001.
- [48] W.E. Alvarez et al. *Chemistry of Materials*, 14(4) :1853, 2002.
- [49] V. Ivanov et al. *Chemical Physics Letters*, 223(4) :329, 1994.
- [50] E. Flahaut et al. *Chemical Communication*, 9(12) :1442, 2003.
- [51] R. Sen et al. *Chemical Physics Letters*, 267(3-4) :276, 1997.
- [52] H.M. Cheng et al. *Chemical Physics Letters*, 289(5-6) :602, 1998.
- [53] J. Kong et al. *Chemical Physics Letters*, 292(4-6) :567, 1998.
- [54] B.C. Satishkumar et al. *Chemical Physics Letters*, 293(1-2) :47, 1998.
- [55] B. Kitiyanan et al. *Chemical Physics Letters*, 317(3-5) :497, 2000.
- [56] I. Willems et al. *Chemical Physics Letters*, 317 :71, 2000.
- [57] J.F. Colomer et al. *Chemical Physics Letters*, 317(1-2) :83, 2000.
- [58] M. Su et al. *Chemical Physics Letters*, 322(5) :321, 2000.
- [59] J.E. Herrera et al. *Journal of Catalysis*, 204(1) :129, 2001.
- [60] A.M. Cassell et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(31) :6484, 1999.
- [61] Y. Li et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(46) :11424, 2001.
- [62] P. Nikolaev et al. *Chemical Physics Letters*, 313(1-2) :91, 1999.
- [63] M. Mayne et al. *Chemical Physics Letters*, 338(2-3) :101, 2001.
- [64] V. Pichot et al. *Applied Physics Letters*, 85(3) :473, 2004.
- [65] M. Pinault et al. *Diamond Related Materials*, 13(4) :1266, 2004.
- [66] M. Pinault et al. *Nano Letters*, 5(12) :2394, 2005.

- [67] M. Pinault et al. *Carbon*, 43(14) :2968, 2005.
- [68] H. Khodja et al. *Nuclear Instruments Methods in Physics Research B*, 249 :523, 2006.
- [69] K. Ahmad et al. *Applied Physics Letters*, 89(13) :133122, 2006.
- [70] C.B. Mo et al. *Materials Science and Engineering A*, 395 :124, 2005.
- [71] S.I. Cha et al. *Scripta Materialia*, 53(7) :793, 2005.
- [72] J.-P. Fan et al. *Applied Physics Letters*, 89(12) :121910, 2006.
- [73] L. Fu et al. *Advanced Materials*, 18(2) :181, 2006.
- [74] C.-J. Yang et al. *Journal of Applied Physics*, 100(10) :104302, 2006.
- [75] N. Kouklin. *Applied Physics Letters*, 87(20) :203105, 2005.
- [76] A. Burian et al. *Carbon*, 43(13) :2723, 2005.
- [77] W. Mi et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 81 :185, 2005.
- [78] R. Matthew et al. *Nanotechnology*, 17(15) :3925, 2006.
- [79] Y.F. Mei et al. *Physics Letters A*, 309 :109, 2003.
- [80] Y.F. Mei et al. *Journal of Applied Physics*, 97(3) :034305, 2005.
- [81] Y.F. Mei et al. *Europhysics Letters*, 62(4) :595, 2003.
- [82] G.S. Huang et al. *Applied Physics Letters*, 89(7) :073114, 2006.
- [83] T. Kyotani et al. *Chemistry of Materials*, 7(8) :1427, 1995.
- [84] T. Kyotani et al. *Chemistry of Materials*, 8(8) :2109, 1996.
- [85] A. Peigney et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 :1995, 1998.
- [86] E. Flahaut et al. *Acta Materialia*, 48 :3803, 2000.
- [87] A. Peigney et al. *Ceramics International*, 26(6) :677, 2000.
- [88] E. Flahaut. *Thèse de Doctorat*, 1999. Université Paul Sabatier - Toulouse.
- [89] A. Cordier. *Thèse de Doctorat*, 2005. Université Paul Sabatier - Toulouse.
- [90] A. Cordier et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(15) :3099, 2006.
- [91] C. Laurent et al. *Journal of Materials Chemistry*, 8 :1263, 1998.
- [92] A. Peigney et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 :9699, 2001.

- [93] F.J. Owens et al. *Composites Science and Technology*, 66 :1280, 2005.
- [94] F.J. Owens. *Materials Letters*, 59 :3720, 2005.
- [95] J. Sandler et al. *Polymer*, 40 :5967, 1999.
- [96] J. Ning et al. *Materials Science and Engineering A*, 357 :392, 2003.
- [97] J. Fan. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 :750, 2006.
- [98] J.H. Rouse. *Langmuir*, 21 :1055, 2005.
- [99] L. Jiang et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260 :89, 2003.
- [100] P. Poulin et al. *Carbon*, 40 :1741, 2002.
- [101] J.Sun et al. *Carbon*, 41 :1063, 2003.
- [102] M.J. Assael et al. *International Journal of Thermophysics*, 25 :971, 2004.
- [103] J. Ning et al. *Ceramics International*, 30 :63, 2004.
- [104] H. Wang et al. *Chemical Physics Letters*, 416 :182, 2005.
- [105] M.O. Lisunova et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299 :740, 2006.
- [106] H.J.Barraza et al. *Nano Letters*, 2 :797–802, 2002.
- [107] Y. Li et al. *Journal of Environmental Sciences*, 16 :282, 2004.
- [108] J.-X. Xiao et al. *Journal of Chromatography B*, 743 :327, 2000.
- [109] J. Sun et al. *Chemical Materials*, 14, 2002.
- [110] I.D. Rosca et al. *Carbon*, 43 :3124, 2005.
- [111] A. Yu et al. *Composites Science and Technology*, 66 :1190, 2005.
- [112] K. Esumi et al. *Carbon*, 34 :279, 1996.
- [113] M.S.P. Shaffer et al. *Carbon*, 36 :1603, 1998.
- [114] M.W. Marshall et al. *Carbon*, 44 :1137, 2006.
- [115] H. Zeng et al. *Polymer*, 47 :113, 2006.
- [116] Y. Wang et al. *Carbon*, 41 :2939, 2003.
- [117] D.B. Mawhinney et al. *Chemical Physics Letters*, 324 :213, 2000.
- [118] H.Hu et al. *Chemical Physics Letters*, 345 :25, 2001.

-
- [119] M.A. Hamon et al. *Chemical Physics Letters*, 347 :8, 2001.
- [120] A. Arrais et al. *Carbon*, 44 :587, 2006.
- [121] J. Li et al. *Applied Surface Science*, 252 :2944, 2006.
- [122] A. Peigney et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(5) :2183, 2007.
- [123] S. Rul et al. *Acta Materialia*, 52(4) :1061, 2004.
- [124] Y Liu et al. *Carbon*, 43(1) :47, 2005.
- [125] A. Peigney et al. *Chemical Physics Letters*, 352 :20, 2002.
- [126] C.A. Cooper et al. *Composites Science and Technology*, 62(7-8) :1105, 2002.
- [127] C. Velasco-Santos et al. *Journal of Physics D*, 36(12) :1423, 2003.
- [128] K.-T. Lau et al. *Composites Part A*, 37 :1837, 2005.
- [129] H. Zeng et al. *Polymer*, 47(1) :113, 2006.
- [130] W. Chen et al. *Applied Surface Science*, 252(10) :3547, 2006.
- [131] J.N. Coleman et al. *Carbon*, 44 :1624, 2006.
- [132] C. Laurent et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 18 :2005, 1998.
- [133] J. Sun et al. *Ceramics International*, 31 :893, 2005.
- [134] J. Wang et al. *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof.
- [135] S. Tang et al. *Chemical Physics Letters*, 350 :19, 2001.
- [136] F. Guillard. *Thèse de Doctorat*, 2006. Université Paul Sabatier - Toulouse.
- [137] T. Rouxel. *Propriétés et applications des céramiques*. Hermes Science, 2001.
- [138] S. Fayette. *Thèse de Doctorat*, 2001. Université des sciences de Limoges.
- [139] S. Grandjean. *Thèse de Doctorat*, 2002. Université des sciences de Limoges.
- [140] A. Degiovanni. *Thèse de Doctorat*, 1975. Université Claude-Bernard - Lyon I.
- [141] A. Degiovanni. *Revue Générale de Thermique*, 185 :420, 1977.
- [142] A.-L. Penard et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 :1109, 2005.
- [143] S. Osswald. *Chemistry of Materials*, 18(6) :1525, 2006.
- [144] C.-M. Chen et al. *Carbon*, 44 :1808, 2006.

- [145] Y. Yu et al. *Synthetic Metals*, 150 :271, 2005.
- [146] T. Chartier. *Procédés de mise en forme des céramiques*. Hermes Science, 2001.
- [147] G. Etchégoyen. *Thèse de Doctorat*, 2004. Université des sciences de Limoges.
- [148] N. Shenogina et al. *Applied Physics Letters*, 87 :133106, 2005.
- [149] Z.-M. Dang et al. *Materials Science and Engineering B*, 103 :140, 2003.
- [150] L. Wang et al. *Applied Physics Letters*, 87 :042903, 2005.
- [151] J Hone et al. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 74(3) :339, 2002.
- [152] C. Masarapu et al. *Nanotechnology*, 16(9) :1490, 2005.
- [153] Rolf Landauer. *Journal of Applied Physics*, 23 :779, 1952.
- [154] D.S. Smith et al. *High Temperature High Pressure*, 35-36 :93, 2003.
- [155] C.-W. Nan et al. *Applied Physics Letters*, 85 :3549, 2004.
- [156] M.B. Bryning et al. *Applied Physics Letters*, 87 :161909, 2005.
- [157] S. Shenogin et al. *Journal of Applied Physics*, 95 :8136, 2004.
- [158] Q Z Xue. *Nanotechnology*, 17 :1655, 2006.
- [159] S. Ju et al. *Physics Letters A*, 353(2-3) :194, 2006.
- [160] P. Wagner et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 55(4) :214, 1972.
- [161] N. Tessier-Doyen. *Thèse de Doctorat*, 2003. Université des sciences de Limoges.
- [162] D.N. Boccaccini et al. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 16 :187, 1997.
- [163] R.W. Rice. Porosity of ceramics. N.Y. Marcel Dekker Inc., pages 43–49, 1998.
- [164] D.P.H. Hasselman. *Journal of the American Ceramic Society*, 45 :452, 1962.
- [165] V.M. Sglavo et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(14) :1697, 1997.
- [166] Z. Xie et al. *Journal of Materials Science Letters*, 20(15) :1425, 2001.
- [167] A. Muchtar et al. *Acta Materialia*, 46(5) :1683, 1998.
- [168] J.L. Guichard et al. *Journal of Materials Science*, 32(17) :4513, 1997.
- [169] P.A. Trusty et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(4) :495, 1997.
- [170] G.-D. Zhan et al. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1(3) :161, 2004.

-
- [171] A.K. Mukherjee et al. *World Intellectual Property Organization*, Wo 2005/033036 :A2, 2005.
- [172] A. Bagchi et al. *Composites Science and Technology*, 66 :1703, 2005.
- [173] H. Rafii-Tabar. *Physics Reports*, 390(4-5) :235, 2004.
- [174] N. Kondo et al. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 4 :239, 2006.
- [175] D.J. Yang et al. *Physics Letters A*, 329(3) :207, 2004.
- [176] T.Y. Choi et al. *Applied Physics Letters*, 87(1) :1–3, 2005.
- [177] A.L. Efros. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0405499>, 2004.
- [178] J. Hone et al. *Synthetic Metals*, 103(1-3) :2498, 1999.
- [179] P. Gonnet et al. *Current Applied Physics*, 6(1) :119, 2006.
- [180] Y. Xu et al. *Journal of Applied Physics*, 100(7) :074302, 2006.
- [181] H.L. Zhang et al. *Journal of Applied Physics*, 97(11) :1, 2005.
- [182] H. Huang et al. *Advanced Materials*, 17(13) :1652, 2005.
- [183] C. H. Liu et al. *Applied Physics Letters*, 84(21) :4248, 2004.
- [184] M.J. Biercuk et al. *Applied Physics Letters*, 80(15) :2767, 2002.
- [185] A. Moisala et al. *Composites Science and Technology*, 66 :1285, 2006.
- [186] F.H. Gojny et al. *Polymer*, 47(6) :2036, 2006.
- [187] Yu Aiping et al. *Applied Physics Letters*, 89(13) :133102, 2006.
- [188] Y. Xu et al. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(1) :114, 2006.
- [189] Q. Huang et al. *Journal of Materials Chemistry*, 15(20) :1995, 2005.
- [190] J.C. Maxwell. *Philosophical Transactions of the Royal Society of Lond.A*, 203 :38, 1904.
- [191] R.L. Hamilton et al. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1 :187, 1962.
- [192] J.A. Eastman et al. *Applied Physics Letters*, 78(6) :718, 2001.
- [193] S.U.S. Choi et al. *Applied Physics Letters*, 79(14) :2252–2254, 2001.
- [194] Y. Beneveniste et al. *International Journal of Engineering Science*, 24 :1537, 1986.
- [195] Y. Benveniste. *Journal of applied physics*, 61 :2840, 1987.

- [196] D.P.H. Hasselman et al. *Journal of Composite Materials*, 1 :508, 1987.
- [197] E.H. Kerner. *Proceedings of the Physical Society-Section B*, 69 :802, 1956.
- [198] T.Mori et al. *Acta Metallurgica*, 21 :571, 1973.
- [199] A.G.Every et al. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40 :123, 1992.
- [200] L.C. Davis et al. *Journal of Applied Physics*, 77(10) :4954, 1995.
- [201] H. Hatta et al. *Journal of Applied Physics*, 59(6) :1851, 1986.
- [202] Y. Benveniste et al. *Journal of Applied Physics*, 69(3) :1337, 1991.
- [203] C.-W. Nan et al. *Journal of Applied Physics*, 81(10) :6692, 1997.
- [204] C.-W. Nan et al. *Physical Review B*, 48(12) :8578, 1993.
- [205] C.-W. Nan et al. *Chemical Physics Letters*, 375(5-6) :666, 2003.
- [206] Y. Wu et al. *Applied Physics Letters*, 87(21) :1, 2005.
- [207] S.T. Huxtable et al. *Nature Materials*, 2(11) :731, 2003.
- [208] X. Wang et al. *Journal of Applied Physics*, 97(6) :1, 2005.

ANNEXE

A

Calcul théorique de la masse volumique des NTC

A.1 Structures possibles des NTC mono, bi et triple-parois

Il est à ce jour presque impossible de calculer de manière précise la masse volumique d'un lot de nanotubes. En effet, la masse volumique dépend en grande partie de la structure des nanotubes. Un faisceau de 7 SWNT d'indices de structure (10,10) possède une masse volumique théorique de 1,33 g.cm⁻³ alors qu'elle est de 1,79 g.cm⁻³ pour un faisceau similaire, composé de SWNT (10,0). Ayant utilisé la même méthode de synthèse (pour les NTC extraits) Flahaut *et al.* [45], nous admettons que nous disposons des mêmes populations de NTC que celles identifiées par ces derniers, à savoir [45] :

- 19% de NTC mono-parois
- 77% de NTC double-parois
- 4% de NTC triple-parois

Les travaux de Flahaut *et al.* [45] ont également montré que les diamètres des parois internes et externes des NTC sont majoritairement comprises entre 0,5 et 2,5 nm.

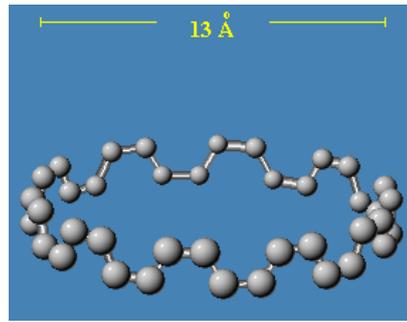
Pour simplifier les calculs de la masse volumique théorique, les nanotubes sont supposés de structure « armchair » (n,n). Nous considérons alors trois familles de NTC qui répondent assez bien aux observations de Flahaut *et al.* :

Structures des NTC	Diamètres (D_{NTC})
(5,5)	0,678 nm
(10,10)	1,356 nm
(15,15)	2,034 nm

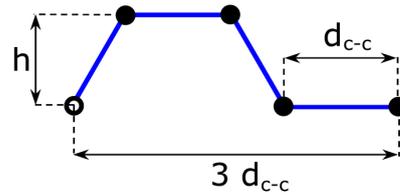
Tab. A.1. Rayons théoriques de NTC mono-parois, si la distance inter-atomique (d_{c-c}) est de 0,142 nm

Le calcul des rayons théoriques des SWNT (Tab - A.1) et le nombre d'atomes contenu dans une maille élémentaire (plus petite tranche de NTC périodique suivant l'axe du tube : Fig - A.1a) peuvent facilement être calculés à partir des indices (m,n), dans un plan de graphène (paroi déployée de nanotube : Fig - A.2). Notons que pour les NTC de type « armchair », la hauteur de la maille élémentaire, notée h , est :

$$h = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{c-c} \quad (\text{A.1})$$



(a) Exemple de maille élémentaire pour un SWNT (10,10)



(b) Structure périodique de maille élémentaire d'un SWNT (10,10)

Fig. A.1. Exemple de maille élémentaire pour un SWNT (10,10)

Sur un plan de graphène (Fig - A.2), à partir des indices(m,n) et des vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 il est possible de tracer le vecteur \vec{C}_n ($m \vec{a}_1 + n \vec{a}_2$) dont la norme est en fait la circonférence des NTC. De plus, il nous est facile de compter manuellement ou par le calcul, le nombre d'atomes par maille élémentaire (Fig - A.1a) :

- Manuellement (exemple d'un SNWT (10,10)) : la maille élémentaire d'un SWNT (10,10) (Fig - A.1a et A.2) possède 40 noeuds.

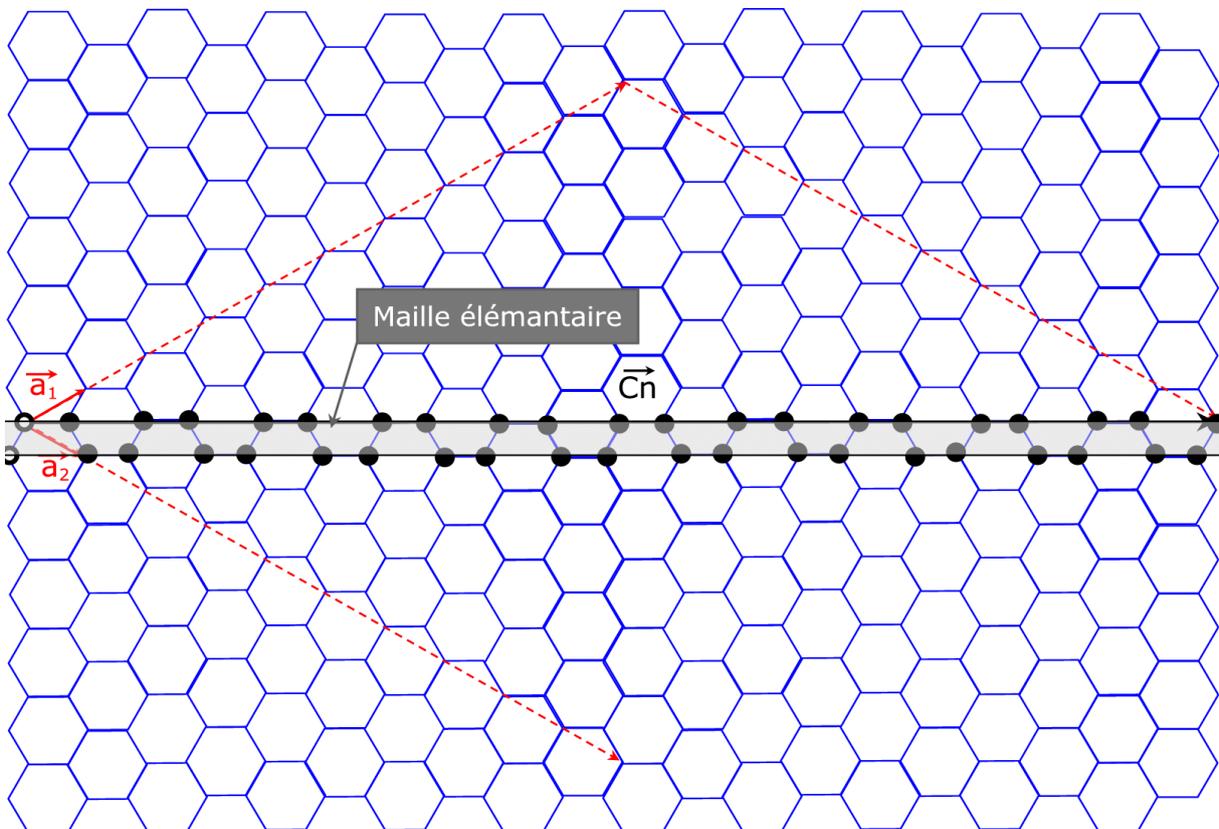


Fig. A.2. Exemple de paroi déployée pour un SWNT (10,10)

Un atome de carbone est localisé à chaque noeud, mais seulement 50% de son « vo-

lume » (modèle des sphères dures) est contenu dans la maille élémentaire : le reste du volume appartenant à la maille élémentaire adjacente. Ainsi, le nombre effectif d'atomes de carbone contenu dans une maille élémentaire d'un SWNT (10,10) est de 20 atomes.

- Par le calcul : la maille élémentaire peut être divisée en un nombre entier de structures périodiques identiques (Fig - A.1b) composées chacune de deux atomes effectifs. La longueur de cette structure est égale à trois fois la distance interatomique d_{c-c} , à savoir 0,426 nm (pour $d_{c-c} = 0,142$ nm). Le calcul permettant de trouver le nombre effectif d'atomes contenus dans une maille élémentaire, est alors :

$$N_c = 2 \left(\frac{\|\vec{C}_n\|}{3 d_{c-c}} \right) \quad (A.2)$$

Dans le cas bien précis des NTC de type « armchair » d'indice (n,n), la norme du vecteur \vec{C}_n est égale à :

$$\|\vec{C}_n\| = 3 n d_{c-c} \quad (A.3)$$

Où n dans notre étude, peut être égal à 5, 10 ou 15.

Les diamètres de chaque type de NTC peuvent donc être facilement calculés à partir de la relation suivante :

$$D_{NTC} = \frac{3 n d_{c-c}}{\pi} \quad (A.4)$$

En fonction des trois structures élémentaires de NTC ((5,5), (10,10) et (15,15)) retenues pour le calcul théorique de la masse volumique, nous supposons que les nanotubes mono, bi et triple-parois sont susceptibles de présenter alors les structures suivantes (Fig - A.3) :

- 3 structures de NTC mono-parois possibles : (5,5), (10,10) et (15,15)
- 2 structures de NTC bi-parois possibles : (5,5)@(10,10) et (10,10)@(15,15)
- 1 structure de NTC triple-parois possible : (5,5)@(10,10)@(15,15)

Notons par ailleurs, que d'après les diamètres calculés de chaque NTC (Tab - A.1) la distance inter-parois dans les double et triple-parois est estimé à 0,34 nm. Cette distance est bien conforme aux observations jusqu'à présent rapportées dans la littérature,

notamment par Sumio Iijima [4] (distance comprise entre 0,34 et 0,40 nm).

Enfin, pour chaque groupe de NTC (mono, bi et triple-parois), nous avons calculé le nombre effectif d'atomes contenu par maille :

Familles de NTC	Nombre effectif d'atomes par maille élémentaire (N_c)
(5,5)	10
(10,10)	20
(15,15)	30
(5,5)@(10,10)	30
(10,10)@(15,15)	50
(5,5)@(10,10)@(15,15)	60

TAB. A.2. Nombre effectif d'atomes compris dans la maille élémentaire de chaque famille de NTC

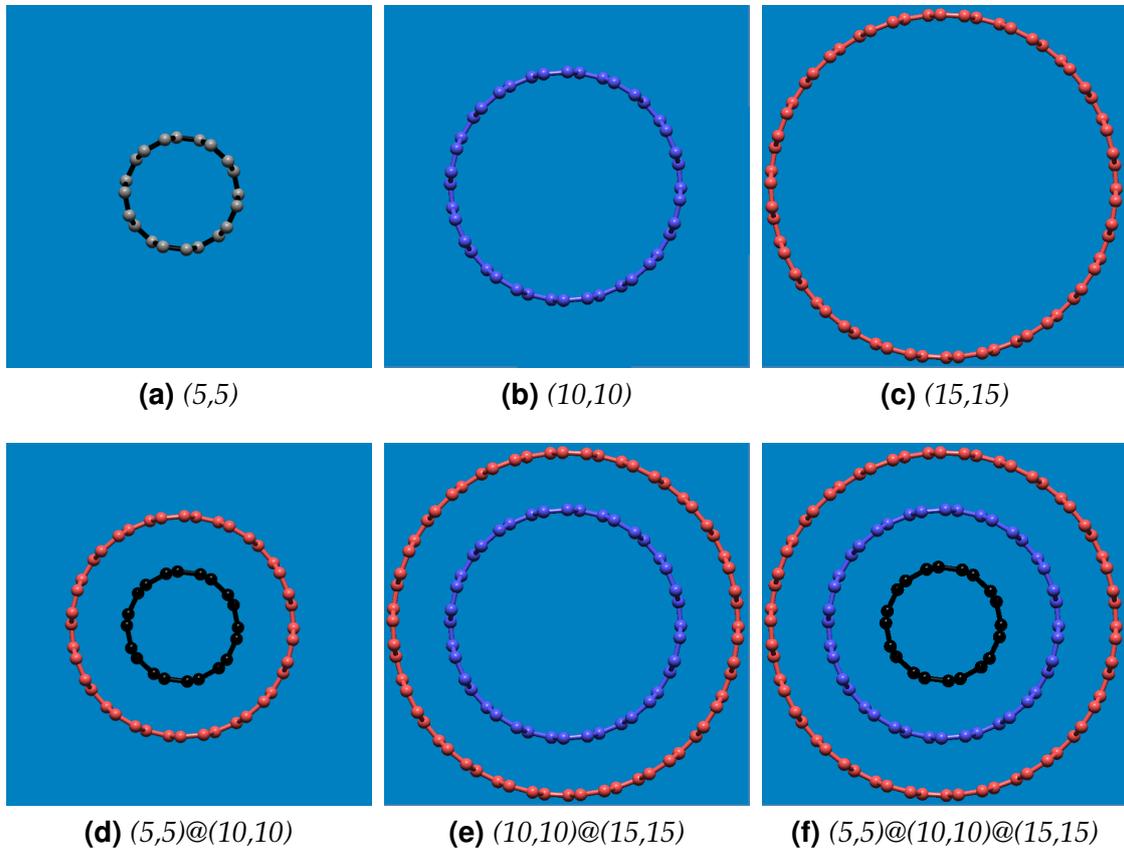


FIG. A.3. Combinaisons possibles de NTC mono, bi et triple-parois de type « Armchair »

A.2 Calcul de la masse volumique moyenne des NTC

Nous admettons que chaque famille de NTC (mono, bi et triple-parois) est assemblée en faisceaux constitués de sept nanotubes, au minimum (Fig - A.4).

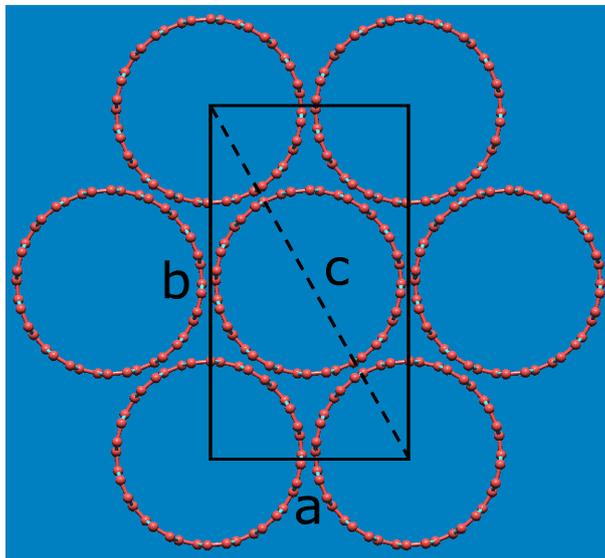


Fig. A.4. Exemple de section : faisceau de 7 SWNT (10,10)

Nous définissons alors un volume élémentaire périodique. Ce volume est défini par la surface ($a \times b$: Fig - A.4) contenue dans la section du faisceau, et la hauteur h , avec :

$$a = D_{NTC}^e + \delta_{NTC} \quad (A.5)$$

$$b = \sqrt{c^2 - a^2} = \sqrt{4 (D_{NTC}^e + \delta_{NTC})^2 - (D_{NTC}^e + \delta_{NTC})^2} = \sqrt{3} (D_{NTC}^e + \delta_{NTC}) \quad (A.6)$$

Où D_{NTC}^e et δ_{NTC} sont respectivement le diamètre externe des nanotubes et la distance minimale inter-tubes (dans un faisceau de NTC cette distance est de 0,315 nm).

Nous pouvons constater sur la figure A.4 que le volume élémentaire contient en réalité deux mailles élémentaires de nanotubes. L'expression de la masse volumique théorique d'une famille de NTC est alors :

$$\rho_{(mono, bi \text{ ou } triple\text{-parois})} = \frac{2 N_c m_c}{\sqrt{3} h (D_{NTC}^e + \delta_{NTC})^2} \quad (A.7)$$

Où m_c est la masse de l'atome de carbone.

D'après l'équation A.1, l'expression A.7 devient :

$$\rho_{(mono, bi \text{ ou } triple\text{-parois})} = \frac{4 N_c m_c}{3 d_{c-c} (D_{NTC}^e + \delta_{NTC})^2} \quad (A.8)$$

Avec $m_c = 1,99431 \cdot 10^{-23}$ g, $d_{c-c} = 0,142$ nm et $\delta_{NTC} = 0,315$ nm, nous obtenons finalement après les applications numériques :

Familles de NTC	Structures possibles	N_c	D_{NTC}^e (nm)	$\rho_{moyenne}$ (g.cm ⁻³)
Mono-parois	(5,5)	10	0,678	1,42
	(10,10)	20	1,356	
	(15,15)	30	2,03	
Bi-parois	(5,5)@(10,10)	30	1,356	1,85
	(10,10)@(15,15)	50	2,034	
Triple-parois	(5,5)@(10,10)@(15,15)	60	2,034	2,04

TAB. A.3. Masses volumiques moyennes des NTC mono, bi et triple-parois

Dans le calcul des masses volumiques moyennes rapportées dans le tableau A.3, nous avons supposé que l'existence de chaque structure au sein d'une même famille de NTC (mono et bi-parois uniquement) était équiprobable.

Finalement, en connaissant les masses volumiques moyennes de chaque famille de NTC, ainsi que leur population, nous sommes en mesure d'exprimer la masse volumique globale des NTC extraits (masse volumique utilisée également par la suite pour les NTC synthétisés par croissance *in-situ* dans la matrice d'alumine corindon) :

$$\rho_{(NTC)} = 19\%(1,42) + 77\%(1,85) + 4\%(2,04) \quad (A.9)$$

Soit :

$$\rho_{(NTC)} \approx 1,8 \text{ g.cm}^{-3} \quad (A.10)$$

ANNEXE

B

**Estimation de la fraction volumique de NTC à partir
de la fraction massique**

B.1 Calcul à partir de la fraction massique de NTC

Si nous posons :

- ρ_m : masse volumique de la matrice
- ρ_p : masse volumique de la seconde phase (NTC)
- V_m : volume de la matrice
- V_p : volume de la seconde phase
- V_T : volume total
- m_m : masse de la matrice
- m_p : masse de la seconde phase
- m_T : masse totale
- ϕ_m^v : fraction volumique de la matrice
- ϕ_p^v : fraction volumique de la seconde phase
- ϕ_m^m : fraction massique de la matrice
- ϕ_p^m : fraction massique de la seconde phase

Nous pouvons écrire :

$$\frac{\phi_p^m}{\phi_p^v} = \frac{m_p V_T}{m_T V_p} = \frac{\rho_p V_p (V_m + V_p)}{\frac{m_p}{\phi_p^m} V_p} = \frac{\rho_p \phi_p^m}{m_p} (V_m + V_p) \quad (\text{B.1})$$

Puisque $(V_m = \frac{m_m}{\rho_m})$ et que $(V_p = \frac{m_p}{\rho_p})$ l'égalité (B.1) devient :

$$\frac{\phi_p^m}{\phi_p^v} = \frac{\rho_p \phi_p^m}{m_p} \left(\frac{m_m}{\rho_m} + \frac{m_p}{\rho_p} \right) = \phi_p^m + \frac{\rho_p}{\rho_m} \phi_p^m \frac{m_m}{m_p} = \phi_p^m + \frac{\rho_p}{\rho_m} \phi_p^m \left(\frac{m_T - m_p}{m_p} \right) \quad (\text{B.2})$$

Soit finalement :

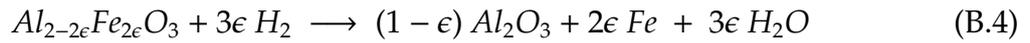
$$\boxed{\frac{\phi_p^m}{\phi_p^v} = \phi_p^m + \frac{\rho_p}{\rho_m} (1 - \phi_p^m)} \quad (\text{B.3})$$

La relation (B.3), nous permet donc de calculer la fraction volumique de NTC (seconde phase) à partir de la fraction massique de nanotubes présente dans le composites (ϕ_p^m), ainsi que des masses volumiques de la matrice (ρ_m) et des NTC (ρ_p). La fraction massique des nanotubes est connue par les analyses de CHN (Carbon Hydrogen Nitrogen) et la masse volumique des NTC est estimée à 1,8 g.cm⁻³ (annexe A). La masse volu-

mique de la matrice est égale à $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ lorsqu'il s'agit de l'alumine (composites élaborés par mélange). Dans le cas des composites synthétisés par croissance *in-situ*, la matrice est un cermet alumine-fer dont la fraction volumique du fer métallique dépend du taux de substitution des atomes d'aluminium par les atomes de fer dans la solution solide initiale $\text{Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$.

B.2 Calcul de la masse volumique d'une matrice alumine-fer

La réduction de la solution solide $\text{Al}_{2-2\epsilon}\text{Fe}_{2\epsilon}\text{O}_3$ conduit à la réaction suivante :



Si après réduction de la solution solide, nous posons :

- ϕ_{Fe}^v : la fraction volumique de fer
- $\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}^v$: la fraction volumique de l'alumine
- ρ_{Fe} : la masse volumique du fer
- $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: la masse volumique de l'alumine
- $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}}$: la masse volumique du cermet alumine-fer
- M_{Fe} : masse molaire du fer
- $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: masse molaire de l'alumine
- n_{Fe} : nombre de moles de fer
- $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: nombre de moles de l'alumine
- V_{Fe} : volume de fer
- $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: volume de l'alumine

Nous pouvons alors écrire la fraction volumique de l'alumine :

$$\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}^v = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{\frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}{\frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{n_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}}}} = \frac{\rho_{\text{Fe}} n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Fe}} n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} n_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}} \quad (\text{B.5})$$

Connaissant la fraction volumique de l'alumine, et par conséquent celle du fer ($\phi_{Fe} = 1 - \phi_{Al_2O_3}$), la loi des mélange nous permet de calculer la masse volumique du cermet Al_2O_3-Fe :

$$\rho_{Al_2O_3-Fe} = \phi_{Al_2O_3}^v \rho_{Al_2O_3} + (1 - \phi_{Al_2O_3}^v) \rho_{Fe} \quad (B.6)$$

Si :

- $\rho_{Fe} = 7,86 \text{ g.cm}^{-3}$
- $\rho_{Al_2O_3} = 3,98 \text{ g.cm}^{-3}$
- $M_{Fe} = 55,85 \text{ g.Mol}^{-1}$
- $M_{Al_2O_3} = 101,96 \text{ g.Mol}^{-1}$

Nous obtenons dans les conditions stoechiométriques (B.4) :

Solution solide initiale	$\rho_{Al_2O_3-Fe}$ après réduction
$Al_{1,9}Fe_{0,1}O_3$	$4,09 \text{ g.cm}^{-3}$
$Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$	$4,20 \text{ g.cm}^{-3}$

Tab. B.1. Masses volumiques de la matrice alumine-fer obtenues après réduction des solutions solides $Al_{2-2\epsilon}Fe_{2\epsilon}O_3$

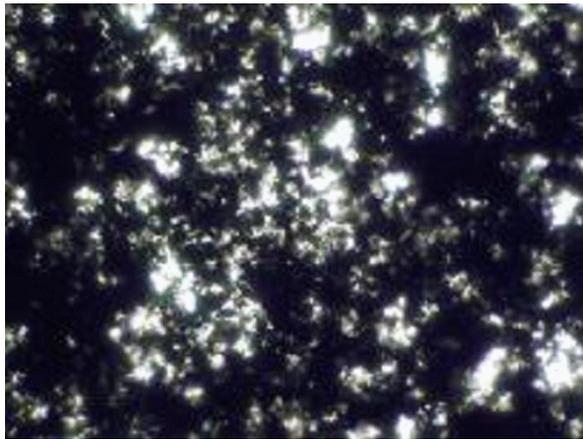
ANNEXE

C

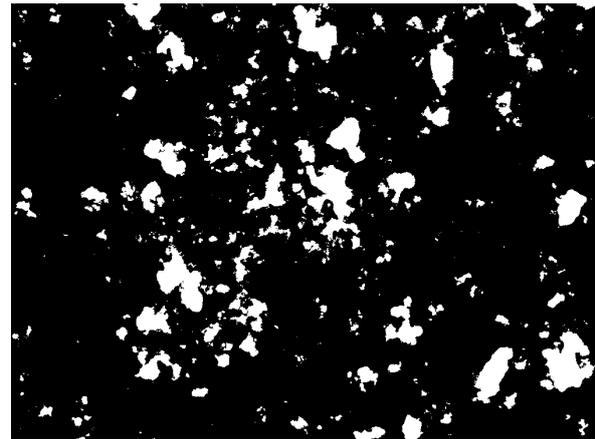
Comment quantifier l'état de dispersion des suspensions aqueuses de NTC ?

C.1 Le *Box-counting*

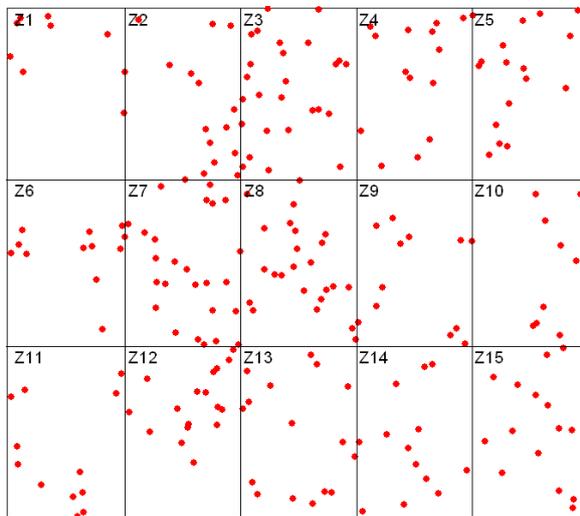
Le *box-counting* est une méthode qui nous permet de quantifier l'état de dispersion d'objets, ici en suspension aqueuse. Son principe repose sur l'étude de la dispersion des centres de masse (des objets) calculés par analyse d'images.



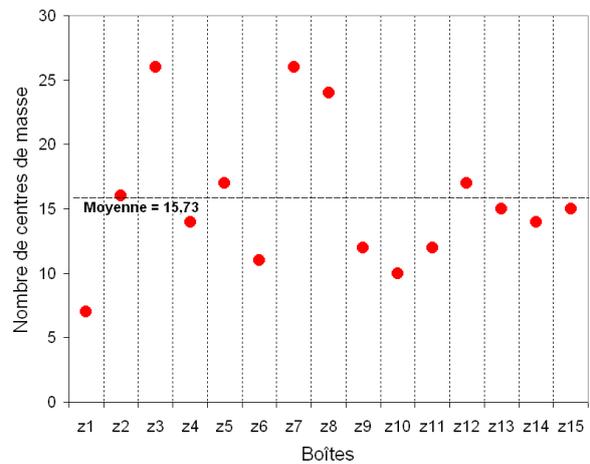
(a) Cliché d'une suspension aqueuse de NTC



(b) Image obtenue après seuillage du cliché



(c) Localisation des centres de masse des objets (interstices entre les amas de NTC) et partage de l'image en 15 « boîtes »



(d) Comptage du nombre de centres de masse par « boîte »

Fig. C.1. Différentes étapes du *box-counting*

L'écart-type (noté σ) du nuage de points obtenus sur le graphique C.1c après comptage, caractérise en-fait l'état de dispersion des centres de masse. Plus cet écart type est faible, plus la dispersion des centres de masse est homogène.

C.2 Nombre sans dimension permettant de caractériser l'état de dispersion global

Le logiciel de traitement d'image *ImageJ* permet de mesurer le périmètre total (P) des objets ainsi que leur diamètre équivalent moyen (D).

Un bon état de dispersion des amas de NTC est caractérisé par un grand périmètre total, un petit diamètre moyen et un écart-type σ (dispersion des centres de masse) faible. Avec ces trois grandeurs issus du traitement d'image d'un cliché de suspension, il nous est possible de construire un nombre sans dimension (ξ) qui permet de « quantifier » un état de dispersion global des NTC :

$$\xi = \frac{P}{D\sigma} \quad (\text{C.1})$$

D'après l'expression (C.1), nous remarquons que plus le nombre ξ est grand meilleur est l'état de dispersion des amas de NTC.

ANNEXE

D

Mesures de conductivités thermiques

D.1 Récapitulatif des mesures de conductivités thermiques

Familles de composites	% Vol. de carbone	λ_{\perp} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$\lambda_{//}$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Mélange	0	34,02 ± 1,39	-
	1,89	32,46 ± 0,49	29,49 ± 0,95
	3,80	31,52 ± 1,87	26,66 ± 0,82
	5,74	31,61 ± 1,03	22,25 ± 0,67
	7,70	30,45 ± 1,42	19,96 ± 0,91
	<i>In-situ</i>	0	35,08 ± 1,47
1,69		-	34,07 ± 1,81
2,42		-	33,53 ± 1,34
2,91		-	32,92 ± 0,93
3,89		-	31,79 ± 1,56
14,26		18,46 ± 0,18	17,50 ± 0,14
18,15		17,78 ± 0,24	15,82 ± 0,19
19,40		17,31 ± 0,16	16,03 ± 0,37
19,90		17,49 ± 0,17	16,44 ± 0,30
Multicouches		1,87	36,63 ± 3,65

TAB. D.1. Conductivités thermiques par familles de composites

ANNEXE

E

**Calcul de la conductivité thermique des faisceaux
de NTC**

E.1 Principe du calcul

Nous admettons d'une part que les NTC sont regroupés en faisceaux de rayon R et de longueur L et peuvent être schématisés par un rectangle. D'autre part, la conductivité thermique du faisceau est fonction de son orientation (angle α) par rapport au flux de chaleur. Tout au long de cette annexe, nous étudierons le cas particulier où le flux de chaleur est colinéaire à l'axe y du repère (x,y) dans lequel le composite (et localement chaque faisceau de NTC) est défini. Bien sûr, le raisonnement permettant d'exprimer la conductivité propre des faisceaux est strictement identique lorsque le flux de chaleur traverse le composite suivant l'axe x .

Nous avons différencié quatre situations différentes d'orientation des faisceaux (Fig - E.1), par rapport au flux de chaleur qui se propage suivant l'axe y (dans notre exemple) :

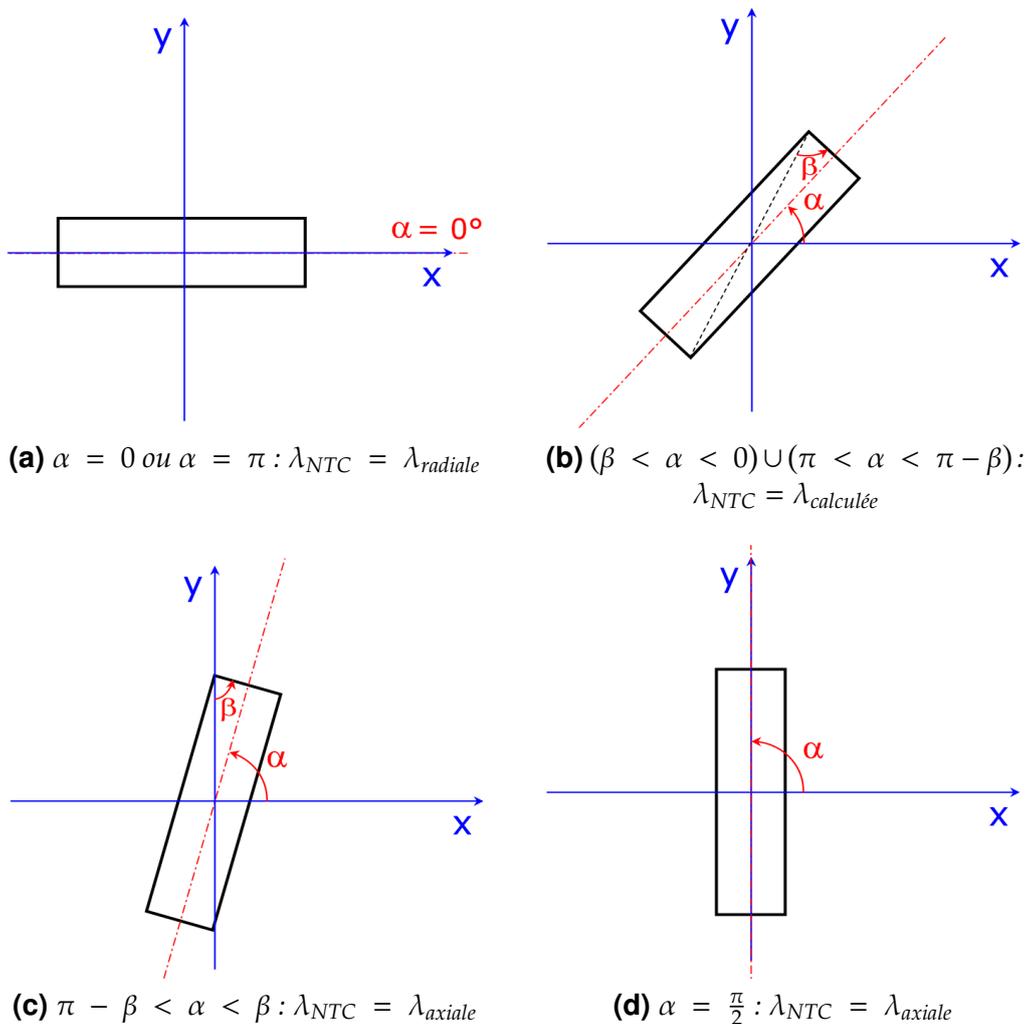


Fig. E.1. Orientations possibles ($\alpha \in [0; \pi]$) des faisceaux de NTC par rapport à l'axe y suivant lequel se propage le flux de chaleur

Hypothèse initiale : la conductivité thermique du faisceau est maximale dans le sens de sa longueur et minimale dans le sens transverse. Suivant l'orientation du NTC par rapport au flux, sa conductivité évolue de façon continue, de sa valeur minimale à sa valeur maximale. Nous considérons que cette valeur maximale est atteinte quand le faisceau est orienté selon un angle compris entre β et $(\pi - \beta)$, où β est l'angle formé entre le diamètre et la diagonale du faisceau (Fig - E.1b et E.1c) :

$$\beta = \arctan\left(\frac{L}{2R}\right) \quad (\text{E.1})$$

Où R et L sont respectivement le diamètre et la longueur des faisceaux.

Enfin, nous supposons que la conductivité croît de façon linéaire avec la distance parcourue dans le faisceau (Fig - E.2).

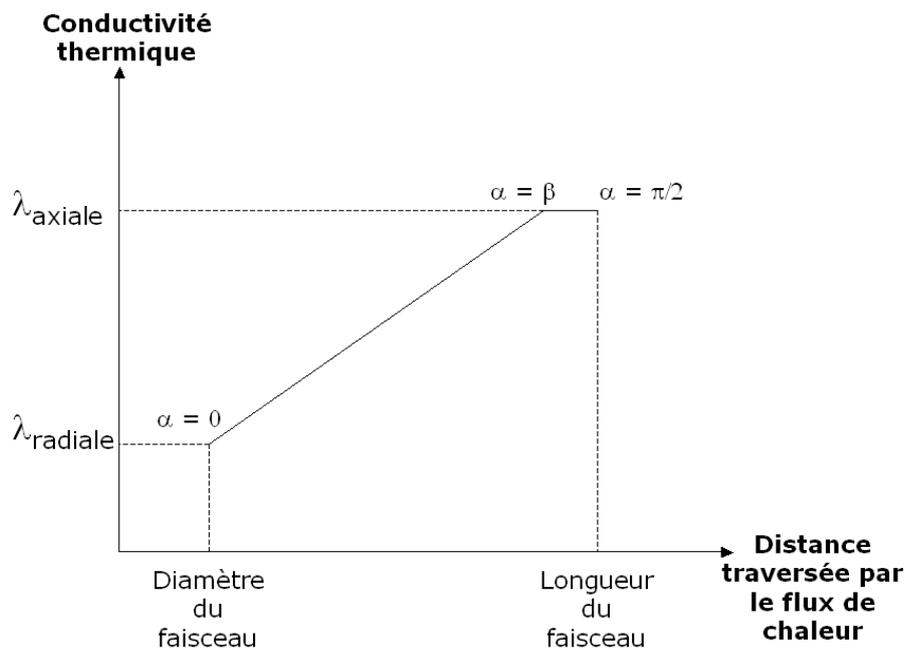


Fig. E.2. Hypothèse initiale : la conductivité thermique des faisceaux croît linéairement avec la distance parcourue par le flux de chaleur

Pour $\alpha \in [0; \beta]$, le coefficient directeur (Δ) de la droite décrivant l'accroissement de la conductivité figure E.2 peut s'écrire :

$$\Delta = \frac{(\lambda_{axiale} - \lambda_{radiale})}{\frac{2R}{\cos(\beta)}} - 2R \quad (\text{E.2})$$

De plus, la distance parcourue par le faisceau pour tout angle α est égale :

$$\delta = \frac{2R}{\cos(\alpha)} \quad (E.3)$$

D'après le graphique E.2, et les équations (E.2) et (E.3), la conductivité thermique des faisceaux en fonction de l'angle α ($\alpha \in [0; \pi]$) s'écrit :

$$\lambda_{NTC} = \begin{cases} \lambda_{radiale} + \Delta(\delta - 2R) & si \alpha \in [0; \beta] \cup [\pi - \beta; \pi] \\ \lambda_{axiale} & si \alpha \in [\beta; \pi - \beta] \end{cases}$$

Soit finalement :

$$\lambda_{NTC} = \begin{cases} \lambda_{radiale} + \left[\frac{(\lambda_{axiale} - \lambda_{radiale})}{\left(\frac{1}{\cos(\beta)} - 1\right)} \right] \left(\frac{1}{\cos(\alpha)} - 1 \right) & si \alpha \in [0; \beta] \cup [\pi - \beta; \pi] \\ \lambda_{axiale} & si \alpha \in [\beta; \pi - \beta] \end{cases}$$