THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

FACULTÉ DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

DIPLÔME NATIONAL - ARRÊTÉ DU 25 MAI 2016 MODIFIÉ

ÉCOLE DOCTORALE N°651 :

MIMME - MATHÉMATIQUES - INFORMATIQUE - MATÉRIAUX - MÉCANIQUES - ENERGÉTIQUE

Présentée par :

Mélanie CHARTEAU

Microstructure et propriétés thermomécaniques de composites *Cu/FC(ZrC)* élaborés par métallurgie des poudres

Directeurs de thèse :

ANNE JOULAIN & VÉRONIQUE GAUTHIER-BRUNET

Soutenue le 16/07/2025

devant la Commission d'Examen

JURY

Céline PASCAL, MCF-HDR (Université de Grenoble Alpes)	Rapporteur
Jean-Marc HEINTZ, PR (École Nationale Supérieure de Matériaux, d'Agroalimentaire et de Chimie)	Rapporteur
Andrzej KUSIAK, MCF-HDR (Université de Bordeaux)	Examinateur
Jean-François SILVAIN, DR CNRS (ICMCB)	Examinateur
Christophe TROMAS, PR (Université de Poitiers)	Examinateur
Valérie AUDURIER, MCF (Université de Poitiers)	Examinateur
Véronique GAUTHIER-BRUNET, MCF-HDR (Université de Poitiers)	Examinateur
Anne JOULAIN, PR (Université de Poitiers)	Examinateur

Résumé

Le développement de la microélectronique a conduit à une augmentation de la puissance échangée grâce à des composants de plus en plus petits, impliquant une augmentation de la température de fonctionnement et donc une limitation de la durée de vie des composants. Les drains thermiques en cuivre généralement utilisés pour dissiper la chaleur ont un coefficient de dilatation thermique (CTE) élevé (16,5.10^{-6} K^{-1}) par rapport à celui des substrats des composants microélectroniques (entre 2.10^{-6} K^{-1} et 8.10^{-6} K^{-1} selon la nature du substrat), ce qui entraîne l'apparition de contraintes thermomécaniques voire la rupture du montage. Dans ce contexte, les composites à matrice cuivre renforcés par des fibres de carbone sont des matériaux de choix qui permettent de combiner deux matériaux avec une conductivité thermique élevée et un CTE très différent, afin d'obtenir un composite aux propriétés thermomécaniques ajustables. En raison de la non-réactivité du système *Cu/C*, et pour assurer un bon transfert des propriétés thermomécaniques, une liaison chimique entre le cuivre et les fibres de carbone est toutefois nécessaire.

L'objectif de ce travail est de produire des composites à matrice cuivre renforcés par des fibres de carbone, avec une interphase à base de *Zr*, et de caractériser leurs propriétés thermiques en lien avec la microstructure.

La première étape a consisté à synthétiser, via un procédé de métallurgie des poudres, par compression uniaxiale à chaud, des composites avec différentes proportions, 10, 20, 40 et 50 % volumique, de fibres de carbone. L'interphase à base de *Zr* a été produite *in-situ* pendant l'étape de densification selon le procédé solide-liquide : un mélange de poudres de *Cu* et de $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (% en masse) et de fibres de carbone a été chauffé à 1050 °C, une température intermédiaire entre les températures de fusion du $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ et du *Cu*, sous une pression uniaxiale de 50 MPa pendant 30 minutes. La proportion de *Zr* à ajouter au mélange a préalablement été définie en fonction d'épaisseurs d'interphases visées (100, 200 et 600 nm).

Dans un deuxième temps, une étude microstructurale multi-échelles des composites a été réalisée. L'homogénéité et l'orientation des fibres, perpendiculaires à l'axe de compression, ont été analysées. La microstructure et la chimie de la matrice, ainsi que celles de l'interphase, ont été finement caractérisées par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission. Les mécanismes de formation de l'interphase en carbure de zirconium ont été expliqués. Il a été montré que l'oxydation superficielle des poudres à base de *Zr*, mène à la présence d'oxyde de zirconium ZrO_{2-x} dans la matrice et limite l'épaisseur de l'interphase en Zr_xC_y.

Enfin, les propriétés thermiques des composites ont été caractérisées à température ambiante, mesure de conductivité thermique et de CTE, et analysées dans le cadre du modèle de Hasselman-Johnson. L'influence de la fraction volumique de fibres de carbone, leur orientation, la matrice avec ou sans oxyde et l'épaisseur de l'interphase sur la conductivité thermique a été déterminée. Il a été montré que la présence d'oxyde dans la matrice affecte significativement la conductivité des composites et que, selon l'orientation des échantillons mesurés, l'orientation réelle des fibres dans les composites devrait être prise en compte. Ces éléments microstructuraux affectent la détermination de la conductance d'interface.

Mots-Clés : Composites à matrice métallique, interphase, métallurgie des poudres, microstructure, propriétés thermomécaniques.

Abstract

The development of microelectronics has led to an increase in power dissipation in increasingly miniaturized components, resulting in higher operating temperatures and thus limiting the lifespan of these components. Conventional copper heat sinks used to dissipate heat have a high coefficient of thermal expansion (CTE) ($16{,}5.10^{-6}$ K^{-1}) compared to that of microelectronic component substrates (ranging from 2.10^{-6} K^{-1} to 8.10^{-6} K^{-1} depending on the substrate), which induces thermomechanical stresses and may even cause failure of the assembly. In this context, copper matrix composites reinforced with carbon fibers are promising materials, allowing the combination of two materials with high thermal conductivity and very different CTEs, to achieve a composite with adjustable thermomechanical properties. However, due to the non-reactivity of the *Cu/C* system, a chemical bond between copper and the carbon fibers is necessary to ensure effective property transfer.

The objective of this work is to produce copper matrix composites reinforced with carbon fibers, with a *Zr*-based interphase, and to characterize their thermal properties in relation with their microstructure.

The first step consists in synthesizing these composites via a powder metallurgy process using hot uniaxial pressing, with different volume fractions of carbon fibers : 10, 20, 40, and 50 %. The *Zr*-based interphase was formed *in-situ* during the densification step through a solid-liquid process. To promote zirconium diffusion towards the carbon fibers and the formation of a zirconium carbide interphase, a mixture of *Cu* and $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ powders and carbon fibers was heated to 1050 °C, an intermediate temperature between the melting points of $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ and *Cu*, under a uniaxial pressure of 50 MPa for 30 minutes. The amount of *Zr* added to the powder mixture was defined in advance to target interphase thicknesses (100, 200 and 600 nm).

In the second step, a multi-scale microstructural study of the composites was conducted. The homogeneity and orientation of the fibers, perpendicular to the compression axis, were analysed. The microstructure and chemistry of the matrix and the interphase were finely characterized using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The mechanisms related to zirconium carbide interphase formation were explained from thermodynamical study. It was shown that superficial oxidation of zirconium-based powders leads to the presence of zirconium oxides in the matrix and limit the interphase thickness.

Finally, the thermal properties of the composites were characterized at room temperature, thermal conductivity and CTE measurements, and analysed in the frame of the Hasselman-Johnson model. Two types of samples were studied : vertical (fibers perpendicular to the heat flow) and horizontal (fibers randomly oriented in planes parallel to the heat flow). The influence of carbon fiber volume fraction, their orientation, the matrix (with or without oxides), and the interphase thickness on thermal conductivity was determined. It has been shown that the presence of oxide inside the matrix limits the thermal properties of the composites and that the real fiber orientation has to be considered when analysing the thermal properties. These microstructural elements affect the determination of the interfacial conductance.

Keywords : Metal matrix composites, interphase, powder metallurgy, microstructure, thermomechanical properties.

Remerciements

Avant tout, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance envers celles et ceux qui ont rendu cette thèse possible, par leur soutien, leur patience et leurs encouragements.

Plus spécifiquement, je souhaite remercier mes directrices de thèse : Anne Joulain, Véronique Gauthier-Brunet ainsi que Valérie Audurier pour ces années de travail effectuées dans la bonne humeur, l'écoute et la bienveillance de nos échanges. Je n'oublierai pas ce jour où la bonne nouvelle est tombée : "*les interphases existent !*". J'ai beaucoup appris avec vous, scientifiquement mais également humainement. Sans votre confiance, votre soutien pendant les moments difficiles, votre implication et votre engagement, ce travail n'aurait pas pu aller aussi loin.

J'exprime également toute ma gratitude aux membres du jury pour l'ensemble des échanges particulièrement intéressants : Céline Pascal (Université Grenoble Alpes) et Jean-Marc Heintz (ENS de Matériaux, d'Agroalimentaire et de Chimie) pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs ; merci également à Andrzej Kusiak (Université de Bordeaux) pour son regard critique sur la thermique et à Jean-François Silvain (ICMCB), moteur de ce projet, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire ICMCB pour la réalisation des échantillons ainsi que pour son expertise sur les matériaux composites pour application de drain thermique. Enfin, je souhaiterais remercier plus particulièrement Christophe Tromas (Université de Poitiers) pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, ce qui a marqué la fin d'une évolution, du Master au Doctorat, avec de nombreux conseils en polissage et en nanoindentation.

De toutes ces années d'études et professionnelles nécessaires pour arriver à cette fin de thèse, ces trois (quatre) dernières années ont été les plus enrichissantes et les plus passionnantes dans tous les domaines. Enrichissantes par les nombreuses rencontres, discussions et la qualité des échanges, notamment grâce à la collaboration avec divers laboratoires. Je tiens donc à remercier Sébastien Préaud, Mythili Prakasam, Benjamin Thomas, Marion Baudier-Pons de l'ICMCB, Jérôme Roger du LCTS, Julie Rousseau de l'IC2MP mais également Franck Enguehard et Hélène Grassin de l'ENSIP.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans l'aval de Karl Joulain, directeur du laboratoire Pprime, où j'ai pu maniper et rédiger ce travail. Le laboratoire a été une seconde maison au cours de ces dernières années et je tiens à remercier l'ensemble du personnel d'appui technique à la recherche (en particulier Claude pour le rognage parfait des échantillons — tu manies le tour comme un chef —, Jason pour ces longues discussions en salle chimie — le polissage, c'est long —, Kévin - ne lâche pas le HIP !-). Merci également à Frédéric pour l'EELS et PO pour la DRX, toujours un plaisir de discuter science avec toi. Je n'oublie pas le personnel administratif pour l'aide apportée dans la préparation des différents voyages réalisés, parfois en dernière minute (le Creusot, c'était pas rigolo). J'adresse également tous mes remerciements à l'ensemble des collègues de l'institut Pprime pour les discussions et les moments de détente à la Kfet ou encore lors

des compétitions de coinche.

Merci à Louis Metayer, mon stagiaire, sans qui ce travail aurait été tout autre ! Tes connaissances en code m'ont été très bénéfiques, ce qui nous a valu un virage à 360° du sujet. Néanmoins, nous avons formé une bonne équipe et je te souhaite autant de réussite que tu as de réactivité !

Je ne peux évidemment pas oublier de remercier les collègues doctorants, plus généralement l'ensemble des jeunes qui sont passés (séjourné pour certains) au sein des murs du laboratoire. Tout d'abord les anciens doctorants et partenaires de Master qui ont été de bons conseils (Axel — mentor de la MdP —, Thibault, Florian), ceux qui ont su mettre l'ambiance au labo (Chil — les mots fléchés t'attendent à la Kfet —, Raz et Valentin avec son accent chantant). Merci à tous les membres de l'AESM pour l'ensemble des bons moments passés dans le D1 (on n'oublie pas ces soirées Halloween qui ont rendu les couloirs du labo bien plus flippant qu'ils ne le sont déjà).

Étant la dernière de la promo 2021, je tiens à dire un énorme merci à mes amis, docteurs, qui ont participé plus qu'il ne fallait à la réussite de cette thèse grâce à leur soutien inconditionnel tout au long de ces quatre années. Le meilleur bureau du labo (1E59) avec Shuhel et Nico ! Derrière la porte fermée, de longues discussions, débats, rires, ... ! Ce tableau blanc qui en a vu des conneries écrites, mais surtout qui a résumé l'histoire de notre long périple de thèse ! Et vous autres, de l'autre bureau : Ayoub (parti trop tôt pour Nantes), Renaud (mon compagnon de Banette et des petites tapes sur la tête) et Étienne (mon psychologue attitré : « Non est une phrase complète »). Évidemment, je n'oublie pas Justine (ma Ju'), bien plus qu'une administrative : une amie qui sait écouter et remotiver les doctorants. Merci pour tous les moments d'évasion, de fous rires à la Pointe, de déhanchés de salsa et de conseils (promis, la prochaine fois, juste un verre !).

Je remercie également les amis de Poitiers qui m'ont suivie pendant cette épopée : Margot pour ton soutien, ta patience, ton amitié (et pour les ongles !) avec Nico et la petite Charlie, merci de m'avoir ouvert les portes de votre famille (on n'oublie pas Shadow pour ses moustaches), Quentin, Yanis et les FloFlo (il fallait juste traverser la route pour découvrir le monde des ailes battantes et des sédiments, passionnant) et on n'oublie pas : « on est soudés ».

Je tiens enfin à adresser mes remerciements à ma famille : Maman, Papa, Clément, Audrey, Antoine et ma petite Lya, pour vos encouragements, votre soutien dans les choix que j'ai faits, et ce, de toutes les manières possibles. Il y aura eu de nombreuses conversations pour vous expliquer ce qui me prenait tout mon temps, mais vous avez toujours été là, dans les bons et surtout dans les moments les plus difficiles. Désormais, vous pouvez souffler... jusqu'au prochain objectif ! Merci infiniment.

Table des matières

Résumé / Abstract **1**

Remerciements **3**

Liste des figures et tableaux **9**

Liste des symboles et abréviations **19**

Contexte et introduction **23**

1 Les composites *Cu/C* pour application de drains thermiques **29**

1.1 Les constituants des composites à matrice métallique 30

1.1.1 La matrice 30

1.1.2 Le renfort 31

1.1.3 Influence des renforts sur les propriétés thermiques des composites 36

1.1.4 L'interface 37

1.2 Élaboration des composites *Cu/C* avec interphase 43

1.2.1 Les voies d'élaboration 43

1.2.2 État de l'art sur la synthèse et les propriétés des composites *Cu/C* 46

1.3 Positionnement du travail de thèse 56

2 Techniques d'élaboration et de caractérisation des composites *Cu/FC(ZrC)* **59**

2.1 Les constituants du composite 60

2.1.1 La poudre de cuivre 60

2.1.2 La poudre d'alliage cuivre-zirconium 60

2.1.3 Les fibres de carbone 61

2.2 Élaboration des composites *Cu/FC(ZrC)* 62

2.2.1 Composition et nomenclature des composites 62

2.2.2 Mélange des poudres 65

2.2.3 Synthèse et densification du composite 66

2.2.4 Préparation des échantillons . . . 67
2.2.5 Mesure de la masse volumique des composites . . . 69
2.3 Techniques de caractérisation microstructurales des composites . . . 70
2.3.1 Diffraction des rayons X . . . 70
2.3.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie (EDXS) . . . 71
2.3.3 Microscopie Électronique en Transmission (MET) . . . 73
2.4 Technique de caractérisation de la conductivité thermique . . . 75
2.4.1 Présentation des échantillons . . . 75
2.4.2 Mesure de la conductivité thermique (CT) . . . 75

3 Détermination de l'orientation des fibres de carbone 79
3.1 Définition des angles d'orientation d'une fibre de carbone . . . 80
3.2 Cas des composites "2D idéaux" . . . 82
3.3 Procédure de détermination des angles . . . 83
3.3.1 Obtention des micrographies à analyser . . . 83
3.3.2 Binarisation de la micrographie et détection des objets . . . 84
3.3.3 Sélection des fibres à analyser . . . 84
3.3.4 Calcul des angles par programmation numérique . . . 84
3.4 Erreurs et incertitudes . . . 86
3.4.1 Erreurs induites par la préparation des échantillons . . . 86
3.4.2 Erreur induite lors de la binarisation . . . 87
3.4.3 Erreur induite par l'individualisation des objets analysés . . . 87
3.4.4 Détermination de l'erreur sur le calcul de l'angle θ . . . 91
3.4.5 Détermination de l'erreur sur le calcul de l'angle ϕ . . . 93

4 Caractérisations multi-échelles des composites *Cu/FC(ZrC)* 95
4.1 Caractérisations des poudres initiales . . . 96
4.1.1 La poudre de cuivre dendritique . . . 96
4.1.2 La poudre alliée Cu_xZr_y . . . 97
4.1.3 Les fibres de carbone . . . 102
4.1.4 Le mélange des poudres . . . 103
4.2 Caractérisations macroscopiques des composites . . . 104
4.2.1 Homogénéité des composites . . . 104

4.2.2 Masse volumique des composites . . . 106
4.2.3 Orientation des fibres de carbone . . . 107
4.2.4 Analyse structurale des composites . . . 109
4.3 Caractérisations microscopiques des composites . . . 111
4.3.1 L'interphase . . . 111
4.3.2 La matrice . . . 122
4.4 Discussion . . . 129
4.4.1 Apport des diagrammes d'équilibre de phases dans l'interprétation de la microstructure des échantillons composites . . . 130
4.4.2 Cas où Zr réagit avec les fibres pour former l'interphase Zr_xC_y dans un système modèle en l'absence d'oxygène . . . 134
4.4.3 Formation de l'interphase en Zr_xC_y dans un système réel en présence d'oxygène . . . 135
4.4.4 Comparaison avec la formation d'une interphase en Ti_xC_y dans un système réel en présence d'oxygène . . . 137
4.4.5 Microstructure de la matrice des composites *Cu/FC(ZrC)* . . . 138

5 Relation microstructure et conductivité thermique 141
5.1 Conductivité thermique et modèles . . . 142
5.1.1 Conductivité thermique . . . 142
5.1.2 Modèle d'Hasselman-Johnson . . . 143
5.1.3 Conductance thermique à l'interface matrice/renfort (paramètre h_c du modèle HJ) . . . 147
5.1.4 Conductivité thermique des fibres de carbone (paramètre k_r du modèle HJ) . . . 150
5.1.5 Conductivité thermique de la matrice (paramètre k_m du modèle HJ) . . . 153
5.2 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* verticaux . . . 154
5.2.1 Échantillons verticaux de référence (Sans interphase) . . . 154
5.2.2 Échantillons verticaux avec interphase et 20 % volumique de fibres de carbone . . . 158
5.3 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* horizontaux . . . 162
5.3.1 Échantillons horizontaux de référence (Sans interphase) . . . 162
5.3.2 Échantillons horizontaux avec interphase et 20 % volumique de fibres de carbone . . . 166

Conclusions et Perspectives 169

Bibliographie 175

Table des figures

1 Représentation simplifiée d'un module de puissance planaire [3]. 23

2 Initiation et propagation de fissures dans une brasure d'un module après un cycle thermique de - 40 °C à 120 °C [8]. 25

1.1 Micrographie MEB de la morphologie des particules de diamant [6]. 33

1.2 A) Structure du graphite : B) empilement ABAB du système cristallin hexagonal ; C) empilement ABCABC du système rhomboédrique [28]. 33

1.3 Micrographie MEB de la morphologie des plaquettes de graphite [6]. 34

1.4 Représentations structurales de fibres de carbone en section transverse [36] et longitudinale [34]. 35

1.5 Micrographie MEB de la morphologie des fibres de carbone [6]. 36

1.6 Conductivité thermique de composites *Cu(Cu-Zr)/D* à 40 %vol. en diamant pour différentes tailles de particules [39]. 37

1.7 Schéma des deux types de systèmes d'interfaces possibles pour un composite à matrice métallique [6]. 38

1.8 A) Diagramme d'équilibre de phases *Cu/C* d'après [49] ; B) Complément au digramme d'après [50]. 39

1.9 A) Délamination entre matrice et renfort observée par MEB dans un composite *Cu/FC* [51] ; B) Observation MEB du déchaussement de fibres de carbone après essais de compression à température ambiante pour un composite *Cu/FC* (40 %vol. de *FC*) [52]. 40

1.10 Enthalpies de formation calculées pour des éléments d'alliage avec du carbone et du cuivre [55]. 41

1.11 Micrographies optiques des couches de carbure formées à l'interface entre un substrat en carbone et des alliages de cuivre contenant : A) 1 %at. de chrome (*Cr*) ; B) 1 %at. de titane (*Ti*) ; C) 1 %at. de tantale (*Ta*) ; D) 1 %at. de zirconium (*Zr*) [58]. 43

1.12 Schéma du procédé de pressage uniaxial à chaud (à gauche) et du frittage flash (à droite). . . 45

1.13 Représentation schématique du frittage en voie solide-liquide. 46

1.14 Schéma du procédé de fabrication des composites *Cu/GF(ZrC)*, méthode de Zhang et al. [41]. 48

1.15 Micrographies obtenues par TEM et cartographie chimique associées (des éléments carbone (*C*), cuivre (*Cu*), titane (*Ti*) ou zirconium (*Zr*)) de composites *Cu-X/GF-FC)* avec *X* l'élément d'alliage : A) *Ti* ; B) *Zr* [66]. 49

1.16 Micrographies MEB du composite *Cu/FC(Cr_3C_2)* : A) avant et B) après le traitement de recuit à 1000 °C pendant 24 h sous une atmosphère *Ar/H_2* [69]. 51

1.17 Conductivité thermique des composites *Cu/D* pour différentes fractions volumiques en particules de diamant, sans ajout de *Cu-Ti* (en bleu) et avec ajout de *Cu-Ti* (en rouge) [15]. 53

1.18 Histogramme présentant les différentes conductivités thermiques mesurées pour le cuivre pur (*Cu*), *Cu/D* sans interface, *Cu/D* avec interface en *TiC*, *Cu-D* avec interface *ZrC* [15]. . . . 53

1.19 Micrographie MEB d'une interphase, autour d'une fibre de carbone, obtenue pour un composite *Cu/FC(TiC)* [15]. 54

1.20 Conductivité thermique des composites *Cu/FC* pour différentes fractions volumiques en particules fibres de carbone, sans ajout de *Cu-Ti* (en carrés bleus) et avec ajout de *Cu-Ti* (à 4 %vol. en ronds violets et 6 %vol. en triangles verts) [15]. 55

1.21 Histogramme montrant l'évolution de la conductivité thermique pour des composites *Cu/FC(ZrC)* avec différentes fractions volumiques de *Cu-Zr* [15]. 56

2.1 Diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr* [83]. 61

2.2 A) Mélangeur planétaire *Thinky ARE-250* ; B) Représentation schématique du mélangeur. . . 65

2.3 A) Équipement de compression uniaxiale à chaud *Thermolab* (ICMCB) ; B) Moule en graphite disposé à l'intérieur de la bobine d'induction. 67

2.4 A) Échantillon composite après synthèse et densification simultanées par compression uniaxiale à chaud puis rectification ; B) Schéma présentant la position des échantillons verticaux et horizontaux. 68

2.5 Schéma du diffractomètre à rayons X en mode $\Theta / 2\Theta$. 70

2.6 Représentation schématique de la poire d'interaction des électrons excités. 72

2.7 Représentation de l'orientation des fibres par rapport au flux de chaleur selon les deux types de configurations : verticale et horizontale. 75

2.8 A) Équipement PPMS de *Quantum Design Inc.* ; B) Dispositif expérimental permettant de mesurer la conductivité thermique ; C) Schéma du dispositif de mesure. 76

3.1 A) Schéma d'une fibre de diamètre *b* qui intersecte une surface, B) La surface d'intersection est une ellipse de grand axe *a* et de petit axe *b*. 81

3.2 Schémas des angles θ, ϕ, α caractéristiques de l'orientation de la fibre par rapport à la surface d'observation grisée. 82

3.3 Schéma récapitulatif des angles attendus pour des surfaces d'observations prises : A) parallèlement et B) perpendiculairement, à l'axe de compression du composite. 83

3.4 Représentation schématique de l'angle θ. 85

3.5 Représentation schématique des angles ϕ et ϕ_C pour une ellipse avec un rapport *b/a* élevé c'est-à-dire θ "faible" (à gauche) et *b/a* faible c'est-à-dire θ "grand" (à droite). Les points rouges et verts représentent les points les plus "en haut", les plus à gauche, les plus à droite et les plus "en bas". Les vecteurs $\vec{N}$ et son approximation $\vec{N_C}$ sont représentés avec les angles ϕ et ϕ_C associés. 86

3.6 Schéma après polissage de deux fibres orientées parallèlement à la surface de polissage. . . . 86

3.7 Exemple d'une section de fibre avant et après la binarisation. 87

3.8 Micrographies optiques avant et après traitement de l'image par le programme *Python* pour les échantillons : A) et A_1) ***10-200 H***, B) et B_1) ***20-200 H*** et C) et C_1) ***40-200 H***. 88

3.9 A) Détection individuelle de l'ensemble des fibres de carbone par identification à partir d'une micrographie optique de l'échantillon ***20-REF V*** ; B) Même zone mais avec seulement les "amas" de la micrographie optique de l'échantillon ***20-REF V*** ; C) Angle ϕ mesuré par *Python* pour chacune des fibres colorées. Les cercles rouges représentent l'ensemble des fibres détectées, tandis que les cercles verts mettent en évidence les fibres appartenant à des "amas". 89

3.10 A) Détection individuelle de l'ensemble des fibres de carbone par identification à partir d'une micrographie optique de l'échantillon ***20-REF H*** ; B) Même zone avec seulement les "amas" et les fibres coupées ; C) Angle θ mesuré par *Python* pour chacune des fibres colorées. Les cercles rouges représentent l'ensemble des fibres détectées, tandis que les cercles verts mettent en évidence les fibres appartenant à des "amas". 90

3.11 A) Représentation de l'intersection des fibres avec le plan d'observation pour des angles θ fixés. 91

3.12 Représentation de la section d'intersection lorsque la fibre intersecte la surface d'observation avec un angle de 0 ° ou légèrement plus grand (exemple arbitraire : 5 °). 92

3.13 Représentation de la section d'intersection lorsque la fibre est perpendiculaire à la surface d'observation. 93

3.14 Erreur $|\phi\text{-}\phi_{calcul}|$ en fonction de ϕ pour différents θ fixés. Le cas des échantillons verticaux est représenté par la zone cerclée en bleue (ϕ est proche de 90 ° et θ peut prendre n'importe quelle valeur), celle pour les échantillons horizontaux la zone cerclée en vert (θ faible quel que soit le ϕ). 94

4.1 Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires de la poudre dendritique de cuivre produite par électrolyse (*Ronaldfbritton Metal Powder (UK)*) : A) Vue d'ensemble de la poudre ; B) Zoom sur une dendrite. 96

4.2 Diffractogramme de la poudre dendritique de cuivre. 97

4.3 Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ sphérique produite par atomisation sous argon (*NANOVAL GmbH & Co*) : A) Vue d'ensemble de la poudre ; B) Zoom sur une particule. 97

4.4 Histogramme de la distribution volumique en taille, obtenue par granulométrie laser, de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$. 98

4.5 Diffractogramme de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ sphérique. 98

4.6 Micrographies obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés, de coupes transverses de particules de poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ mettant en évidence leur hétérogénéité microstructurale. . 99

4.7 Micrographies obtenues par MEB de la coupe transverse d'une particule de poudre $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$: A) Vue d'ensemble d'une particule, en électrons rétrodiffusés, et les cartographies associées des éléments A_1) cuivre, A_2) zirconium, A_3) oxygène ; B) Zoom sur la zone encadrée de la particule, en électrons secondaires, avec les cartographies associées des éléments B_1) cuivre, B_2) zirconium, B_3) oxygène. 101

4.8 Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires des fibres de carbone : A) Vue d'ensemble ; B) Zoom sur l'extrémité d'une fibre de carbone. 102

4.9 Diffractogramme des fibres de carbone utilisées pour la synthèse des composites. 102

4.10 Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires après mélange des poudres dendritiques de cuivre, sphériques de $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$ et des fibres de carbone : A) Vue d'ensemble du mélange de poudres ; B) Zoom du mélange de poudres. Photographies du mélange de poudres : C) avant et D) après passage au mélangeur planétaire. 103

4.11 Micrographies optiques, à faible grossissement, des échantillons respectivement verticaux ***(V)*** et horizontaux ***(H)*** des composites : A) et B) ***10-200***, C) et D) ***20-200***, E) et F) ***40-200***, G) et H) ***50-200***. 105

4.12 Micrographies optiques des échantillons composites : A) ***10-200 V***, B) ***10-200 H***, C) ***20-600 V*** et D) ***50-200 V***. 106

4.13 Évolution de la masse volumique apparente mesurée et de la masse volumique théorique calculée des échantillons de cuivre et composites. 107

4.14 Histogrammes du nombre de fibres en fonction de l'angle θ et ϕ pour les échantillons A_1) et A_2) ***20-200 H***, B_1) et B_2) ***20-200 V*** respectivement. 108

4.15 A) Diffractogrammes des échantillons ***Cu***, ***20-REF***, ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***; B) Zoom sur les pics (111) et (200) du *ZrC* pour les échantillons ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***. 110

4.16 Paramètre de maille de la matrice cuivre pour les échantillons ***Cu***, ***20-REF***, ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***. 111

4.17 Micrographies obtenues par MEB des échantillons composites et les cartographies chimiques associées du *Zr* : A) (électrons secondaires) et A_1) ***10-200***, fibre sans interphase ; B) (électrons rétrodiffusés) et B_1) ***20-100***, fibres sans interphase ; C) (électrons rétrodiffusés) et C_1) ***20-100***, fibre avec interphase discontinue. 112

4.18 Micrographies obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons composites et les cartographies chimiques associées du *Zr* : A) et A_1) ***10-600***; B) et B_1) ***20-200***; C) et C_1) ***20-600***. 113

4.19 Exemples de micrographies en électrons secondaires obtenues par MEB et utilisées pour la mesure de l'épaisseur de l'interphase des échantillons : A) ***10-600***, B) ***20-200*** et C) ***20-600***. . . 114

4.20 A) Micrographie obtenue au MET en mode STEM (le trou est en noir) ; B) Micrographie obtenue au MET en champ clair de l'échantillon ***20-100*** montrant la délamination entre une fibre de carbone en coupe transverse et la matrice cuivre (le trou est en blanc) ; C) Micrographie obtenue au MET en champ clair du trou laissé par une fibre de carbone arrachée lors de la préparation de l'échantillon ***20-100*** (le trou est en blanc). 115

4.21 A) Micrographie STEM ADF de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-100*** avec les cartographies EDS associées des éléments : A_1) zirconium, A_2) cuivre et A_3) carbone. B) Micrographie MET en champ clair d'une autre zone de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-100*** ; B_1) Zoom sur la zone encadrée de l'interphase en carbure de zirconium lors des premiers stades de croissance. 116

4.22 Micrographies en champ clair de l'interface matrice cuivre/fibre de carbone d'un échantillon ***20-200*** pour une fibre orientée en sens A) transverse et B) longitudinal. 118

4.23 Micrographies obtenues au MET en champ clair de différentes zones de l'interphase entre le cuivre et la fibre de carbone pour un échantillon ***20-200***. A) Vue générale, B) Grains facettés, C) Grains colonnaires et D) Grains équiaxiaux. 118

4.24 A) Micrographie en champ clair de l'interphase Zr_xC_y ; B) Micrographie en champs sombre obtenue avec la tache 200 de ZrC ; C) Cliché de diffraction du cuivre ; D) Cliché de diffraction de l'interphase proche du cuivre. Le pic $\bar{2}20$ du cuivre est repéré par le cercle vert, le pic 200 du ZrC est repéré par le cercle bleu ; E) Cliché de diffraction de l'interphase proche de la fibre de carbone. 119

4.25 A) Micrographie STEM ADF de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-200*** ; B) Zoom de la zone encadrée avec les cartographies chimiques associées des éléments B_1) zirconium et B_2) cuivre. 120

4.26 A) Micrographie en champ clair de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-200*** avec les cartographies chimiques associées des éléments A_1) zirconium et A_2) cuivre. 121

4.27 Spectre obtenus par EELS de l'interphase Zr_xC_y pour une gamme d'énergies comprise entre de 150 à 400 eV. 122

4.28 Micrographies optiques des échantillons : A) ***10-REF V*** ; B) ***20-REF V*** ; C) ***10-200 V*** et C_1) Zoom sur la zone encadrée ; D) ***20-200 V*** et D_1) Zoom sur la zone encadrée. 123

4.29 A) Micrographie obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés de la phase secondaire présente au sein de la matrice d'un échantillon ***20-200*** et les cartographies chimiques associées des éléments : A_1) zirconium, A_2) cuivre et A_3) oxygène. 124

4.30 A) Micrographie obtenue par STEM ADF d'une fibre de l'échantillon ***20-200*** entourée de son interphase en carbure de zirconium. Cartographies EDS associées : A_1) du cuivre, A_2) du zirconium et A_3) de l'oxygène. 125

4.31 A) Micrographie obtenue par STEM ADF d'un chapelet d'îlots d'oxyde au sein de la matrice ; B) Zoom sur la particule d'oxyde avec les cartographies chimiques des éléments : B_1) cuivre, B_2) oxygène, B_3) zirconium. C) Spectre obtenu par EELS de la particule d'oxyde de zirconium (courbe noire) comparée au spectre de l'oxyde de zirconium issu de la littérature [93] (courbe rouge). 126

4.32 A) Micrographie STEM HAADF de la phase secondaire observée dans la matrice et les cartographies associées A_1) du zirconium, A_2) du cuivre, A_3) de l'oxygène. 127

4.33 Spectres obtenus par EELS de la matrice cuivre (en noir) et de la poudre dendritique de cuivre (en rouge) pour des gammes d'énergies relatives A) au seuil du cuivre, B) au seuil de l'oxygène. 128

4.34 a) Micrographie HAADF-STEM de l'interface entre la couche continue de Zr_xC_y et le PyC; b) Zoom de la zone encadrée avec les cartographies des éléments : c) carbone, d) cuivre, e) zirconium [98]. 130

4.35 Diagramme ternaire *Cu-C-Zr* calculé au moyen de la méthode *CALPHAD* (Coll. Jérôme Roger, LCTS Bordeaux) [99] [100] [101]. 131

4.36 Diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr* calculé par la méthode *CALPHAD* (Coll. J. Roger, LCTS Bordeaux). La composition de la poudre $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ (en vert), ainsi que celle des mélanges de poudres *Cu* et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ pour les échantillons ***20-100*** (en jaune), ***20-200*** (en bleu) et ***20-600*** (en rouge) sont indiquées. 132

4.37 Schéma illustrant le mécanisme de formation des interphase Zr_xC_y dans un système modèle en l'absence d'oxygène. 135

4.38 Diagrammes d'Ellingham de différents oxydes [102]. 136

4.39 Diagramme d'équilibre de phases *Cu-Ti* [15]. 137

5.1 Conductivité thermique effective en fonction de la conductance d'interface, d'après le modèle de Hasselman-Johnson, dans le cas de composites *Cu/FC* verticaux "idéaux" avec 10 % (courbe noire), 20 % (courbe rouge) et 40 % (courbe violette) volumique en fibres de carbone. Les valeurs de k_m, k_r et a' sont issues de la littérature ou des données fournisseur. 145

5.2 Conductivité thermique effective en fonction de la conductance d'interface, d'après le modèle de Hasselman-Johnson, dans le cas de composites *Cu/FC* horizontaux "idéaux" avec 10 % (courbe noire), 20 % (courbe rouge) et 40 % (courbe violette) volumique en fibres de carbone. Les valeurs de k_m, a' étant issus de la littérature ou des données fournisseur, k_r étant la moyenne de la conductivité thermique longitudinale et transversale des fibres de carbone. . 146

5.3 Représentation schématique d'une fibre de carbone inclinée d'un angle α par rapport à l'axe $\vec{i}$ représentant la direction du flux de chaleur adapté de Yang et al. [112]. 150

5.4 Conductivité thermique du renfort en fonction de l'angle α formé avec le flux de chaleur d'après la relation de Yang et al. [112]. 151

5.5 Conductivité thermique en fonction de la proportion volumique en fibres de carbone des composites *Cu/FC* verticaux. Les mesures expérimentales de conductivité thermique sont représentées par les carrés (orange pour le cuivre, bleus et blancs pour les composites). La courbe rouge est l'ajustement par le modèle de HJ simplifié des mesures des composites. Les points cyan sont les conductivités thermiques calculées par le modèle de HJ simplifié ($k_{eff,V}$) avec $k_r = k_{r,\alpha,V}$ et k_m = 374 W.m^{-1}.K^{-1}. 155

5.6 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* verticaux à 20 %vol. en *FC* avec un taux de *Zr* initial variable. Les mesures expérimentales de conductivité thermique sont représentées par les carrés bleus et blancs. Les points cyan sont les conductivités thermiques calculées par le modèle de HJ simplifié ($k_{eff,V}$) avec k_r = 19 W.m^{-1}.K^{-1} et $k_m = k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ dont les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 5.5. 158

5.7 Conductivité thermique expérimentale en fonction de la proportion volumique en fibres de carbone des composites *Cu/FC*, horizontaux (carrés verts et blancs) et verticaux (carrés bleus et blancs). Les points rouges sont les conductivités thermiques effective des échantillons horizontaux calculées par le modèle de HJ ($k_{eff,H}$) avec $k_r = k_{r,\alpha,H}$ (Tableau 5.3), $k_m = k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1} et h_c = 1,48.10^9 W.m^{-2}.K^{-1} calculé par le DMM. 163

5.8 Évolution de la conductivité thermique pour les composites ***10-REF H*** (courbe noire), ***20-REF H*** (courbe rouge) et ***40-REF H*** (courbe violette) en fonction de la conductance d'interface h_c. Les courbes théoriques sont calculées en utilisant les paramètres suivants : $k_m = k_{m,Cu,HJ}$, a' = 5.10^{-6} m et $k_r = k_{r,\alpha,H}$ (Tableau 5.3). Les données expérimentales sont représentées par des carrés verts et blancs, avec indication des incertitudes de mesure. 164

5.9 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* à 20 %vol. en *FC* avec un taux de *Zr* initial variable. Les mesures expérimentales de conductivité thermique sont représentées par les carrés bleus et blancs pour des échantillons verticaux et verts et blancs pour les échantillons horizontaux. 166

Liste des tableaux

1 Propriétés physiques des drains thermiques de 1ère et 2ème générations d'après Saums et al. [7]. 26

1.1 Propriétés physiques et coûts des métaux utilisés comme matrice pour l'élaboration de drains thermiques. 31

1.2 Propriétés thermomécaniques et coût des renforts micrométriques en carbone utilisés pour l'élaboration de drains thermiques [23]. 32

1.3 Propriétés physiques du graphite à 300 K [28]. 34

1.4 Enthalpies libres standards de réaction des différents carbures formés dans les conditions standards de température et pression [53] [54]. 41

1.5 Propriétés thermomécaniques des principaux éléments carburigènes [56] [57]. 42

2.1 Caractéristiques des fibres de carbone *K223HM* – Données fournies par *Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites, Inc*. 61

2.2 Masse molaire et volumique des fibres de carbone, du carbure de zirconium, du zirconium, de l'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ et du cuivre. (* Données issues de [17], ** Données calculées à partir d'une loi des mélanges). 64

2.3 Pourcentages massiques et volumiques des poudres de cuivre (Cu) dendritiques, $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ et fibres de carbone (FC) pour les différents échantillons synthétisés. 65

2.4 Protocole de polissage. 69

3.1 Nombre "d'objets détectés" N_D et "d'objets analysés" N_A après analyse des micrographies de la Figure 3.8. 88

3.2 Tableau de valeurs comparant les angles θ fixés et calculés. 91

4.1 Composition par analyse EDS des zones 1 et 2 de la Figure 4.7B. 100

4.2 Conditions sur les angles θ et ϕ pour un composite "2D idéal". 107

4.3 Proportion volumique en ZrO_{2-x} au sein de la matrice calculée selon deux méthodes, 1) selon la proportion d'oxyde présent sur les poudres $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ initiales, 2) de manière indirecte, à partir de l'épaisseur des interphases en Zr_xC_y. Proportion volumique en ZrO_{2-x} calculée à partir de la proportion initiale en Zr lorsque aucune interphase n'est formée. . . . 139

5.1 Densité, vitesses des phonons longitudinales et transversales et capacité calorifique spécifique pour le cuivre (Cu), les fibres de carbone (FC) et le carbure de zirconium (ZrC) [39] [109].149

5.2 Valeurs des angles ϕ des échantillons composites verticaux de référence (pour 10, 20 et 40 %vol. FC) et avec interphase pour les échantillons ***20-100 V***, ***20-200 V*** et ***20-600 V***. Calcul de l'angle α et de la conductivité effective des fibres $k_{r,\alpha,V}$ avec $\theta = 45$ °. 152

5.3 Mesure de l'angle θ des échantillons composites horizontaux de référence (pour 10, 20 et 40 %vol. FC) et avec interphase pour les échantillons ***20-100 H***, ***20-200 H*** et ***20-600 H***. L'angle ϕ est fixé à 45 °. Calcul de l'angle α pour ces composites et de la conductivité thermique de la fibre $k_{r,\alpha,H}$ associée. 153

5.4 Conductivités thermiques effectives des composites sans interphase calculées par HJ simplifié en utilisant $k_m = k_{m,Cu,HJ} = 374$ W.m^{-1}.K^{-1} et $k_r = k_{r,\alpha,V}$. 156

5.5 Proportion volumique de ZrO_{2-x} calculée d'après la *Méthode 1* (§ 4.4.5, Chapitre 4) et conductivité thermique de la matrice calculée à partir du modèle de Maxwell [113]. $k_{eff,V}$ correspond à la conductivité thermique effective des composites à 20 %vol. en FC avec interphase calculé pour $k_m = k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ et $k_r = k_{r,HJ,V} = 19$ W.m^{-1}.K^{-1}. 159

5.6 Conductivités thermiques expérimentales mesurées des composites à 20 %vol. en FC avec interphase ($k_{exp}V$), conductivités thermiques de la matrice ($k_{m,Cu+ZrO_2,HJ}$) calculées à partir du modèle de Hasselman-Johnson simplifié [114] avec $k_r = k_{r,HJ,V} = 19$ W.m^{-1}.K^{-1}. Proportion volumique de ZrO_{2-x} calculée d'après le modèle de Maxwell [113]. 160

Liste des symboles et unités

Symbole	Signification	Unité
%vol.	Pourcentage volumique	%
% en masse	Pourcentage massique	%
%at.	Pourcentage atomique	%
d_{50}	Taille des particules (fréquence cumulée de 50 %)	µm
f_x	Fraction volumique en x	%
V_x, τ_x	Volume de x	m^3
ρ_x	Masse volumique de x	$g.cm^{-3}$
m_x	Masse de x	g
M_x	Masse molaire de x	$g.mol^{-1}$
e, δ	Épaisseur	nm
b, Φ	Diamètre	µm, cm
L, X, Y, Δl, ΔL	Longueurs et variation de longueur	µm, mm
H	Hauteur	cm
CS, S_x	Surface	mm^2, μm^2
a,b	Grand axe, Petit axe d'une éllipse	µm
ϕ, θ, α	Angles caractéristiques d'une fibre	°
N_D, N_A	Liste d'objets détectés / analysés	
Ω, ω	Vitesse de rotation	tr/min ou rpm
T	Température	°C, K
P	Pression	MPa
t	Temps	min
Θ	Angle de diffraction	°
λ	longueur d'onde	nm
K_α, L_α	Énergie de raies L ou K	keV
P_0	Puissance	W
K	Conductance thermique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
k	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
h_c	Conductance thermique interfaciale	$W.m^{-2}.K^{-1}$

Symbole	Signification	Unité
R_{int}	Résistance thermique interfaciale	$m^2.K.W^{-1}$
a′	Rayon de la fibre	µm
φ	Flux thermique par unité de surface	$W.m^{-2}$
θ_D	Température de Debye	°
$\tau_{1\to2}$	Coefficient de transmission des phonons	
C_p^{vol}	Capacité thermique volumique	$J.K^{-1}$
C_p^{mass}	Capacité thermique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
ν_1	Vitesse moyenne du son	$m.s^{-1}$
$\Delta_r G°$	Enthalpie libre standard	$kJ.mol^{-1}$
$\Delta H°$	Enthalpie de formation	$kJ.mol^{-1}$

Liste des abréviations

Abréviation	Nom complet
CT	Conductivité Thermique
CTE	Coefficient of Thermal Expansion (coefficient de dilatation thermique)
M/R(I)	Composite à matrice M, renfort R et interphase I
M(M-X)/R	Composite à matrice M, renfort R avec élément d'alliage X
XC	Carbure
GF	Graphite Flakes (plaquettes de graphite)
FC	Fibres de carbone
D	Particules de diamant
PAN	Fils de polyacrylonitrile
HP	Hot-Pressing (pressage uniaxial à chaud)
SPS	Spark Plasma Sintering (frittage flash)
DRX	Diffraction des Rayons X
CFC	Cubique Faces Centrées
MEB	Microscope (ou Microscopie) Électronique à Balayage
MET/STEM	Microscope (ou Microscopie) Électronique en Transmission/à balayage
EDS/EDXS	Spectroscopie de Dispersion en Énergie des rayons X
HAADF/ADF	High/Angle Annular Dark Field
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Spectrométrie de Perte d'Énergie des Électrons)
FIB	Focus Ion Beam
PIPS	Precision Ion Polishing System
PPMS	Physical Property Measurement System
TTO	Thermal Transport Option
HJ	Modèle de Hasselman-Johnson
AMM	Acoustic-Mismatch Model
DMM	Diffuse-Mismatch Model

Contexte et Introduction

Depuis les années 1950, l'essor de l'électronique de puissance a permis des avancées technologiques dans de nombreux secteurs industriels comme l'électronique, l'informatique, la chimie, la mécanique, les énergies renouvelables, l'automobile ou encore le transport ferroviaire. La quasi-totalité du parc technologique moderne tire parti des avancées de l'électronique de puissance dans la gestion des énergies d'alimentation [1].

Les avancées technologiques, notamment l'utilisation de nouveaux matériaux comme le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN), ont permis de produire des dispositifs plus efficaces et compacts. Les réglementations sur l'efficacité énergétique et la réduction des émissions de carbone ont également stimulé le marché. Cependant, des défis subsistent, tels que la gestion thermique et le coût élevé des nouveaux matériaux [2].

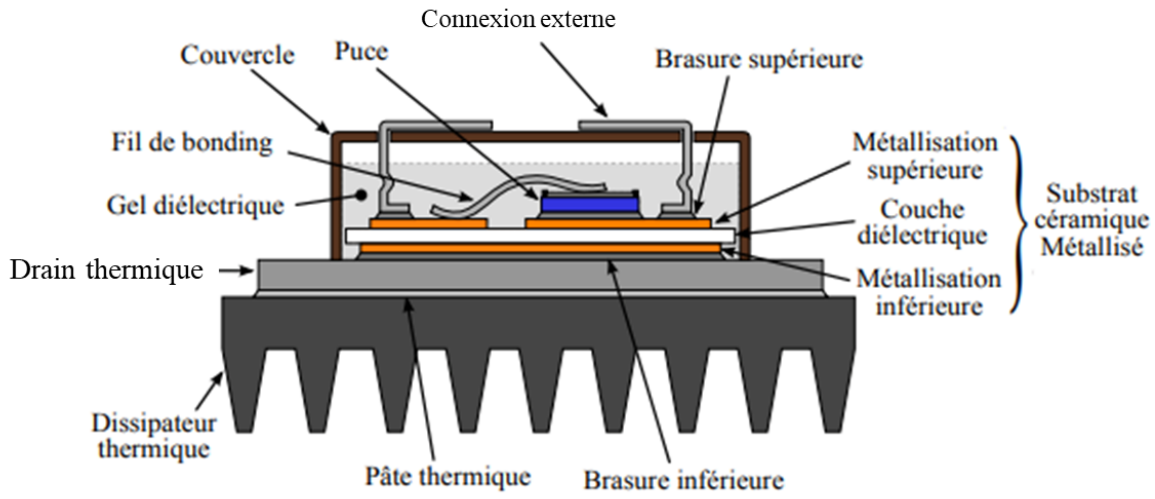

FIGURE 1 – Représentation simplifiée d'un module de puissance planaire [3].

L'électronique de puissance utilise des modules qui permettent, entre autres, de transformer une tension élevée en une tension plus basse. Le module, représenté Figure 1, est constitué des éléments suivants [3] :

- **Des puces semi-conductrices :**

Constituées de semi-conducteurs, les puces de puissance représentent le composant actif du module.

Généralement brasées sur un substrat céramique métallisé, elles sont composées de trois éléments :

- Un matériau semi-conducteur, généralement en silicium (Si), carbure de silicium (SiC), nitrure de gallium (GaN) ou encore en diamant pour des tensions supérieures à 200 V et des températures au-delà de 200 °C ;
- Deux couches de métallisation : une appliquée sur la face arrière du semi-conducteur pour permettre l'accroche de la puce au substrat céramique métallisé, et une sur la face supérieure pour établir les connexions électriques ;
- Une couche de passivation recouvrant la face supérieure de la puce afin de réduire les risques de rupture diélectrique et de limiter les courants de fuite de surface.

- **Le substrat isolant ou substrat en céramique métallisée :**

Le substrat permet l'isolation électrique entre les puces semi-conductrices et le support sur lequel le module est fixé. Il assure également le transfert du flux de chaleur dissipé par les puces vers le drain thermique. La métallisation du substrat permet de connecter électriquement les composants. Afin de limiter les contraintes thermomécaniques entre le substrat en céramique et les puces semi-conductrices, le coefficient de dilatation thermique (CTE pour "Coefficient of Thermal Expansion" en anglais) du substrat doit être proche de celui des puces (1 à 8.10^{-6} K^{-1} selon le matériau semi-conducteur utilisé [4]).

Parmi les céramiques couramment utilisées, on trouve l'alumine (Al_2O_3, CTE : $7{,}2.10^{-6}$ K^{-1}), le nitrure d'aluminium (AlN, CTE : $4{,}6.10^{-6}$ K^{-1}), le nitrure de silicium (Si_3N_4, CTE : $3{,}0.10^{-6}$ K^{-1}), ou encore l'oxyde de béryllium (BeO, CTE : $7{,}0.10^{-6}$ K^{-1}) [5].

- **Le drain thermique :**

Situé entre le substrat en céramique et le dissipateur thermique (radiateur pouvant être placé en dessous du drain thermique pour dissiper d'importants flux de chaleur), le drain thermique (conductivité thermique comprise entre 300 et 600 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 25 °C) assure la dissipation de la chaleur générée par le fonctionnement des puces. Il assure aussi la tenue mécanique de l'assemblage et doit posséder un coefficient de dilatation thermique (CTE) adaptable et de l'ordre de grandeur de celui des constituants du module ([7-10].10^{-6} K^{-1} à 30 °C ou [12-13].10^{-6} K^{-1} à 200 °C) [6] [7] :

- **Les brasures :**

Elles permettent l'assemblage des différents éléments d'un module de puissance et assurent le transfert du flux thermique mais également la qualité du contact électrique. Les propriétés attendues des brasures sont : une faible résistivité électrique, une conductivité thermique élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique proche de celui des éléments assemblés.

- **L'encapsulation au moyen d'un gel :**

Un gel diélectrique à base de silicone est appliqué sur les composants. Ce gel renforce l'isolation électrique et protège les puces semi-conductrices de l'humidité et de l'oxydation.

- **Le boîtier :**

Les composants sont protégés par un boîtier de l'atmosphère environnante.

Au fil des années, la taille, le poids et le coût des composants électroniques ont été réduits. Les modules de puissance sont donc de plus en plus petits pour des puissances de fonctionnement très élevées et dégagent d'autant plus de chaleur. Dans le cadre de cette étude, je m'intéresserai plus particulièrement aux drains thermiques et à l'amélioration de leur conductivité thermique (CT). En effet, depuis les années 1960, les matériaux utilisés pour les drains thermiques n'ont cessé d'évoluer.

La première génération de drains thermiques était constituée de métal, en général l'aluminium ou le cuivre, choisis pour leur excellente conductivité thermique (Tableau 1). Cependant, leurs coefficients de dilatation thermique étant plus élevés que celui du substrat céramique, d'importantes contraintes thermomécaniques sont générées à l'interface entre les deux composants entrainant la fissuration de la céramique ou le délaminage de la brasure [8] comme présenté en Figure 2.

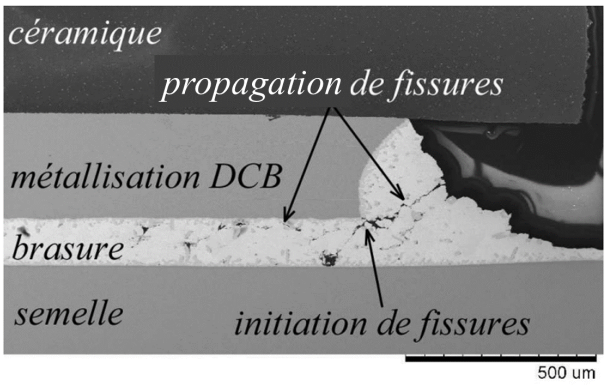

FIGURE 2 – Initiation et propagation de fissures dans une brasure d'un module après un cycle thermique de - 40 °C à 120 °C [8].

Entre 1960 et 1970, les alliages de cuivre ont été utilisés afin de pallier ce problème. Les alliages *Cu-Mo* (cuivre-molybdène) et *Cu-W* (cuivre-tungstène) ont permis de garantir une meilleure résistance mécanique du montage tout en conservant une conductivité thermique élevée. La masse volumique est cependant élevée (Tableau 1).

Les alliages *Ni-Fe-Co* (Kovar) ou *Ni-Fe* (Invar) constituent la seconde génération de drains thermiques. Bien que leurs CTE soient adaptés à ceux de l'assemblage, ils possèdent toutefois une conductivité thermique (CT) faible (Tableau 1).

Ce n'est qu'au cours des années 1970 et 1980 que les premiers composites, à matrice aluminium renforcée par des particules en carbure de silicium (*Al/SiC*) [9] [10], ont été utilisés comme drain thermique. Ces matériaux composites possèdent un CTE ajustable (entre 6,5 et 9,0.10^{-6} K^{-1}) en modifiant la fraction volumique de *SiC*. Les composites *Al/SiC* présentent également une bonne rigidité mécanique et une masse volumique faible (trois fois moins élevée que celle du cuivre), ce qui réduit la masse globale de l'assemblage. Enfin, d'un point de vue économique, les composites *Al/SiC* sont généralement moins coûteux que les alliages *Cu-W* et *Cu-Mo* [11] [6]. Cependant, la conductivité thermique des composites *Al/SiC*, similaire à celle des alliages en cuivre, demeure en deçà des valeurs attendues pour un drain thermique.

Le Tableau 1 répertorie les propriétés physiques des différentes générations de drains thermiques [7].

	CTE (.10^{-6} K^{-1})	**CT (W.m^{-1}.K^{-1})**	**Masse volumique (g.cm^{-3})**
1ère génération			
Cu	17,8	300-398	9,0
Al	6,5	180-200	3,9
Cu-W (10-20 % Cu)	6,5-8,3	180-200	15,7-17,0
Cu-Mo (15-20 % Mo)	7,0-8,0	160-170	10,0
2ème génération			
Kovar	5,2	11-17	8,1
Invar	2,7-2,0	13	8,0
Al/SiC	8,8	180	3,0
Objectifs 3ème génération	7,0-10,0 / 12,0-13,0	300-600	2,5-3,5

TABLEAU 1 – Propriétés physiques des drains thermiques de 1ère et 2ème générations d'après Saums et al. [7].

Ainsi, depuis les années 2000, des matériaux composites à matrice métallique (*Al*, *Cu*, *Ag*) comportant des renforts à base de carbone sous différentes formes (diamant, graphite ou graphène) ont été explorés [12] [13] [14]. Ces matériaux constituent la troisième génération de drains thermiques.

De nombreux travaux ont montré le potentiel des composites à matrice cuivre renforcés par du carbone (graphite ou diamant) [6] [12]. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Il s'agira d'élaborer et d'étudier les propriétés thermiques de composites à matrice cuivre avec une dispersion en fibres de carbone ; composites présentant un bon compromis coût/performance.

Le **Chapitre 1** constitue une revue bibliographique. Ce chapitre aborde les différents constituants des composites à matrice métallique (matrice, renfort et interphase) utilisés pour les applications de drain thermique, en mettant l'accent sur les propriétés thermomécaniques du cuivre et du carbone. Une attention particulière est portée au choix de la nature de l'interphase. Enfin, une section dédiée à l'élaboration des composites *Cu/C* passe en revue les différents procédés de synthèse existants ainsi que les propriétés thermomécaniques des matériaux composites produits. Les travaux de Azina [15] sur les composites *Cu/FC(TiC)* et *Cu/FC(ZrC)* sont plus particulièrement développés puisque ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité du sien.

Le **Chapitre 2** décrit dans un premier temps les matières premières (poudres et fibres) utilisées pour l'élaboration des composites *Cu/FC(ZrC)*. La méthode d'élaboration et de densification simultanée des échantillons composites à partir d'un mélange poudre/fibres via le procédé de compression uniaxiale à chaud en voie solide-liquide est ensuite détaillée. Enfin, les techniques expérimentales utilisées pour caractériser aussi bien la microstructure que la conductivité thermique, des matières premières et des échantillons composites, sont décrites.

Le **Chapitre 3** présente la méthode numérique, développée au cours de ce travail de thèse, permettant de déterminer l'orientation des fibres de carbone au sein de la matrice cuivre à partir d'observations en microscopie optique. La procédure de détermination des angles caractéristiques y est détaillée ainsi que l'ensemble des erreurs et incertitudes relatives à cette méthode de mesure.

Le **Chapitre 4** porte sur la caractérisation microstructurale de la matière première (poudres et fibres) et des matériaux composites *Cu/FC(ZrC)* afin de pouvoir, par la suite, établir un lien entre le procédé d'élaboration, la microstructure qui en résulte et la conductivité thermique des composites. Une caractérisation multi-échelles des composites est ainsi réalisée : macroscopique pour analyser de manière globale les composites (distribution et orientation des fibres, masse volumique, phases en présence), microscopique pour analyser finement la matrice et l'interphase (morphologie et composition). Une discussion visant à proposer un mécanisme de formation de l'interphase, à partir d'une étude thermodynamique, vient clore ce chapitre.

Le **Chapitre 5** présente les mesures de conductivité thermique réalisées sur les composites *Cu/FC(ZrC)* lorsque les fibres sont orientées perpendiculairement ou parallèlement au flux de chaleur. Les résultats de conductivité thermique seront analysés dans le cadre du modèle de Hasselman-Johnson [16]. On discutera ces résultats en lien avec la microstructure des composites : l'orientation des fibres et leur proportion volumique, la présence d'interphase et la nature de la matrice. L'ensemble des résultats est discuté au regard de la bibliographie.

Chapitre 1

Les composites *Cu/C* pour application de drains thermiques

Sommaire

1.1 Les constituants des composites à matrice métallique 30

1.1.1 La matrice 30

1.1.2 Le renfort 31

1.1.3 Influence des renforts sur les propriétés thermiques des composites 36

1.1.4 L'interface 37

1.2 Élaboration des composites *Cu/C* avec interphase 43

1.2.1 Les voies d'élaboration 43

1.2.2 État de l'art sur la synthèse et les propriétés des composites *Cu/C* 46

1.3 Positionnement du travail de thèse 56

L'amélioration des propriétés des drains thermiques représente un défi pour répondre aux exigences thermiques et mécaniques qui assureront le bon fonctionnement des modules de puissance. En effet, les drains thermiques permettent la dissipation de la chaleur générée par les puces semi-conductrices. Pour cela, les propriétés thermomécaniques recherchées sont d'après Saums et al. [7] :

- ***Une conductivité thermique (CT)*** élevée : à 25 °C [300-600] $W.m^{-1}.K^{-1}$;
- ***Un coefficient de dilatation thermique (CTE)*** proche de celui du substrat et contrôlable afin de réduire les contraintes thermiques à l'interface. Les valeurs souhaitées sont : à 30 °C [7,0-10,0].10^{-6} K^{-1} et à 200 °C [12,0-13,0].10^{-6} K^{-1}).

Les matériaux composites à matrice métallique apparaissent comme des matériaux de choix pour répondre à l'ensemble des contraintes exigées pour une application de drains thermiques : la matrice pourra assurer la conductivité thermique élevée et le choix de la fraction volumique de renfort permettra d'adapter le CTE. En fonction de la nature du renfort et en particulier de sa conductivité thermique, celui-ci contribuera à augmenter la conductivité du composite ou à la diminuer. La géométrie, l'orientation du renfort au sein de matrice ainsi que la nature des interfaces affecteront également les propriétés thermiques du composite.

Dans ce chapitre, nous décrirons les constituants des composites à matrice métallique utilisés comme drains thermiques et leurs méthodes d'élaboration. Nous nous intéresserons en particulier à l'état de l'art des composites à matrice cuivre renforcée par du carbone.

1.1 Les constituants des composites à matrice métallique

1.1.1 La matrice

Dans le cas de l'élaboration d'un drain thermique pour l'électronique de puissance, le rôle de la matrice au sein du composite est de permettre la dissipation de la chaleur, il est donc préférable de choisir des métaux à haute conductivité thermique. Les métaux les plus couramment utilisés, pour la matrice métallique, sont l'aluminium, le cuivre et l'argent. Le Tableau 1.1 répertorie les propriétés physiques et le coût de ces métaux.

L'aluminium présente la plus faible masse volumique et une conductivité thermique spécifique (conductivité thermique divisée par la masse volumique) plus élevée que celle du cuivre. Il est donc privilégié pour des applications telles que les systèmes embarqués dans le domaine de l'aéronautique. Cependant, l'argent et le cuivre présentent les propriétés thermomécaniques (CTE et CT) les plus intéressantes : CT élevée et CTE faible. Le coût de l'argent (1150 €.kg^{-1} en 2024) est néanmoins prohibitif pour une utilisation à grande échelle. Le cuivre présente donc un bon compromis coût/performances.

Dans la suite, nous nous intéresserons donc aux composites à matrice cuivre. Cependant, nous remarquons que le CTE du cuivre à 25 °C (16,5.10^{-6}.K^{-1}) est supérieur aux recommandations de Saums et al. [7].

	Ag	***Al***	***Cu***	**Références**
Masse volumique (à 25 °C) (g.cm^{-3})	10,5	2,70	8,96	[17]
Température de fusion (°C)	961,78	660,32	1084,62	[17]
CT (à 27 °C) (W.m^{-1}.K^{-1})	429	237	401	[17]
CTE (à 25 °C) (.10^{-6}.K^{-1})	18,9	23,1	16,5	[17]
Coût du matériau massif en 2024 (€.kg^{-1})	1150	2,6	9,2	[18]

TABLEAU 1.1 – Propriétés physiques et coûts des métaux utilisés comme matrice pour l'élaboration de drains thermiques.

1.1.2 Le renfort

Le renfort est défini comme un matériau dispersé dans le composite, sous forme de particules ou de fibres. Généralement, le terme "renfort" est réservé pour les composites structuraux. Dans le cadre de nos travaux, même si le rôle du matériau dispersé n'est pas de "renforcer" mécaniquement la matrice, nous utiliserons également ce terme pour désigner le matériau dispersé [19].

En fonction de la fraction volumique, de la morphologie et des propriétés intrinsèques des renforts, les matériaux composites peuvent avoir une large gamme de propriétés physiques et peuvent donc être adaptés à l'application visée. Dans le cadre de ce travail, nous attendons du renfort qu'il ait un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui de la matrice et une conductivité thermique permettant de ne pas trop altérer celle du composite.

Historiquement, les particules de *SiC* ont constitué les premiers renforts à être utilisés dans le cadre de la fabrication de drains thermiques [10] [9] du fait de leur faible coefficient de dilatation thermique (CTE : 4,5.10^{-6} K^{-1}) et de leur coût abordable. Cependant, leur faible conductivité thermique (CT : [200-300] W.m^{-1}.K^{-1}) en a limité l'utilisation.

Ainsi, les renforts utilisés, dans le cas du développement de drains thermiques de troisième génération pour l'électronique de puissance, sont à base de carbone et ont un CTE plus faible que celui du *SiC* (pouvant aller jusqu'à -1.10^{-6} K^{-1} pour des plaquettes [20] ou fibres [21] de carbone, Tableau 1.2). Ce sont des renforts discontinus (toutes les dimensions sont inférieures à celles de la matrice) tels que des particules ou des fibres courtes en raison de la flexibilité et des coûts réduits de leur fabrication (Tableau 1.2).

Parmi les renforts "carbone" utilisés pour la réalisation des drains thermiques, on peut distinguer :

- ***Les renforts nanométriques :*** nanotubes de carbone, feuillets de graphène, nanoparticules de diamant, nanoplaquettes de graphite ;
- ***Les renforts micrométriques :*** fibres de carbone, plaquettes de graphite, particules de diamant.

Les renforts nanométriques présentent des propriétés thermomécaniques excellentes. Par exemple, les nanofibres de carbone ont un CTE de -1.10^{-6} K^{-1} et une CT de [1000-1200] $W.m^{-1}.K^{-1}$, les nanotubes de carbone ont un CTE de -1.10^{-6} K^{-1} et une CT de [3000-6000] $W.m^{-1}.K^{-1}$. Cependant, leurs petites tailles rendent leur dispersion et leur orientation dans la matrice difficile à contrôler. La manipulation de ces nanomatériaux peut également présenter un risque de toxicité. Enfin, leur coût très élevé (entre 500 et 2000 €.kg^{-1}) représente un frein pour une utilisation dans le milieu industriel.

La suite du manuscrit n'abordera pas les composites à renforts nanométriques. Nous nous intéresserons uniquement aux renforts micrométriques : le diamant ou le graphite, dont les propriétés thermomécaniques sont répertoriées dans le Tableau 1.2.

	Particules de diamant [22]	**Fibres de carbone [21]**	**Plaquettes de graphite [20]**
CT ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2500	550 (longitudinal) 5–10 (transversal)	1000–2000 (longitudinal) 5–10 (transversal)
CTE (.10^{-6} K^{-1})	1,3	-1 (longitudinal) 12–15 (transversal)	-1 (longitudinal) 28 (transversal)
Usinabilité	Difficile	Facile	Facile
Coût	Élevé	Faible	Faible

TABLEAU 1.2 – Propriétés thermomécaniques et coût des renforts micrométriques en carbone utilisés pour l'élaboration de drains thermiques [23].

a) Le diamant (*D*)

La structure du diamant (dérivée de la structure cubique à faces centrées avec un motif à deux atomes) est caractérisée par ses liaisons covalentes présentant une énergie de liaison élevée (711 $kJ.mol^{-1}$). Cette configuration unique est à l'origine des propriétés isotropes remarquables du diamant [24]. On peut souligner en particulier sa très grande conductivité thermique (Tableau 1.2). La Figure 1.1 présente un exemple de particules micrométriques de diamant. On peut souligner l'aspect facetté des particules. En effet, la morphologie des particules de diamant synthétique dépend fortement des paramètres d'élaboration en particulier de la température. À basse température, les cristaux adoptent une morphologie octaédrique : en aug-

mentant la température, des faces {100} apparaissent, la morphologie évoluant vers une structure cubo-octaédrique puis cubique. À haute température, le contrôle précis du rapport des vitesses de croissance dans les directions <100> et <111> est difficile et la morphologie des cristaux obtenus est variée [15] [25].

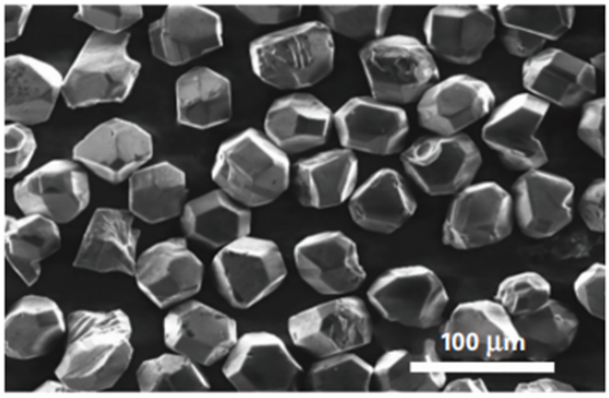

FIGURE 1.1 – Micrographie MEB de la morphologie des particules de diamant [6].

b) Le graphite

Le graphite représente la forme cristalline stable du carbone dans les conditions ambiantes de température et de pression. La structure du graphite est constituée de plans parallèles d'atomes de carbone (graphènes), arrangés selon des hexagones réguliers (Figure 1.2) [26] [27]. Dans ces plans les liaisons atomiques sont covalentes et entre deux plans les liaisons sont de van der Waals donc plus faibles. Au sein d'un plan de graphène, la longueur de la liaison *C-C* vaut 0,142 nm, et la distance inter-feuillet est égale à 0,335 nm. Deux arrangements spatiaux sont possibles : l'un correspondant au système cristallin hexagonal (ABAB, Figure 1.2B), et l'autre au système cristallin rhomboédrique (ABCABC, Figure 1.2C) [26] [27].

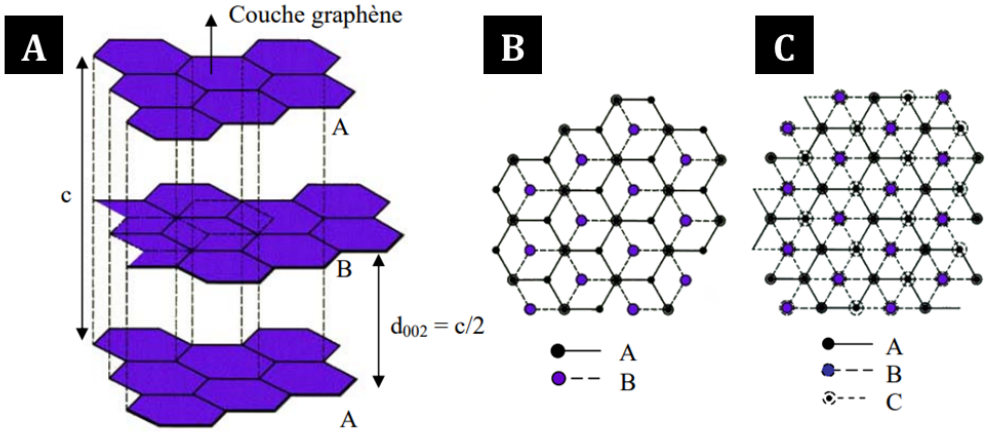

FIGURE 1.2 – A) Structure du graphite : B) empilement ABAB du système cristallin hexagonal ; C) empilement ABCABC du système rhomboédrique [28].

Cette structure en feuillets et la différence des forces de liaison intra et interplans confèrent au graphite ses propriétés fortement anisotropes [28] [29] (Tableau 1.3) : la conductivité thermique est excellente dans les plans de graphène, très supérieure à celle du cuivre, mais elle est de deux ordres de grandeur inférieure à celle du cuivre dans la direction perpendiculaire. Le CTE est négatif dans le plan de graphène et légèrement supérieur à celui du cuivre dans la direction perpendiculaire [30] [31] [32].

	Parallèlement aux feuillets	**Perpendiculairement aux feuillets**
CT ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	∼2000	∼7
CTE ($.10^{-6}$ K^{-1})	-1 à -1,5	∼27

TABLEAU 1.3 – Propriétés physiques du graphite à 300 K [28].

b).1 Les plaquettes de graphite (*GF*)

Les plaquettes de graphite, également appelées graphite flakes (*GF*), représentent la forme de graphite naturel la plus courante. En effet, elles sont obtenues directement à partir du minerai, broyé et concassé. La taille des *GF* constitue un critère commercial clé : bien qu'il soit possible de produire de petites plaquettes à partir de grandes, l'inverse est impossible. Il est donc primordial pour les producteurs d'optimiser l'extraction des grandes plaquettes. Toutes opérations mécaniques susceptibles de réduire la taille des *GF*, comme le broyage ou le concassage qui sont des étapes nécessaires pour libérer les *GF* piégées dans la roche, doivent être minimisées [33]. Au final, les dimensions des plaquettes de graphite utilisées pour l'élaboration de composites à matrice métallique pour drains thermiques seront en moyenne de diamètre 550 µm et d'épaisseur 30 µm [23] (Figure 1.3).

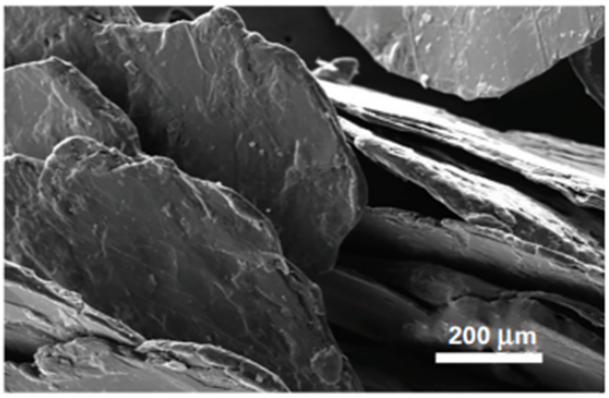

FIGURE 1.3 – Micrographie MEB de la morphologie des plaquettes de graphite [6].

Les propriétés thermomécaniques sont très anisotropes : la conductivité thermique atteint 1000 à 2000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans le plan des plaquettes, c'est-à-dire une valeur supérieure à celle du cuivre, en revanche,

elle n'est que de 5 à 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la direction perpendiculaire. De la même manière, si le CTE est inférieur à celui du cuivre dans le plan des plaquettes, il est au contraire beaucoup plus élevé dans la direction perpendiculaire (Tableau 1.2).

b).2 Les fibres de carbone (*FC*)

Les fibres de carbone ont une structure dérivée du graphite appelée carbone turbostratique, c'est-à-dire que les feuillets de graphène sont empilés parallèlement mais avec des orientations aléatoires [34]. Les fibres de carbone sont obtenues par traitement thermique de fils polymères organiques, aussi appelés précurseurs, pouvant être de trois types : la rayonne, les fils de polyacrylonitrile (PAN) ou encore le brai [27] [35] [36] [37].

Les propriétés morphologiques, thermiques ou encore mécaniques des fibres de graphite sont directement liées à la nature chimique du précurseur carboné et aux conditions d'élaboration [35] [36]. Les fibres obtenues à partir d'un précurseur brai présentent une CT supérieure à celle des fibres obtenues à partir des autres précurseurs [38]. C'est pourquoi ce sont elles qui seront utilisées comme renfort dans ce travail.

Les fibres produites se composent de feuillets arrangés de telle sorte que l'axe longitudinal de la fibre soit contenu dans le plan de graphène. Plusieurs arrangements des plans sont possibles et représentés en Figure 1.4.

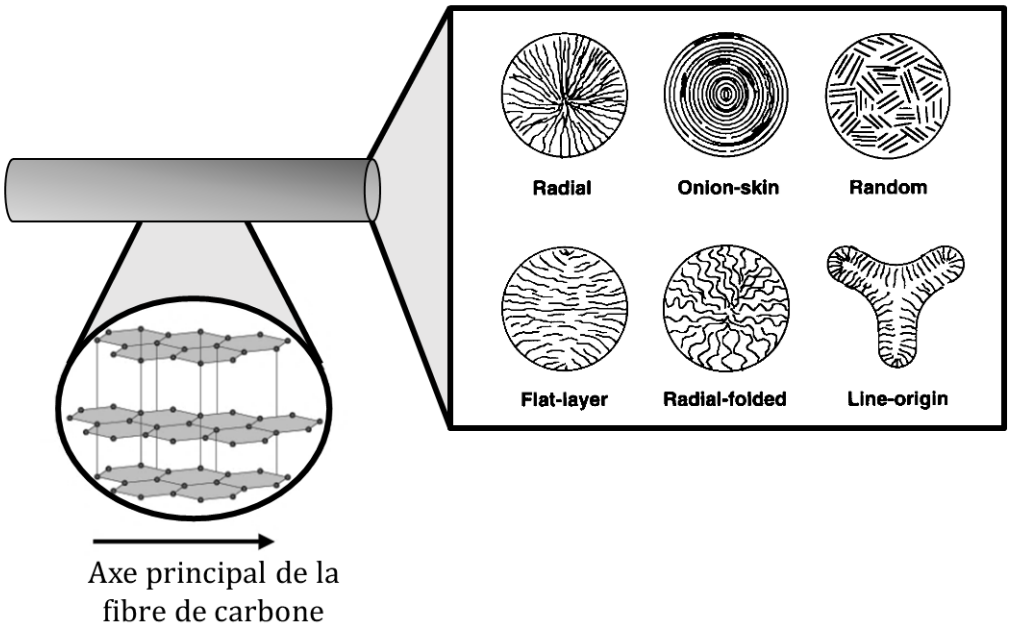

FIGURE 1.4 – Représentations structurales de fibres de carbone en section transverse [36] et longitudinale [34].

Ces fibres présentent un rapport d'aspect variant de 10 à 50 [6] [15] [23] (Figure 1.5). Elles ont un coefficient de dilatation thermique dans le sens longitudinal proche de zéro, voire négatif, à température ambiante, et ont également dans ce même sens une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre (Tableau 1.2). Dans la direction transverse, en revanche, la CT n'est que de 5 à 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et le CTE de 12 à 15.10^{-6} K^{-1}.

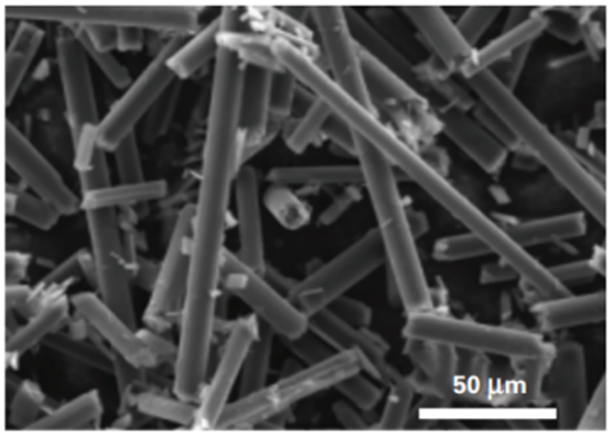

FIGURE 1.5 – Micrographie MEB de la morphologie des fibres de carbone [6].

1.1.3 Influence des renforts sur les propriétés thermiques des composites

La conductivité thermique du composite dépend directement de la fraction volumique du renfort, mais également de leur géométrie : taille du renfort et orientation pour les renforts anisotropes.

a) Rôle de la taille des renforts

Azina et al. [39] ont étudié l'influence de la taille des particules de diamant sur la conductivité thermique d'un composite *Cu(Cu-Zr)/D* contenant 40 %vol. en particules de diamant élaboré par pressage uniaxial à chaud. Les auteurs ont observé une augmentation de la conductivité thermique du composite avec la taille des particules (Figure 1.6). En effet, plus la taille des particules est faible, plus le nombre d'interfaces avec la matrice, à fraction volumique constante, augmente. Or les interfaces présentent une résistance thermique (R_{int}) ce qui diminue la CT globale du composite [40].

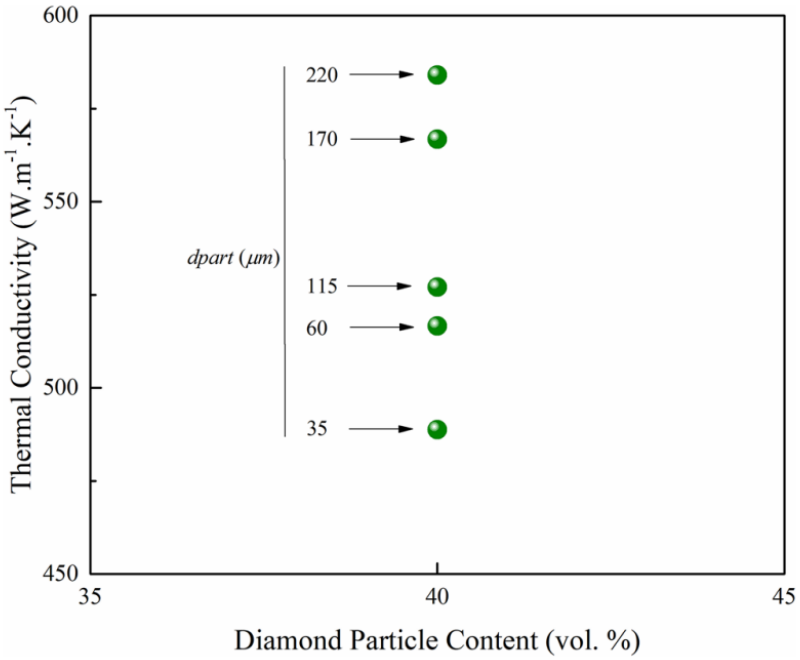

FIGURE 1.6 – Conductivité thermique de composites *Cu(Cu-Zr)/D* à 40 %vol. en diamant pour différentes tailles de particules [39].

b) Renforts anisotropes : rôle de l'orientation

La plupart des méthodes d'élaboration des composites impliquent que les renforts anisotropes ne sont pas orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace, ce qui confère au composite des propriétés thermiques elles-mêmes anisotropes.

Par exemple, Zhang et al. [41] ont montré l'influence de l'orientation des plaquettes de graphite sur la conductivité thermique de composites *Cu(Cu-Zr)/GF* où les plaquettes de graphites sont orientées perpendiculairement à l'axe de compression. La CT mesurée parallèlement aux plans des plaquettes atteint 600 $W.m^{-1}.K^{-1}$ (pour 1 % en masse de *Zr*), alors qu'elle est de l'ordre de 65 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la direction perpendiculaire aux plaquettes.

1.1.4 L'interface

À la jonction entre la matrice et le renfort, se trouve l'interface. C'est le lieu des transferts des propriétés physiques entre la matrice et le renfort. Si l'adhésion entre le renfort et la matrice est de mauvaise qualité (décohésion), les propriétés du composite seront amoindries. Lorsque l'interface se distingue par sa structure et sa composition, on parle d'interphase. Cette zone, tridimensionnelle possède des propriétés *a priori* différentes du renfort et de la matrice [42]. Les interfaces et/ou interphases jouent un rôle essentiel dans la transmission des efforts mécaniques ou encore dans le transfert thermique et électrique [43].

Les propriétés physiques (mécaniques, thermiques …) des composites reposent donc non seulement sur celles de leurs constituants de base, la matrice et le renfort, mais également sur la qualité de la liaison entre ces deux éléments. Selon la nature de la liaison entre la matrice et le renfort, les matériaux composites peuvent être considérés comme (Figure 1.7) :

- ***Un système réactif :*** lorsque deux phases miscibles conduisent à la formation d'une liaison chimique et donc à l'apparition d'une interphase qui, par sa composition et son épaisseur, peut modifier le transfert des propriétés entre la matrice et le renfort ;
- ***Un système non-réactif :*** lorsqu'il y a une absence de réactivité du système, la liaison interfaciale matrice-renfort est de nature mécanique et liée à la rugosité des différents constituants du composite, on parle alors d'interface mécanique.

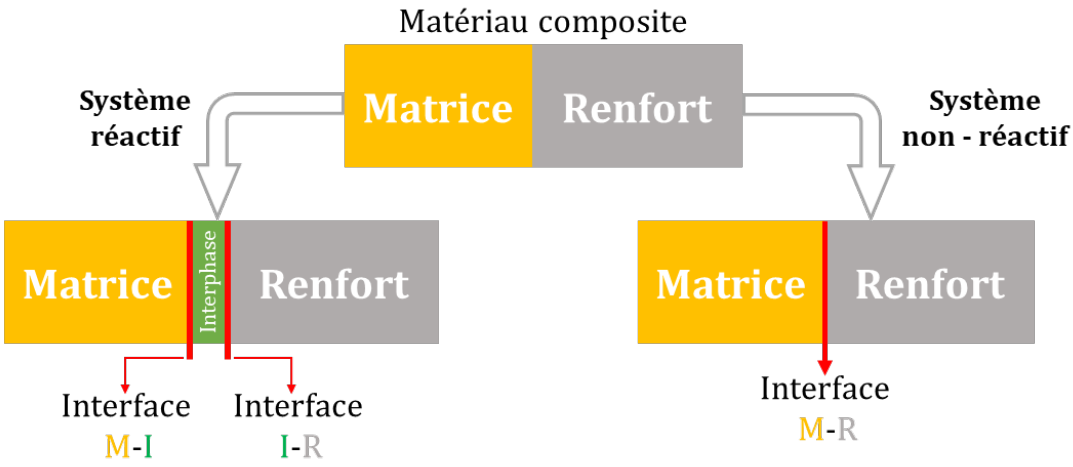

FIGURE 1.7 – Schéma des deux types de systèmes d'interfaces possibles pour un composite à matrice métallique [6].

a) Les systèmes réactifs

Dans le cas d'un système réactif, les deux phases sont chimiquement actives. La matrice et le renfort peuvent réagir pour former une nouvelle phase. Dans le cas de renforts en carbone, les matrices métalliques permettant d'obtenir un système réactif sont par exemple l'aluminium et le magnésium [6]. La matrice en aluminium a souvent été préférée en raison de sa faible densité, de sa température de fusion basse (660 °C) et de sa grande ductilité qui facilite la synthèse des composites. La formation d'une interphase (Al_4C_3 en général dans le cas d'une matrice Al) de quelques nanomètres permet d'améliorer la liaison interfaciale [38] [44]. Cependant, la formation de carbures fragilise également la matrice et consomme le renfort [38] [44] [45]. Selon l'application visée, il peut alors être préféré de revêtir la fibre afin d'éviter la formation de carbure et/ou de préserver l'intégrité du renfort ([46] [47]).

b) Les systèmes non-réactifs

Dans le cas d'un système métal/renfort non-réactif, les matériaux utilisés pour l'élaboration des composites à matrice métallique, présentent des incompatibilités physico-chimiques et/ou thermomécaniques entrainant une non-réactivité chimique de la matrice avec le renfort et impliquant l'absence d'interphase [6]. Dans ce cas, la liaison est alors uniquement mécanique et est due à la différence de CTE entre la matrice et le renfort, ce mécanisme est appelé frettage. L'absence de liaison chimique compromet aussi bien le transfert des efforts mécaniques, conduisant possiblement à du déchaussement, que le transfert thermique [6] [23].

c) Cas du système *Cu/C*

Dans le cas particulier d'une matrice en cuivre, Arthur et al. [48] ont montré que l'interaction entre les atomes de cuivre et le plan basal du graphite est faible (type force de van der Waals). De plus, la Figure 1.8 présente le diagramme d'équilibre de phases binaire *Cu/C* [49] [50]. Il montre une non miscibilité du cuivre avec le carbone. En réalité, la solubilité du carbone dans le cuivre est extrêmement faible et ne se produit qu'à des températures élevées [50] : elle varie de 4,8 $\pm$ 0,5 ppm atomiques pour 1143 K à 7,4 $\pm$ 0,5 ppm atomiques pour 1293 K. Le système *Cu/C* est donc non-réactif.

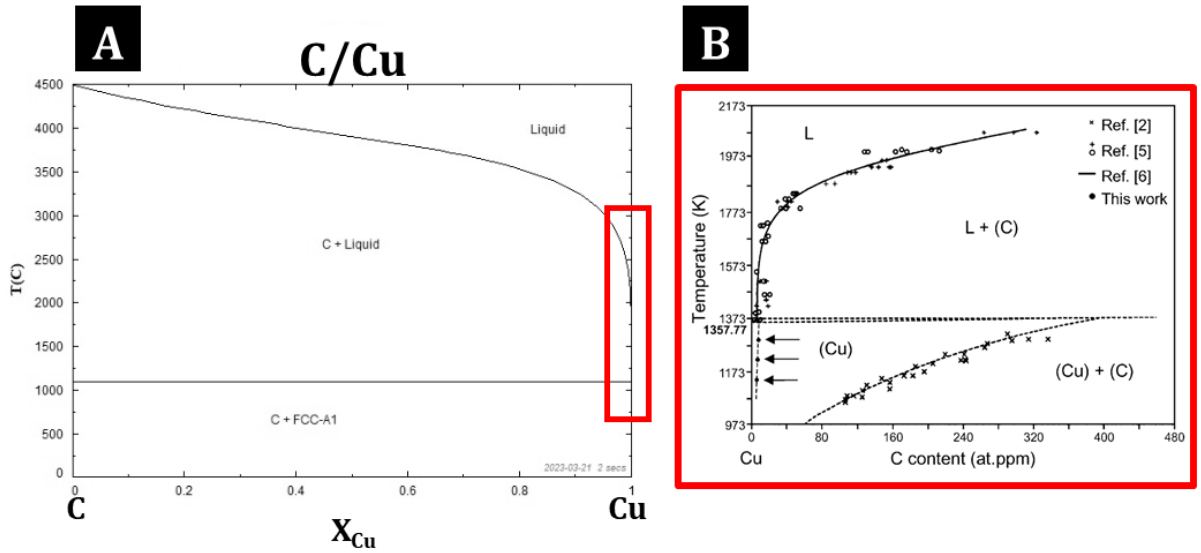

FIGURE 1.8 – A) Diagramme d'équilibre de phases *Cu/C* d'après [49] ; B) Complément au digramme d'après [50].

La délamination caractéristique de ces systèmes non-réactifs a bien été observé par Wan et al. [51] dans un composite à matrice cuivre renforcé par des fibres de carbone et élaboré par pressage uniaxial à chaud (900 °C / 10 MPa / 40 min, Figure 1.9A). Joulain et al. [52] ont réalisé des essais de compression

à température ambiante (Figure 1.9B) sur un composite *Cu/FC* (avec 40 %vol. en fibres de carbone) aussi élaboré par pressage uniaxial à chaud et ont observé le déchaussement des fibres de carbone (effet *pull-out*).

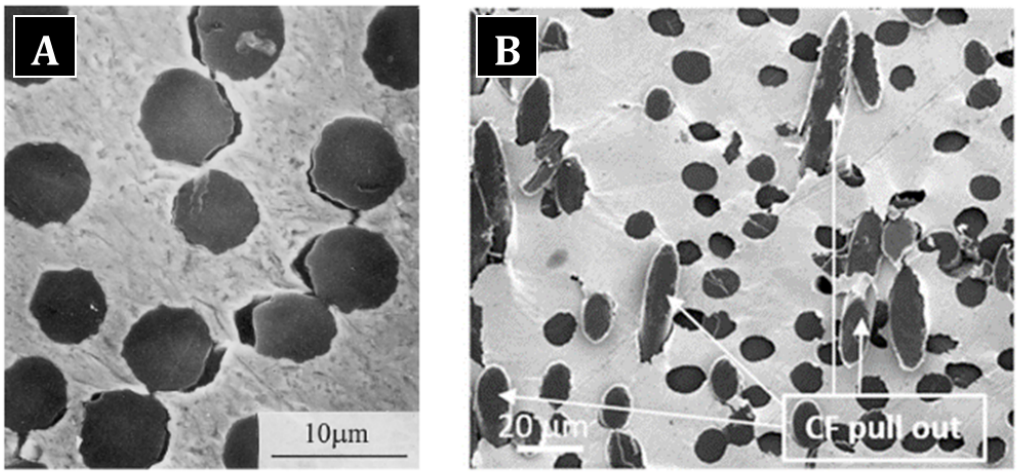

FIGURE 1.9 – A) Délamination entre matrice et renfort observée par MEB dans un composite *Cu/FC* [51] ; B) Observation MEB du déchaussement de fibres de carbone après essais de compression à température ambiante pour un composite *Cu/FC* (40 %vol. de *FC*) [52].

Afin d'améliorer les propriétés aux interfaces, d'un système non-réactif, il est possible d'ajouter un élément carburigène (*X*) lors de la synthèse selon diverses techniques que l'on détaillera plus loin au § 1.2. L'intérêt est d'obtenir une interphase *XC* tout en limitant la formation d'un carbure fragilisant dans la matrice et également réduire la consommation du renfort.

d) Addition d'un élément carburigène dans le cas d'un système non réactif

Des études ont montré l'intérêt de l'ajout d'éléments d'addition au cours de la synthèse pour améliorer la réactivité entre la matrice et le renfort. Le caractère carburigène de l'élément d'addition peut être estimé grâce à la valeur de l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G°$), obtenue dans les conditions standards de température et de pression, de la réaction de formation du carbure correspondant (Tableau 1.4). Les valeurs de l'enthalpie libre standard de réaction ont été rapportées dans le cas de la formation d'une mole de carbure afin de pouvoir comparer les éléments d'addition entre eux. Plus l'enthalpie libre standard de réaction est forte et négative plus le carbure est stable et la liaison *C-X* forte [53] [54].

Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, le carbure le plus stable est *ZrC* et le moins stable B_4C dans les conditions standards de température et de pression (Tableau 1.4).

	ZrC	***TiC***	***NbC***	***VC***	***Cr_3C_2***	***WC***	***Mo_2C***	***B_4C***
pour 1 mole	$Zr_{0,5}C_{0,5}$	$Ti_{0,5}C_{0,5}$	$Nb_{0,5}C_{0,5}$	$V_{0,5}C_{0,5}$	$Cr_{0,6}C_{0,4}$	$W_{0,5}C_{0,5}$	$Mo_{0,7}C_{0,3}$	$B_{0,8}C_{0,2}$
$\Delta rG^{\circ}_{298,15K}$ **(kJ.mol^{-1})**	-96,5	-90,4	-69,2	-53,1	-22,1	-19,2	-15,6	-14,2

TABLEAU 1.4 – Enthalpies libres standards de réaction des différents carbures formés dans les conditions standards de température et pression [53] [54].

Dans le cadre du développement de matériaux à haute conductivité thermique, Oku et al. [55] ont montré l'intérêt du zirconium comme élément d'alliage (Figure 1.10). Pour ce faire, les auteurs se sont basés sur l'hypothèse qu'une forte enthalpie de formation avec le carbone et le cuivre guidait la sélection de l'élément d'addition [55]. Ils ont donc comparé les enthalpies de formation $\Delta H°$ des interfaces *Cu/X* et *C/X* (Figure 1.10). Les éléments possédant les deux $\Delta H°$ négatives, *Ti*, *Zr* et *Hf*, sont alors considérés comme bons candidats [55].

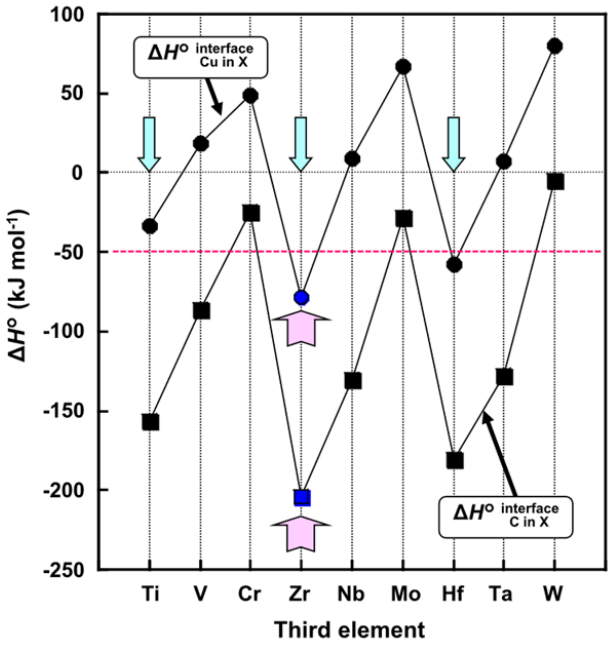

FIGURE 1.10 – Enthalpies de formation calculées pour des éléments d'alliage avec du carbone et du cuivre [55].

Les propriétés thermomécaniques des carbures sont répertoriées dans le Tableau 1.5. Afin d'évaluer leur pertinence en tant qu'interphase dans un composite à matrice cuivre, il est essentiel de les comparer aux valeurs caractéristiques du cuivre, qui sont d'environ 401 W.m^{-1}.K^{-1} pour la conductivité thermique

et 16,5.10^{-6}.K^{-1} pour le coefficient de dilatation thermique.

L'ensemble des carbures présente une conductivité thermique nettement inférieure à celle du cuivre, avec des valeurs comprises entre 15,0 et 21,9 W.m^{-1}.K^{-1}, les carbures de zirconium et de tantale étant les carbures dont la conductivité thermique est la plus élevée. Pour une application de drain thermique, l'introduction d'une interphase en carbure pourrait réduire l'efficacité de la dissipation thermique.

Le coefficient de dilatation thermique de l'interphase aura de l'importance sur la tenue mécanique des interfaces. Les CTE des carbures (entre 6,3 et 10,3.10^{-6} K^{-1}) sont tous plus faibles que celui du cuivre (16,5.10^{-6} K^{-1}), le carbure de chrome ayant le CTE le plus proche de celui du cuivre (10,3.10^{-6} K^{-1}) et de celui du CTE transverse des fibres de carbone (12 à 15.10^{-6} K^{-1}).

	TiC	***Cr_3C_2***	***ZrC***	***NbC***	***HfC***	***TaC***
CT à 20°C (W.m^{-1}.K^{-1})	17,3	-	20,5	15,0	16,3	21,9
CTE à 20°C (.10^{-6} K^{-1})	7,7	10,3	6,7	6,6	6,6	6,3

TABLEAU 1.5 – Propriétés thermomécaniques des principaux éléments carburigènes [56] [57].

L'hafnium, en raison de son prix, est très peu utilisé pour l'élaboration de composites *Cu/C*. Les éléments carburigènes les plus utilisés dans le cadre du développement de nouveaux composites pour application de drains thermiques sont donc, d'après les propriétés thermomécaniques décrites précédemment : le titane *Ti*, le zirconium *Zr* et le chrome *Cr*.

Les morphologies des interfaces obtenues à partir de différents carbures ont été observé par Mortimer et al. [58], qui ont réalisé plusieurs tests de mouillage en utilisant la méthode de la goutte sessile afin comparer le comportement de mouillage du *Cu* et de ses alliages avec le *C*. Ils ont observé que les éléments d'alliage *Cr*, *Ti*, *Ta* et *Zr* améliorent le mouillage entre le cuivre et le carbone, et les examens métallographiques ont montré la présence d'une réaction entre les éléments d'alliage et le substrat de carbone, conduisant à la formation d'une couche de carbure plus ou moins continue. Les auteurs comptent quatre types de morphologies d'interphase selon l'élément d'addition (Figure 1.11) :

1. Chrome : Une couche d'épaisseur quasi uniforme de carbure de chrome s'étend sur toute la surface (Figure 1.11A) ;
2. Titane : Une couche d'épaisseur quasi uniforme de carbure de titane, uniquement à certains endroit de l'interface (Figure 1.11B) ;
3. Tantale : Des couches cloquées de carbure de tantale partiellement détachées du substrat carbone (Figure 1.11C) ;

4. Zirconium : Une zone interfaciale contenant de nombreuses petites particules de carbure de zirconium (Figure 1.11D).

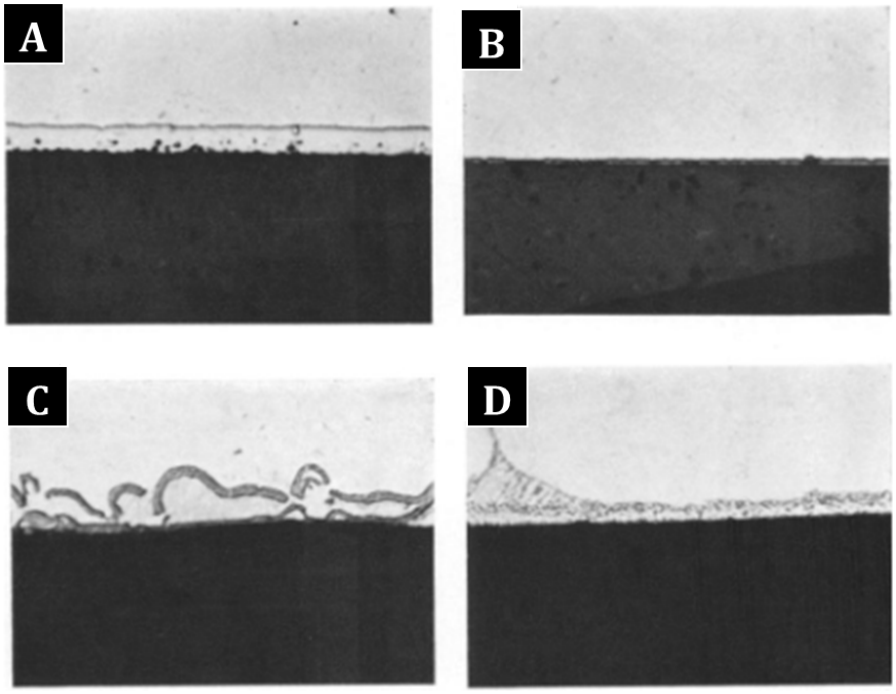

FIGURE 1.11 – Micrographies optiques des couches de carbure formées à l'interface entre un substrat en carbone et des alliages de cuivre contenant : A) 1 %at. de chrome (*Cr*) ; B) 1 %at. de titane (*Ti*) ; C) 1 %at. de tantale (*Ta*) ; D) 1 %at. de zirconium (*Zr*) [58].

1.2 Élaboration des composites *Cu/C* avec interphase

1.2.1 Les voies d'élaboration

Le choix de la méthode d'élaboration des composites à matrice métallique est essentiel puisque les conditions de synthèse vont avoir une forte influence sur la microstructure du composite et donc sur ses propriétés mécaniques et thermiques. De nombreuses techniques existent pour élaborer des composites à matrice métallique, cependant deux voies sont majoritairement utilisées dans la littérature : les procédés en phase liquide et les procédés en phase solide.

a) Les procédés en phase liquide

Il existe principalement trois procédés pour l'élaboration de composites en phase liquide : la coulée conventionnelle, la fonderie sous agitation ou brassage (*stir-casting* en anglais) et l'infiltration.

- ***Le procédé de coulée conventionnelle :*** les renforts sont introduits dans la matrice fondue, qui est par la suite coulée dans un moule. Le mouvement des renforts sous l'effet du front de solidification du

liquide peut entraîner l'agglomération et la ségrégation de ceux-ci dans le métal fondu ainsi que le piégeage de bulles de gaz.

- ***Le procédé de brassage ou "stir casting" :*** afin de limiter l'agglomération et la ségrégation des renforts, ils sont dispersés et mélangés, par brassage, à la matrice fondue. Le mélange est ensuite coulé dans un moule puis solidifié.
- ***Le procédé d'infiltration :*** consiste à infiltrer du métal fondu au sein d'une préforme de renforts poreuse afin de combler les pores. L'infiltration peut être réalisée par simple effet de capillarité ou en appliquant une pression sur le métal fondu. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans la distribution en taille de grains de la matrice qui est contrôlée par la distribution locale de la température et la vitesse de refroidissement à l'intérieur de la préforme [59] [60] [61] [62].

Cependant, la littérature ne semble pas mentionner la synthèse de composites *Cu/C* par les deux premières méthodes, coulée conventionnelle et brassage. De plus, l'inconvénient des procédés par voie liquide est le contact entre le métal en fusion, donc à très haute température, avec les renforts en graphite. En effet, les renforts carbonés peuvent subir une dégradation de leur structure à cause de la destruction des liaisons *C-C*, principalement les liaison inter-feuillets. Enfin, ces méthodes sont limitées en termes de taux de renforts insérés (< 30 %vol.) avec une dispersion pas nécessairement homogène.

b) Les procédés de frittage en phase solide et phase solide-liquide

Les procédés de frittage à l'état solide permettent un meilleur contrôle de la distribution du renfort dans la matrice. Cependant, dans le cas de l'addition d'un élément carburigène, la réactivité chimique entre renfort et matrice est moindre comparativement aux procédés à l'état liquide.

Les procédés à l'état solide regroupent différentes techniques de métallurgie des poudres. Dans un premier temps, les poudres "de matrice" et "de renfort" sont mélangées au moyen d'un mélangeur afin d'assurer une distribution homogène des particules de matrice/renfort. Le mélange est ensuite compacté à température ambiante et enfin, le compact est densifié par frittage naturel [63] ou par frittage sous pression. Ce dernier procédé de frittage a l'avantage d'augmenter la surface de contact entre les grains de poudre grâce à l'application d'une pression, et donc de limiter la durée de frittage pour obtenir une densification complète. Pour l'élaboration de matériaux où les propriétés thermiques sont intimement liées au taux de compaction, le frittage naturel ne permet pas toujours d'atteindre un taux de compaction satisfaisant, c'est pourquoi il est préférable de choisir des méthodes où la poudre est soumise à une contrainte lors du frittage [64]. Plusieurs méthodes de densification à chaud sous pression (Figure 1.12) sont utilisées pour la synthèse de composites *Cu/C*, les plus fréquentes sont le pressage uniaxial à chaud (HP) [15] [39] [41] [65] [66] [67] [68] [69] [70] [71] et le frittage flash (SPS) [72] [73] [74] [75].

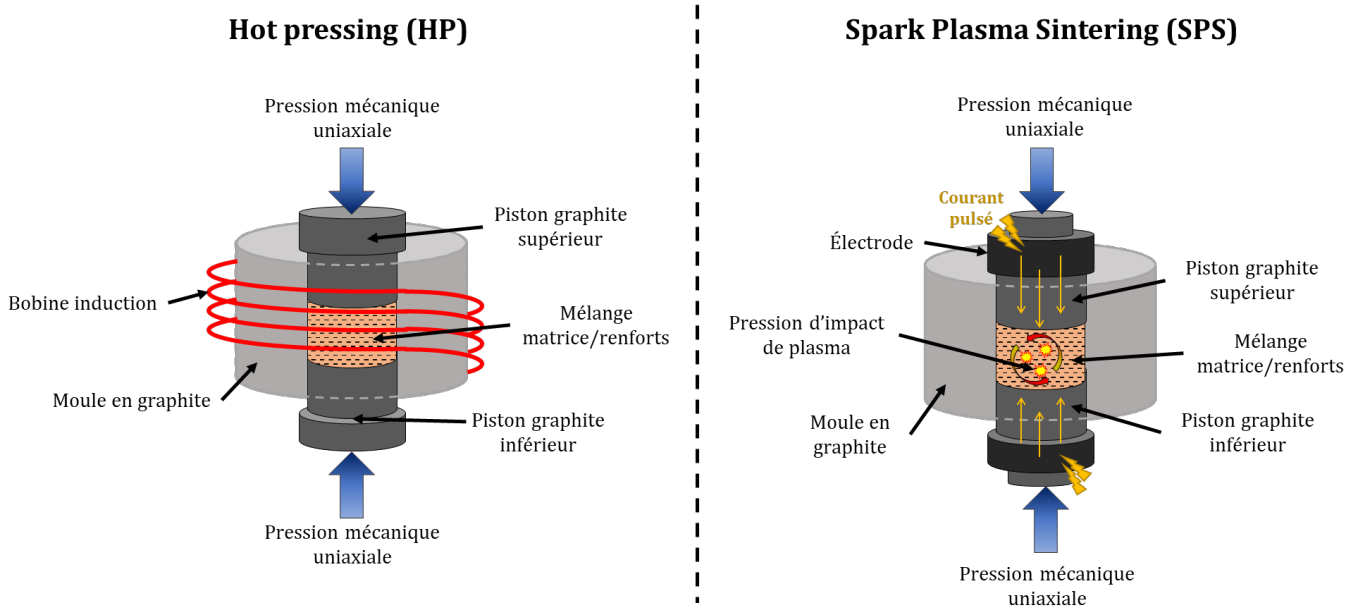

FIGURE 1.12 – Schéma du procédé de pressage uniaxial à chaud (à gauche) et du frittage flash (à droite).

Les paramètres de frittage ont un impact non négligeable sur les propriétés finales du matériau. Le temps de frittage affecte la densification du matériau : trop court il peut laisser des pores, trop long il peut entraîner une croissance excessive des grains. Une atmosphère contrôlée, souvent inerte ou réductrice, permet de limiter l'oxydation lors du frittage. La taille et la forme des particules de poudre jouent également un rôle important. Les particules plus petites ou à morphologie dendritique ont une grande surface spécifique, accélérant la diffusion et le frittage.

Un procédé original a été utilisé pour réaliser des composites *Cu/C* avec la formation d'interphase *in-situ* à partir d'ajout d'élément carburigène [15] [67] [69]. Il s'agit du procédé de frittage en voie "solide-liquide" (Figure 1.13) (aussi parfois appelé "semi-liquide" ou "liquide") qui appartient à la catégorie des frittages réactifs sous pression. Souvent utilisé dans le cas de composites à matrice aluminium [76], la mise en œuvre de ce procédé est plus récente dans le cas de composites à matrice cuivre [15] [53] [67]. Contrairement aux procédés de métallurgie des poudres en phase solide, ce processus permet d'améliorer la réactivité entre les éléments carburigènes et les renforts en carbone ainsi que la densification du composite.

La Figure 1.13 décrit le principe du procédé. Un mélange de poudre est préparé, contenant une poudre d'alliage *Cu-X* (où *X* est l'élément carburigène ajouté en petite quantité), les renforts et la poudre métallique matricielle. Le principe repose sur le fait que la poudre *Cu-X* a un point de fusion plus bas que celui du cuivre. La température d'élaboration est choisie de telle sorte qu'elle soit intermédiaire entre la température de fusion de l'alliage *Cu-X* et celle du cuivre. Ainsi, *Cu-X* passe en phase liquide et le cuivre demeure en phase solide. La phase liquide va s'écouler dans le réseau de particules de cuivre et l'élément carburigène

va réagir avec le renfort pour former une interphase *XC*. De plus, la phase liquide en s'écoulant autour des particules de cuivre va combler les porosités résiduelles et ainsi améliorer la densification. Si le processus est idéal, l'ensemble des renforts est recouvert de carbure *XC* et la matrice ne contient pas de trace d'élément d'alliage.

L'avantage de ce procédé réside dans sa simplicité : il permet de réaliser simultanément la synthèse de l'interphase et la densification du composite. Il permet également d'obtenir des composites denses y compris dans le cas d'un taux de renfort important (60 %vol.) [15] [77].

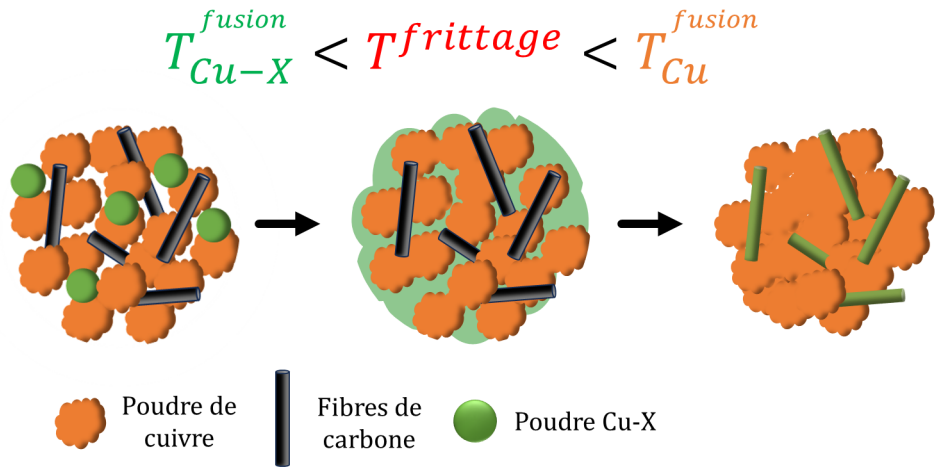

FIGURE 1.13 – Représentation schématique du frittage en voie solide-liquide.

1.2.2 État de l'art sur la synthèse et les propriétés des composites *Cu/C*

Dans le cas des composites *Cu/C*, il est nécessaire d'améliorer la cohésion renfort-matrice en formant une interphase. Pour ce faire, deux stratégies peuvent être utilisées : soit en effectuant un pré-traitement *ex-situ* avec formation d'un revêtement sur les renforts, soit en formant une interphase *in-situ* au cours de l'étape de densification. Les deux voies ont été explorées. La plupart des travaux portent sur des matrices cuivre renforcées par des particules de diamant.

a) Synthèse des composites *Cu/C* avec pré-traitement des renforts

Plusieurs méthodes de revêtement ont été testées : revêtement de cuivre en vue d'améliorer directement l'adhésion mécanique entre la matrice et le renfort, ou bien avec l'ajout d'éléments carburigènes (*Ti*, *Zr*, *Cr*) en vue de créer une interphase *XC* à l'interface.

Tao et al. [65] ont synthétisé des composites unidirectionnels *Cu/FC* à partir de fibres longues de carbone revêtues préalablement de cuivre par électrodéposition. Ces fibres revêtues ont ensuite été disposées unidirectionnellement dans un moule en graphite, puis compactées par pressage uniaxial à chaud (973 K

/ 10 MPa / 30 min). La fraction volumique de fibre varie de 50 % à 60 %. Les composites comportant 60 %vol. de *FC* ont une densité relative moyenne de 91 %. Les auteurs observent après élaboration un effet de déchaussement qu'ils qualifient de modéré. Les auteurs montrent que le CTE atteint une valeur très faible dans la direction longitudinale ($0{,}027.10^{-6}$ K^{-1}). Cependant, concernant les propriétés thermiques, la CT diminue avec le taux de fibres, ce qui est contradictoire avec une simple loi des mélanges. Ainsi, la conductivité thermique est de 221,9 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la direction longitudinale et de 42,30 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la direction transversale pour le composite avec 60 %vol. de fibres. Les auteurs attribuent ce résultat à la faible densité et aux contraintes résiduelles dans la matrice ce qui diminuerait sa conductivité thermique.

Li et al. [59] ont, quant à eux, choisi de revêtir le renfort d'un élément carburigène en vue d'obtenir une interphase. Ils ont synthétisé des composites *Cu/D(TiC)* par infiltration sous pression de gaz (1423 K / 1,0 MPa) à partir d'un lingot de *Cu* et d'un lit de poudres diamant (*D*) préalablement revêtues d'un dépôt de *Ti* en phase vapeur. Ils ont obtenu des composites *Cu/D*, contenant 65 %vol. en renfort, avec une interphase en *TiC* d'une épaisseur de 1,3 µm qui améliore fortement la liaison interfaciale. La conductivité thermique globale augmente de 134 $W.m^{-1}.K^{-1}$, pour des renforts non revêtus, à 716 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les renforts présentant une interphase *TiC*. Du *Ti* a également été détecté dans la matrice par diffraction des rayons X. Les auteurs suggèrent qu'à 1423 K durant le processus d'infiltration, une partie du *Ti* présent dans le revêtement diffuse dans la matrice *Cu* et demeure piégée dans celle-ci au cours du refroidissement. Concernant le CTE, les auteurs montrent que le CTE augmente progressivement avec la température, passant de $5{,}8.10^{-6}$ $K^{-}1$ pour 323 K à $9{,}0.10^{-6}$ $K^{-}1$ pour une température légèrement inférieure à 600 K et concluent que ces composites répondent aux exigences des matériaux utilisés pour l'électronique de puissance [78].

Zhang et al. [41] proposent une méthode originale (Figure 1.14) pour obtenir des interphases : ils ont élaboré des composites *Cu/GF(ZrC)* (50 %vol. en renfort) avec l'ajout de *Zr* de 0,5 à 2 % en masse. Les poudres *Zr* et *Cu* sont, dans un premier temps, mélangées mécaniquement (120 tr/min pendant 6 heures sous argon avec un ratio masse de bille/masse de poudre de 2/1) en présence d'éthanol avec les plaquettes en graphite afin que les poudres métalliques adhèrent à la surface des *GF*. Dans ce processus, les plaquettes sont donc "enrobées" d'un mélange *Cu-Zr* avant la compaction. Ce mélange est ensuite compacté par pressage uniaxial à chaud (980 °C / 40 MPa / 30 min) ce qui oriente les plaquettes perpendiculairement à l'axe de compression (Figure 1.14). Les composites *Cu/GF(ZrC)* obtenus présentent une interphase en carbure de zirconium *ZrC* dont l'épaisseur varie de 140 à 410 nm selon la quantité de *Zr* initialement ajoutée. Les auteurs observent une amélioration des propriétés mécaniques, la résistance à la flexion passant de 50 MPa sans *Zr* à 95 MPa pour le composite élaboré avec 2 % en masse de *Zr*. En ce qui concerne les propriétés thermiques, les auteurs observent un optimum (640 $W.m^{-1}.K^{-1}$) pour un ajout de 1 % en masse de *Zr*. Au-delà de cette valeur, la CT diminue. Les auteurs supposent que l'ajout de *Zr* optimise la conduction

thermique en réduisant les défauts interfaciaux par la formation d'une fine couche de *ZrC*. Cependant, une couche de *ZrC* trop épaisse diminue la CT globale, car la CT intrinsèque du *ZrC* reste inférieure à celle du *Cu* et des *GF*.

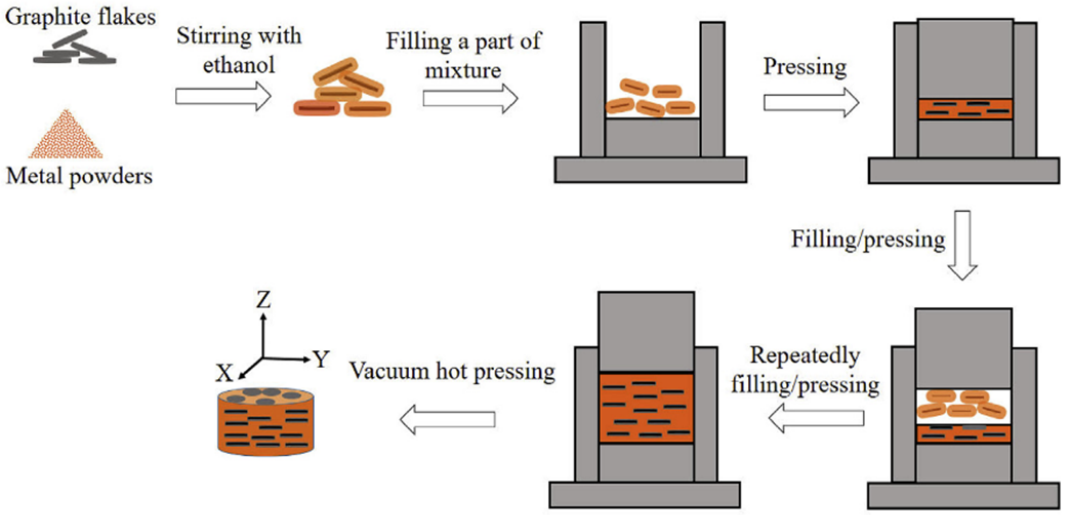

FIGURE 1.14 – Schéma du procédé de fabrication des composites *Cu/GF(ZrC)*, méthode de Zhang et al. [41].

Chen et al. [66] ont préparé des composites *Cu-X/GF-FC* (avec 48 %vol. *GF* et 2 %vol. *FC*) où *X* est *Ti* ou *Zr*, selon un procédé similaire à celui de l'étude de Zhang et al. [41]. Les plaquettes de carbone sont utilisées pour améliorer les propriétés thermiques alors que les fibres devraient permettre d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [41]. Chen et al. [66] utilisent de la poudre de cuivre alliée avec *Ti* (2 % en masse) ou *Zr* (1-3 % en masse) obtenue par co-broyage. Les auteurs ont montré qu'avec une proportion de 2 % en masse en *Ti* et *Zr*, des interphases *TiC* (780 nm) et *ZrC* (360 nm) ont été formées à l'interface entre la matrice et le renfort (Figure 1.15) après pressage uniaxial à chaud (980 °C / 30 MPa / 1h). La présence de *Ti* et *Zr* a également été détectée dans la matrice. De même, on peut voir sur la Figure 1.15B(*Cu*) la présence, non expliquée par les auteurs, de *Cu* à l'interface entre l'interphase *ZrC* et la fibre de carbone. L'étude a montré qu'avec une augmentation de la teneur en *Zr*, l'épaisseur de la couche de carbure à l'interface augmente de 0,21 µm (1 %vol. *Zr*) à 1,36 µm (3 %vol. *Zr*), mais la quantité de *Zr* présente dans la matrice augmente également. En termes de propriétés physiques, les composites contenant du *Zr* présentent une meilleure résistance à la flexion et une conductivité thermique supérieure à ceux contenant du *Ti*. C'est pour une concentration de 2 % en masse de *Zr* que la conductivité thermique est maximale, elle atteint 597,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

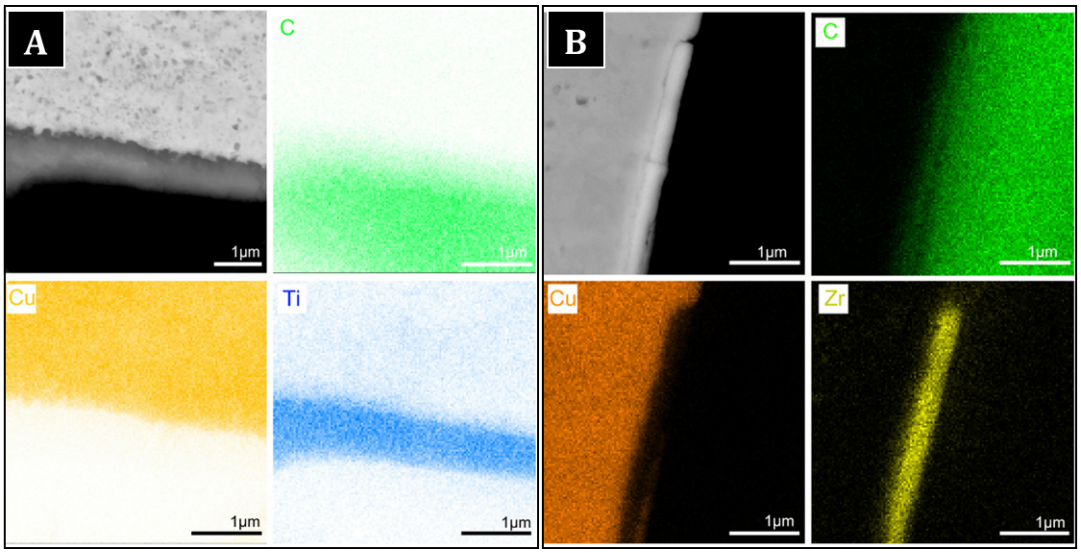

FIGURE 1.15 – Micrographies obtenues par TEM et cartographie chimique associées (des éléments carbone (*C*), cuivre (*Cu*), titane (*Ti*) ou zirconium (*Zr*)) de composites *Cu-X/GF-FC)* avec *X* l'élément d'alliage : A) *Ti* ; B) *Zr* [66].

b) Synthèse des composites *Cu/C* sans pré-traitement des renforts

Wang et al. [60] et Li et al. [61] ont utilisé la méthode d'infiltration sous gaz (1423 K / 1 MPa / 30 min / *Ar*) pour synthétiser des composites *Cu/D(ZrC)*, à partir d'une poudre alliée *Cu-xZr* (*x* variant de 0,25 à 1 % en masse), et d'une poudre de diamant. Les composites obtenus comportent une interphase en *ZrC*, dont la morphologie dépend du taux de zirconium. L'interphase est constituée de petites particules de *ZrC* dispersée pour un taux de 0,25 % en masse de *Zr*, tandis qu'elle devient continue pour un taux supérieur à 0,5 % en masse. Les auteurs ont montré que la nucléation des particules de carbure de zirconium se produit principalement sur les surfaces {111} et {100} du diamant, avec une préférence marquée pour les facettes {111}. Ils constatent également des relations d'orientations entre le *ZrC* et les facettes des particules de cuivre. Les auteurs mentionnent également que la conductivité thermique augmente avec la teneur en *Zr*, atteignant un maximum à 0,5 % en masse de *Zr* (930 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Avec une teneur supérieure, la formation d'une couche continue de *ZrC* réduit la conductivité thermique du composite en augmentant la résistance à l'interface.

Bai et al. [62] ont également synthétisé des composites avec la méthode d'infiltration sous gaz (1423 K / 1,5 MPa / 30 min / *Ar*), à partir d'un lingot de cuivre allié *Cu-xB* (avec *x* = 0,3 et 1,0 % en masse *B*) et des particules de diamant. Les auteurs ont observé la formation d'une interphase en carbure de bore (B_4C) dont l'épaisseur et la morphologie évoluent avec la teneur croissante en *B* dans la matrice *Cu-B*. Les composites obtenus présentent un coefficient de dilatation thermique faible de $5{,}3.10^{-6}$ K^{-1}. En termes

de conductivité thermique, celle-ci atteint un maximum avec 0,3 % en masse en *B* (868 $W.m^{-1}.K^{-1}$) alors qu'elle n'est que de 172 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en l'absence de bore. Pour une proportion supérieure (1,0 % en masse) en *B*, la conductivité thermique diminue à 647 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les auteurs évaluent le rôle de l'interface en déterminant la conductance thermique interfaciale h_c (une interface "parfaite" a une valeur de h_c infinie [16]) : h_c chute de $28{,}5.10^6$ à $9{,}9.10^6$ $W.m^{-2}.K^{-1}$ lorsque la teneur en bore passe de 0,3 à 1,0 % en masse. Les observations microstructurales montrent que l'augmentation de la teneur en bore se traduit par une augmentation de l'épaisseur de l'interphase. À titre de comparaison, le composite *Cu/D* sans bore présente une h_c nettement plus faible ($0{,}5.10^6$ $W.m^{-2}.K^{-1}$). Les auteurs attribuent l'évolution de la conductivité thermique globale à celle de la conductance thermique interfaciale.

Chung et al. [63] utilisent une technique de frittage en voie solide-liquide sans pression pour obtenir des composites *Cu/D* (50 %vol. en diamant) ayant de faibles teneurs en éléments d'additions (0,2 à 3 %at.) tels que *Si*, *Co*, *Cr*, *W*, *Mo* ou encore *Ti*. L'objectif est d'améliorer la mouillabilité entre le *Cu* et les particules de diamant. Les poudres de *Cu*, de diamant et d'éléments d'addition sont mélangées puis compactées à froid pour ensuite être frittées sous un flux de dihydrogène à 1373 K pendant 30 minutes. Les auteurs ont montré que seuls les éléments carburigènes tels que *W*, *Mo* et *Ti* permettent de former des composites conservant la forme et les dimensions du compact obtenu après la mise en forme à froid. Dans le cas des composites avec ajout de *W* et *Mo*, la présence de pores à l'interface *Cu/D* est observée. Ainsi, seul l'ajout de *Ti* permet la formation d'une interphase en carbure à l'interface *Cu/D*. La conductivité thermique d'un composite contenant 50 %vol. de diamant et 0,6 %at. de *Ti* atteint 620 $W.m^{-1}.K^{-1}$. De plus, le CTE a été mesuré à $6{,}9.10^{-6}$ K^{-1}.

Veillère et al. [53] [69] ont élaboré des composites, cette fois-ci en utilisant des fibres de carbone, à partir d'un mélange *Cu-X/FC* (avec 30 %vol. de renfort). Les poudres initiales sont des poudres alliées *Cu-B* (0,05 % en masse *B*) et *Cu-Cr* (0,63 % en masse *Cr*). Deux types de fibres de carbone aux CTE et CT différents ont été comparés. Le mélange des constituants a été fritté par pressage uniaxial à chaud (950 °C / 50 MPa / 20 min / Ar/H_2(5 %vol.)) pour obtenir des composites *Cu-B/FC* et *Cu-Cr/FC* denses. La densification est suivie d'un traitement thermique (1000 °C / 24 heures sous atmosphère réductrice) nécessaire pour accroître la diffusion des éléments d'alliage et obtenir une interphase de carbure de chrome (Cr_3C_2) ou de bore (B_4C) continue. Les composites les plus prometteurs sont des *Cu/FC(Cr_3C_2)* et présentent une conductivité thermique de 320 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans le sens longitudinal. Les composites obtenus par cette technique ont une densité proche de 97 % et les auteurs n'ont pas observé de dégradation particulière des renforts en fibres de carbone au cours de la synthèse. Les observations micrographiques (Figure 1.16A) des composites *Cu/FC(Cr_3C_2)* montrent des résidus de *Cr* dans la matrice ainsi que la présence de *Cr* proche des fibres. Après traitement de recuit (Figure 1.16B), les auteurs montrent que la plus grande partie du *Cr* a réagi avec

le carbone des fibres pour former une interphase de carbure de chrome à l'interface *Cu/FC* d'épaisseur comprise entre 0,1 à 1 µm. Les composites *Cu/FC(Cr_3C_2)* ont un coefficient de dilatation thermique réduit de 25 % par rapport aux dissipateurs thermiques classiques en cuivre/carbone. Les auteurs ont également montré que sur un échantillon de référence *Cu/FC*, le recuit détériore les propriétés thermomécaniques en augmentant le CTE de 14.10^{-6} K^{-1} à 17.10^{-6} K^{-1}. En revanche, pour l'échantillon *Cu/FC(Cr_3C_2)* avec interphase, le CTE a diminué de 12.10^{-6} K^{-1} à 11.10^{-6} K^{-1}. Cette interphase en Cr_3C_2 préserve le contact entre la matrice et le renfort, évitant la délamination et réduisant le CTE du matériau composite.

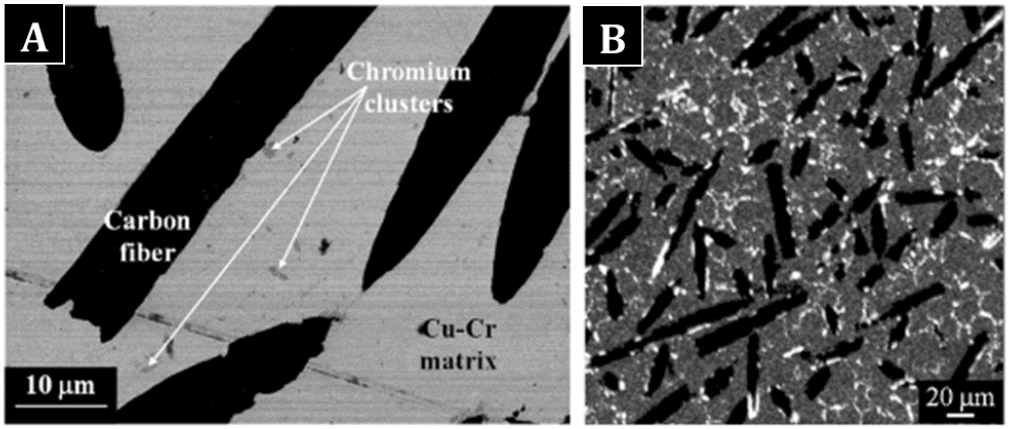

FIGURE 1.16 – Micrographies MEB du composite *Cu/FC(Cr_3C_2)* : A) avant et B) après le traitement de recuit à 1000 °C pendant 24 h sous une atmosphère Ar/H_2 [69].

Guillemet et al. [67] [79] ont élaboré par pressage uniaxial à chaud des composites à matrice cuivre renforcés de particules de diamant (40 %vol. [79]) selon différentes configurations interfaciales : composites de référence *Cu/D*, composites *Cu-B/D* et *Cu-Cr/D* où les poudres alliées *Cu-B* (0,05 %at. *B*) et *Cu-Cr* (0,6 %at. *Cr*) sont ajoutées et enfin *Cu/D(Cu)* où les particules de diamant sont préalablement revêtues de cuivre par un procédé de nucléation et de croissance gaz-solide [69] [77] [79]. La température d'élaboration durant l'étape de frittage par pressage uniaxial à chaud (50 MPa / 30 min) varie selon le composite (650 °C pour *Cu/D* et *Cu/D(Cu)* et 850 °C pour *Cu-B/D* et *Cu-Cr/D*). Au cours de la densification, l'ajout des éléments *B* ou *Cr* permet la formation d'une interphase en carbure de bore ou de chrome et le revêtement de *Cu* d'une interphase constituée d'une couche de *CuO* de quelques nanomètres d'épaisseur. La densité après pressage à chaud augmente selon l'interphase formée passant de 93,4 % pour les composites *Cu/D* à 98,3 % et 95,8 % respectivement pour les composites *Cu-B/D* et *Cu-Cr/D*. Le composite *Cu/D(Cu)* atteint un taux de densification de 100 %. Le taux de porosité affecte la conductivité thermique du composite *Cu/D* (260 $W.m^{-1}.K^{-1}$) tandis que la formation des interphases confère aux composites *Cu/D(Cu)* (475 $W.m^{-1}.K^{-1}$), *Cu-B/D* (440 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et *Cu-Cr/D* (500 $W.m^{-1}.K^{-1}$) de meilleures propriétés thermiques. Concernant le

coefficient de dilatation thermique, le composite *Cu/D* présente un CTE élevé (14,5.10^{-6} K^{-1}) en raison de l'absence d'adhésion entre le *Cu* et *D*, tandis qu'avec une liaison chimique forte les CTE diminuent et sont comparables entre les composites *Cu/D(Cu)* (12.10^{-6} K^{-1}), *Cu-B/D* (12.10^{-6} K^{-1}), *Cu-Cr/D* (11.10^{-6} K^{-1}). Enfin, les auteurs montrent que les composites *Cu/D* fabriqués avec des diamants enrobés de cuivre ont une résistance au cyclage thermique supérieure à celle des composites liés par carbures, qui sont affectés par la fragilité de l'interphase de carbure lors de cycles de chauffage et refroidissement répétés.

c) Élaboration de composites *Cu(Cu-X)/C* par frittage en voie solide-liquide

Azina et al. [15] [39] [80] ont utilisé le frittage en voie solide-liquide via le procédé de compression uniaxiale à chaud ([15] [39] [41] [65] [66] [67] [68] [69] [70] [71]) pour élaborer aussi bien des composites renforcés par du diamant que par des fibres de carbone avec comme éléments carburigènes le titane ou le zirconium. Notre travail s'inscrivant dans la continuité du sien, nous décrivons en détail ses résultats ci-dessous. Nous décrirons tout d'abord les résultats relatifs aux composites renforcés par des particules de diamant puis nous aborderons ceux renforcés par des fibres de carbone.

c).1 Les composites à matrice cuivre et renfort diamant

Azina [15] a élaboré des composites à matrice cuivre et renfort diamant par frittage en voie solide liquide [80] à partir de poudres de cuivre, de poudres de cuivre alliées *Cu-Ti* (21,79 % en masse de *Ti*) et de particules de diamants. Les paramètres de frittage, température, pression et durée, diffèrent selon les composites :

— des composites de référence Cu/D_x avec x variant de 10 à 60 %vol. : 650 °C / 40 MPa / 30 min ;

— des composites $Cu(Cu\text{-}Ti)_y/D_x$ avec y variant de 2 à 6 %vol. : 950 °C / 40 MPa / 30 min.

Pour l'échantillon Cu/D_{40}, les facies de rupture obtenus par cryofracture révèlent de la décohésion entre la matrice de cuivre et les particules de diamant. Au contraire, pour les composites $Cu(Cu\text{-}Ti)_4/D_{40}$, les particules de diamant se fracturent et aucune décohésion n'est observée aux interfaces.

La Figure 1.17 décrit l'évolution de la conductivité thermique des composites Cu/D_x et $Cu(Cu\text{-}Ti)_y/D_x$ où la fraction volumique x varie de 10 à 60 %. On constate que l'ajout de *Ti* n'est pas bénéfique pour des fractions volumiques inférieures à 40 %. Azina attribue ce résultat à la présence de *Ti* dans la matrice de cuivre. À partir de 40 %vol. de renfort, la conductivité thermique des composites avec addition de *Cu-Ti* est supérieure à celle sans addition grâce à la formation d'une interphase *TiC*. La baisse de la conductivité thermique pour des fractions volumiques plus forte est attribuée à la trop faible quantité de *Ti* ajouté pour former une interphase sur toutes les surfaces des particules de diamant.

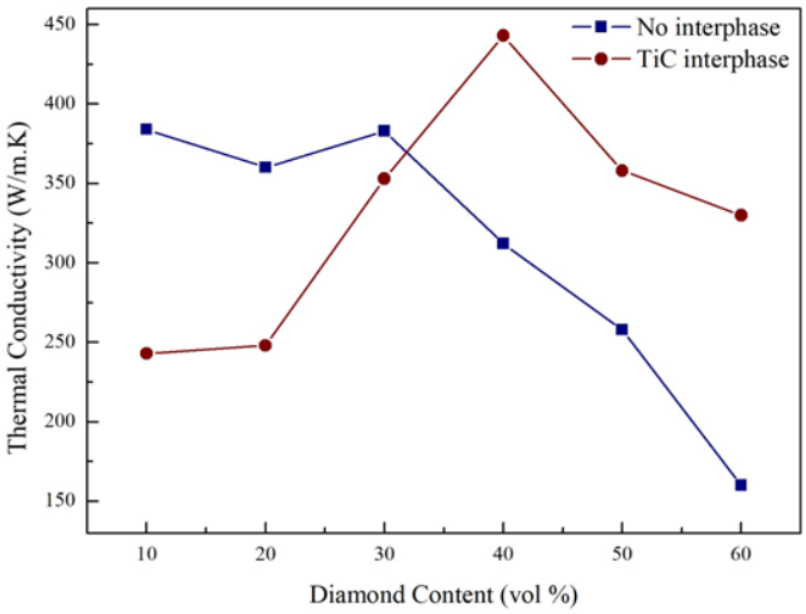

FIGURE 1.17 – Conductivité thermique des composites *Cu/D* pour différentes fractions volumiques en particules de diamant, sans ajout de *Cu-Ti* (en bleu) et avec ajout de *Cu-Ti* (en rouge) [15].

Azina a également élaboré un composite $Cu(Cu\text{-}Zr)_{12}/D_{40}$. Elle a obtenu des premiers résultats encourageants montrant que la conductivité thermique de ce composite est supérieure à celle du composite obtenu avec la même fraction volumique de diamant et ajout de titane (Figure 1.18).

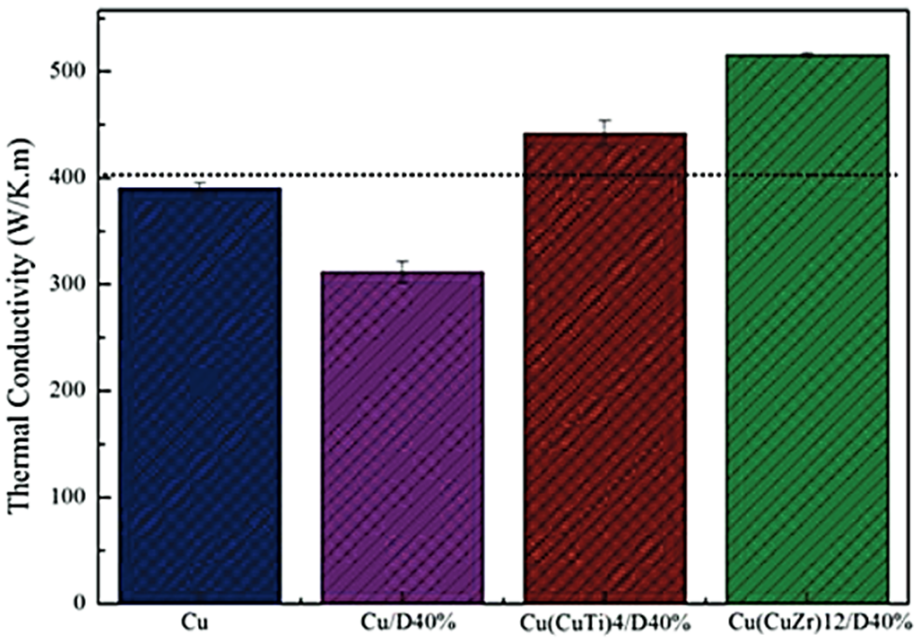

FIGURE 1.18 – Histogramme présentant les différentes conductivités thermiques mesurées pour le cuivre pur (*Cu*), *Cu/D* sans interface, *Cu/D* avec interface en *TiC*, *Cu-D* avec interface *ZrC* [15].

Cependant, malgré ses excellentes propriétés thermomécaniques, le diamant reste un matériau coûteux et difficile à usiner, limitant ainsi ses applications. C'est pourquoi Azina a également étudié les composites renforcés par des fibres de carbone.

c).2 Les composites à matrice cuivre et renfort en fibres de carbone

Azina et al. [15] [77] ont également élaboré des composites à matrice cuivre renforcés cette fois par des fibres de carbone avec comme élément carburigène le titane. Les poudres de cuivre, poudre alliées *Cu-Ti* (27 %at. de *Ti*) et les fibres de carbone ont été mélangées au mélangeur 3D (90 min / 20 tr/min).

Les paramètres de frittage, température, pression et durée, de nouveau diffèrent selon les composites :

— composites de référence Cu/FC_x avec x variant de 10 à 60 %vol. : 650 °C / 40 MPa / 30 min ;

— composites $Cu(Cu\text{-}Ti)_y/FC_x$ avec y variant de 4 à 6 %vol. : 950 °C / 50 MPa / 30 min.

Dû au processus de fabrication et en particulier au pressage uniaxial, les composites présentent une structure "2D" où les fibres sont majoritairement orientées dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression.

Les auteurs ont montré que la présence d'une phase liquide lors de la synthèse permettait d'augmenter la densité des composites.

Les composites $Cu(Cu\text{-}Ti)_4/FC_{10}$ présentent une interphase *TiC* continue et d'épaisseur d'environ 200 nm (Figure 1.19) observée en MEB et en MET.

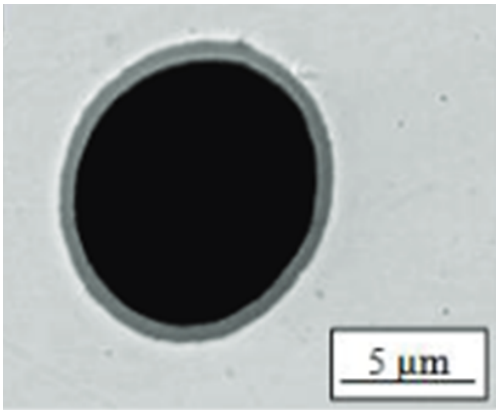

FIGURE 1.19 – Micrographie MEB d'une interphase, autour d'une fibre de carbone, obtenue pour un composite *Cu/FC(TiC)* [15].

La Figure 1.21 décrit l'évolution de la conductivité thermique des composites *Cu/FC* et des composites $Cu(Cu\text{-}Ti)_y/FC_x$ pour des fractions volumiques de renforts x comprises entre 10 et 60 %vol., y fixé à 4 %vol. ou 6 % volumique. La diminution de la conductivité avec la fraction volumique de fibres est attribuée à

la conductivité "moyenne" des fibres inférieure à celle de la matrice cuivre. À partir de 30 %vol. de fibres, la conductivité des composites avec interphases est supérieure à celle de composites sans interphases. Au contraire, pour les composites comportant 10 %vol. de fibres, les composites avec ajout de titane présentent une conductivité thermique plus faible que ceux sans ajout. Les auteurs expliquent la baisse de la CT par la présence d'une solution solide de *Ti* dans la matrice *Cu*, présence caractérisée par analyse DRX. Les auteurs ont comparé les résultats expérimentaux à différents modèles (Fricke [81], Lewis et Nielson [82], Hasselman-Johnson [16]) qui tous, bien-sûr, utilisent comme paramètre la conductivité thermique du renfort. Or, celle-ci est liée à l'anisotropie de la conductivité des fibres et en conséquence à leur orientation au sein de la matrice. Azina et al. ont utilisé la moyenne des conductivité transverse et longitudinale pour évaluer la conductivité thermique des fibres dans le plan de l'échantillon. Ils soulignent les limites de cette approche.

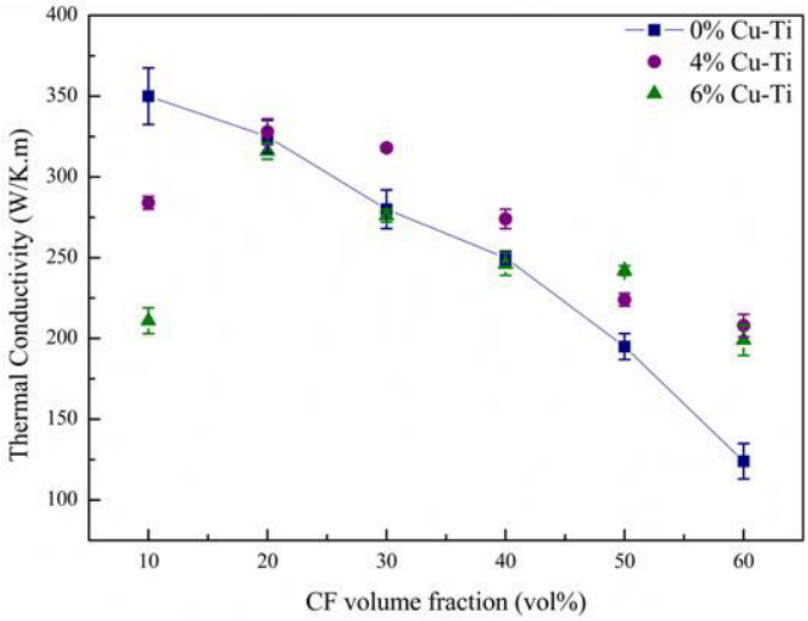

FIGURE 1.20 – Conductivité thermique des composites *Cu/FC* pour différentes fractions volumiques en particules fibres de carbone, sans ajout de *Cu-Ti* (en carrés bleus) et avec ajout de *Cu-Ti* (à 4 %vol. en ronds violets et 6 %vol. en triangles verts) [15].

Azina a également élaboré des composites $Cu(Cu\text{-}Zr)_y/FC_{40}$, y variant de 12 à 16 %vol. avec les paramètres de frittage suivants : 1050 °C / 50 MPa / 30 min. À noter que la quantité de *Cu-Zr* apportée lors de la synthèse est bien supérieure à celle du *Cu-Ti* dans le cas des composites *Cu(Cu-Ti)/FC* en raison de la différence de composition des alliages. Après attaque chimique, Azina observe pour l'échantillon $Cu(Cu\text{-}Zr)_{14}/FC_{40}$ une interphase d'épaisseur comprise entre 100 et 125 nm.

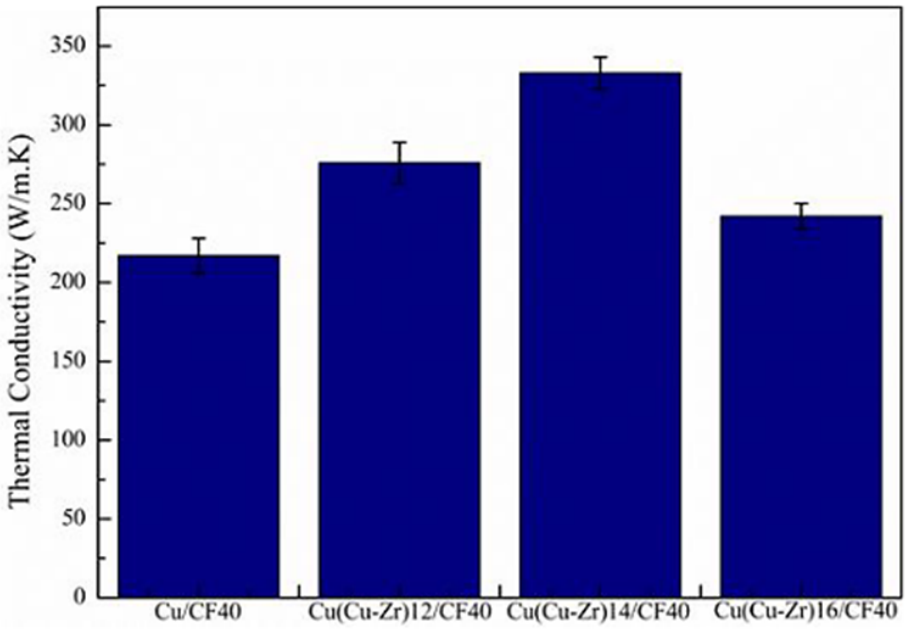

FIGURE 1.21 – Histogramme montrant l'évolution de la conductivité thermique pour des composites *Cu/FC(ZrC)* avec différentes fractions volumiques de *Cu-Zr* [15].

Les mesures de conductivité thermique (Figure 1.21) montrent que celle-ci atteint un maximum pour une fraction de 14 %vol. de *Cu-Zr*. Lorsque la fraction volumique augmente (16 %vol.), la conductivité thermique diminue. La meilleure conductivité thermique obtenue est ainsi de 333 $W.m^{-1}.K^{-1}$, contre 217 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sans *Zr*, confirmant que la présence de *ZrC* améliore le transfert thermique. Cette valeur est supérieure à celle obtenue avec ajout de *Ti* pour la même fraction volumique de fibres. Azina suggère que la présence éventuelle de *Cu-Zr* dans la matrice a un impact négligeable sur la conductivité thermique du composite.

1.3 Positionnement du travail de thèse

Mon travail de thèse porte sur l'élaboration de composites *Cu/FC* par métallurgie des poudres, en utilisant le procédé de frittage uniaxial en voie solide-liquide. Cette méthode favorise la formation d'une interphase grâce à l'ajout d'un élément carburigène, en l'occurrence le zirconium. Ce choix s'explique par sa forte affinité avec le carbone, permettant la formation de carbure de zirconium (*ZrC*), ainsi que par les excellentes propriétés thermomécaniques de ce dernier, particulièrement adaptées aux applications de dissipation thermique, surpassant celles des carbures de titane ou de chrome. De plus, les résultats de Azina et al. montrent les aspects prometteurs des composites *Cu(Cu-Zr)/FC*. Cependant, l'étude de ces composites reste peu explorée, ce qui en fait un sujet d'intérêt.

Dans le cadre de mon travail, je m'intéresserai particulièrement aux aspects suivants :

— La littérature a montré l'existence d'un optimum d'ajout d'élément carburigène, pour une fraction volumique de renforts donnée, sur la conductivité thermique du composite. Il est donc important de contrôler les quantités introduites pour contrôler l'épaisseur des interphases. L'évolution de l'épaisseur et de la microstructure de l'interphase sera étudiée afin d'établir un lien entre la microstructure et la conductivité thermique des matériaux.

— La littérature a montré qu'il pouvait exister des résidus d'éléments carburigènes au sein de la matrice ce qui peut avoir un effet néfaste sur la conductivité thermique du composite. Il est donc nécessaire d'analyser finement la microstructure de la matrice et en particulier la présence éventuelle de l'élément carburigène.

— L'utilisation du pressage uniaxial à chaud permettra d'obtenir des composites aux propriétés anisotropes dues à l'orientation préférentielle des fibres dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. Nous analyserons les propriétés thermiques du composite en lien avec l'analyse de l'orientation des fibres.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration et de caractérisation des composites *Cu/FC(ZrC)*

Sommaire

2.1 Les constituants du composite 60

2.1.1 La poudre de cuivre 60

2.1.2 La poudre d'alliage cuivre-zirconium 60

2.1.3 Les fibres de carbone 61

2.2 Élaboration des composites *Cu/FC(ZrC)* 62

2.2.1 Composition et nomenclature des composites 62

2.2.2 Mélange des poudres 65

2.2.3 Synthèse et densification du composite 66

2.2.4 Préparation des échantillons 67

2.2.5 Mesure de la masse volumique des composites 69

2.3 Techniques de caractérisation microstructurales des composites 70

2.3.1 Diffraction des rayons X 70

2.3.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie (EDXS) 71

2.3.3 Microscopie Électronique en Transmission (MET) 73

2.4 Technique de caractérisation de la conductivité thermique 75

2.4.1 Présentation des échantillons 75

2.4.2 Mesure de la conductivité thermique (CT) 75

2.1 Les constituants du composite

2.1.1 La poudre de cuivre

Dans le cadre de cette étude, une poudre dendritique de cuivre (Cu), fournie par *Ronald Britton Ltd*, a été utilisée comme constituant de la matrice. La géométrie dendritique, caractéristique d'une production par électrolyse, confère à la poudre une grande surface spécifique la rendant très réactive au frittage, ce qui permet de réduire les coûts énergétiques et de minimiser les risques de contamination par une durée de frittage courte. Les poudres dendritiques de cuivre utilisées ont une pureté de 99,65 %.

2.1.2 La poudre d'alliage cuivre-zirconium

L'alliage cuivre-zirconium (Cu_xZr_y) doit permettre la formation *in-situ*, selon le procédé de frittage en voie solide-liquide, d'interphases en carbure de zirconium. Pour cela, deux conditions doivent être respectées :

1. La température de fusion de l'alliage doit être inférieure à celle du cuivre pur (1085 °C [17]) afin d'éviter la fusion de la poudre de cuivre dendritique pendant la synthèse ;
2. La formation de phases secondaires au sein de la matrice due à la présence de l'élément carburigène Zr doit être évitée.

Le composé Cu_xZr_y choisi doit éviter la formation de composés définis (Figure 2.1). En effet, de tels composés consommeraient du zirconium et donc nuiraient à la formation des interphases. De plus, la présence de phases secondaires est susceptible d'altérer les propriétés physiques de la matrice.

À partir de ces critères, la teneur massique en Zr de l'alliage cuivre-zirconium a été déterminée d'après le diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr* [83] représenté en Figure 2.1 : une poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (% en masse), dont la température de fusion est proche de 1010 °C a été choisie.

La poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (% en masse), fournie par *NANOVAL GmbH & Co.KG*, est une poudre sphérique produite par atomisation sous argon. Cette méthode consiste à désintégrer une coulée de métal fondu par des jets de gaz à grande vitesse. Le métal désintégré forme des petites gouttelettes qui se solidifient au cours du refroidissement pour donner lieu à la formation d'une poudre sphérique et lisse. D'après le fournisseur, la poudre de $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ présente une pureté de 99,9 % et 50 %vol. de la poudre a une taille inférieure à 17 µm (d_{50} = 17 µm).

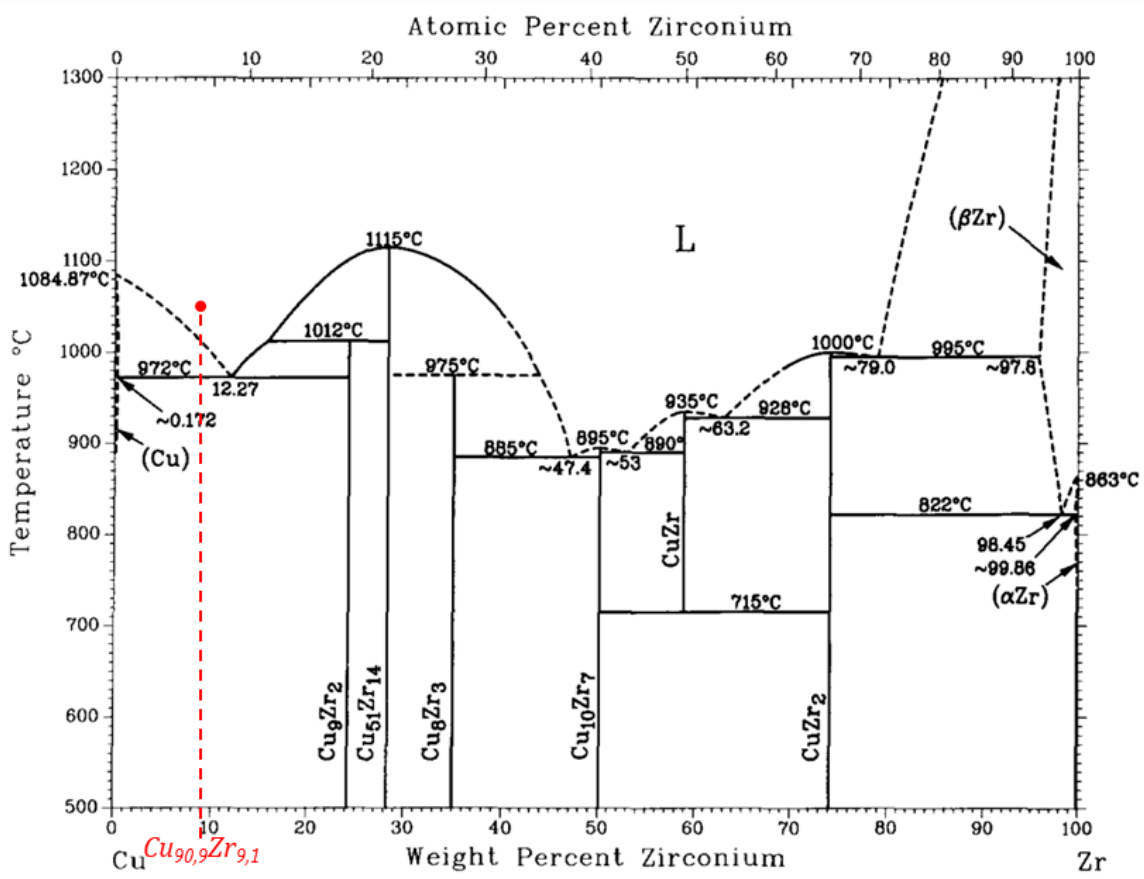

FIGURE 2.1 – Diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr* [83].

2.1.3 Les fibres de carbone

Les fibres de carbone (*FC*) utilisées dans cette étude sont produites à partir d'un précurseur de type brai et sont fournies par *Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites, Inc.* selon la référence *K223HM, CTN DIALEAD™/BOBBINS*. Le Tableau 2.1 répertorie les caractéristiques des fibres utilisées pour la synthèse des composites.

Longueur (µm)	**Diamètre** (µm)	**Module d'Young** (GPa)	**Résistance à la traction** (MPa)	**Masse volumique** (g/cm^3)	**Conductivité thermique** ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
200	10	900	3800	2,2	550 (longitudinal) 5-10 (transversal)

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des fibres de carbone *K223HM* – Données fournies par *Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites, Inc.*

2.2 Élaboration des composites *Cu/FC(ZrC)*

2.2.1 Composition et nomenclature des composites

a) Préparation des mélanges

La quantité de chacun des constituants du mélange initial (fibres de carbone, poudre sphérique de $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ et poudre dendritique de cuivre) a été déterminée en fonction de la fraction volumique en fibres de carbone et de l'épaisseur de l'interphase *ZrC* désirées.

Nous avons élaboré des composites dont la fraction volumique en fibres de carbone varie de 10 à 50 %. Ainsi, pour une fraction volumique donnée, nous avons ajusté la quantité de zirconium à introduire, au moyen de la poudre d'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$, pour réaliser une interphase *ZrC* d'épaisseur définie (100, 200 ou 600 nm).

Les hypothèses retenues ainsi que la méthode de calcul des proportions de chaque constituant sont détaillées ci-dessous.

- **Hypothèse géométrique**

Le composite est considéré comme étant constitué d'une matrice cuivre (*Cu*) dans laquelle sont réparties des fibres de carbone (*FC*) de fraction volumique f_{FC}, entourées chacune d'une interphase en carbure de zirconium (*ZrC*) d'épaisseur e. Toutes les fibres sont supposées identiques et sont considérées comme étant des cylindres de diamètre b = 10 µm et de longueur L = 200 µm.

En négligeant l'interphase formée aux deux extrémités des fibres, on peut donc estimer le volume de l'interphase ($\tau_{interphase}$) associé à chaque fibre (Éq. 2.1). On néglige ici la variation de volume des fibres due à la consommation du carbone pour former l'interphase en *ZrC*.

$$\tau_{\text{interphase}} = \left[\left(1 + \frac{2e}{b}\right)^2 - 1\right] \times \pi L \frac{b^2}{4} \tag{2.1}$$

L'échantillon après frittage (densification supposée totale) est un cylindre de hauteur H et de diamètre Φ, déterminant le volume $V_{échantillon}$ connu. Ces dimensions, typiquement de l'ordre de H = 1 cm et Φ = 4 cm, sont celles habituellement obtenues à partir des moules utilisés pour la compression uniaxiale à chaud (presse *Thermolab*, ICMCB, § 2.2.3 b)). On peut alors déterminer les volumes associés à l'ensemble des fibres (V_{FC}), aux interphases ($V_{interphase}$) et à la matrice ($V_{matrice}$).

$$V_{FC} = f_{FC} \times V_{\text{échantillon}} \tag{2.2}$$

$$V_{interphase} = \left[\left(1 + \frac{2e}{b}\right)^2 - 1\right] \times f_{FC} \times V_{\text{échantillon}} \tag{2.3}$$

$$V_{matrice} = \left[(1 - f_{FC}) \times \left(1 + \frac{2e}{b}\right)^2\right] \times V_{\text{échantillon}} \tag{2.4}$$

- **Détermination de la masse de zirconium nécessaire à l'interphase**

On fait l'hypothèse que l'interphase en ZrC est parfaitement stœchiométrique. Connaissant la masse volumique de ZrC (ρ_{ZrC}, Tableau 2.2), la masse de ZrC (m_{ZrC}) de l'échantillon est alors :

$$m_{ZrC} = \rho_{ZrC} \times V_{interphase} \tag{2.5}$$

La teneur massique en zirconium du ZrC étant de 88,4 % (valeur calculée à partir des données du Tableau 2.2), on en déduit la masse de zirconium (m_{Zr}) nécessaire aux interphases :

$$m_{Zr} = 0{,}884 \times \rho_{ZrC} \times V_{interphase} \tag{2.6}$$

- **Calcul des masses des constituants**

On suppose que, lors du frittage en voie solide-liquide, tout le zirconium apporté par la poudre d'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ contribue à former l'interphase. Dans ces conditions, la masse de poudre d'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (m_{CuZr}) qu'il faut apporter à l'échantillon se calcule par :

$$\boxed{m_{CuZr} = \frac{m_{Zr}}{0{,}091} = \frac{0{,}884}{0{,}091} \times \rho_{ZrC} \times V_{interphase}} \tag{2.7}$$

La matrice est par conséquent constituée de cuivre, soit d'origine dendritique (noté ci-après $Cu_{dendritique}$), soit provenant de l'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (noté ci-après Cu_{CuZr}). La masse de cuivre provenant de l'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ est alors :

$$m_{Cu_{CuZr}} = 0{,}909 \times m_{CuZr} \tag{2.8}$$

La masse de poudre de cuivre dendritique ($m_{Cu_{dendritique}}$) à ajouter pour constituer la matrice est ensuite obtenue par différence entre la masse de cuivre nécessaire à l'élaboration du volume de la matrice (Éq. 2.4) et la masse de cuivre provenant de la poudre d'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (Éq. 2.8), avec ρ_{Cu} est la masse volumique du cuivre (Tableau 2.2) :

$$\boxed{m_{Cu_{dendritique}} = \rho_{Cu} \times V_{matrice} - m_{Cu_{CuZr}}} \tag{2.9}$$

Enfin, connaissant la masse volumique des fibres de carbone (ρ_{FC}, Tableau 2.2), la masse des fibres de carbone (m_{FC}) est simplement :

$$\boxed{m_{FC} = \rho_{FC} \times V_{FC}} \tag{2.10}$$

Les poudres ont été pesées avec une balance *Ohaus AP250D* avec une précision de 0,01 g.

Le Tableau 2.2 résume les données nécessaires pour les calculs des masses à introduire dans le mélange.

	FC	***ZrC***	***Zr***	***Cu*$_{90,9}$*Zr*$_{9,1}$**	***Cu***
Masse molaire M_x (g/mol)	12,01*	103,24*	91,22*	65,35**	63,55*
Masse volumique ρ_x (g/cm^3)	2,20*	6,73*	6,52*	8,67**	8,96*

TABLEAU 2.2 – Masse molaire et volumique des fibres de carbone, du carbure de zirconium, du zirconium, de l'alliage $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ et du cuivre. (* Données issues de [17], ** Données calculées à partir d'une loi des mélanges).

b) Nomenclature des échantillons

Le Tableau 2.3 résume les proportions massiques et volumiques des différents constituants des composites synthétisés ainsi que leurs nomenclatures.

Les composites synthétisés sont identifiés comme suit :

- ***Composite avec interphase*** : f_{FC} **(en %vol.) –** e **(en nm)** (exemple : ***20-100***, échantillon contenant 20 %vol. de fibres de carbone et un taux de zirconium calculé pour avoir une interphase en *ZrC* de 100 nm d'épaisseur) ;

- ***Composite sans interphase*** : f_{FC} **(en %vol.) – REF** (exemple : ***20-REF***) ;

- ***Cuivre de référence*** : ***Cu***.

	Cu		$Cu_{90,9}Zr_{9,1}$		*FC*	
	% en masse	**% vol.**	**% en masse**	**% vol.**	**% en masse**	**% vol.**
Cu	100	**100**	0	**0**	0	**0**
10 – REF	97	**90**	0	**0**	3	**10**
10 – 200	91	**84**	6	**6**	3	**10**
10 – 600	77	**71**	20	**19**	3	**10**
20 - REF	94	**80**	0	**0**	6	**20**
20 – 100	87	**74**	7	**6**	6	**20**
20 – 200	80	**68**	14	**12**	6	**20**
20 – 600	49	**41**	45	**39**	6	**20**
40 – REF	86	**60**	0	**0**	14	**40**
40 – 200	51	**35**	35	**25**	14	**40**
50 – REF	80	**50**	0	**0**	20	**50**
50 – 200	31	**19**	49	**31**	20	**50**

TABLEAU 2.3 – Pourcentages massiques et volumiques des poudres de cuivre (*Cu*) dendritiques, $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ et fibres de carbone (*FC*) pour les différents échantillons synthétisés.

2.2.2 Mélange des poudres

Le mélange des poudres est une étape cruciale lors de la synthèse des composites, et c'est d'autant plus vrai dans notre cas, pour lequel les poudres initiales de cuivre, cuivre-zirconium et fibres de carbone, ont des formes, des tailles et des densités différentes.

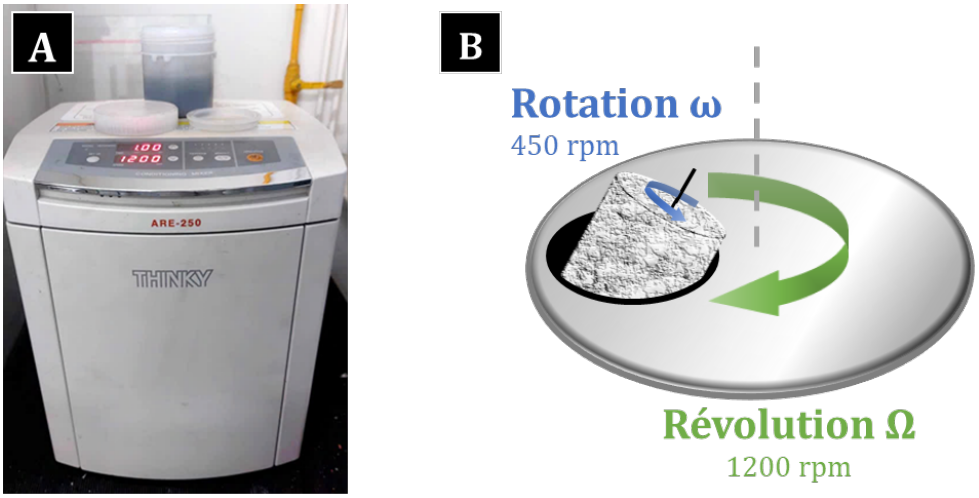

FIGURE 2.2 – A) Mélangeur planétaire *Thinky ARE-250* ; B) Représentation schématique du mélangeur.

Le mélange a été réalisé à l'ICMCB au sein d'un mélangeur planétaire *Thinky ARE-250* (Figure 2.2A), qui combine un mouvement de rotation du container et un mouvement de révolution du plateau sur lequel est fixé le container (Figure 2.2B).

Les poudres sont contenues dans un container de 250 mL sous pression atmosphérique ; container fixé sur un plateau tournant à une vitesse Ω de 1200 tr/min. Le container, quant à lui, tourne dans le sens opposé à une vitesse ω de 450 tr/min. La durée de mélange a été fixée à 2 minutes (fait en 2 fois 1 minute pour éviter l'échauffement des poudres) afin de limiter les phénomènes de ségrégation des poudres.

2.2.3 Synthèse et densification du composite

a) Pressage uniaxial à froid

Le mélange homogénéisé a été introduit dans un moule cylindrique en graphite de diamètre intérieur 40 mm. Les parois du moule et les extrémités des pistons ont été chemisées de *Papyex* (graphite nickelé souple) recouvert de nitrure de bore, afin d'éviter l'adhésion du composite à la matrice en graphite et ainsi faciliter le démoulage de l'ensemble.

Une première étape de mise en forme par compaction uniaxiale à froid est réalisée pour obtenir une meilleure densification au cours de l'étape ultérieure de frittage.

b) Compression uniaxiale à chaud

Le frittage en voie solide-liquide par pressage uniaxial à chaud (appelé "HP" pour "Hot-Pressing" en anglais) permet à la fois de densifier le composite et de former *in-situ* l'interphase en *ZrC*. Les paramètres à ajuster sont la pression, la durée de l'essai et la température.

Les conditions de synthèse utilisées dans les travaux de Azina [15] ont été reprises :

$$\boldsymbol{T = 1050\ °C\ /\ P = 50\ MPa\ /\ t = 30\ min}$$

La température choisie permet la fusion de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ tout en maintenant la poudre de cuivre dendritique à l'état solide. La température de frittage répond donc à la condition suivante :

$$\boxed{T_{eutectique_{(Cu_{90,9}Zr_{9,1})}} < T < T_{fusion_{(Cu)}}}$$

avec $T_{eutectique_{(Cu_{90,9}Zr_{9,1})}}$ = 972 °C et $T_{fusion_{(Cu)}}$ = 1085 °C.

La Figure 2.3A montre l'équipement de compression uniaxiale à chaud (*Thermolab*) qui a été utilisé à l'ICMCB. Le moule contenant la poudre compactée a été placé au centre d'une bobine d'induction en cuivre reliée à un générateur de courant haute fréquence. Ce système a permis de chauffer le moule par induction, la chaleur étant ensuite transmise à la poudre par conduction thermique [15] (Figure 2.3B).

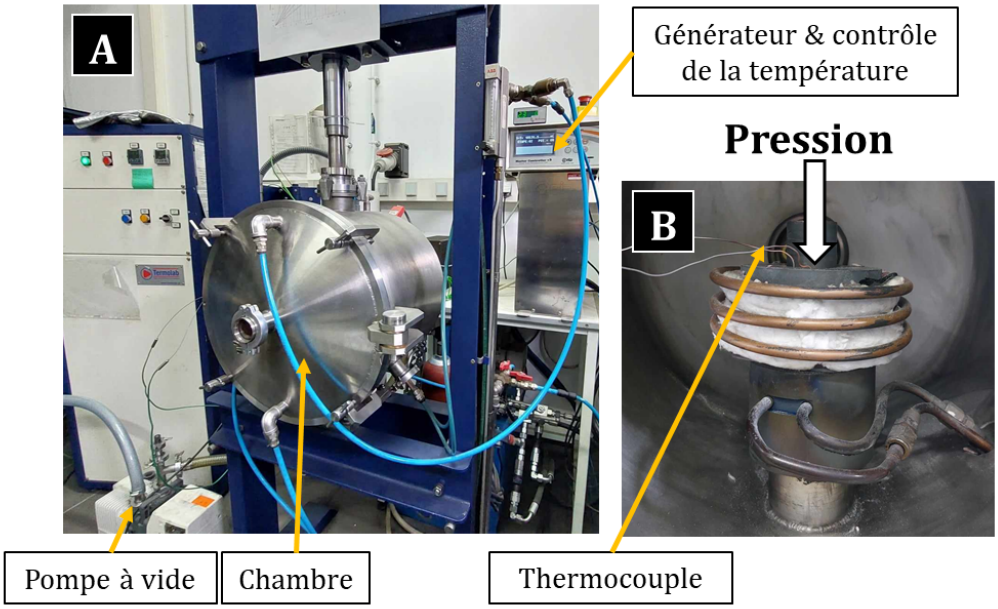

FIGURE 2.3 – A) Équipement de compression uniaxiale à chaud *Thermolab* (ICMCB) ; B) Moule en graphite disposé à l'intérieur de la bobine d'induction.

La température du four est régulée grâce à un thermocouple de type-K (Chromel/Alumel) inséré dans la paroi du moule en graphite, à quelques millimètres de la poudre à fritter.

L'ensemble est placé dans une enceinte étanche qui a permis de travailler sous vide primaire pour limiter les phénomènes d'oxydation durant le chauffage et le refroidissement. La pression a été appliquée grâce à une presse hydraulique.

2.2.4 Préparation des échantillons

a) Découpe des échantillons horizontaux et verticaux

Les échantillons produits par métallurgie des poudres ont été extraits du moule en graphite et rectifiés au moyen d'un tour afin d'éliminer les contaminations de surface causées par le *Papyex* et le nitrure de bore. Des palets de diamètre 4 cm et d'une épaisseur de l'ordre de 1 cm ont ainsi été obtenus (Figure 2.4A). Les échantillons ont ensuite été usinés à l'aide d'une scie à disque (*Tronçonneuse Brillant 220 ESCIL*) ou d'une scie à fil diamanté (*W3032 ESCIL*).

On distinguera deux types d'échantillons selon leur orientation par rapport à l'axe de compression (Figure 2.4B) :

- ***Échantillon vertical* nommé "V"** : échantillon dont la surface d'observation est un plan qui contient l'axe de compression ;
- ***Échantillon horizontal* nommé "H"** : échantillon dont la surface d'observation est un plan perpendiculaire à l'axe de compression.

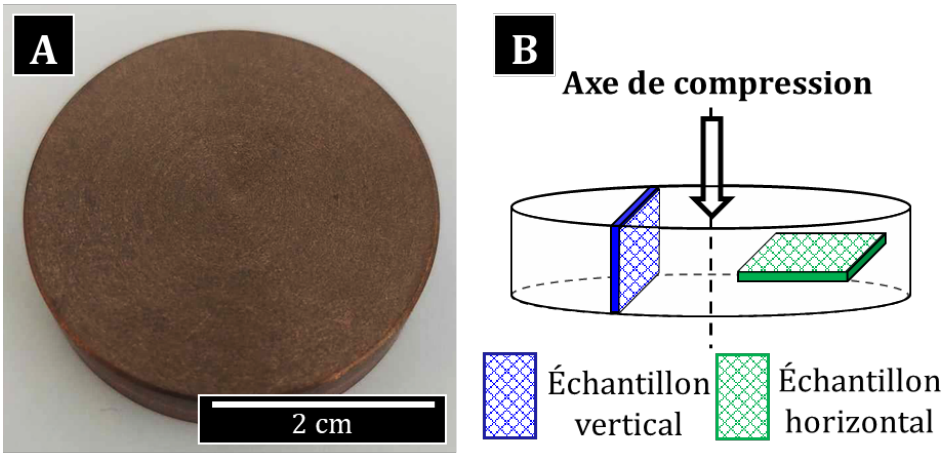

FIGURE 2.4 – A) Échantillon composite après synthèse et densification simultanées par compression uniaxiale à chaud puis rectification ; B) Schéma présentant la position des échantillons verticaux et horizontaux.

Pour la suite, la nomenclature des échantillons sera incrémentée de "***H***" ou "***V***" selon le type d'échantillon (ex : ***20-200 V*** pour l'échantillon à 20 %vol. *FC*, 200 nm d'interphase désiré et donc un échantillon vertical ou ***20-200 H*** pour un échantillon horizontal).

b) Polissage des échantillons

Les échantillons ont été observés au moyen de différentes techniques de microscopie nécessitant une surface plane et polie miroir. La différence de comportement au polissage entre le cuivre, très ductile, et les fibres de carbone peut entrainer l'arrachement de ces dernières et endommager la surface préalablement polie. Le polissage des échantillons composites constitue donc une étape particulièrement délicate.

Pour faciliter le maniement des échantillons lors du polissage, ils ont été enrobés dans une résine conductrice à base de carbone (*Polyfast*). Les échantillons ont ensuite été polis à l'aide d'une polisseuse semi-automatique (*Prezi*) selon trois étapes distinctes (Tableau 2.4) :

1. ***Le pré-polissage*** : il consiste à obtenir une surface plane en faisant disparaitre les dommages et déformations de la surface liés à la découpe de l'échantillon. Ce pré-polissage est effectué avec des disques en carbure de silicium (*Struers*) ayant une taille de particules allant de 50 µm à 10 µm ;
2. ***Le polissage mécanique avec solution diamantée*** : réalisé sur des draps de polissage en feutre MD-Dac (*Struers*), il permet de réduire la rugosité de surface. La solution diamantée (*ESCIL*) utilisée a une granulométrie variant de 6 µm à 1 µm ;
3. ***Le polissage mécano-chimique de finition*** : il permet d'obtenir une qualité de surface optimale pour les observations microstructurales. Le polissage mécano-chimique permet d'enlever la couche écrouie

de la surface induite par le polissage purement mécanique. Pour ce faire, une solution de silice colloïdale OP-U Non Dry (*Struers*), particulièrement adaptée aux matériaux ductiles tels que le cuivre et aux matériaux composites hétérogènes et non-ferreux, est appliquée sur un disque de velours MD-Nap (*Struers*).

Finalement, les échantillons ont été nettoyés avec une solution de *Triton X-100* avant d'être séchés sous argon.

	Disque	**Suspension**	**Charge** (N)	**Vitesse de rotation** (tr/min)	**Durée** (min)
Pré-polissage	SiC (70/46/30/22/14/10 µm)	Eau	10	150	1
Polissage mécanique	MD-Dac	Suspension Diamantée *ESCIL* (6/3/1 µm)	5	150	30
Polissage mécano-chimique	MD-Nap	Silice colloïdale OP-U Non Dry *Struers* (0,04 µm)	5	150	20

TABLEAU 2.4 – Protocole de polissage.

2.2.5 Mesure de la masse volumique des composites

Pour faciliter la mesure de densité, des échantillons parallélépipédiques ont été découpés à la scie à fil.

a) Masse volumique apparente

La masse volumique apparente ρ_C a été calculée (Éq. 2.11) à partir de m_C et V_C, respectivement la masse et le volume de l'échantillon composite (ce volume inclut le volume solide et le volume des pores ouverts et fermés). Les dimensions (longueur, largeur, hauteur) ont été mesurées grâce à un micromètre à vernier avec une précision de 0,001 cm et la masse avec une balance de précision de 0,01 g.

$$\boxed{\rho_C = \frac{m_C}{V_C}} \tag{2.11}$$

b) Masse volumique théorique

La masse volumique théorique des échantillons composites $\rho_{théorie}$ a été obtenue en appliquant une loi des mélanges (Éq. 2.12) :

$$\boxed{\rho_{\text{théorie}} = \rho_{Cu} \times f_{Cu} + \rho_{FC} \times f_{FC} + \rho_{ZrC} \times f_{ZrC}} \tag{2.12}$$

avec $\rho_{Cu}, \rho_{FC}, \rho_{ZrC}$ respectivement les masses volumiques du cuivre, des fibres de carbone et du carbure de zirconium ; f_{Cu}, f_{FC}, f_{ZrC} représentent la fraction volumique du cuivre, des fibres de carbone et du carbure de zirconium.

Les données nécessaires aux calculs sont répertoriées dans les Tableaux 2.2 et 2.3.

2.3 Techniques de caractérisation microstructurales des composites

2.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a permis l'identification des phases en présence au sein des poudres et des composites, ainsi que la détermination du paramètre de maille du cuivre au sein des différents composites.

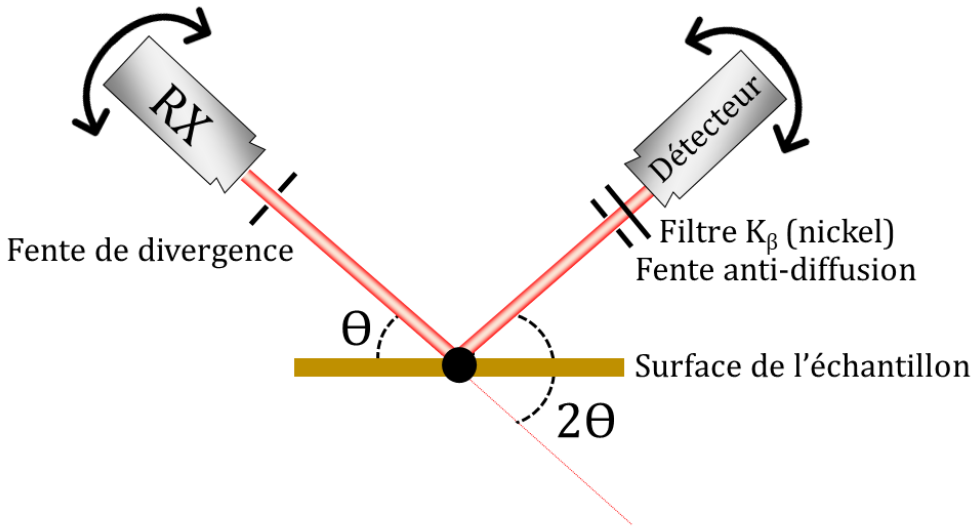

FIGURE 2.5 – Schéma du diffractomètre à rayons X en mode Θ / 2Θ.

Les analyses ont été réalisées avec le diffractomètre *BRUKER D8 ADVANCE* en mode Θ/2Θ, selon les conditions suivantes : 2Θ variant de 20 à 100 °, un pas de 0,02 ° et un temps d'exposition de 7 secondes par pas, Θ étant l'angle entre la source et la surface de l'échantillon, 2Θ est l'angle entre la source et le détecteur

(Figure 2.5). Pour ce mode de fonctionnement, l'échantillon est fixe tandis que la source et le détecteur se déplacent.

Le tube de rayons X est constitué d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0,15406 nm et $\lambda_{K\alpha2}$ = 0,15444 nm) possédant une fente de divergence de 0,4 °. Le détecteur de rayons X *Lynxeye* est constitué d'une fente anti-divergente de 3 mm et d'un filtre en nickel pour la raie $Cu_{K\beta}$.

Les diffractogrammes ont été analysés avec les logiciels *EVA* et *Analyze*. Ce dernier logiciel a permis de réaliser l'ajustement des diffractogrammes, selon une fonction Pseudo-Voigt, et de déterminer pour chacun des pics de diffraction l'aire intégrée sous le pic.

2.3.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie (EDXS)

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS), permet d'observer la microstructure et d'analyser la composition des poudres et des composites.

Dans ce travail, les microscopes *JEOL 7001F-TTLS* (Institut Pprime-Poitiers) et *JEOL JSM-7009F* (IC2MP-Poitiers) équipés respectivement du module d'analyse chimique EDS *Oxford X-mas* et *EDS Bruker Flat QUAD* ont été utilisés.

a) Modes d'utilisation du MEB

Lorsque les électrons du faisceau, électrons primaires, entrent en contact avec la matière, ils subissent de multiples interactions avec les atomes du matériau générant l'émission de différents signaux (Figure 2.6) qui seront recueillis par différents détecteurs. Les électrons ou rayonnements collectés proviennent de profondeurs différentes au sein de la poire d'interaction, qui correspond au volume d'interaction affecté par le faisceau d'électrons incident (Figure 2.6). On collecte ainsi :

- ***Les électrons secondaires :*** provenant de l'ionisation des atomes de la couche superficielle (Figure 2.6), ces électrons ont une faible énergie et donnent une micrographie contrastée qui dépend de la topographie. Ils sont recueillis aux faibles angles par un détecteur Everhart-Thornley ;
- ***Les électrons rétrodiffusés :*** issus d'une interaction élastique avec les électrons de la matière, ils ont une énergie du même ordre de grandeur que celle des électrons primaires et proviennent de couches plus profondes que les électrons secondaires (Figure 2.6). L'émission étant dépendante de la masse atomique des éléments, les électrons rétrodiffusés donnent donc un contraste chimique. Plus un élément est lourd (numéro atomique Z élevé) et plus la zone sondée contenant cet élément apparaîtra brillante ;

- ***Les rayonnements X :*** la composition chimique des différentes zones de l'échantillon est déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS). Les signaux collectés donnent un spectre d'émission caractéristique des transitions électroniques des atomes de la zone balayée.

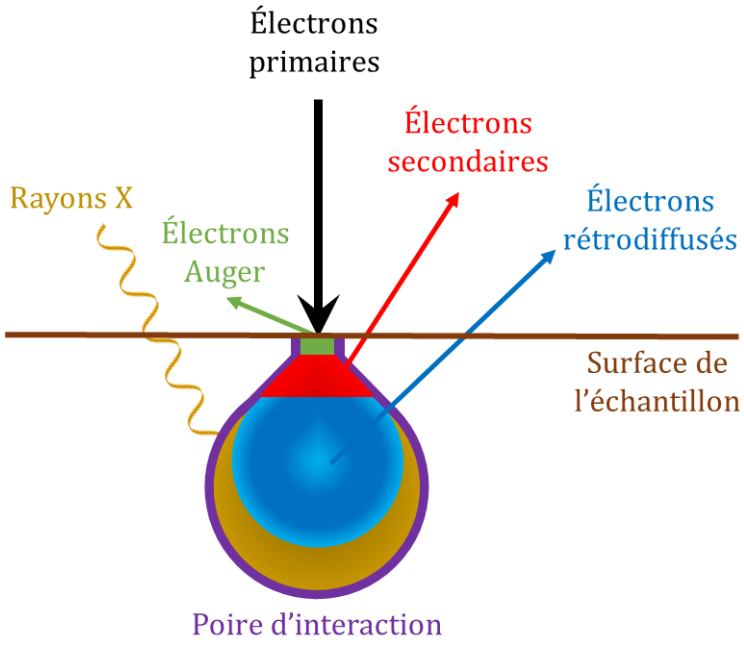

FIGURE 2.6 – Représentation schématique de la poire d'interaction des électrons excités.

Pour la caractérisation des éléments chimiques en EDXS, l'énergie du faisceau incident doit être au moins deux fois supérieure à l'énergie de la raie la plus énergétique de l'élément analysé. Dans notre cas, les énergies des raies des éléments analysés sont K_α = 0,277 keV pour le carbone, L_α = 0,930 keV pour le cuivre, L_α = 2,042 keV pour le zirconium et K_α = 0,525 keV pour l'oxygène, ce qui signifie que l'énergie minimale du faisceau d'électrons est de 5 kV. La tension d'accélération utilisée dans le cadre de ce travail varie entre 5 et 20 kV, en fonction de la taille de la zone à analyser.

b) Préparation des échantillons

Pour observer la morphologie des poudres et déterminer leur taille, celles-ci ont été déposées sur une pastille carbone.

Pour analyser la composition des poudres, celles-ci sont ensuite enrobées dans une résine conductrice à base carbone *Polyfast* puis polies selon la procédure décrite dans le § 2.2.4 b).

Les composites, massifs, ont été enrobés dans une résine conductrice puis polis selon le même protocole décrit au § 2.2.4 b).

2.3.3 Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Pour avoir une résolution de l'ordre du nanomètre en imagerie, la microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée. Elle a permis l'observation des interphases et d'éventuelles phases secondaires dans la matrice. La diffraction des électrons a permis d'obtenir des informations cristallographiques. Enfin, l'analyse chimique par EDXS et par Spectrométrie de Perte d'Énergie des Électrons (plus connu sous le nom "EELS" pour "Electron Energy Loss Spectroscopy") permet d'obtenir des informations chimiques locales.

Le microscope utilisé est le *TALOS F200S G2*, *Thermo Fisher Scientific* pour l'ensemble des images et des figures de diffraction. Les analyses EELS ont été effectuées au moyen du microscope *JEOL 2200FS*.

a) Modes d'utilisation du MET

Les principaux modes utilisés pour caractériser les composites de cette étude sont les suivants :

- ***Imagerie en contraste de diffraction :*** cela correspond aux contrastes obtenus lorsqu'on sélectionne un faisceau unique grâce à un diaphragme de contraste positionné dans le plan focal image de la lentille objectif.
  - ⇒ *Image en champ clair :* l'image est formée en sélectionnant uniquement le faisceau transmis. Dans ce mode, les zones sombres correspondent aux zones diffractantes (ou bien aux zones les plus épaisses). Ce mode permet de distinguer les différentes phases ou bien les différentes orientations d'une même phase ;
  - ⇒ *Image en champ sombre :* l'image est formée en sélectionnant uniquement un faisceau diffracté. Les zones claires correspondent aux zones diffractantes. Ce mode permet en particulier d'identifier les zones de l'échantillon avec une même orientation cristallographique.
- ***Diagrammes de diffraction :*** les diagrammes de diffraction permettent d'obtenir les informations cristallographiques d'une zone sélectionnée par un diaphragme de sélection d'aire. Ils ont été utilisés pour identifier la structure cristallographique des différentes phases en présence.
- ***Analyses chimiques par EDXS :*** basé sur le même principe que l'EDXS en MEB, le signal collecté est un rayonnement X caractéristique du numéro atomique moyen des éléments de l'échantillon.
- ***Spectrométrie de perte d'énergie (EELS) :*** cette technique mesure les pertes d'énergie subies par les électrons lors de leurs interactions avec un échantillon. En excitant les électrons des atomes de l'échantillon, le faisceau d'électrons incident perd de l'énergie ce qui permet d'obtenir des spectres caractéristiques de la composition chimique, de la structure électronique et des liaisons atomiques de l'échantillon.

- ***Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) :*** dans ce cas, le faisceau d'électrons est réduit à un pinceau fin sub-nanométrique qui balaye l'échantillon à l'aide de bobines de déflexion. Nous avons utilisé la détection des électrons aux grands angles en utilisant un détecteur annulaire dit HAADF (High Angle Annular Dark Field). Le contraste des images obtenues est fonction du numéro atomique : une zone avec un Z élevé sera représentée en clair sur l'image STEM-HAADF. Le mode balayage permet d'obtenir des cartographies aussi bien en EDXS qu'en EELS.

b) Préparation des échantillons

Plusieurs techniques de préparation ont été mises en œuvre afin d'analyser les échantillons synthétisés au MET : les deux premières concernent les échantillons composites massifs, la dernière concerne les poudres.

- Par amincissement mécanique, réalisé sur disques diamant de 15 µm à 1 µm avec un tripode, suivi d'un bombardement ionique. L'épaisseur recherchée après l'amincissement mécanique est comprise entre 10 et 20 µm. L'échantillon a ensuite été collé sur une grille en nickel puis aminci par bombardement ionique d'argon à l'aide de l'amincisseur *GATAN PIPS Model 691*, avec un angle d'incidence de -8 °/+8 ° jusqu'à ce que l'échantillon soit percé, puis -4 °/+4 ° pour l'amincissement final de la lame, sous 3 keV. Ce mode de préparation a permis d'obtenir de nombreuses zones d'observation (interface fibre de carbone / matrice cuivre), plusieurs dizaines par échantillon, cependant, leurs localisations ne sont pas contrôlées ;

- Par prélèvement de lame par FIB (Focused Ion Beam) au moyen du dispositif *FEI, Helios NanoLab G3 CX Dual Beam*. Constitué d'une colonne ionique (ion gallium), le dispositif possède également une colonne électronique qui permet d'imager la surface de l'échantillon. Les lames minces sont de dimension 10×10 µm^2 et d'épaisseur avoisinant les 70 µm. Une fois extraite, la lame mince a été "collée" sur une grille en molybdène. L'avantage de ce mode de préparation est de pouvoir choisir la localisation de la zone à observer ;

- Pour les analyses EELS réalisées sur les poudres, ces dernières ont été broyées dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon jusqu'à obtenir une poudre la plus fine possible pour l'observation. Enfin, soit les grilles MET ont été délicatement posées sur la poudre broyée afin de prélever quelques grains de poudre, soit une goutte l'éthanol contenant la poudre dispersée a été déposée sur une grille en carbone.

2.4 Technique de caractérisation de la conductivité thermique

2.4.1 Présentation des échantillons

Afin d'étudier l'effet de l'orientation des fibres sur la conductivité thermique, les échantillons ont été usinés sous forme de parallélépipèdes selon deux orientations différentes par rapport à l'axe de compression comme décrit dans le § 2.2.4 a) (Figure 2.7) :

- ***Échantillon vertical*** : les fibres sont majoritairement contenues dans des plans perpendiculaires au flux de chaleur. Dans cette configuration, le flux de chaleur qui se propage intersecte majoritairement les fibres selon leurs sections transverses ;
- ***Échantillon horizontal*** : les fibres sont principalement réparties dans des plans parallèles au flux de chaleur. Dans cette configuration, le flux de chaleur qui se propage intersecte les fibres selon l'ensemble des sections comprises entre la direction transverse et longitudinale de la fibre.

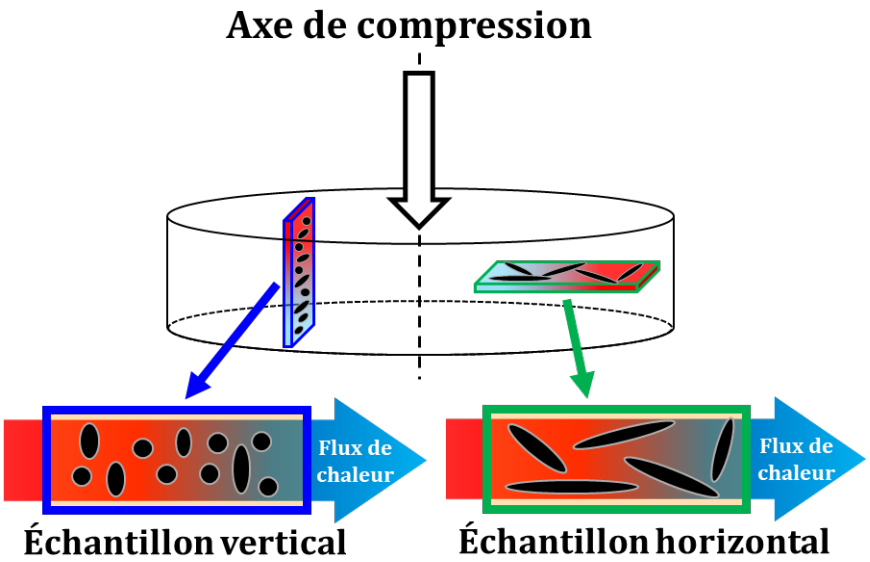

FIGURE 2.7 – Représentation de l'orientation des fibres par rapport au flux de chaleur selon les deux types de configurations : verticale et horizontale.

2.4.2 Mesure de la conductivité thermique (CT)

Le dispositif Physical Property Measurement System (PPMS) (Figure 2.8A) équipé du module Thermal Transport Option (TTO) de *Quantum Design Inc.* (Figure 2.8B) a été utilisé pour mesurer la conductivité thermique des composites [84] au moyen de la méthode du flux thermique.

Le module TTO (Figure 2.8B) est constitué d'un patin chauffant appelé "Heater shoe" qui contient une puce chauffante résistive dont le rôle est de produire le pulse de chaleur à l'extrémité de l'échantillon.

Deux patins, jouant le rôle de thermomètres, mesureront respectivement T_{hot} et T_{cold} (Figure 2.8C), les températures dites chaude et froide, au passage du pulse de chaleur. La chaleur est évacuée de l'échantillon par la partie fixe appelée "Coldfoot". Les patins sont reliés à l'échantillon par des contacts en cuivre recouverts d'or fixés sur l'échantillon grâce à une résine époxy conductrice chauffée quelques minutes à 200 °C (Figure 2.8C).

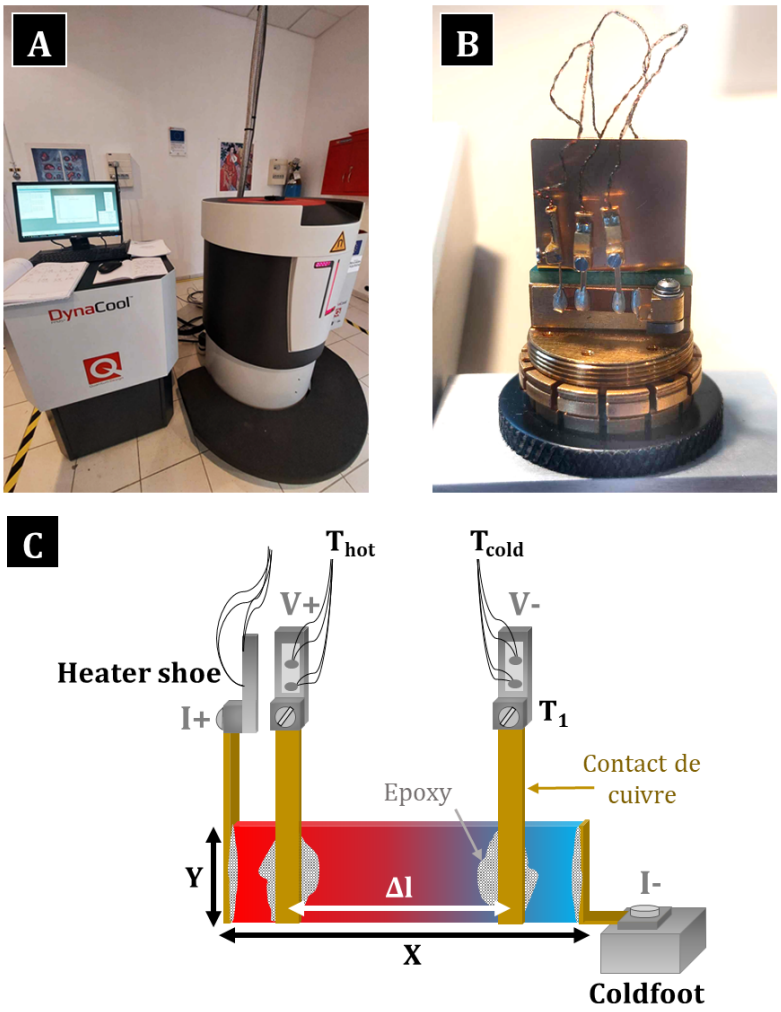

FIGURE 2.8 – A) Équipement PPMS de *Quantum Design Inc.* ; B) Dispositif expérimental permettant de mesurer la conductivité thermique ; C) Schéma du dispositif de mesure.

Lors de la mesure, l'échantillon est placé dans une chambre (Figure 2.8A) à température contrôlée : dans notre cas, les mesures ont été réalisées à 300 K. La mesure de conductivité thermique est effectuée sous vide secondaire (10^{-4} Pa) afin que celle-ci ne soit pas affectée par les interactions thermiques avec l'air ou les gaz présents dans l'environnement.

Un pulse de chaleur, de puissance P_0 définie pour atteindre 3 % de la température de la chambre, est émis par le patin chauffant ("Heater shoe", Figure 2.8C). On considère que le flux de chaleur correspond à

un écoulement linéaire et stationnaire se propageant dans la direction longitudinale de l'échantillon et on suppose les pertes latérales négligeables.

Les températures T_{hot} et T_{cold} sont mesurées en fonction du temps. En régime stationnaire, ces températures tendent vers une valeur nommée respectivement $T_{hot,\infty}$ et $T_{cold,\infty}$. La différence entre ces deux températures (ΔT_∞) permet de calculer la conductance (K, Éq. 2.13) puis la conductivité thermique de l'échantillon (k_{exp}, Éq. 2.14) à partir de la distance (Δl) entre les deux thermomètres et la section transverse (CS) de l'échantillon.

$$\Delta T_\infty = \frac{P_0}{K} \tag{2.13}$$

$$k_{exp} = K\frac{\Delta l}{CS} \tag{2.14}$$

Les échantillons parallélépipédiques étudiés présentent les dimensions suivantes (Figure 2.8C) : X la longueur de l'échantillon, 10 mm pour les échantillons horizontaux et l'épaisseur du palet pour les échantillons verticaux, généralement proche de 8 mm ; Y la largeur de 3 mm et δ l'épaisseur entre 0,5 et 1 mm. Les dimensions de l'échantillon ont été mesurées à 0,001 mm.

En raison de l'incertitude sur la géométrie des échantillons et sur la mesure de Δl importante à cause de l'étalement de la résine époxy, il est convenu d'utiliser une incertitude relative sur la mesure de conductivité thermique de 10 % [85].

Chapitre 3

Détermination de l'orientation des fibres de carbone

Sommaire

3.1 Définition des angles d'orientation d'une fibre de carbone 80

3.2 Cas des composites "2D idéaux" 82

3.3 Procédure de détermination des angles 83

3.3.1 Obtention des micrographies à analyser 83

3.3.2 Binarisation de la micrographie et détection des objets 84

3.3.3 Sélection des fibres à analyser 84

3.3.4 Calcul des angles par programmation numérique 84

3.4 Erreurs et incertitudes 86

3.4.1 Erreurs induites par la préparation des échantillons 86

3.4.2 Erreur induite lors de la binarisation 87

3.4.3 Erreur induite par l'individualisation des objets analysés 87

3.4.4 Détermination de l'erreur sur le calcul de l'angle θ 91

3.4.5 Détermination de l'erreur sur le calcul de l'angle ϕ 93

Lors de la synthèse, la compression uniaxiale oriente préférentiellement les fibres de carbone dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression, conférant alors au composite une microstructure dite "2D" et donc des propriétés thermiques anisotropes. Cependant, une orientation "2D" idéale n'est jamais obtenue expérimentalement. Afin de pouvoir par la suite (Chapitre 5) relier la conductivité thermique à la distribution spatiale des fibres, et plus précisément déterminer la conductivité thermique effective des renforts (§ 5.1.4, Chapitre 5), nous avons souhaité quantifier l'orientation des fibres en volume.

Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux en lien avec l'analyse de l'orientation des fibres [86]. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer le travail de McGee et McCullough [87], qui ont caractérisé l'orientation des fibres dans les composites à fibres courtes. Pour cela, ils ont utilisé un négatif d'une photomicrographie d'un échantillon, représentant une distribution de fibres, comme masque de diffraction dans un diffractomètre de Fraunhofer. Les motifs de diffraction obtenus révèlent l'orientation, la forme et le rapport d'aspect des fibres. Cette technique est chronophage. De plus, la quantification se fait après comparaison qualitative avec des images de calibration ce qui en fait une méthode de caractérisation subjective [86]. Une autre méthode, développée par Fakirov et Fakirova [88] consiste, afin de caractériser l'inclinaison en volume d'une fibre vis à vis de la surface d'observation, à comparer la section réelle des fibres avec leur section d'intersection observée sur une micrographie. La méthode repose sur la relation entre la forme de la section transversale des fibres et leur angle d'orientation par rapport à une direction donnée.

Ce travail de thèse combine observations micrographiques et mesures numériques, pour avoir accès à la distribution spatiale des fibres en volume, à partir de la méthode de Fakirov et al. [88]. Un programme *Python* a donc été développé pour calculer les différents angles nécessaires pour notre étude [89].

3.1 Définition des angles d'orientation d'une fibre de carbone

La Figure 3.1A schématise une fibre, de vecteur directeur $\vec{K}$, coupant la surface d'observation selon un angle quelconque. La surface est contenue dans le plan $(\vec{X},\vec{Y})$, $\vec{Z}$ est choisi perpendiculairement à la surface.

La Figure 3.1B représente la surface d'observation $(\vec{X},\vec{Y})$: l'intersection de la fibre avec la surface est une ellipse de surface $S_{intersection}$; le grand axe de l'ellipse est a, de vecteur directeur $\vec{N}$, et son petit axe b (diamètre de la fibre de carbone).

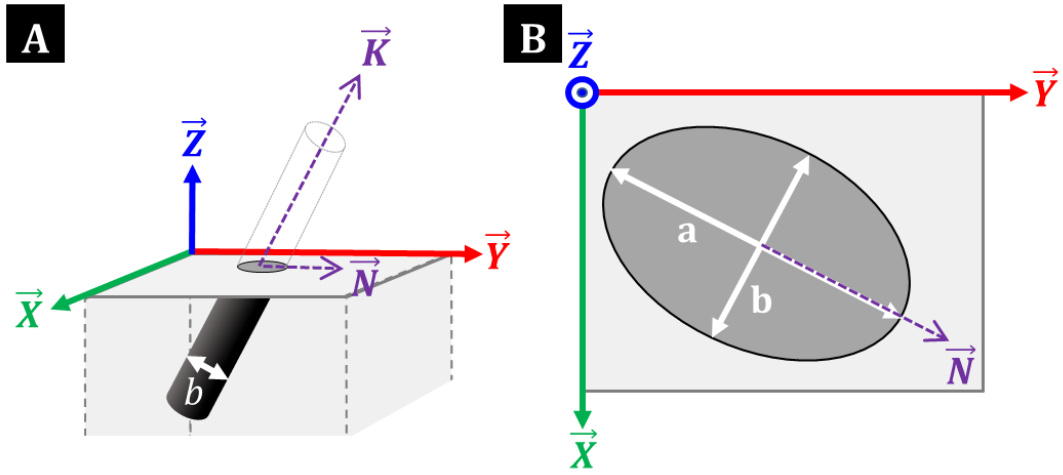

FIGURE 3.1 – A) Schéma d'une fibre de diamètre b qui intersecte une surface, B) La surface d'intersection est une ellipse de grand axe a et de petit axe b.

Nous définissons trois angles pour caractériser l'orientation des fibres de carbone : thêta (θ), phi (ϕ) et alpha (α). Ces angles sont repérés par rapport à la surface d'observation et non de façon absolue. Les trois angles θ, ϕ et α sont définis comme suit (Figure 3.2) :

- ***L'angle thêta*** θ (Figure 3.2A) : angle d'inclinaison de la fibre par rapport à la surface d'observation. C'est l'angle entre les vecteurs $\vec{K}$ et $\vec{N}$. $\theta = \widehat{(\vec{K},\vec{N})}$ et $\theta \in [0\,°\,;90\,°]$;

- ***L'angle phi*** ϕ (Figure 3.2A) : angle entre la projection de la fibre sur la surface observée et l'axe $\vec{Y}$. C'est l'angle entre les vecteurs $\vec{N}$ et l'axe $\vec{Y}$. $\phi = \widehat{(\vec{N},\vec{Y})}$ et $\phi \in [0\,°\,;90\,°]$;

- ***L'angle alpha*** α (Figure 3.2B) : angle entre le vecteur $\vec{K}$ et l'axe $\vec{Y}$. $\alpha = \widehat{(\vec{K},\vec{Y})}$ et $\alpha \in [0\,°\,;90\,°]$. Si θ et ϕ sont connus, alors α est tel que :

$$\boxed{\cos\alpha = \cos\theta \times \cos\phi} \tag{3.1}$$

Remarque :

- quand $\theta = 90\,°$ (fibre perpendiculaire à la surface d'observation), ϕ n'est pas défini et $\alpha = \theta = 90\,°$.

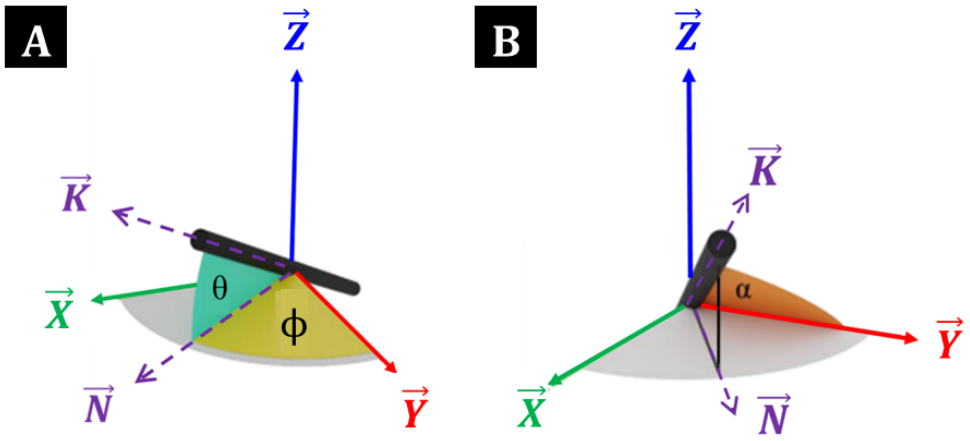

FIGURE 3.2 – Schémas des angles θ, ϕ, α caractéristiques de l'orientation de la fibre par rapport à la surface d'observation grisée.

3.2 Cas des composites "2D idéaux"

À cause de la compression uniaxiale, on s'attend à ce que les fibres soient orientées aléatoirement dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. L'étude des angles s'effectue sur des micrographies de coupes verticales et horizontales par rapport à l'axe de compression (Figure 3.3). La surface d'observation est munie des axes $\vec{X}$ et $\vec{Y}$ avec :

- ***Pour les échantillons verticaux :***

L'axe $\vec{X}$ est choisi parallèle à l'axe de compression. Dans ce cas, on s'attend à avoir les fibres orientées aléatoirement dans le plan ($\vec{Y}$, $\vec{Z}$) perpendiculaire à la surface d'observation : $0\,° \leqslant \theta < 90\,°$, $\phi = 0\,°$ ou bien non défini pour $\theta = 90\,°$ (Figure 3.3A).

- ***Pour les échantillons horizontaux :***

L'axe $\vec{Z}$ est choisi parallèle à l'axe de compression. Dans ce cas, on s'attend à avoir des fibres dans le plan d'observation avec une orientation aléatoire c'est-à-dire : $\theta \approx 0\,°$ et $0\,° \leqslant \phi \leqslant 90\,°$ (Figure 3.3B).

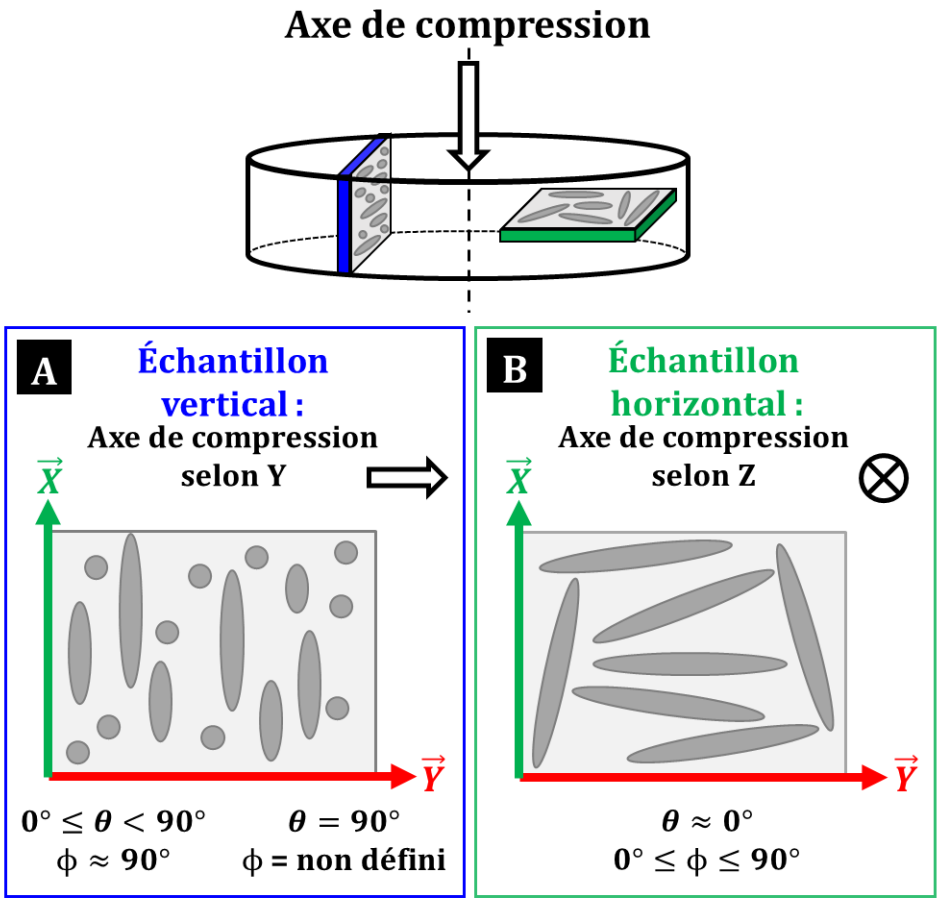

FIGURE 3.3 – Schéma récapitulatif des angles attendus pour des surfaces d'observations prises : A) parallèlement et B) perpendiculairement, à l'axe de compression du composite.

3.3 Procédure de détermination des angles

3.3.1 Obtention des micrographies à analyser

La quantification des angles θ et ϕ est réalisée à partir de micrographies optiques sur 5 zones (de surface 0,27 mm^2) d'un même échantillon, qu'il soit vertical ou horizontal. Les surfaces à analyser sont des faces parallèles ou perpendiculaires à l'axe de compression des échantillons composites, obtenues après découpe à la scie à fil.

La micrographie est importée dans le programme *Python*, développé pour la caractérisation de l'orientation des fibres, et l'utilisateur adapte la conversion en pixel en fonction de l'échelle de l'image. Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été effectuées à partir de micrographies optiques obtenues au microscope *Keyence VHX-700*. Le grossissement choisi permet un compromis entre le nombre de fibres analysées jugé suffisant pour obtenir une bonne statistique et une résolution nécessaire pour individualiser les fibres et calculer les angles.

3.3.2 Binarisation de la micrographie et détection des objets

Le programme effectue un balayage de l'image et binarise l'image. Ainsi, la matrice est constituée de pixels blancs et les fibres de pixels noirs. Une fois le passage en contraste noir et blanc fait, un nouveau balayage de l'image est effectué afin de pouvoir répertorier les pixels noirs dans une liste d'objets. Pour cela, lorsqu'un pixel noir est détecté, les pixels voisins sont sondés jusqu'à ce que le programme ne détecte plus de pixels noirs voisins. Le groupe de pixels noirs détecté est alors répertorié dans une liste "objets détectés", et le balayage reprend jusqu'à la détection de l'ensemble des objets. Un pixel noir ne peut appartenir qu'à un seul objet détecté. On appellera la liste créée au cours de cette étape : "nombre d'objets détectés - N_D".

3.3.3 Sélection des fibres à analyser

L'objectif de cette étape consiste à sélectionner les fibres individuelles qui seront utilisées pour le calcul des angles. Les amas de fibres, les débris de fibres ou encore les contrastes indésirables présents dans la matrice ne doivent pas être pris en compte.

La sélection se fait en comparant la surface calculée des "objets détectés" avec un intervalle nommé "surface de fibre" que l'on définit au préalable. Pour cette étude, la borne inférieure de l'intervalle est choisie comme étant la surface obtenue pour une fibre parfaitement perpendiculaire à la surface d'observation, c'est-à-dire la surface d'un disque de diamètre b. La borne supérieure correspond à la surface d'une fibre parfaitement parallèle au plan d'observation, c'est-à-dire la surface d'un rectangle de largeur b et de longueur L, correspondant aux dimensions de la fibre.

Les "objets détectés" dont la taille calculée est inférieure à la borne minimale de l'intervalle seront considérés comme des débris de fibres ou des traces dans la matrice. Ceux dont la surface est plus grande que la borne supérieure de l'intervalle seront considérés comme des amas de fibres.

À chaque "objet détecté" compris dans l'intervalle défini par l'expérimentateur, une couleur est associée afin de permettre à l'utilisateur d'avoir un contrôle sur les "objets analysés". À la fin de cette étape, le programme comptabilise un "nombre d'objets analysés - N_A".

3.3.4 Calcul des angles par programmation numérique

Une fois les "objets analysés" repérés, le code détermine différentes informations permettant le calcul des angles :

- $S_{intersection}$: surface de l'ellipse résultant de l'intersection entre la fibre et la surface observée (Figure 3.1B). La surface de "l'objet détecté" est calculée à partir du nombre de pixel noirs, la taille d'un pixel étant connue ;

- $\vec{N_C}$: vecteur unitaire calculé du grand axe de l'ellipse. Pour cela, le balayage de la fibre s'effectue de haut en bas, de la gauche vers la droite. Les pixels les plus "en haut", les plus à gauche, les plus à droite et les plus "en bas" sont repérés. Le programme détermine ensuite la plus grande distance entre ces pixels. Le vecteur $\vec{N_C}$, vecteur directeur calculé entre ces points est une approximation du vecteur directeur $\vec{N}$, la plus grande diagonale de l'ellipse (Figure 3.5).

a) Calcul de l'angle θ :

L'angle θ est représenté en Figure 3.4 et est défini tel que $\theta = \widehat{(\vec{K}, \vec{N})}$. Il est calculé au moyen de la relation suivante :

$$\boxed{\theta = \sin^{-1}\left(\frac{S_{\text{fibre}}}{S_{\text{intersection}}}\right)} \tag{3.2}$$

avec :

$$S_{\text{fibre}} = \pi\frac{b^2}{4} \tag{3.3}$$

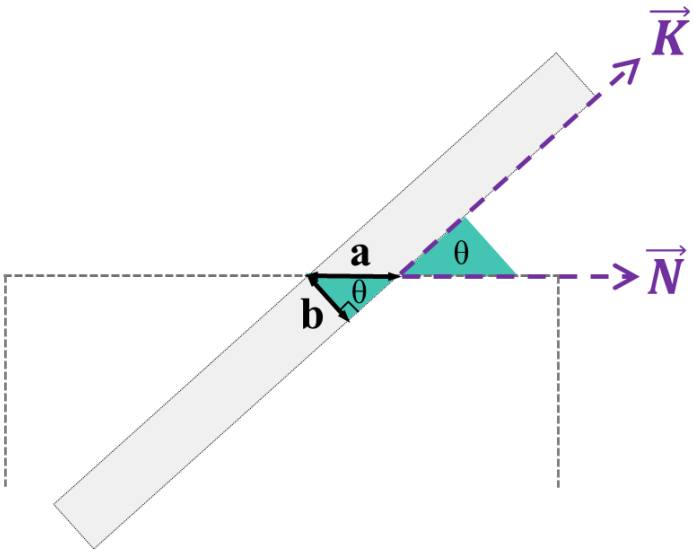

FIGURE 3.4 – Représentation schématique de l'angle θ.

b) Calcul de l'angle ϕ :

L'angle ϕ est représenté en Figure 3.5 et est défini tel que $\phi = \widehat{(\vec{N}, \vec{Y})}$. Cependant, le programme *Python* permet de mesurer l'angle ϕ_C défini tel que $\phi_C = \widehat{(\vec{N_C}, \vec{Y})}$, calculé à partir de $\vec{N_C}$ (une approximation de $\vec{N}$) obtenu par le code *Python*.

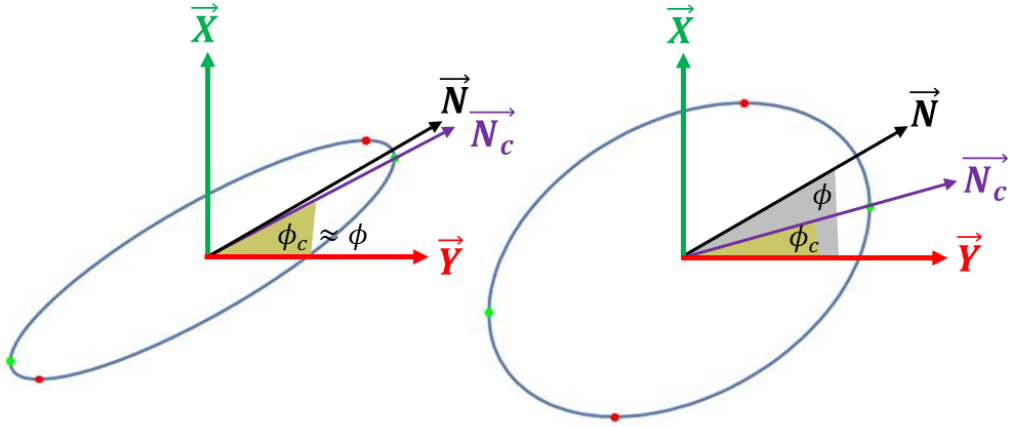

FIGURE 3.5 – Représentation schématique des angles ϕ et ϕ_C pour une ellipse avec un rapport b/a élevé c'est-à-dire θ "faible" (à gauche) et b/a faible c'est-à-dire θ "grand" (à droite). Les points rouges et verts représentent les points les plus "en haut", les plus à gauche, les plus à droite et les plus "en bas". Les vecteurs $\vec{N}$ et son approximation $\vec{N_C}$ sont représentés avec les angles ϕ et ϕ_C associés.

3.4 Erreurs et incertitudes

3.4.1 Erreurs induites par la préparation des échantillons

Un léger décalage du trait de scie à la découpe est inévitable et entraine une incertitude sur la valeur des angles θ. En particulier, pour un échantillon horizontal, ce décalage a pour effet de sous-estimer le nombre de fibres à $\theta = 0$ °. D'autre part, lors de la préparation des échantillons par polissage mécano-chimique, les fibres parfaitement parallèles à la surface d'observation peuvent être arrachées : dans ce cas, la population en fibres ayant un faible angle θ est sous-estimée.

De plus, lorsque les fibres sont contenues dans un plan parallèle à la surface de polissage, selon la position des fibres en fonction de l'épaisseur polie, la surface apparente ($S_{intersection}$) de la fibre peut apparaitre plus petite que la surface apparente réelle et donc l'angle θ maximisé (Figure 3.6).

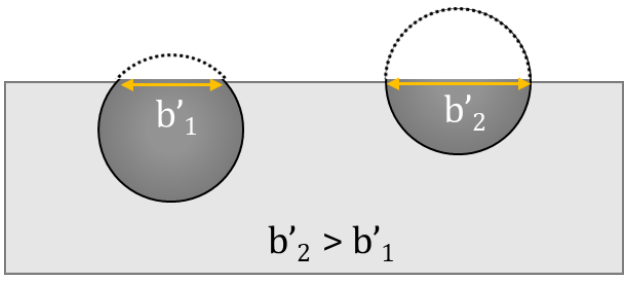

FIGURE 3.6 – Schéma après polissage de deux fibres orientées parallèlement à la surface de polissage.

3.4.2 Erreur induite lors de la binarisation

La binarisation engendre une erreur sur la surface mesurée $S_{intersection}$, entrainant une erreur sur la détermination de l'angle θ (Éq. 3.2). En effet, lors du passage en noir et blanc, la surface des fibres peut être "rognée" (Figure 3.7), le logiciel estimera une surface plus petite que la surface réelle. L'erreur relative est d'autant plus importante que la surface des fibres est petite, donc l'angle θ est cette fois surestimé.

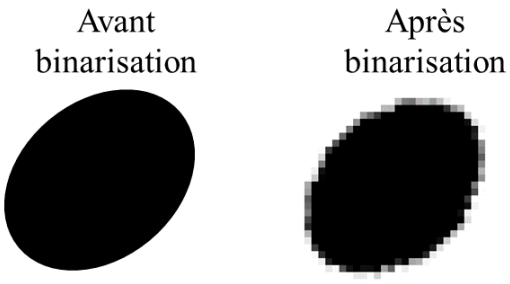

FIGURE 3.7 – Exemple d'une section de fibre avant et après la binarisation.

3.4.3 Erreur induite par l'individualisation des objets analysés

Le repérage des fibres à analyser N_A peut comporter des erreurs que nous allons présenter ci-dessous. Le programme a été testé avec des micrographies optiques présentant des surfaces d'observation perpendiculaires à l'axe de compression, issues d'échantillons ***10-200 H***, ***20-200 H*** et ***40-200 H***.

Les Figures 3.8A, B et C présentent des exemples de micrographies étudiées et les Figures 3.8A_1, B_1 et C_1 la binarisation effectuée par le programme où les "objets analysés" sont colorés. Le Tableau 3.1 résume le nombre "d'objets détectés" N_D par le programme et le nombre "d'objets analysés" N_A au sein de ces micrographies.

Le Tableau 3.1 montre une grande différence entre le nombre d'objets détectés et ceux analysés ce qui signifie que l'intervalle choisi permet d'éliminer un grand nombre d'amas ou de débris de fibres. Pourtant, la Figure 3.8 montre que parmi les objets analysés (c'est-à-dire colorés), certains correspondent en réalité à des amas de fibres (encerclés en rouge) ou à des débris des fibres (encerclés en bleu), car leur surface totale est comprise dans l'intervalle "surface fibre". Cette erreur se produit quel que soit le taux de fibres.

On peut également constater sur la Figure 3.8C_1, correspondant à l'échantillon ***40-200 H***, que le taux de fibres est trop important pour qu'elles soient individualisées : les fibres en contact les unes avec les autres forment un "amas" qui est exclu de l'analyse. Pour cet échantillon, le taux d'objet analysé est faible et non représentatif. C'est pourquoi, dans la suite, les valeurs des angles θ et ϕ pour les échantillons à 40 %vol. en fibres seront à prendre avec précaution.

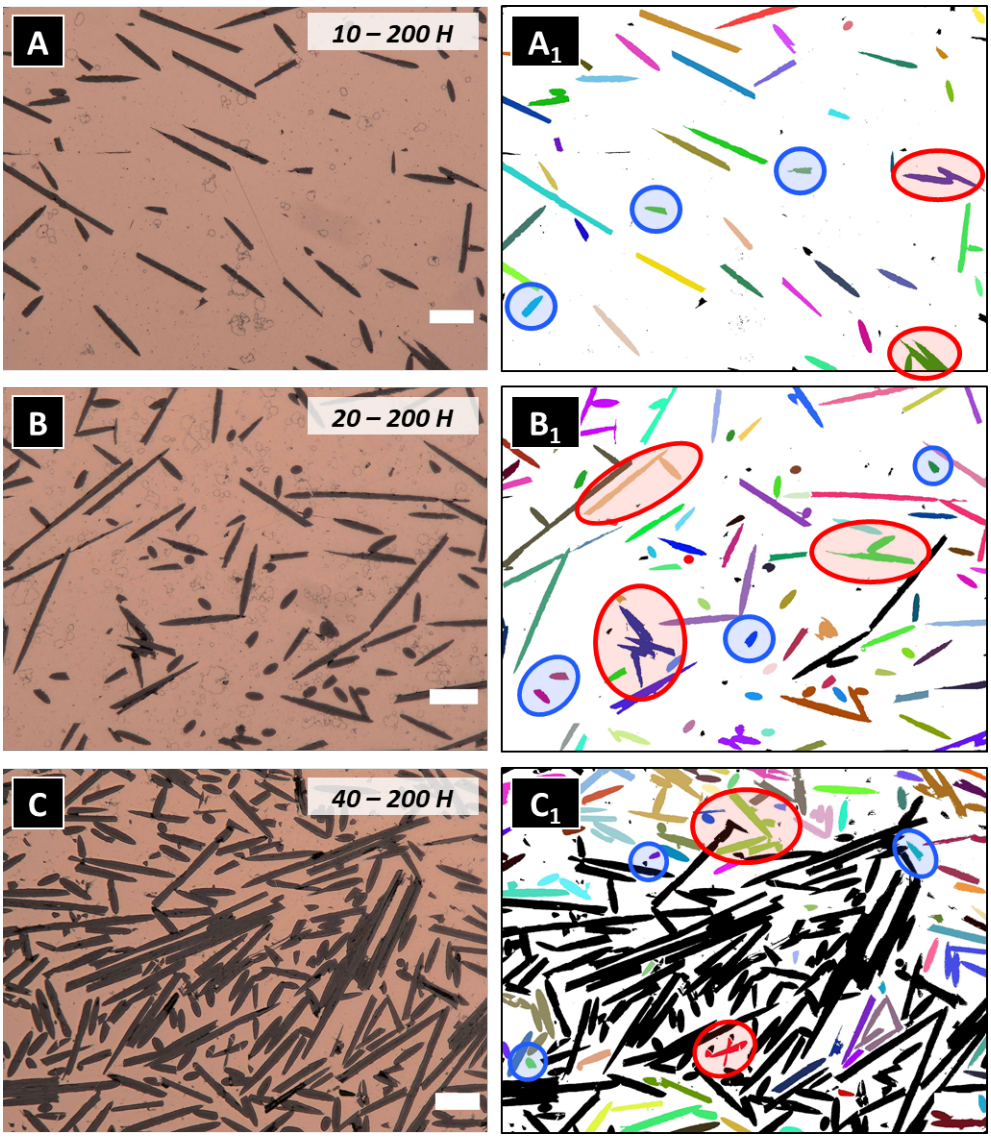

FIGURE 3.8 – Micrographies optiques avant et après traitement de l'image par le programme *Python* pour les échantillons : A) et A_1) ***10-200 H***, B) et B_1) ***20-200 H*** et C) et C_1) ***40-200 H***.

	10-200 H	**20-200 H**	**40-200 H**
Nombre d'objets détectés (N_D)	282	221	363
Nombre d'objets analysés (N_A)	42	79	47

TABLEAU 3.1 – Nombre "d'objets détectés" N_D et "d'objets analysés" N_A après analyse des micrographies de la Figure 3.8.

- ***Conséquence de la prise en compte des amas de fibres dans la détermination des angles :***

D'après la Figure 3.8), le programme considère comme fibre unique des "amas de fibre" ou bien des fibres coupées par le bord de la micrographie. Ne pas tenir compte de ces sources d'erreurs pourrait af-

fecter le calcul de l'angle α et donc de la conductivité thermique des renforts. Ci-dessous nous analysons l'influence de la présence d'amas sur la détermination des angles θ et ϕ selon l'orientation des échantillons (verticaux ou horizontaux).

Pour les composites verticaux, c'est l'angle ϕ qui présente une forte sensibilité à la présence d'amas. En effet, des fibres "collés" pourraient modifier la détermination de la plus grande diagonale et donc perturber la mesure de l'angle ϕ. La Figure 3.9A présente une micrographie optique d'un échantillon ***20-REF V***. Les fibres colorées sont les fibres prises en compte pour la mesure de l'angle θ et ϕ. La Figure 3.9B représente la même zone de l'échantillon ***20-REF V*** analysée mais où seuls les amas sont conservés pour l'analyse.

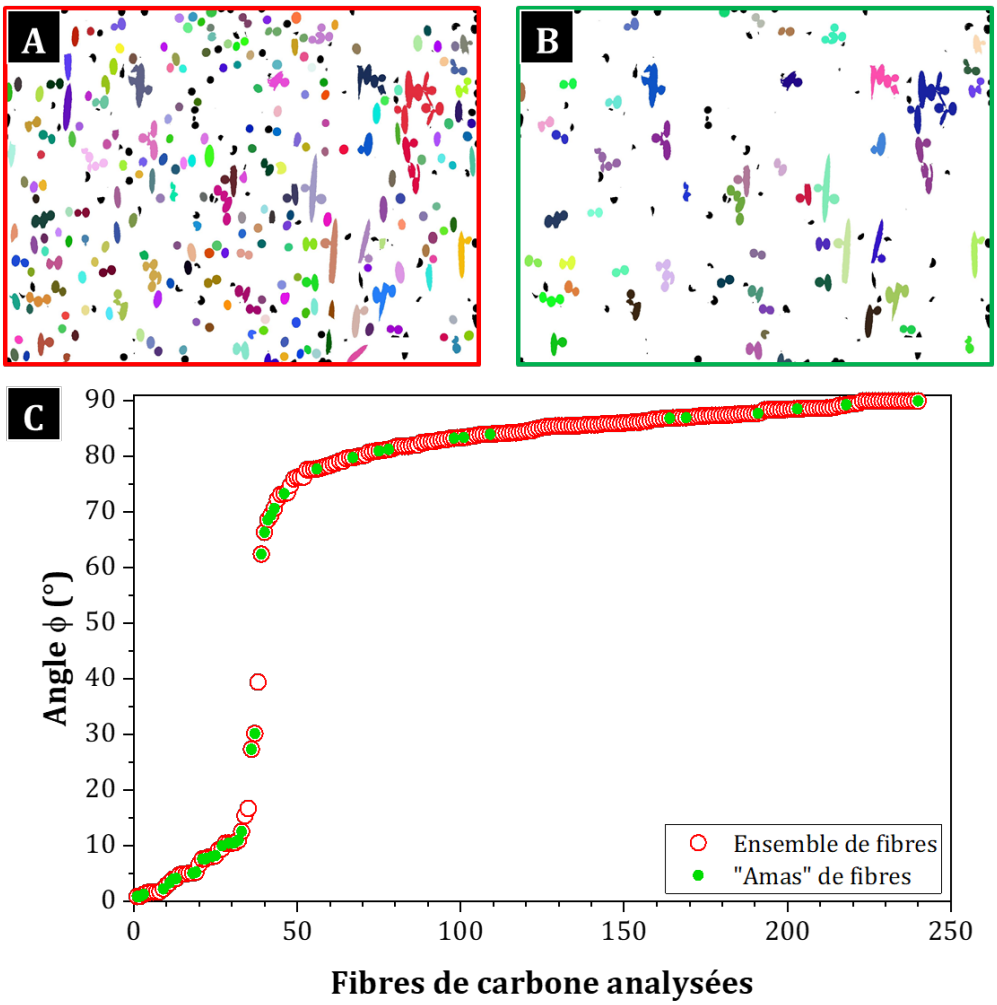

FIGURE 3.9 – A) Détection individuelle de l'ensemble des fibres de carbone par identification à partir d'une micrographie optique de l'échantillon ***20-REF V*** ; B) Même zone mais avec seulement les "amas" de la micrographie optique de l'échantillon ***20-REF V*** ; C) Angle ϕ mesuré par *Python* pour chacune des fibres colorées. Les cercles rouges représentent l'ensemble des fibres détectées, tandis que les cercles verts mettent en évidence les fibres appartenant à des "amas".

La Figure 3.9C présente les angles ϕ, par angle croissant, mesurés pour chacune des fibres analysées, les cercles rouges correspondant à la micrographie Figure 3.9A (la totalité des fibres), et les cercles verts à la micrographie Figure 3.9B (uniquement les "amas" de fibre). Nous remarquons que les amas de fibres correspondent majoritairement à des angles ϕ faibles. Dans l'analyse des données pour les échantillons verticaux, nous exclurons les fibres dont l'angle ϕ est compris entre 0 et 70 °.

Pour les composites horizontaux, c'est l'angle θ qui présente une forte sensibilité à la présence d'amas. La Figure 3.10A présente une micrographie optique d'un échantillon ***20-REF H***. Les fibres colorées sont les fibres prises en compte pour la mesure de l'angle θ et ϕ. La Figure 3.10B représente la même zone de l'échantillon ***20-REF H*** analysée, où seuls les amas et les fibres coupées par les bords sont conservés.

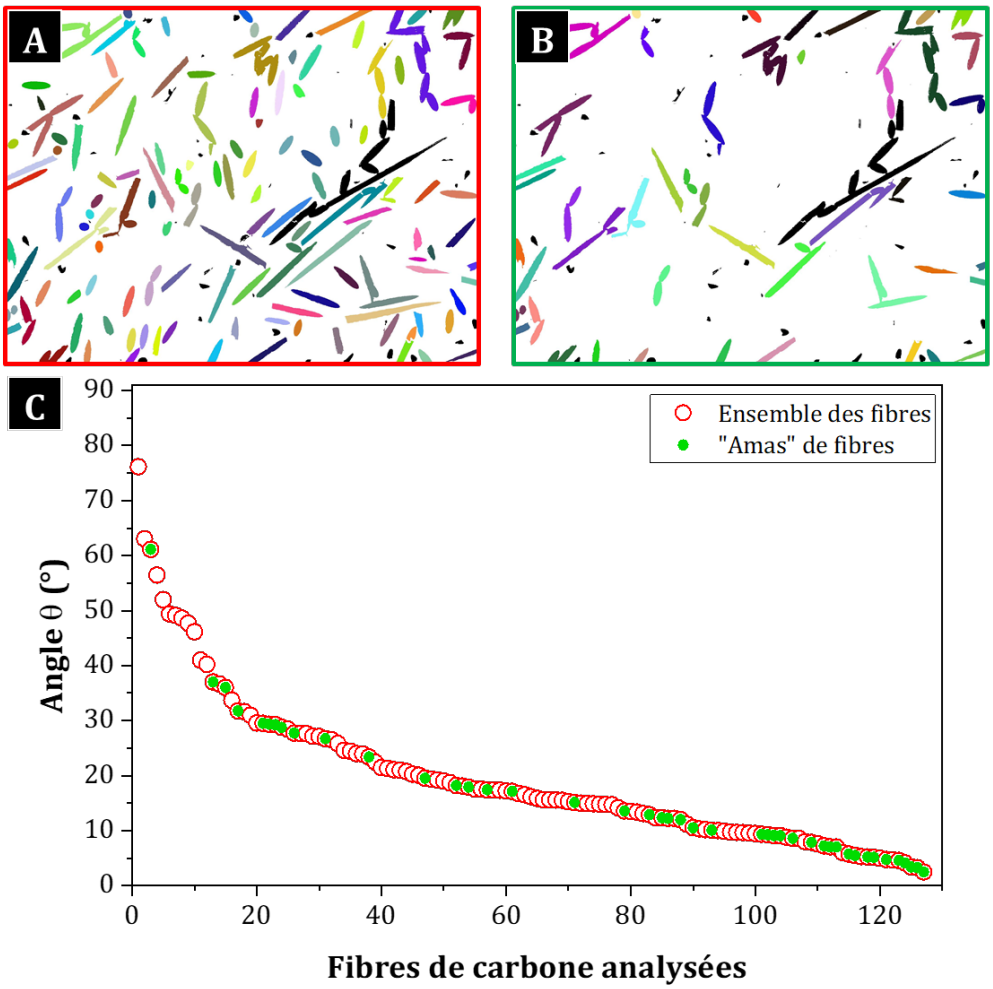

FIGURE 3.10 – A) Détection individuelle de l'ensemble des fibres de carbone par identification à partir d'une micrographie optique de l'échantillon ***20-REF H*** ; B) Même zone avec seulement les "amas" et les fibres coupées ; C) Angle θ mesuré par *Python* pour chacune des fibres colorées. Les cercles rouges représentent l'ensemble des fibres détectées, tandis que les cercles verts mettent en évidence les fibres appartenant à des "amas".

La Figure 3.10C présente la mesure des angles θ, par angle décroissant, pour chacune des fibres analysées, les cercles rouges correspondant à la micrographie Figure 3.10A (la totalité des fibres), et les cercles verts à la micrographie Figure 3.10B (uniquement les "amas" de fibre et les fibres coupées par les bords de la micrographie). Cette fois, les cercles verts, correspondant à des amas, sont répartis régulièrement entre 5 ° et 60 °. Ainsi, nous ne pouvons pas déterminer *a priori* les valeurs de l'angle θ correspondant aux amas et donc la mesure de l'angle θ est entachée d'erreurs. Par conséquent, nous conserverons l'ensemble des données sur les angles ϕ et θ mesurées pour les fibres des échantillons horizontaux.

3.4.4 Détermination de l'erreur sur le calcul de l'angle θ

Le Tableau 3.2 répertorie les valeurs des angles θ calculées pour les fibres présentées en Figure 3.11 qui présentent un angle θ fixé. Les valeurs calculées diffèrent significativement des valeurs fixées pour θ = 0 ° et θ = 80 °. Ci-dessous nous reprenons ces deux cas en détail.

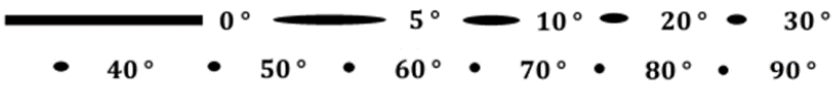

FIGURE 3.11 – A) Représentation de l'intersection des fibres avec le plan d'observation pour des angles θ fixés.

Angle θ fixé (°)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Angle θ calculé (°)	***2,25***	4,97	9,95	20,15	30,20	40,39	50,96	61,72	71,75	***77,49***	90,00

TABLEAU 3.2 – Tableau de valeurs comparant les angles θ fixés et calculés.

a) θ = 0 ° : cas d'une section rectangulaire

Le programme *Python* calcule l'angle θ à partir de la section d'une ellipse. Or, dans le cas où la fibre est "parfaitement" comprise dans le plan d'observation, la surface d'intersection n'est plus une ellipse mais un rectangle (Figure 3.12) et on a :

$$S_{intersection} = S_{rectangle} = Lb \tag{3.4}$$

En utilisant b = 10 µm et L = 200 µm (dimensions de la fibre communiquées par le fournisseur) et l'Équation 3.3, on obtient un angle θ apparent :

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{S_{fibre}}{S_{intersection}}\right) = 2{,}25$$

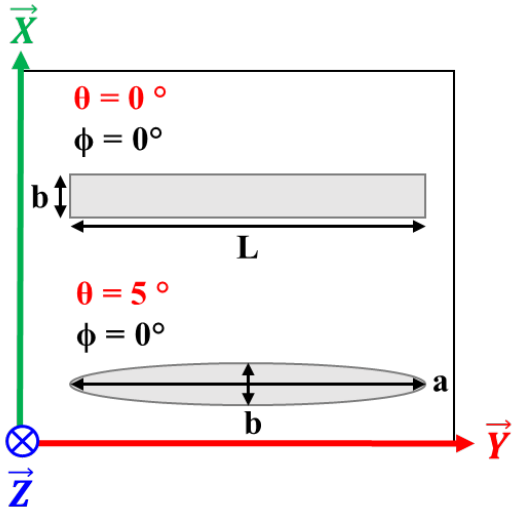

FIGURE 3.12 – Représentation de la section d'intersection lorsque la fibre intersecte la surface d'observation avec un angle de 0 ° ou légèrement plus grand (exemple arbitraire : 5 °).

Une erreur est donc effectuée sur la mesure de l'angle θ dans ce cas particulier, en attribuant artificiellement à l'angle θ une valeur de 2,25 °.

b) θ > 70 ° : Incertitude sur le calcul de l'angle θ

L'angle θ est déterminé à partir de l'estimation de la surface de l'ellipse $S_{intersection}$ par l'analyse d'image (Éq. 3.5), cette estimation est entachée d'une incertitude $\Delta S_{\text{intersection}}$. La relation entre l'incertitude sur θ avec celle sur $S_{intersection}$ est donnée par l'équation 3.6.

$$\sin\theta = \frac{S_{fibre}}{S_{\text{intersection}}} \tag{3.5}$$

$$\Delta\theta = \frac{S_{fibre}}{\cos\theta \times S^2_{\text{intersection}}} \Delta S_{\text{intersection}} \tag{3.6}$$

L'incertitude $\Delta\theta$ est proportionnelle à $1/\cos\theta$. On voit ainsi qu'elle diverge quand l'angle θ tend vers $\pi/2$. Cela explique l'erreur constatée de détermination de l'angle θ pour des valeurs supérieures à 70 ° (Tableau 3.2).

On peut estimer que pour des angles θ supérieurs à 70 ° et supérieur, l'incertitude sur la mesure de θ sera importante. Lorsque $S_{intersection}$ est grande, l'erreur $\Delta\theta$ est plus faible, c'est-à-dire pour des fibres ayant un angle θ faible (< 70 °) avec la surface d'observation.

3.4.5 Détermination de l'erreur sur le calcul de l'angle ϕ

a) θ = 90 ° : cas d'une section circulaire

Dans le cas où la fibre est perpendiculaire à la surface observée, (θ = 90 °), l'intersection de la fibre avec la surface est alors un disque de diamètre b (Figure 3.13). On a alors :

$$S_{intersection} = S_{fibre} = \pi \frac{b^2}{4} \tag{3.7}$$

Dans cette configuration, le vecteur unitaire $\vec{N}$ devient nul et donc ϕ n'est pas défini. On a donc θ = 90 ° et α = 90 °.

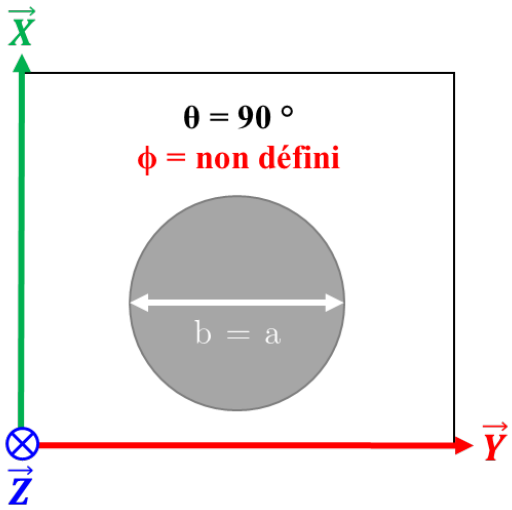

FIGURE 3.13 – Représentation de la section d'intersection lorsque la fibre est perpendiculaire à la surface d'observation.

b) θ < 90 ° : cas général

L'angle ϕ_C est calculé à partir de la détermination du vecteur unitaire de l'ellipse $\vec{N_C}$. Or, comme nous l'avons vu au § 3.3.4 b), le vecteur directeur $\vec{N_C}$ calculé ne correspond pas au vecteur directeur $\vec{N}$. Il est possible de calculer numériquement l'erreur $|\phi\text{-}\phi_{calcul}|$ sur l'angle ϕ, en fonction de ϕ (Figure 3.14).

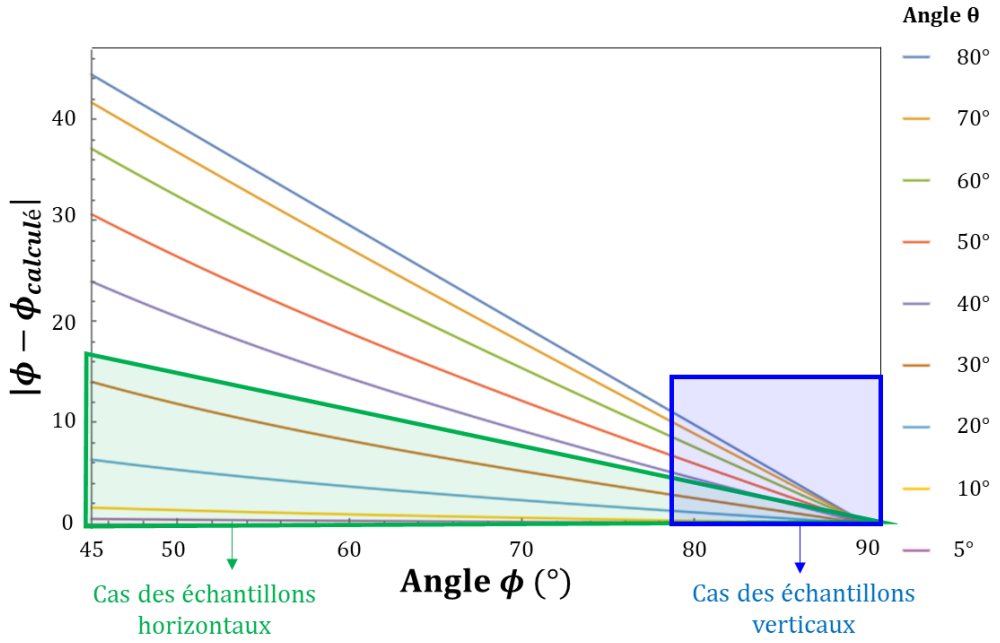

FIGURE 3.14 – Erreur $|\phi\text{-}\phi_{calcul}|$ en fonction de ϕ pour différents θ fixés. Le cas des échantillons verticaux est représenté par la zone cerclée en bleue (ϕ est proche de 90 ° et θ peut prendre n'importe quelle valeur), celle pour les échantillons horizontaux la zone cerclée en vert (θ faible quel que soit le ϕ).

On constate que, quel que soit θ, l'erreur sur la mesure de l'angle ϕ diminue avec la valeur de l'angle ϕ et que quel que soit ϕ, l'erreur augmente avec θ.

Cependant, dans le cas de nos échantillons, on ne s'attend pas à des angles ϕ et θ prenant tous les deux des valeurs "grandes" :

- dans le cas des échantillons verticaux (Figure 3.3A) : 0 ° < θ < 90 ° et ϕ élevé (zone bleue) ;
- dans le cas des échantillons horizontaux (Figure 3.3B) : 0 ° < ϕ < 90 ° et θ faible (zone verte).

Dans ces deux situations, l'erreur commise est de l'ordre de 10 °.

La représentation des résultats se fera par un histogramme d'angles, ϕ ou θ, de 0 ° à 90 ° avec un pas de 5 °. Ce pas est un compromis permettant de rendre compte des orientations tout en s'affranchissant des erreurs systématiques (en particulier pour θ = 0 ° ou pour ϕ grand).

Ainsi, la connaissance des incertitudes sur les angles θ et ϕ nous permettront d'avoir une meilleure interprétation des mesures de ces angles, aussi bien dans le cas de la caractérisation qualitative de l'orientation dite "2D" des composites (Chapitre 3), mais également pour déterminer la conductivité intrinsèque des fibres en fonction de leurs orientations avec le flux de chaleur (Chapitre 4).

Chapitre 4

Caractérisations multi-échelles des composites *Cu/FC(ZrC)*

Sommaire

4.1 Caractérisations des poudres initiales 96

4.1.1 La poudre de cuivre dendritique 96

4.1.2 La poudre alliée Cu_xZr_y 97

4.1.3 Les fibres de carbone 102

4.1.4 Le mélange des poudres 103

4.2 Caractérisations macroscopiques des composites 104

4.2.1 Homogénéité des composites 104

4.2.2 Masse volumique des composites 106

4.2.3 Orientation des fibres de carbone 107

4.2.4 Analyse structurale des composites 109

4.3 Caractérisations microscopiques des composites 111

4.3.1 L'interphase 111

4.3.2 La matrice 122

4.4 Discussion 129

4.4.1 Apport des diagrammes d'équilibre de phases dans l'interprétation de la microstructure des échantillons composites 130

4.4.2 Cas où *Zr* réagit avec les fibres pour former l'interphase Zr_xC_y dans un système modèle en l'absence d'oxygène 134

4.4.3 Formation de l'interphase en Zr_xC_y dans un système réel en présence d'oxygène . . 135

4.4.4 Comparaison avec la formation d'une interphase en Ti_xC_y dans un système réel en présence d'oxygène 137

4.4.5 Microstructure de la matrice des composites *Cu/FC(ZrC)* 138

Dans ce chapitre, après avoir présenté la caractérisation des poudres utilisées lors de la synthèse, nous présenterons une étude multi-échelles de la microstructure des composites *Cu/FC(ZrC)*. Nous procéderons à une caractérisation macroscopique des composites en analysant la distribution spatiale des fibres ainsi que la densité des composites. Une analyse des phases en présence sera également faite. Enfin, nous nous intéresserons à la microstructure des interphases et de la matrice.

Les analyses ont été effectuées sur différents composites *Cu/FC(ZrC)* dont le taux de fibres varie de 10 à 50 %vol. avec un taux de zirconium ajusté pour obtenir des épaisseurs d'interphases variables. Le Tableau 2.3 (§ 2.2.1b), Chapitre 2), récapitule l'ensemble des échantillons synthétisés ainsi que la nomenclature utilisée dans la suite de ce travail.

4.1 Caractérisations des poudres initiales

4.1.1 La poudre de cuivre dendritique

Les micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires de la poudre de cuivre sont présentées en Figure 4.1. On observe des particules dendritiques, caractéristiques de la méthode de synthèse par électrolyse. Ces observations confirment que la taille des particules est conforme aux données du fournisseur, c'est-à-dire en moyenne inférieure à 45 µm.

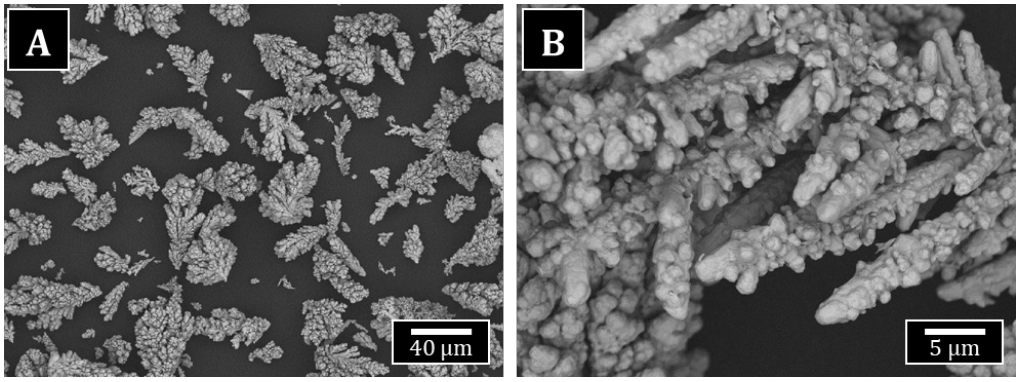

FIGURE 4.1 – Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires de la poudre dendritique de cuivre produite par électrolyse (*Ronaldfbritton Metal Powder (UK)*) : A) Vue d'ensemble de la poudre ; B) Zoom sur une dendrite.

La Figure 4.2 présente le diffractogramme de la poudre de cuivre dendritique. Ces analyses en DRX indiquent que la poudre de cuivre, de structure cubique à faces centrées (CFC), est monophasée (*Fiche JCPDS : 00-004-0836*). Le diffractogramme ne révèle pas la présence d'oxydes. On rappelle que l'analyse par DRX ne permet pas de détecter les phases présentes en trop faibles quantités (1 à 5 % en masse [90] [91]) et/ou amorphes.

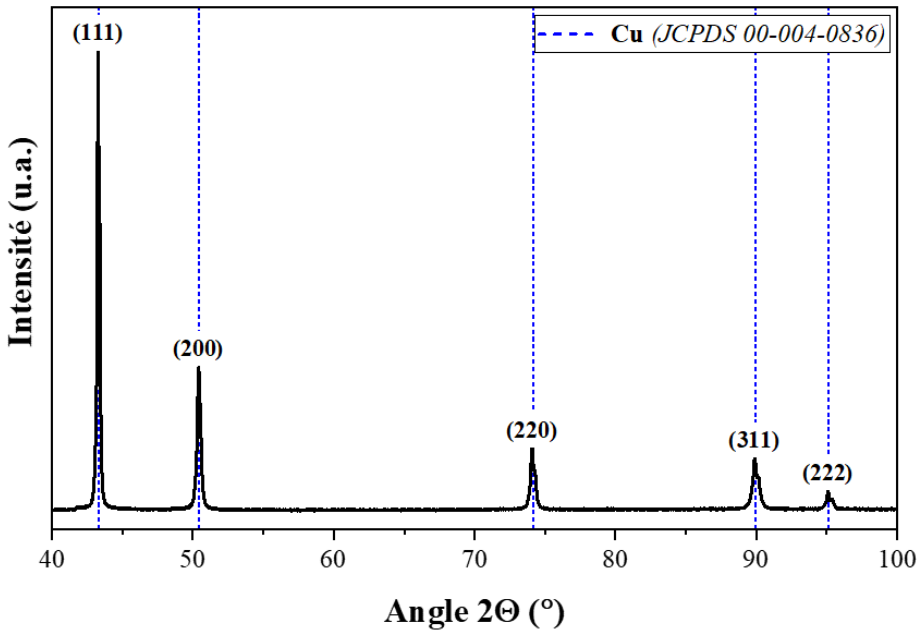

FIGURE 4.2 – Diffractogramme de la poudre dendritique de cuivre.

4.1.2 La poudre alliée Cu_xZr_y

La Figure 4.3 présente les micrographies obtenues par MEB, en électrons secondaires, de la poudre alliée Cu_xZr_y. Pour rappel, la composition choisie pour la poudre alliée est $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (% en masse), définie au § 2.1.2, Chapitre 2. On observe la forme sphérique des particules, caractéristique de poudres atomisées sous argon. Les micrographies montrent également une forte dispersion en taille de particules pour lesquelles le diamètre est compris entre 2 et 65 µm.

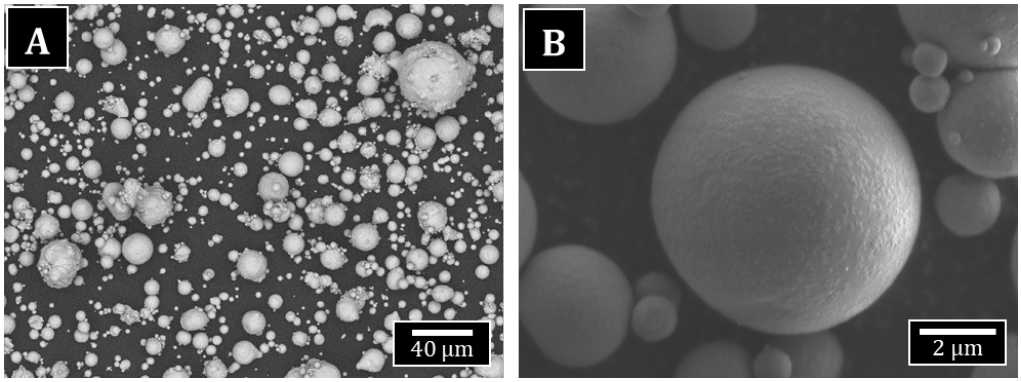

FIGURE 4.3 – Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ sphérique produite par atomisation sous argon (*NANOVAL GmbH & Co*) : A) Vue d'ensemble de la poudre ; B) Zoom sur une particule.

La distribution en taille des particules (Figure 4.4), déterminée par granulométrie laser, présente un mode centré et une étendue comprise entre 0,4 et 90 µm. Le diamètre médian d_{50} est 16 µm, ce qui est conforme aux données fournisseur ($d_{50,fournisseur}$ = 17 µm). Bien qu'étant monodisperse, on note un épaulement de la distribution en taille des particules correspondant à des particules plus fines.

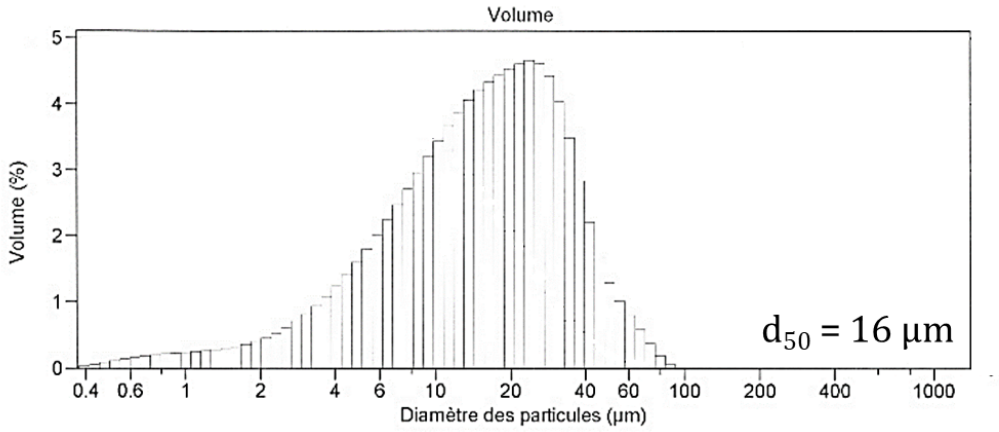

FIGURE 4.4 – Histogramme de la distribution volumique en taille, obtenue par granulométrie laser, de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$.

L'analyse de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ par DRX (Figure 4.5) met en évidence deux phases de structure CFC : le cuivre (*Fiche JCPDS : 00-004-0836*) et une phase minoritaire isostructurale de Cu_5Zr (*Fiche JCPDS : 00-040-1322*). Cette phase est cohérente avec la phase attendue de Cu_9Zr_2 du diagramme d'équilibre (Figure 2.1 [83], § 2.1.2, Chapitre 2). L'analyse par DRX ne révèle pas la présence d'oxydes.

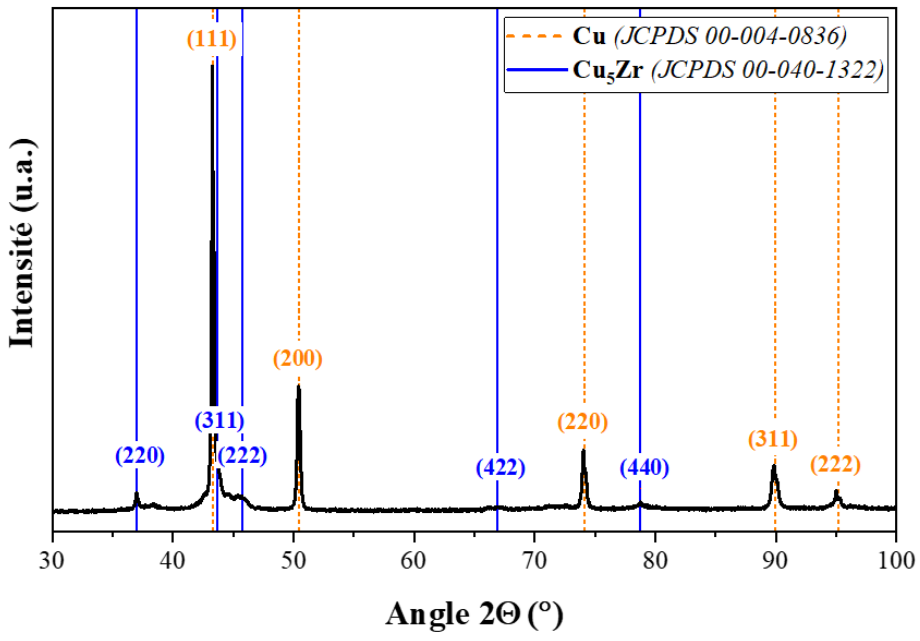

FIGURE 4.5 – Diffractogramme de la poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ sphérique.

La microstructure et la composition de la poudre ont été analysées au MEB. Les Figures 4.6A et B présentent les micrographies, en électrons rétrodiffusés, de la coupe transverse de particules de poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$. On observe une microstructure hétérogène probablement due à différentes vitesses de solidification des gouttelettes de métal fondu au cours du procédé d'atomisation sous argon.

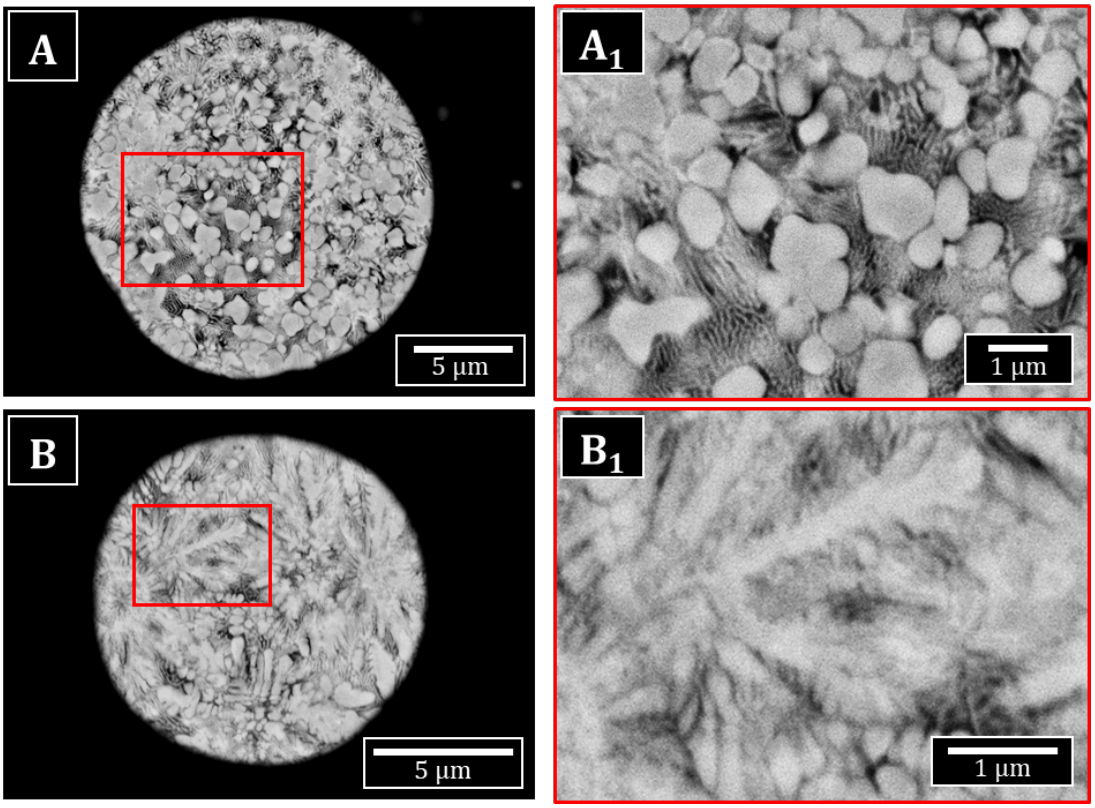

FIGURE 4.6 – Micrographies obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés, de coupes transverses de particules de poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ mettant en évidence leur hétérogénéité microstructurale.

Par ailleurs, on observe la présence de nombreux contrastes chimiques au sein des particules. La composition en zirconium et en cuivre de la poudre a été mesurée par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sur vingt particules de poudre alliée $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$. En moyenne, le pourcentage massique de *Zr* dans la poudre est de 9,0 $\pm$ 0,4 %, ce qui est conforme à la composition souhaitée (90,9 % en masse *Cu* et 9,1 % en masse *Zr*). Par la suite, la poudre alliée de cuivre-zirconium sera renommée "$Cu_{91,0}Zr_{9,0}$".

Les Figures 4.7A et B présentent une micrographie en électrons rétrodiffusés et les cartographies chimiques associées aux éléments cuivre (Figures 4.7A_1 et B_1), zirconium (Figures 4.7A_2 et B_2) et oxygène (Figures 4.7A_3 et B_3) d'une particule de $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$. Les différents niveaux de gris correspondent à des contrastes chimiques : les zones sombres sont enrichies en cuivre, les zones claires contiennent à la fois du cuivre et du zirconium.

Le contraste a été accentué pour les cartographies de l'oxygène afin de mettre en évidence l'oxydation

superficielle des particules, caractérisée par la présence systématique d'un liseré d'oxyde à la périphérie de la particule (Figures 4.7A_3 et B_3) d'épaisseur inférieure à 200 nm. Cette oxydation superficielle a possiblement été induite au cours du stockage sous air du lot de poudre. L'oxydation superficielle des poudres est à différencier des traces plus intenses en oxygène, repérées par un cercle discontinu (Figures 4.7B et B_3), et correspondant à des contaminations issues de la méthode de préparation de l'échantillon.

Des pointés EDS ont été effectués dans deux zones (Figure 4.7B) présentant une microstructure lamellaire et des contrastes chimiques différents afin d'obtenir la composition atomique et massique en *Cu* (Figure 4.7B_1) et en *Zr* (Figure 4.7B_2). Les teneurs obtenues sont répertoriés dans le Tableau 4.1.

	***Cu* (% atomique)**	***Zr* (% atomique)**	***Cu* (% massique)**	***Zr* (% massique)**
Zone 1	99,95	0,05	99,9	0,1
Zone 2	91,15	8,85	87,8	12,2

TABLEAU 4.1 – Composition par analyse EDS des zones 1 et 2 de la Figure 4.7B.

Les cartographies chimiques (Figures 4.7B_1 et B_2) couplées aux analyses EDS indiquent que la poudre atomisée est composée d'une alternance de zones riches en cuivre (Zone 1) et de zones riches en cuivre et en zirconium (Zone 2) dont la teneur est celle de l'alliage eutectique.

Ces analyses sont en bonne adéquation avec les phases identifiées par DRX, et sont en accord avec celles attendues au regard du diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr* (Figure 2.1 [83], § 2.1.2, Chapitre 2), à savoir la coexistence du cuivre et de l'eutectique (composé de Cu_9Zr_2 et *Cu*).

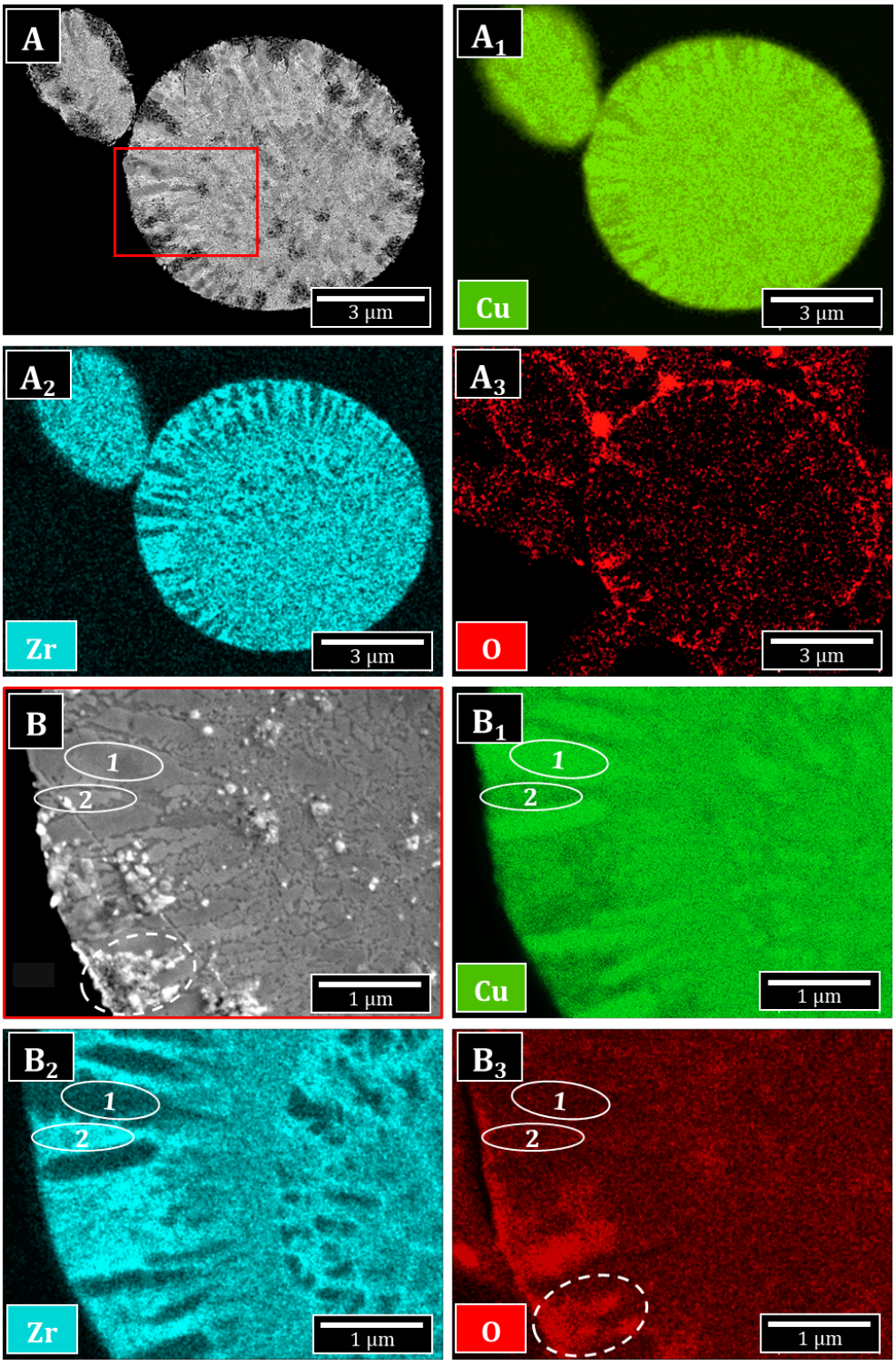

FIGURE 4.7 – Micrographies obtenues par MEB de la coupe transverse d'une particule de poudre $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$: A) Vue d'ensemble d'une particule, en électrons rétrodiffusés, et les cartographies associées des éléments A_1) cuivre, A_2) zirconium, A_3) oxygène ; B) Zoom sur la zone encadrée de la particule, en électrons secondaires, avec les cartographies associées des éléments B_1) cuivre, B_2) zirconium, B_3) oxygène.

4.1.3 Les fibres de carbone

La Figure 4.8 présente les micrographies obtenues par MEB, en électrons secondaires, des fibres de carbone fixées sur un scotch carbone. Les dimensions des fibres observées correspondent bien à celles communiquées par le fournisseur, soit une longueur L de l'ordre de 200 µm et un diamètre b de l'ordre de 10 µm.

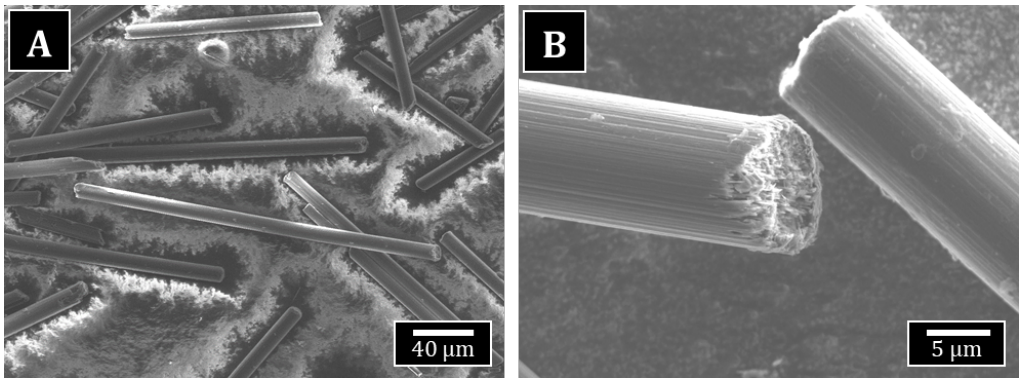

FIGURE 4.8 – Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires des fibres de carbone : A) Vue d'ensemble ; B) Zoom sur l'extrémité d'une fibre de carbone.

La Figure 4.9 présente le diffractogramme relatif aux fibres de carbone. Les analyses par DRX montrent que les fibres de carbone sont constituées de graphite, de structure hexagonale (*Fiche JCPDS : 00-041-1487*). Aucune source de contamination n'a été détectée.

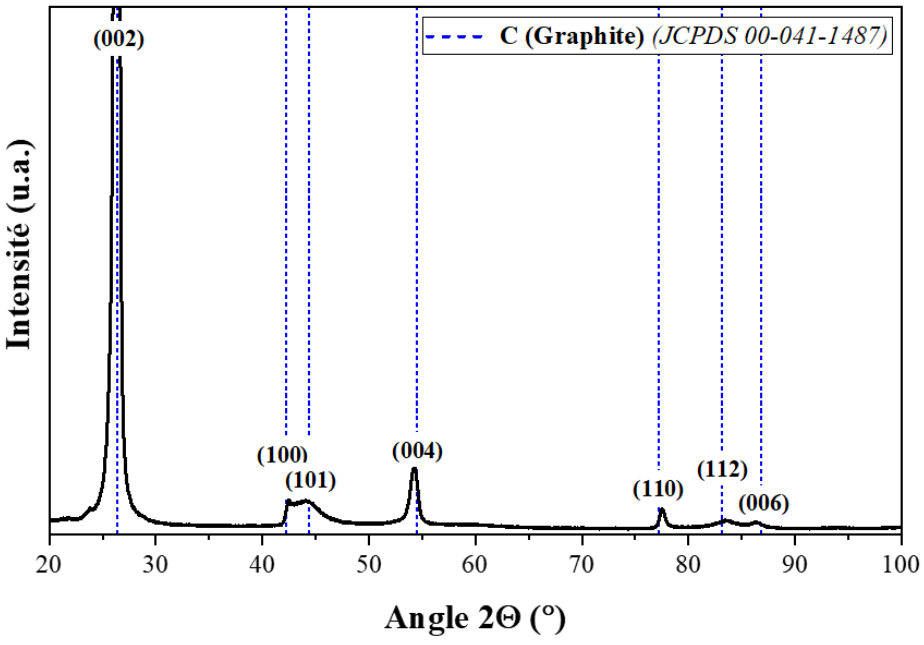

FIGURE 4.9 – Diffractogramme des fibres de carbone utilisées pour la synthèse des composites.

4.1.4 Le mélange des poudres

Après mélange au moyen du mélangeur planétaire, les poudres ont été observées au MEB en électrons secondaires. D'après la Figure 4.10A, les fibres de carbone semblent avoir été préservées lors du mélange puisqu'elles ont conservé, pour la plupart, leur forme et leurs dimensions d'origine. La Figure 4.10B met en évidence la différence significative de morphologie et de granulométrie entre les différentes poudres utilisées, soulignant ainsi l'importance de l'étape de mélange. La qualité de l'homogénéité du mélange est vérifiée visuellement après l'étape de mélange : le mélange de poudres initial, Figure 4.10C, ne doit plus comporter d'amas de fibres et doit avoir, à l'issue du mélange, un aspect similaire à celui observé sur la Figure 4.10D.

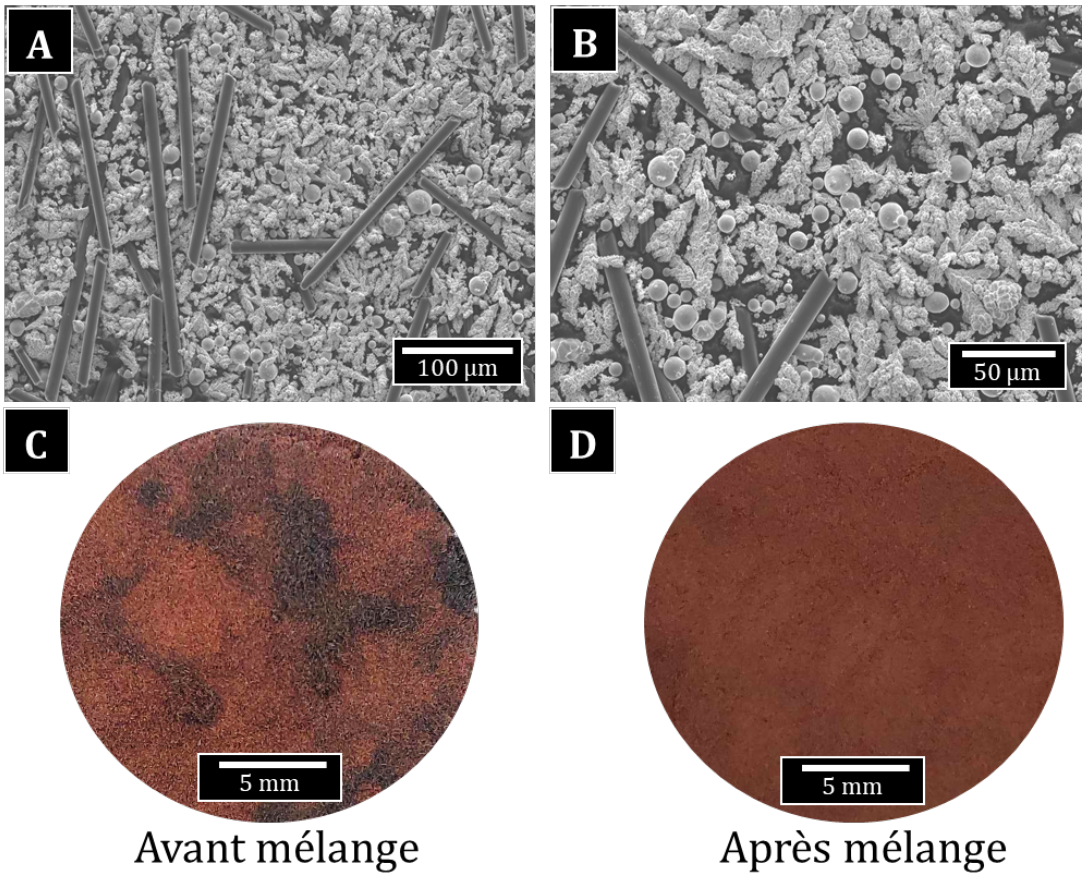

FIGURE 4.10 – Micrographies obtenues par MEB en électrons secondaires après mélange des poudres dendritiques de cuivre, sphériques de $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$ et des fibres de carbone : A) Vue d'ensemble du mélange de poudres ; B) Zoom du mélange de poudres. Photographies du mélange de poudres : C) avant et D) après passage au mélangeur planétaire.

4.2 Caractérisations macroscopiques des composites

4.2.1 Homogénéité des composites

Les observations de la surface des échantillons, au moyen de la microscopie optique, ont permis d'évaluer qualitativement l'homogénéité des composites synthétisés après les étapes de mélange et de densification des poudres par pressage uniaxial à chaud.

La Figure 4.11 présente les micrographies des composites, comportant 10, 20, 40 et 50 %vol. de fibres de carbone et pour lesquels la quantité de zirconium a été ajustée pour obtenir une épaisseur d'interphase de 200 nm. Les micrographies ont été obtenues sur des échantillons orientés parallèlement (Figures 4.11A, C, E et G) et perpendiculairement (Figures 4.11B, D, F et H) à l'axe de compression. Les observations macroscopiques des échantillons composites sont réalisées sur des surfaces d'environ 40 mm^2 afin d'avoir des données représentatives de l'ensemble des échantillons.

D'après ces micrographies (Figure 4.11), les fibres de carbone sont distribuées de manière homogène au sein des composites, et ce, quelle que soit la composition étudiée. Il n'y a pas d'amas de fibres, même pour les échantillons présentant une fraction volumique en renfort élevée de 40 %vol. (Figures 4.11E et F) ou 50 %vol. (Figures 4.11G et H). L'étape de mélange des poudres au mélangeur planétaire permet donc d'obtenir rapidement (2 minutes) un mélange homogène jusqu'à un taux de renfort de 50 %vol. pour ces compositions. On obtient également des composites homogènes dans le cas des échantillons ***10-600***, ***20-100*** et également pour les échantillons de référence. En revanche, pour le composite ***20-600***, la distribution des fibres n'est pas homogène (Figure 4.12C) malgré la même méthode de mélange.

En comparant, à plus fort grossissement, les échantillons verticaux (Figure 4.12A) et horizontaux (Figure 4.12B) du composite ***10-200***, on observe une orientation des fibres qui semble préférentiellement perpendiculaire à l'axe de compression ; en effet, pour les échantillons horizontaux (Figures 4.11B, D, F et H), les fibres semblent être orientées aléatoirement dans le plan d'observation. De nouveau, cela est vrai quelle que soit la composition étudiée. L'analyse quantitative de l'orientation des fibres sera présentée au § 4.2.3.

Enfin, les observations ne montrent pas de porosité apparente. On peut cependant observer, pour l'échantillon ***50-200 V*** (Figures 4.11G et 4.12D), une fissure se propageant le long d'un réseau percolant de fibres. Cette fissure fragilise le matériau composite et peut entrainer une dégradation des propriétés mécaniques et/ou thermiques. C'est la raison pour laquelle les échantillons comportant 50 %vol. en fibres de carbone ne seront pas étudiés dans la suite de ce travail.

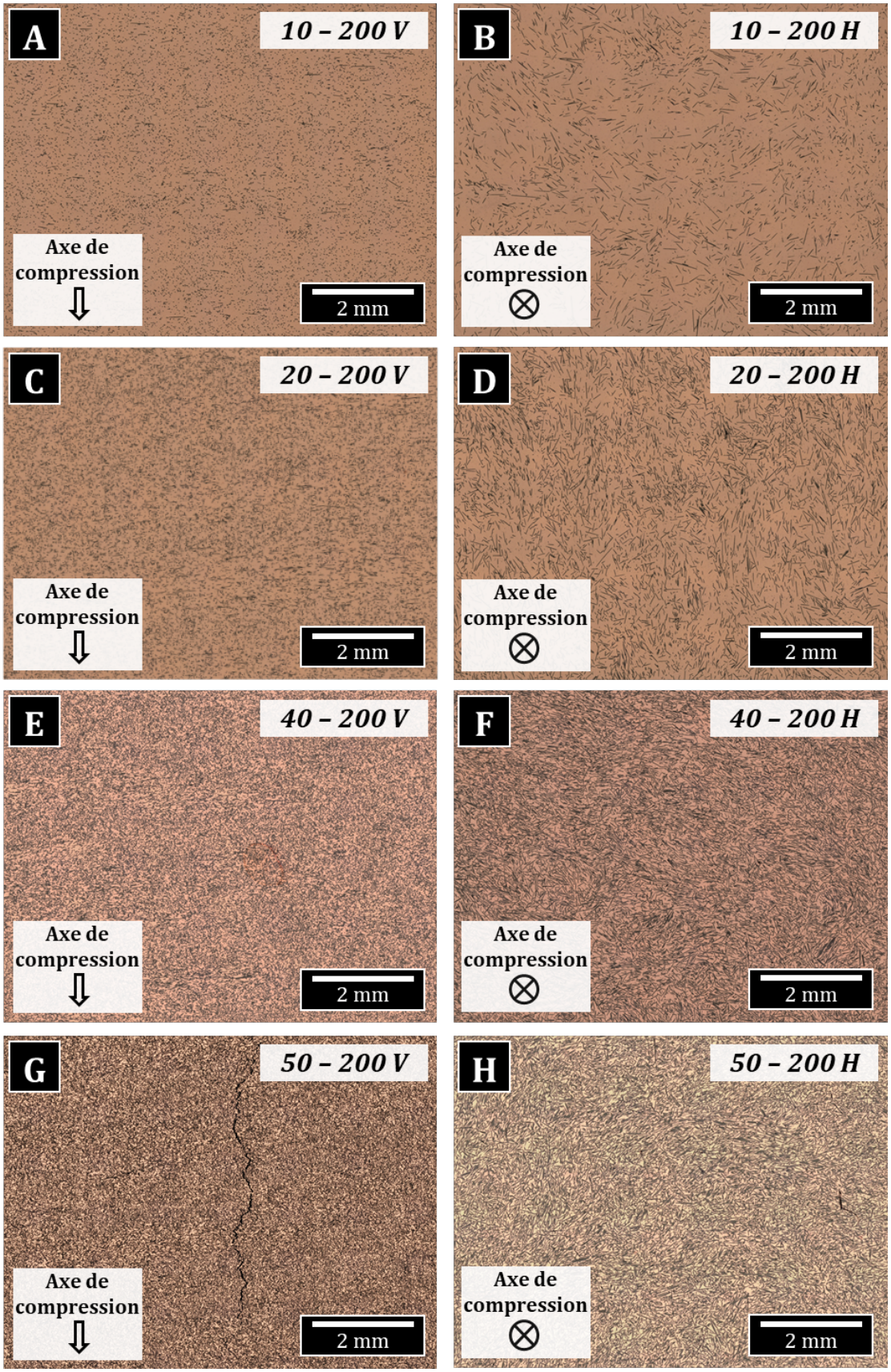

FIGURE 4.11 – Micrographies optiques, à faible grossissement, des échantillons respectivement verticaux ***(V)*** et horizontaux ***(H)*** des composites : A) et B) ***10-200***, C) et D) ***20-200***, E) et F) ***40-200***, G) et H) ***50-200***.

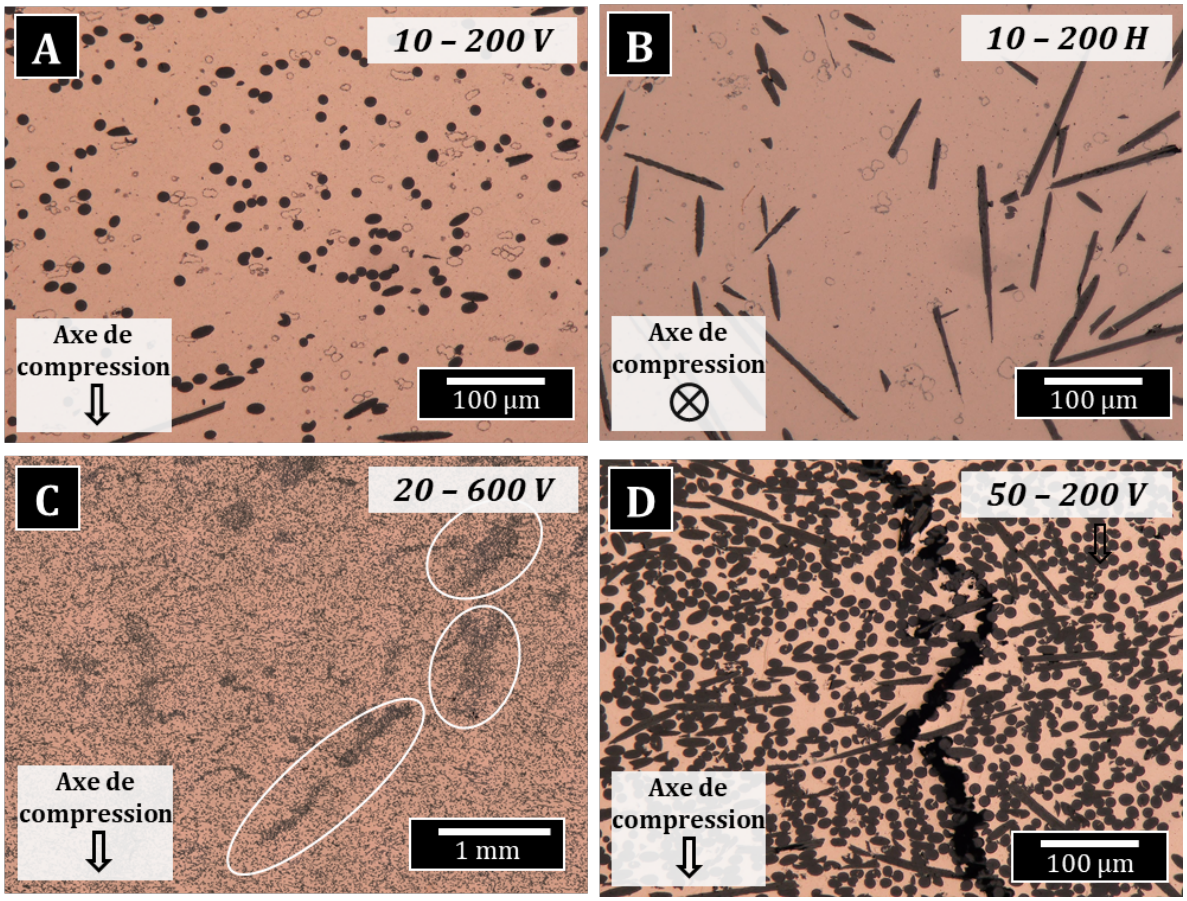

FIGURE 4.12 – Micrographies optiques des échantillons composites : A) ***10-200 V***, B) ***10-200 H***, C) ***20-600 V*** et D) ***50-200 V***.

4.2.2 Masse volumique des composites

La Figure 4.13 représente la masse volumique apparente mesurée (Éq. 2.11, § 2.2.5 a), Chapitre 2) et la masse volumique théorique calculée, lorsque l'interphase en Zr_xC_y est considérée (Éq. 2.12, § 2.2.5 b), Chapitre 2) pour chacun des échantillons synthétisés. L'incertitude est plus importante pour le ***Cu*** que pour les autres échantillons en raison de la taille, plus petite, de l'échantillon utilisé pour effectuer la mesure du volume.

De manière générale, on note une très bonne densification des composites et cela même pour une proportion volumique élevée en fibres de carbone à 40 % volumique. Cela valide donc les paramètres utilisés (T = 1050 °C, P = 50 MPa, t = 30 min) lors du pressage uniaxial à chaud des mélanges de poudres. La mesure de masse volumique des échantillons composites avec et sans zirconium (Figure 4.13) ne montre pas d'effet significatif de la présence ou non de la phase liquide sur la masse volumique pour les taux de renforts utilisés dans le cadre de ce travail.

Seul les échantillons ***20-600*** et ***40-200*** présentent une différence entre la masse volumique apparente et

la masse volumique théorique. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'amas de fibres comme observé en Figure 4.12C pour l'échantillon ***20-600***, ces amas favorisant la formation de porosités. Elle peut également provenir d'une mauvaise estimation de la masse volumique théorique calculée : la microstructure réelle ne correspond peut-être pas à celle attendue (Éq. 2.12, § 2.2.5 b), Chapitre 2).

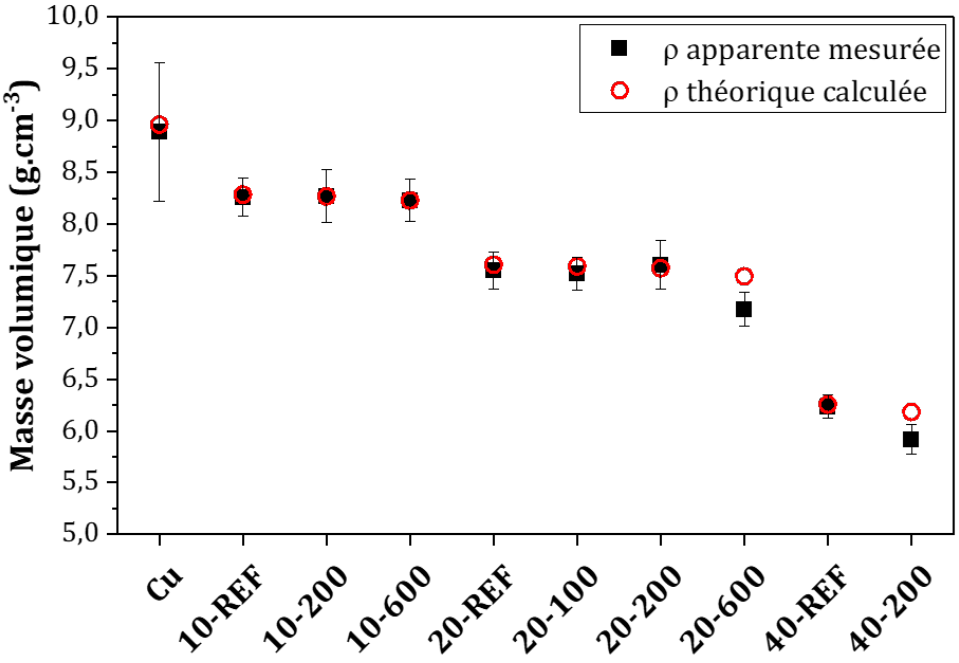

FIGURE 4.13 – Évolution de la masse volumique apparente mesurée et de la masse volumique théorique calculée des échantillons de cuivre et composites.

4.2.3 Orientation des fibres de carbone

Les observations au microscope optique (§ 4.2.1) ont montré que le pressage uniaxial appliqué lors de la synthèse impose une orientation préférentielle des fibres dite "2D" car les fibres sont orientées perpendiculairement à l'axe de compression.

Dans ce paragraphe est présentée une analyse quantitative de l'orientation des fibres de carbone au sein des échantillons composites. La détermination des angles thêta (θ) et phi (ϕ) est effectuée à l'aide d'un programme *Python*, dont le principe est détaillé au § 3.3, Chapitre 3. Pour rappel, un composite dit "2D idéal" doit respecter les conditions ci-dessous :

Échantillon horizontal (H)	$\theta \approx 0\,°$	$0\,° \leqslant \phi \leqslant 90\,°$
Échantillon vertical (V)	$0\,° \leqslant \theta < 90\,°$	$\phi \approx 90\,°$

TABLEAU 4.2 – Conditions sur les angles θ et ϕ pour un composite "2D idéal".

La Figure 4.14 présente les histogrammes du nombre de fibres en fonction des angles, θ et ϕ, pour les échantillons ***20-200 H*** (Figures 4.14A_1 et A_2) et ***20-200 V*** (Figures 4.14B_1 et B_2). En comparant les histogrammes des angles θ et ϕ, nous observons la tendance présentée au § 3.2, Chapitre 3.

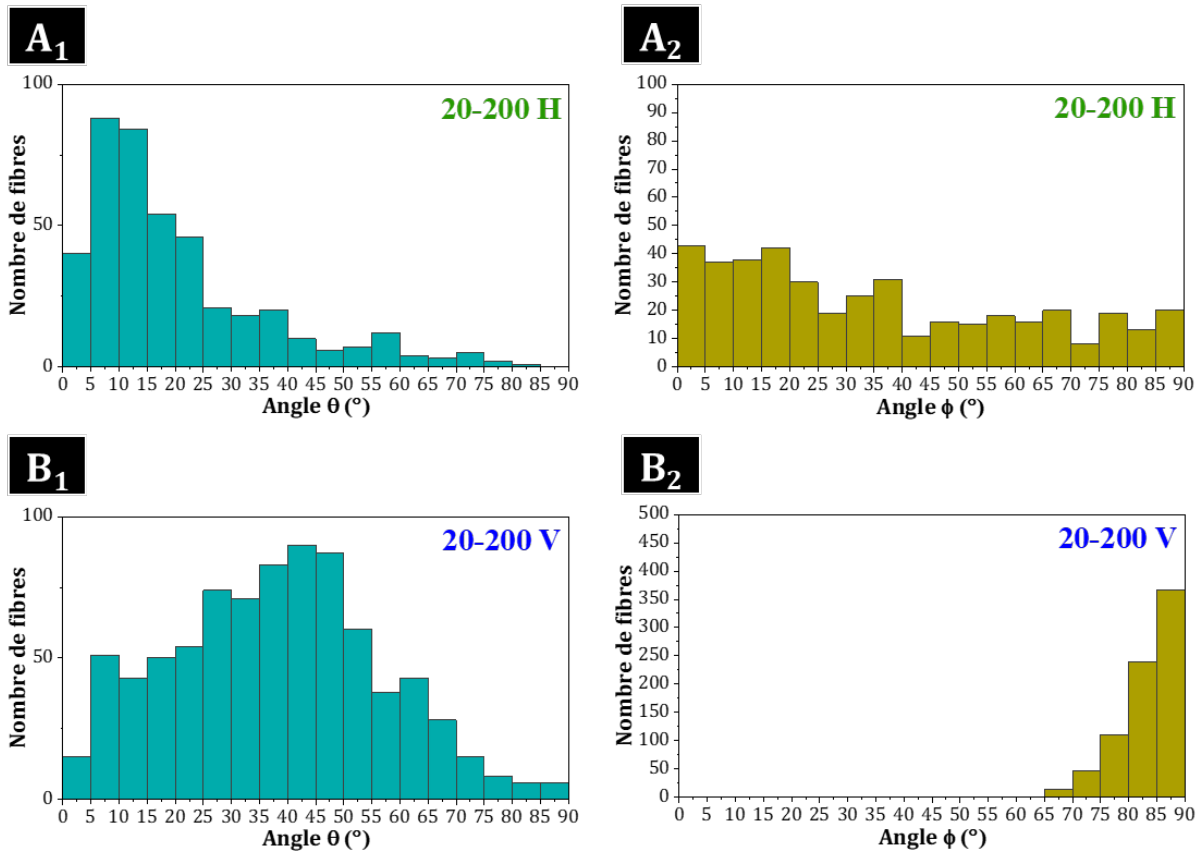

FIGURE 4.14 – Histogrammes du nombre de fibres en fonction de l'angle θ et ϕ pour les échantillons A_1) et A_2) ***20-200 H***, B_1) et B_2) ***20-200 V*** respectivement.

Pour l'échantillon ***20-200 H*** (Figures 4.14A_1 et A_2), 89 % des fibres ont un angle θ compris entre 0 ° et 40 ° (Figure 4.14A_1). Pour rappel, on attend ici des angles θ nuls. Or seuls 18 %, sont répertoriées avec un angle θ compris entre 0 ° et 5 °. Cet écart provient probablement de l'arrachement des fibres parallèles à la surface lors du polissage. De plus, la découpe de l'échantillon perpendiculairement à l'axe de compression peut être imparfaite. Concernant l'angle ϕ (Figure 4.14A_2), la distribution en nombre des fibres est assez homogène entre 0 ° et 90 °.

Pour l'échantillon ***20-200 V*** (Figures 4.14B_1 et B_2), l'orientation attendue des fibres est de type : $0\,° \leqslant \theta < 90\,°$ et $\phi \approx 90\,°$. On observe effectivement une distribution homogène du nombre de fibres de carbone selon l'angle θ. À nouveau, très peu de fibres sont analysées avec un angle θ compris entre 0 ° et 5 °, en raison de l'arrachement des fibres lors du polissage ou d'imprécisions liées à la découpe des échantillons. Concernant l'angle ϕ (Figure 4.14B_2), la totalité des fibres a un angle ϕ compris entre 65 ° et 90 °, caractéristique

d'une orientation préférentielle dans le plan parallèle à l'axe de compression.

Pour conclure, la quantification des angles θ et ϕ permet de valider le caractère "2D" des composites. Cependant, une légère désorientation par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de compression peut être souligné. L'analyse des angles θ et ϕ a été menée sur l'ensemble des échantillons, pour différentes fractions volumiques en fibres de carbone, y compris pour les échantillons à 10 et 40 % vol. en fibres, et quantité de *Zr* variables, et montre des résultats similaires.

4.2.4 Analyse structurale des composites

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur les échantillons ***Cu***, ***20-REF***, ***20-100***, ***20-200***, ***20-600***. Les diffractogrammes sont présentés en Figure 4.15A. La Figure 4.15A montre, sur tous les spectres, des pics caractéristiques du cuivre de structure CFC (*Fiche JCPDS : 00-004-0836*) et le pic caractéristique du plan (002) du carbone graphite de structure hexagonale (*Fiche JCPDS : 00-041-1487*) correspondant aux fibres de carbone. Enfin, des pics, très peu intenses, sont caractéristiques de la phase *ZrC* de structure CFC (*Fiche JCPDS : 00-035-0784*).

La Figure 4.15B présente un zoom du diffractogramme entre 32,0 ° et 40,0 °. On peut alors observer les pics associés aux plans (111) et (200) du carbure de zirconium. Ces pics sont visibles dans tous les échantillons où a été ajouté la poudre alliée montrant qu'il y a bien formation de Zr_xC_y dans ces composites. On observe une augmentation de l'aire intégrée sous le pic de *ZrC* entre les échantillons ***20-100, 20-200*** et ***20-600***. Cependant, pour un composite donné (par exemple ***20-600***), le rapport de l'aire intégrée des pics (111) et (200) ne correspond pas au rapport d'intensité de ces mêmes pics indiqué sur la fiche *JCPDS : 00-035-0784*. Ce désaccord ne nous permet pas de comparer quantitativement les aires intégrées entre deux échantillons différents. Par conséquent, on ne peut pas déduire quantitativement l'évolution de la teneur en Zr_xC_y dans les différents composites.

Le paramètre de maille de la matrice est calculé à partir de la loi de Bragg grâce à la position angulaire des pics de cuivre. La Figure 4.16 présente le paramètre de maille calculé pour les différents échantillons ***Cu*** et composites à 20 %vol. en fibres de carbone. La Figure 4.16 montre que le paramètre de maille n'évolue pas de manière significative avec l'ajout de *Zr*. Cela suggère la non présence de *Zr* en solution solide dans la matrice cuivre.

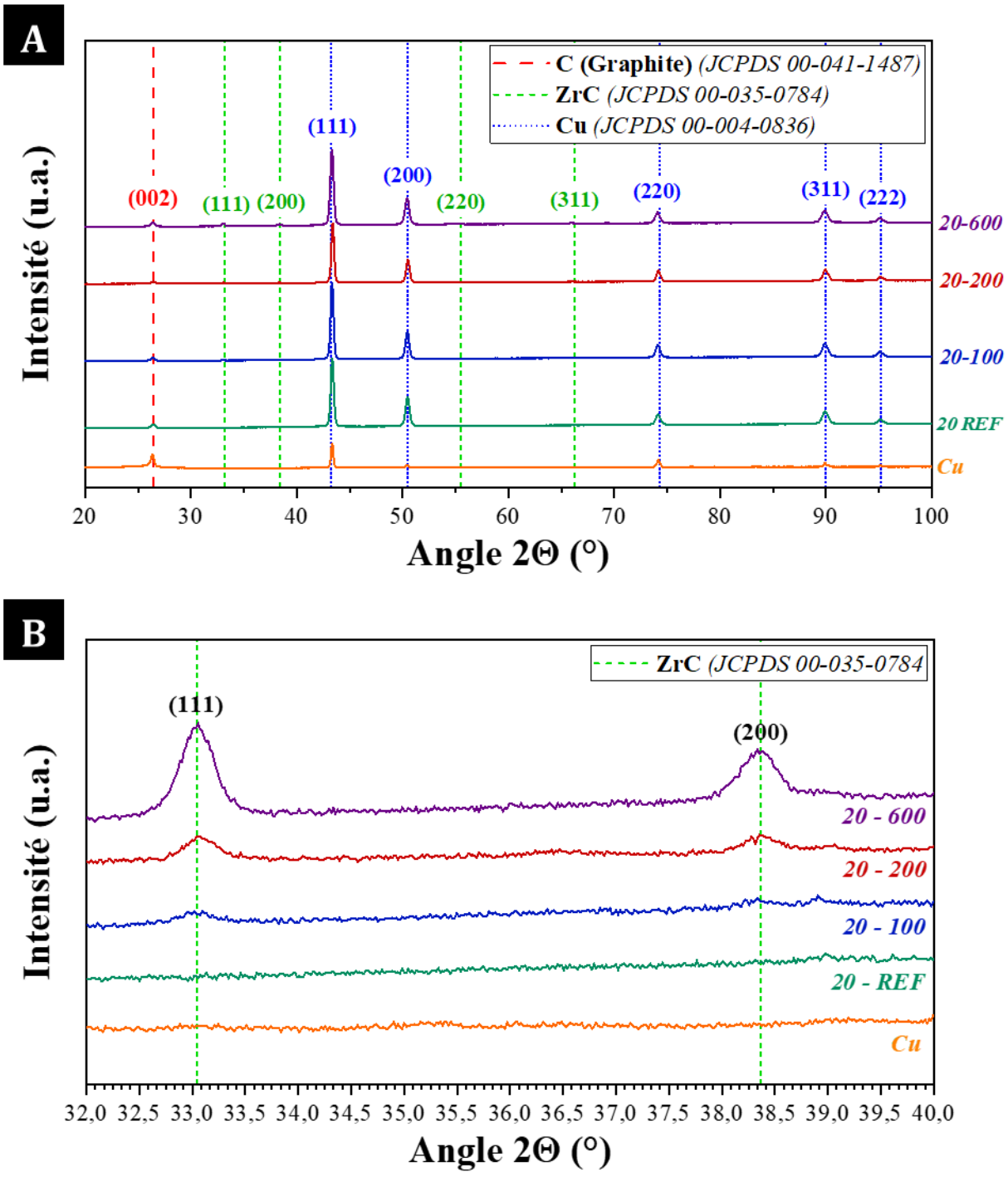

FIGURE 4.15 – A) Diffractogrammes des échantillons ***Cu***, ***20-REF***, ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***; B) Zoom sur les pics (111) et (200) du *ZrC* pour les échantillons ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***.

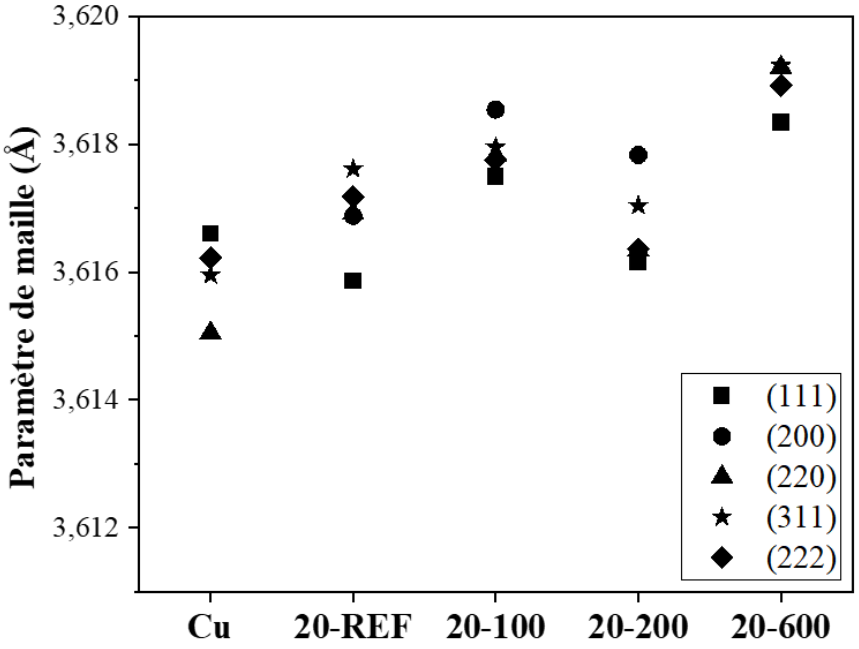

FIGURE 4.16 – Paramètre de maille de la matrice cuivre pour les échantillons ***Cu***, ***20-REF***, ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***.

4.3 Caractérisations microscopiques des composites

4.3.1 L'interphase

a) Analyse par MEB

Afin d'étudier la présence d'interphases, des observations au MEB sont effectuées sur les composites à 10 et 20 %vol. en fibres de carbone pour les différentes proportions en $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$ initialement ajoutées.

Les observations caractéristiques des échantillons ***10-200*** (Figure 4.17A) et ***20-100*** (Figures 4.17B et C) couplées aux analyses EDS montrent que pour ces échantillons la présence d'interphase n'est pas systématique. En réalité, nos observations dans de nombreuses zones et de nombreuses fibres, montrent que la majorité des fibres ne présente pas d'interphase de Zr_xC_y (Figures 4.17A_1 et B_1). Certaines fibres sont néanmoins revêtues, l'interphase pouvant ne pas être continue (Figure 4.17C_1). Ces observations sont en accord avec le diffractogramme montrant un faible pic correspondant à la structure *ZrC*.

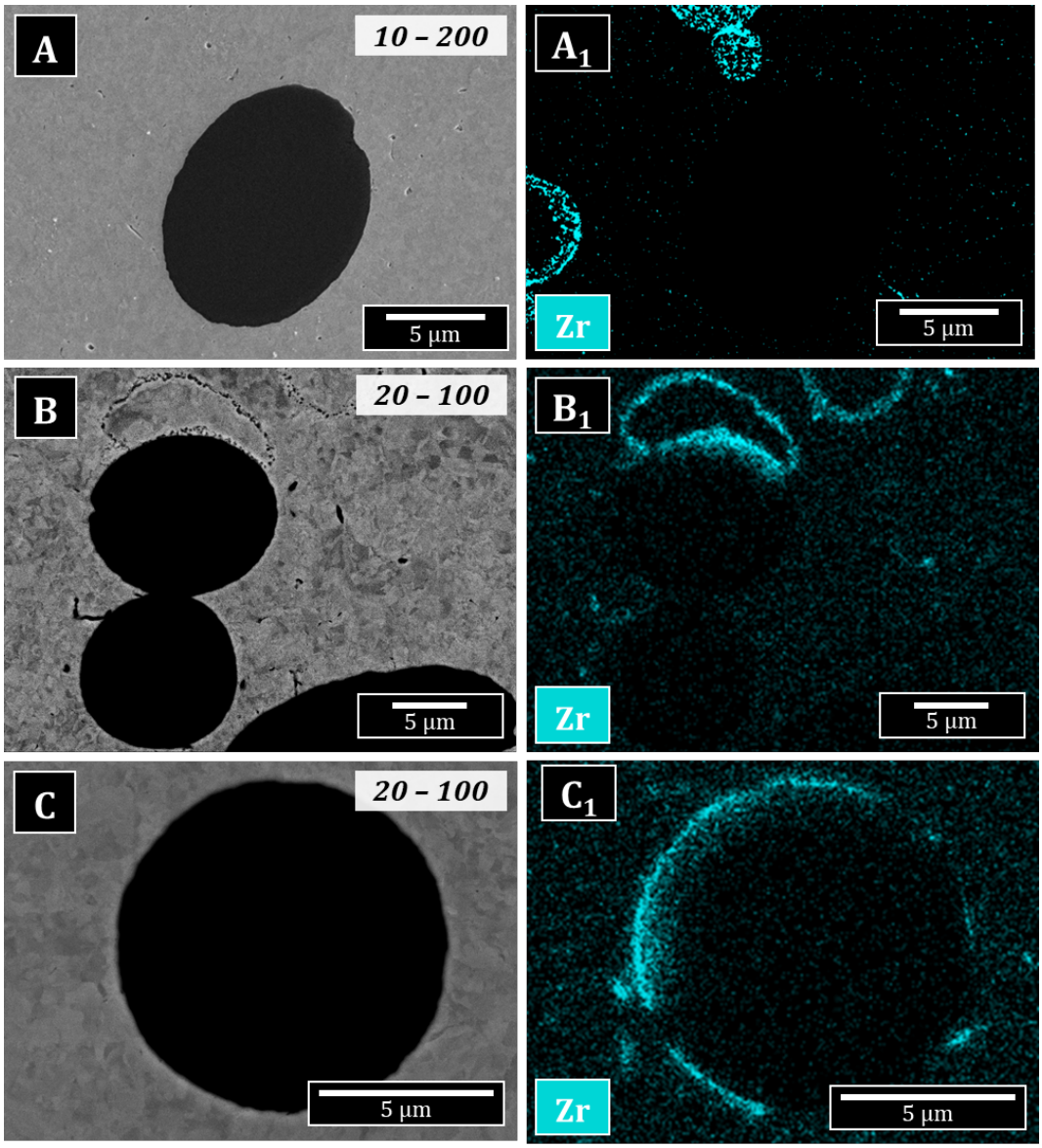

FIGURE 4.17 – Micrographies obtenues par MEB des échantillons composites et les cartographies chimiques associées du *Zr* : A) (électrons secondaires) et A_1) ***10-200***, fibre sans interphase ; B) (électrons rétrodiffusés) et B_1) ***20-100***, fibres sans interphase ; C) (électrons rétrodiffusés) et C_1) ***20-100***, fibre avec interphase discontinue.

Les échantillons ***10-600*** (Figure 4.18A), ***20-200*** (Figure 4.18B) et ***20-600*** (Figure 4.18C) ont également été observés par MEB. Les cartographies chimiques de l'élément *Zr* montrent cette fois que toutes les fibres observées sont revêtues d'une interphase contenant du zirconium (Figures 4.18A_1, B_1, C_1). Cette interphase apparait systématiquement continue.

Pour ces échantillons, l'épaisseur de l'interphase a été mesurée à partir de micrographies, en électrons secondaires, sur quelques fibres dont l'épaisseur est représentative de celle de l'ensemble des fibres observées dans les échantillons verticaux (Figure 4.19). L'épaisseur de ces interphases observées est 150 ± 50 nm,

quelle que soit la quantité de $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$ ajoutée. Pour l'échantillon ***20-200*** (Figure 4.19B), l'épaisseur de l'interphase est proche de celle visée. En revanche, l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur souhaitée pour les échantillons ***10-600*** (Figure 4.19A) et ***20-600*** (Figure 4.19C). Or, les diffractogrammes (Figure 4.15B) montrent une augmentation notable, même si elle n'a pas pu être quantifiée, de la quantité de Zr_xC_y entre les composites ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***. Si le volume analysé par la DRX est macroscopique, et donne donc une information représentative de l'ensemble de l'échantillon, au contraire, les observations MEB restent locales et les estimations obtenues proviennent d'une statistique relativement faible. À ce stade, il est difficile de conclure sur l'épaisseur réelle des interphases dans les composites.

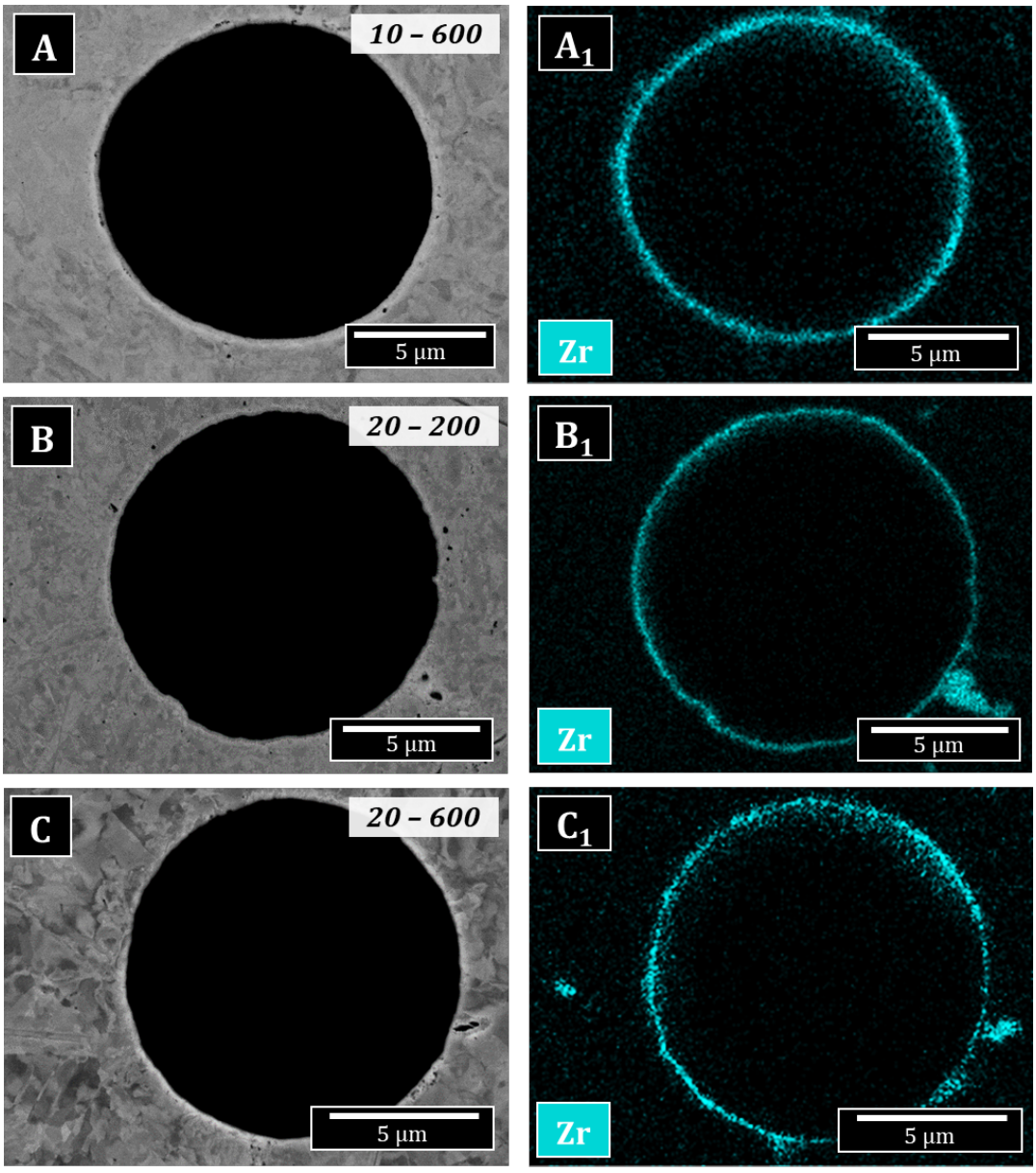

FIGURE 4.18 – Micrographies obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons composites et les cartographies chimiques associées du *Zr* : A) et A_1) ***10-600*** ; B) et B_1) ***20-200*** ; C) et C_1) ***20-600***.

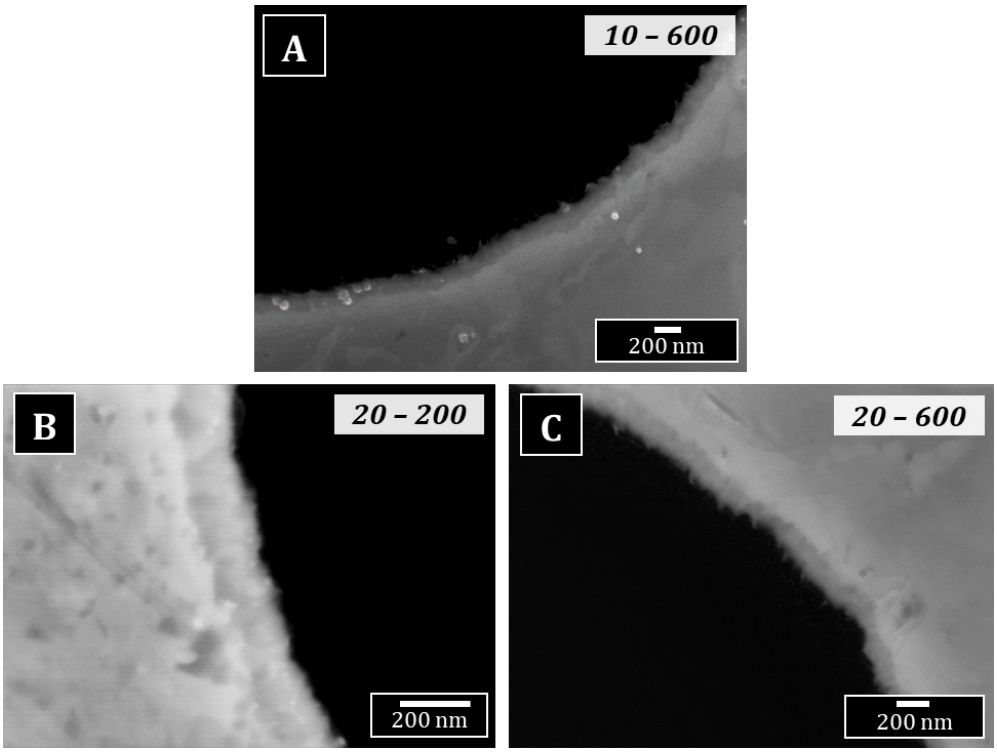

FIGURE 4.19 – Exemples de micrographies en électrons secondaires obtenues par MEB et utilisées pour la mesure de l'épaisseur de l'interphase des échantillons : A) ***10-600***, B) ***20-200*** et C) ***20-600***.

b) Analyse par MET

Afin d'analyser de manière approfondie l'interphase, des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur l'échantillon ***20-200***, où la présence d'interphase est systématique et dont l'épaisseur semble correspondre à celle visée. De plus c'est un composite macroscopiquement homogène (§ 4.2.1). On observera également l'échantillon ***20-100***, où la présence d'interphase n'est pas systématique, ce qui pourrait nous permettre d'accéder aux premiers stades de croissance.

Les échantillons observés sont des lames obtenues au PIPS permettant l'observation de plus d'une dizaine de fibres, en coupe transverse ou longitudinale.

Les Figures 4.20A et B, relatives à un échantillon ***20-100***, montrent des interfaces de deux fibres d'orientations différentes. Ces figures mettent en évidence la délamination entre une fibre de carbone et la matrice cuivre, aucune interphase n'est visible dans ce cas. La Figure 4.20C, illustre quant à elle le trou laissé par une fibre "tombée" au cours du bombardement ionique lors de la préparation d'échantillon. Ces observations révèlent un manque d'adhésion entre la fibre et la matrice en l'absence d'interphase.

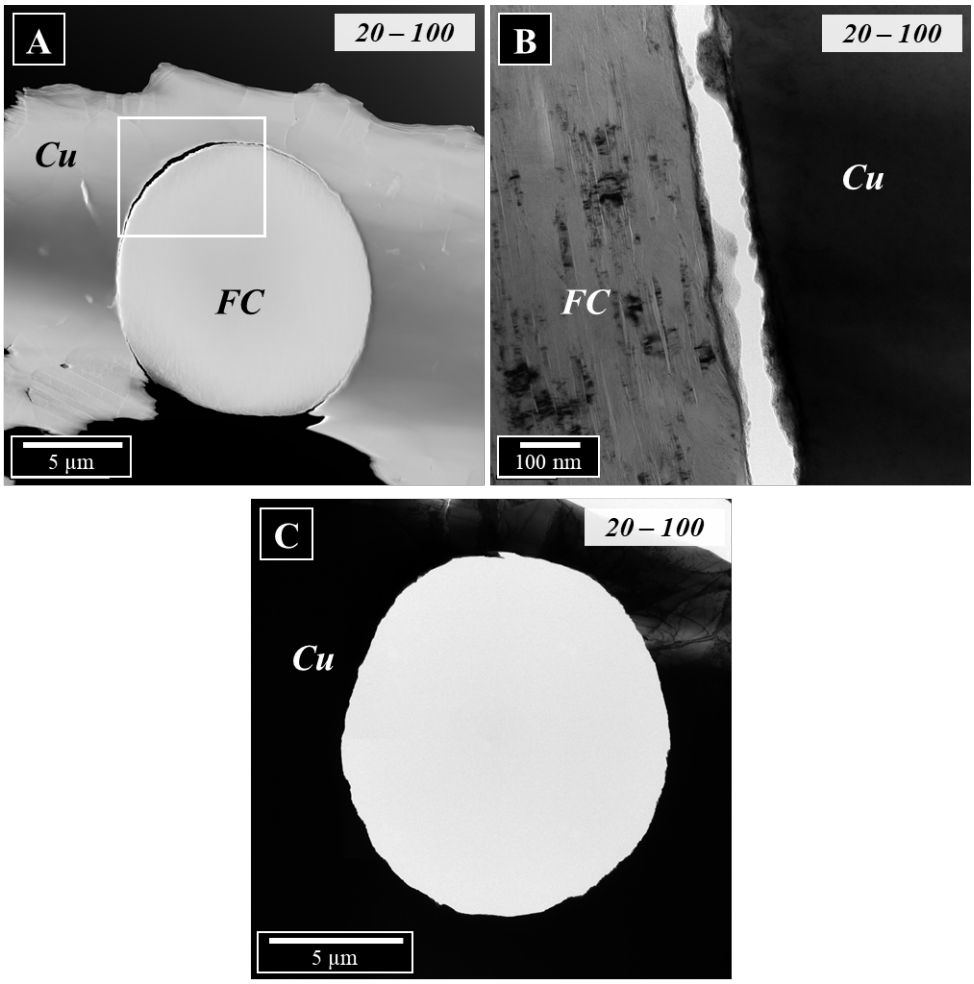

FIGURE 4.20 – A) Micrographie obtenue au MET en mode STEM (le trou est en noir) ; B) Micrographie obtenue au MET en champ clair de l'échantillon ***20-100*** montrant la délamination entre une fibre de carbone en coupe transverse et la matrice cuivre (le trou est en blanc) ; C) Micrographie obtenue au MET en champ clair du trou laissé par une fibre de carbone arrachée lors de la préparation de l'échantillon ***20-100*** (le trou est en blanc).

La Figure 4.21A présente, pour l'échantillon ***20-100***, une micrographie STEM ADF de l'interface entre le cuivre et une fibre de carbone prise dans son sens longitudinal. Les cartographies chimiques du zirconium (Figure 4.21A_1) et du carbone (Figure 4.21A_3) montrent la présence d'une interphase Zr_xC_y à l'interface entre la fibre et le cuivre. Les Figures 4.21B et B_1, obtenues en champ clair, permettent d'observer la morphologie de l'interphase à ses premiers stades de croissance. L'interphase, discontinue et irrégulière en épaisseur, est composée de grains Zr_xC_y équiaxiaux dont la taille est comprise entre 25 et 50 nm. La différence de contraste entre les grains témoigne des différentes orientations cristallographiques.

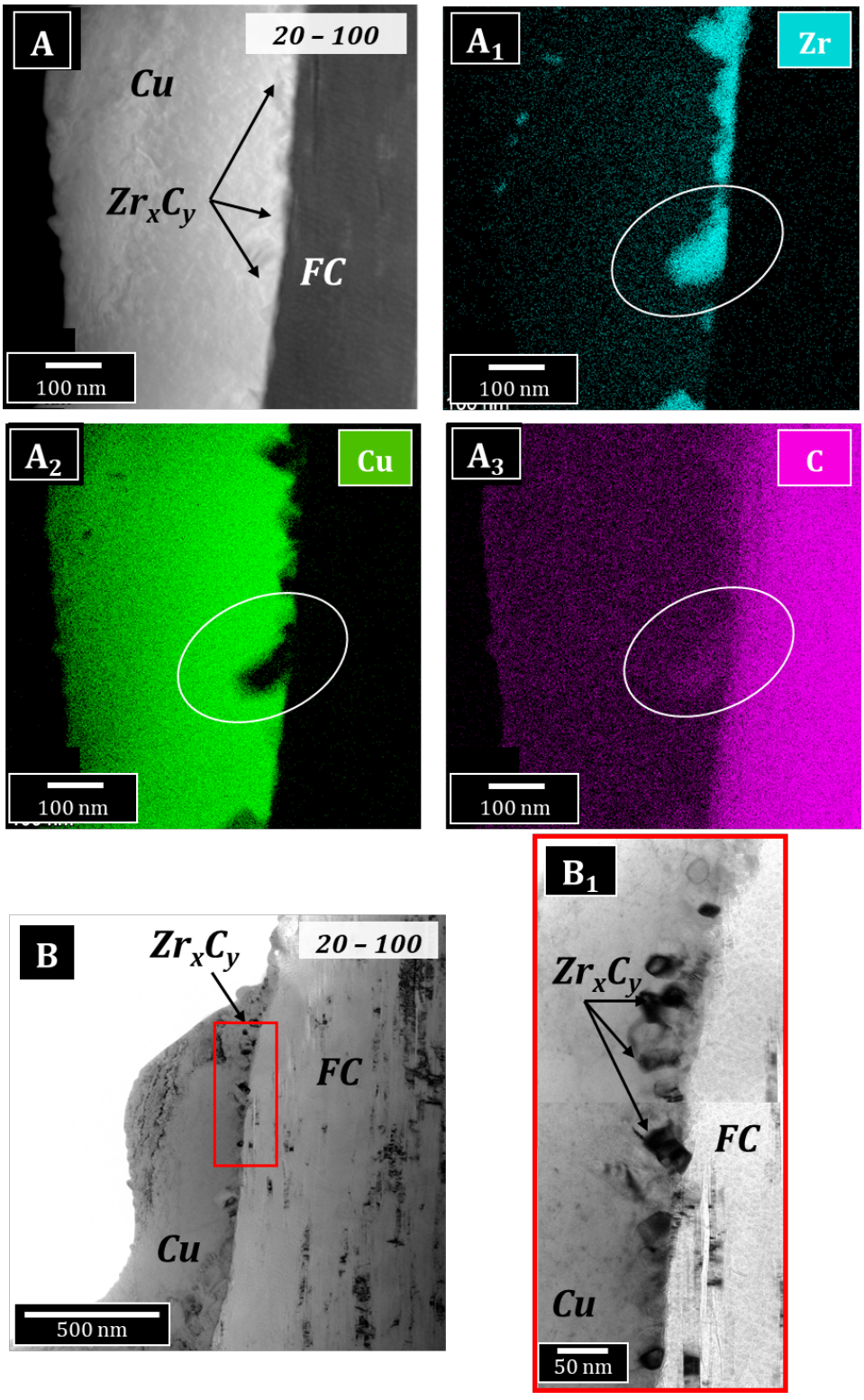

FIGURE 4.21 – A) Micrographie STEM ADF de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-100*** avec les cartographies EDS associées des éléments : A_1) zirconium, A_2) cuivre et A_3) carbone. B) Micrographie MET en champ clair d'une autre zone de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-100*** ; B_1) Zoom sur la zone encadrée de l'interphase en carbure de zirconium lors des premiers stades de croissance.

Les observations de l'échantillon ***20-200*** (Figure 4.22) montrent des interphases continues et régulières autour des fibres que ce soit en coupe transverse (Figure 4.22A) ou longitudinale (Figure 4.22B). De plus, il n'y a pas de décohésion entre la fibre et la matrice. Plus d'une dizaine de fibres ont été observées dans la lame MET, aucune ne montre de la décohésion entre la matrice et la fibre, et la présence d'interphase est systématique.

La Figure 4.23A montre une interphase continue caractéristique de l'échantillon ***20-200***. Celle-ci présente une épaisseur de 140 $\pm$ 10 nm et des grains qui peuvent être facettés (Figure 4.23B). L'interphase comporte des grains de différentes morphologies : des grains colonnaires d'environ 50 nm de longueur (Figure 4.23C), des grains équiaxiaux dont la taille est de l'ordre de 50 nm (Figure 4.23D), et au contact de la fibre de carbone de plus petits grains équiaxiaux avec une taille de l'ordre de 20 nm (Figure 4.23D).

La Figure 4.24 présente une zone de l'échantillon ***20-200*** (Figure 4.24A) et les clichés de diffraction correspondants. Les Figures 4.24C, D et E montrent l'évolution des clichés de diffraction en sélectionnant la matrice puis en déplaçant le diaphragme de sélection d'aire vers la fibre. La Figure 4.24C représente le cliché de diffraction réalisé dans la matrice cuivre orientée selon l'axe de zone [001]. La Figure 4.24D est un cliché de diffraction de l'interphase. On y retrouve les pics de diffraction de la matrice cuivre (par exemple le pic de type 220 repéré par un cercle vert) mais également des pics correspondant à la phase Zr_xC_y comme le pic 200 entouré en bleu. Enfin, la Figure 4.24E montre le cliché de diffraction obtenue en positionnant un diaphragme de sélection d'aire au niveau de l'interphase proche de la fibre de carbone. Cette figure de diffraction montre clairement les anneaux de pics dont les distances mesurées correspondent à la structure CFC de *ZrC*. De plus, on observe deux taches associées à la fibre de carbone (repérées par un cercle rose).

Une micrographie en champ sombre (Figure 4.24B) est obtenue en sélectionnant la tache 200 du *ZrC* de la Figure 4.24E. Les grains isolés diffractant selon cette direction sont dispersés à l'interface. On peut repérer un grain facetté correspondant à cette direction. Le trait bleu correspondant à la trace plan du plan 200 *ZrC*. On constate que ce plan correspond au plan de la facette du grain. Même si le cliché de diffraction indique la tache 200 du *ZrC* proche de la tache $\bar{2}00$ du cuivre, le champ sombre montre qu'aucune relation d'orientation systématique entre la matrice cuivre et l'interphase Zr_xC_y n'est mise en évidence.

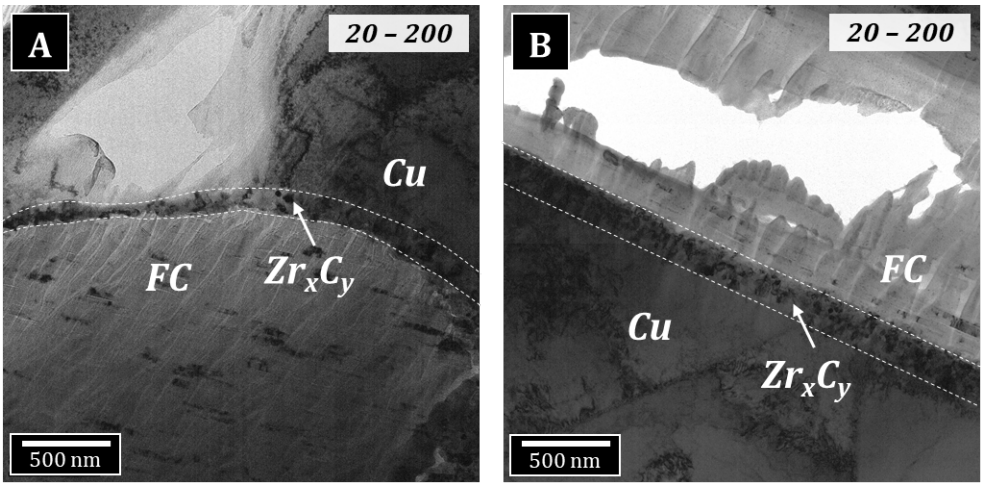

FIGURE 4.22 – Micrographies en champ clair de l'interface matrice cuivre/fibre de carbone d'un échantillon ***20-200*** pour une fibre orientée en sens A) transverse et B) longitudinal.

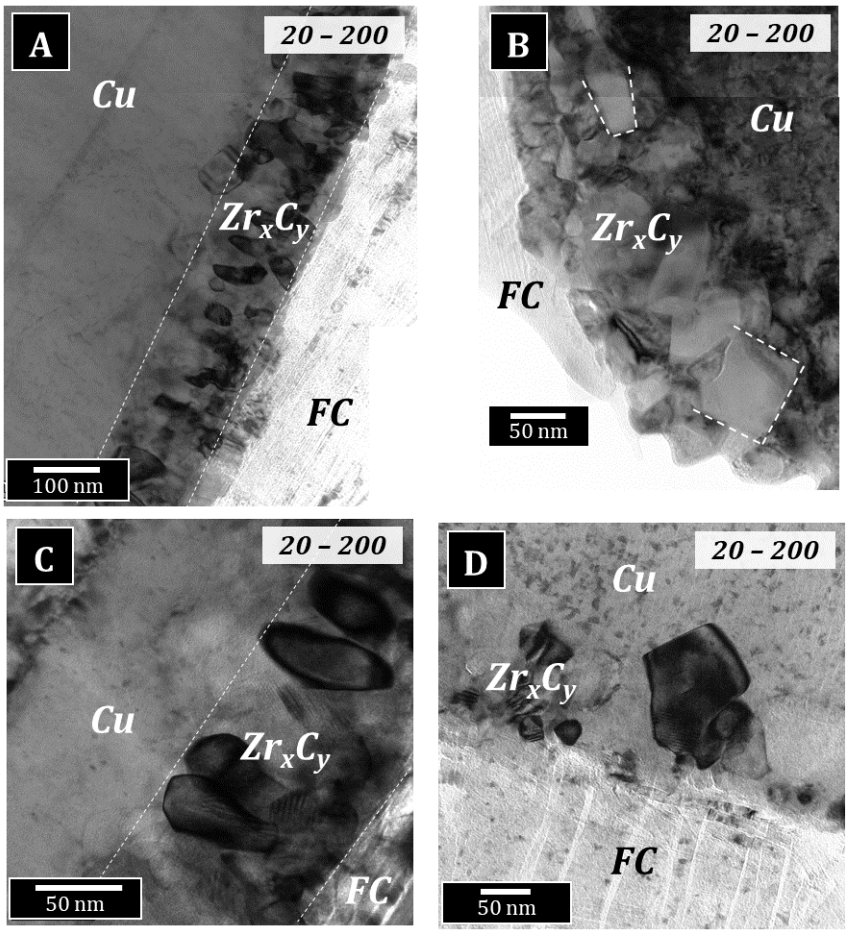

FIGURE 4.23 – Micrographies obtenues au MET en champ clair de différentes zones de l'interphase entre le cuivre et la fibre de carbone pour un échantillon ***20-200***. A) Vue générale, B) Grains facettés, C) Grains colonnaires et D) Grains équiaxiaux.

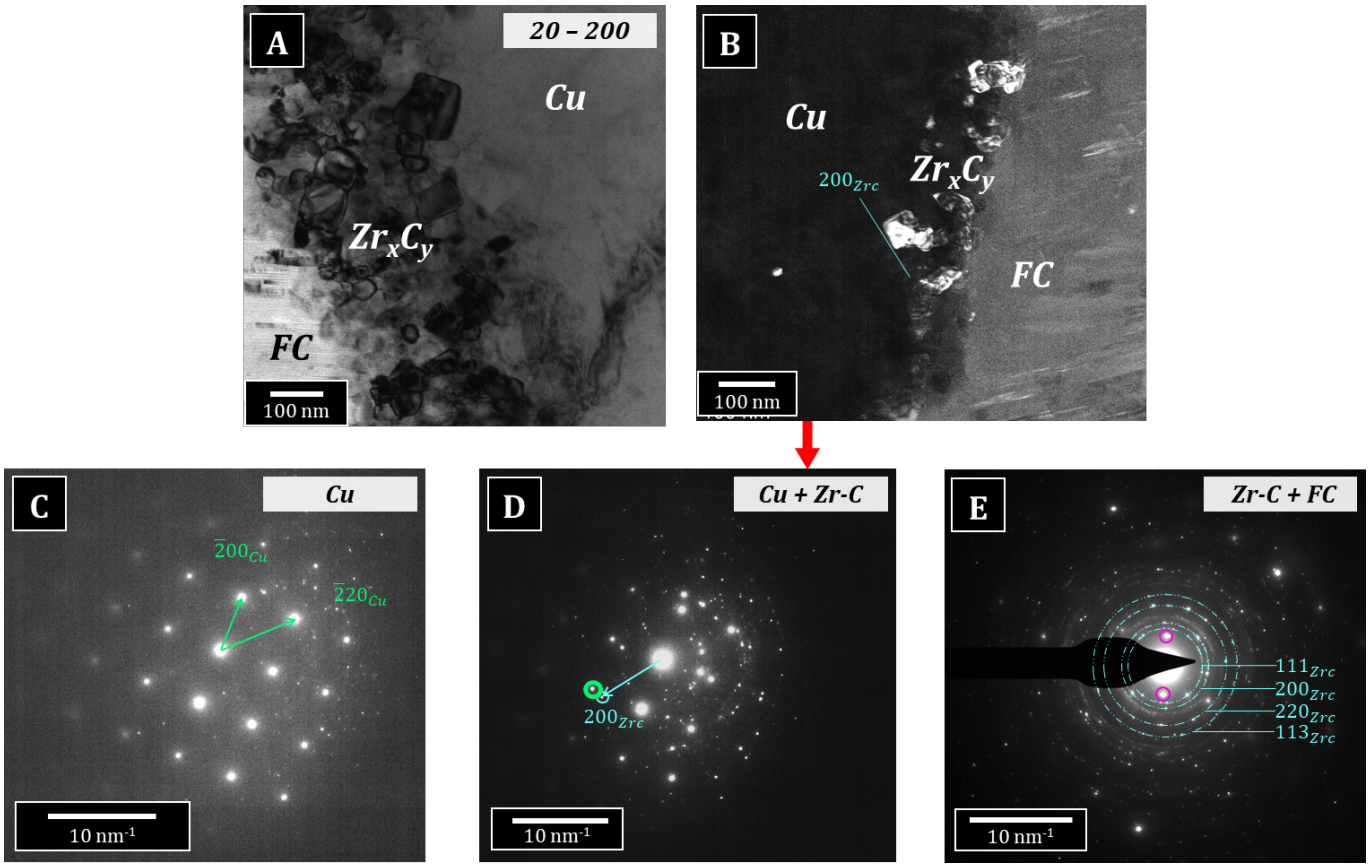

FIGURE 4.24 – A) Micrographie en champ clair de l'interphase Zr_xC_y ; B) Micrographie en champs sombre obtenue avec la tache 200 de ZrC ; C) Cliché de diffraction du cuivre ; D) Cliché de diffraction de l'interphase proche du cuivre. Le pic $\bar{2}20$ du cuivre est repéré par le cercle vert, le pic 200 du ZrC est repéré par le cercle bleu ; E) Cliché de diffraction de l'interphase proche de la fibre de carbone.

La Figure 4.25 montre un nouvel exemple d'interphase, de 140 nm d'épaisseur au sein d'un échantillon ***20-200***. La lame a été obtenue par FIB et l'image est en mode STEM ADF (le trou est noir). On peut constater qu'aucune délamination de la fibre de carbone n'est observée. La Figure 4.25B de l'interphase, et les cartographies du zirconium (Figure 4.25B$_1$) et du cuivre (Figure 4.25B$_2$) mettent en évidence la présence continue de Zr à l'interphase, associée à la formation de Zr_xC_y. De manière plus inattendue, on observe également un "liseré" de cuivre (Figure 4.25B$_2$), d'épaisseur variable, le long de l'interphase "coté" fibre. Une zone déficitaire en cuivre est observée entre ce "liseré" et la matrice. La présence de ce cuivre est fréquemment observée le long de l'ensemble des fibres de cet échantillon ***20-200***.

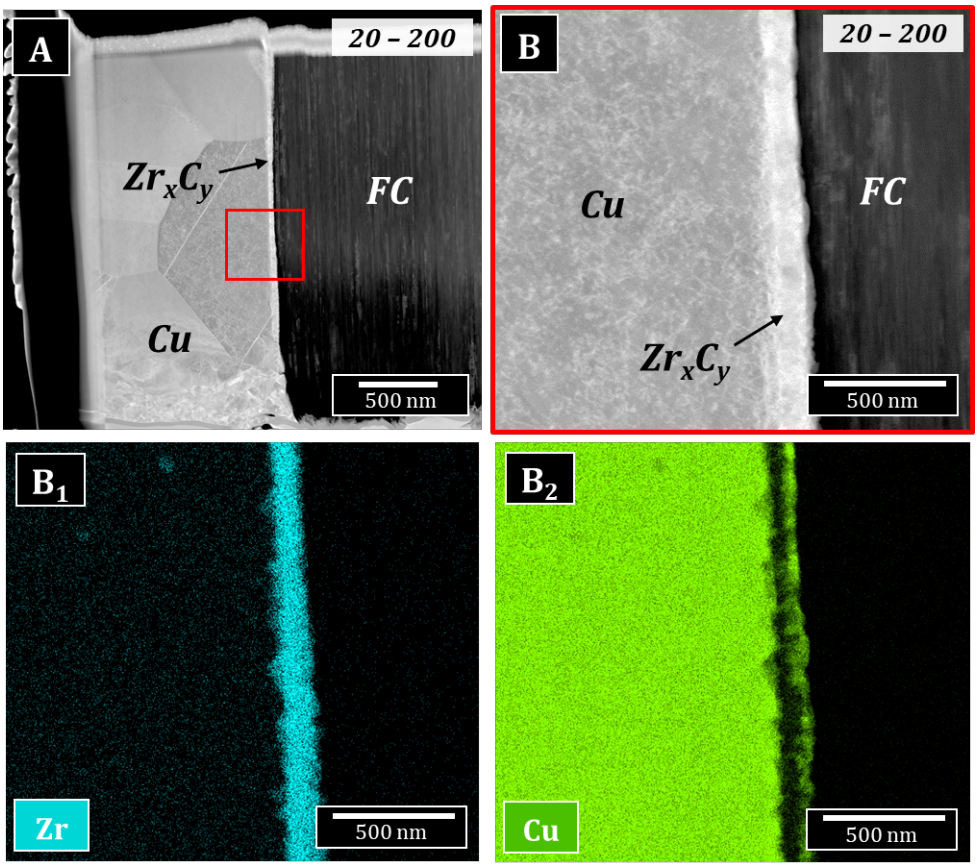

FIGURE 4.25 – A) Micrographie STEM ADF de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-200***; B) Zoom de la zone encadrée avec les cartographies chimiques associées des éléments B_1) zirconium et B_2) cuivre.

La Figure 4.26 présente un zoom sur la zone interfaciale où des grains très facettés sont visibles. On retrouve la morphologie et la taille variables des grains de Zr_xC_y avec des grains facettés de diamètre supérieurs à 50 nm et des grains équiaxiaux plus petits. La cartographie de l'élément cuivre montre que le cuivre est réparti aléatoirement au sein de l'interphase sous forme de grains d'une dizaine de nanomètres. Dans cette micrographie, on n'observe pas nettement de zone déficitaire en cuivre.

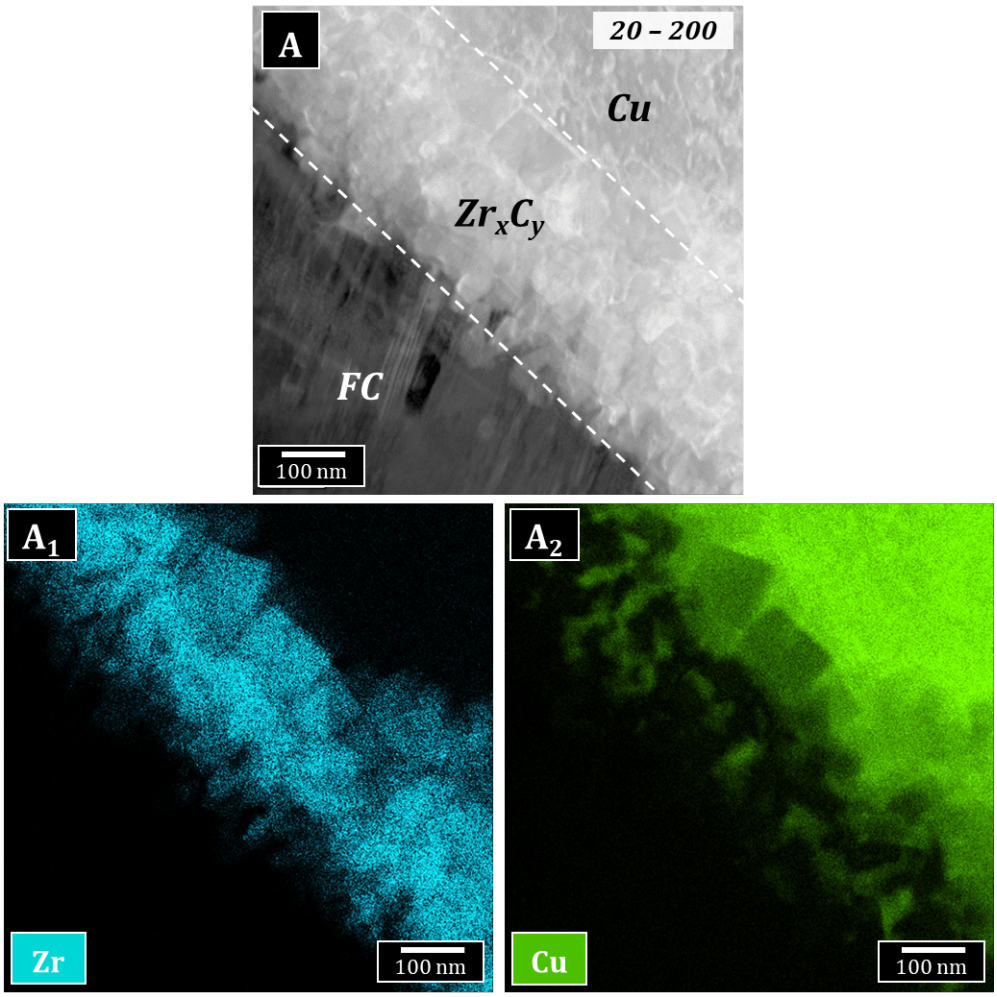

FIGURE 4.26 – A) Micrographie en champ clair de l'interface fibre de carbone/matrice cuivre d'un échantillon ***20-200*** avec les cartographies chimiques associées des éléments A_1) zirconium et A_2) cuivre.

Les analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) de l'interphase (Figure 4.27) montrent des caractéristiques compatibles avec la présence d'un composé de type carbure de zirconium et confirment les analyses EDX et de diffraction électronique obtenues en MET (Figure 4.24). Le spectre de la Figure 4.27 montre les seuils $M_{4,5}$ (environ à 180 eV) et $M_{2,3}$ (environ à 330-350 eV) du zirconium, ainsi qu'un seuil K du carbone (environ à 280 eV) qui diffère de la signature caractéristique du graphite ou d'un carbone amorphe [92]. En effet, le seuil K du carbone (encart Figure 4.27) contient quatre pics : un premier pic fin à environ 275 eV, suivi d'une large structure entre 280 et 300 eV (contenant probablement plusieurs contributions), puis une troisième structure entre 300 et 320 eV. Cette forme spécifique suggère la présence de Zr_xC_y. À défaut de ne pas avoir d'échantillon de référence *ZrC* avec la cristallographie et la stœchiométrie connues, la détermination de la stœchiométrie du Zr_xC_y est délicate. En effet, la forme des seuils (positions et intensités relatives) dépend aussi de la cristallographie du matériau.

Aucun signal n'a été détecté au seuil d'énergie caractéristique du cuivre, indiquant que la présence de

cuivre au sein de l'interphase n'est pas systématiquement détectée à l'échelle sondée par l'EELS.

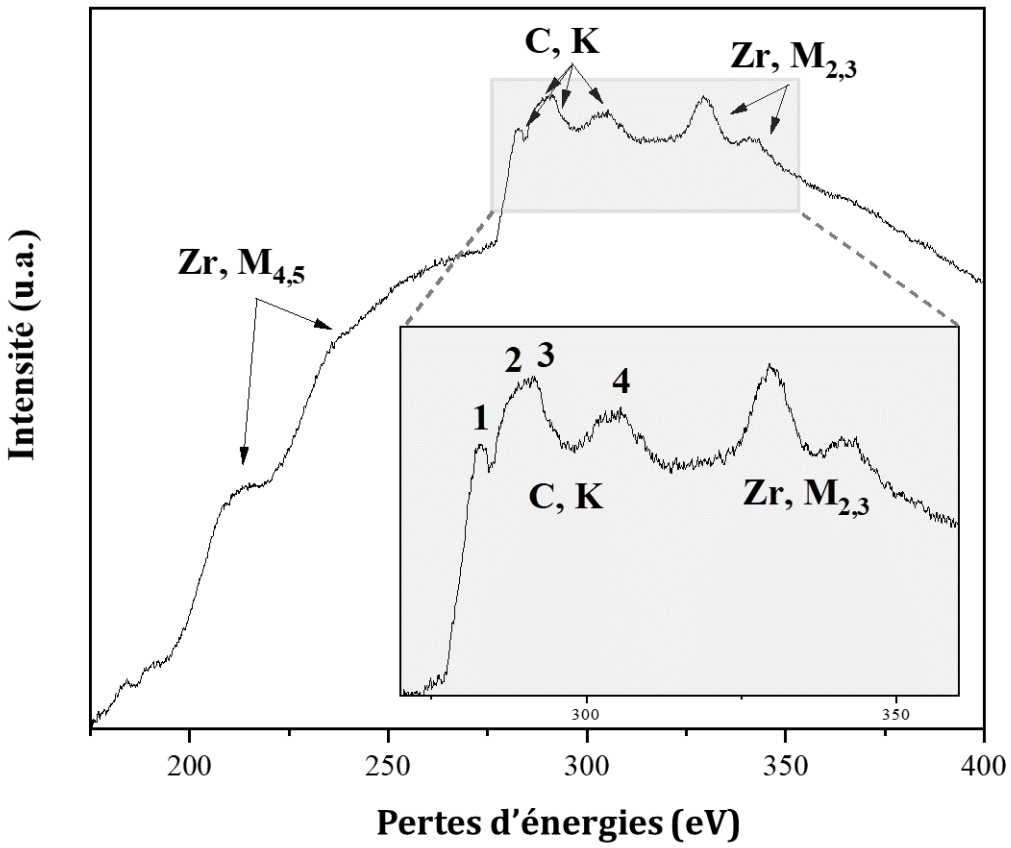

FIGURE 4.27 – Spectre obtenus par EELS de l'interphase Zr_xC_y pour une gamme d'énergies comprise entre de 150 à 400 eV.

4.3.2 La matrice

La Figure 4.28 présente des micrographies optiques des échantillons ***10-200 V*** (Figures 4.28C et C_1) et ***20-200 V*** (Figures 4.28D et D_1) avec interphase ainsi que des micrographies des échantillons ***10-REF V*** et ***20-REF V*** sans interphase (Figures 4.28A et B).

On observe dans la matrice des échantillons contenant du zirconium (Figures 4.28C et D), une phase secondaire sous forme de "couronne" aux contours irréguliers (Figures 4.28C_1 et D_1). Le diamètre de ces "couronnes" est de quelques micromètres, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui des grains sphériques $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$. Cette phase secondaire est par ailleurs présente dans la matrice quelle que soit la proportion de fibres de carbone (également observée pour les échantillons à 40 et 50 %vol. de fibres de carbone), et quelle que soit la proportion d'alliage $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$ ajoutée.

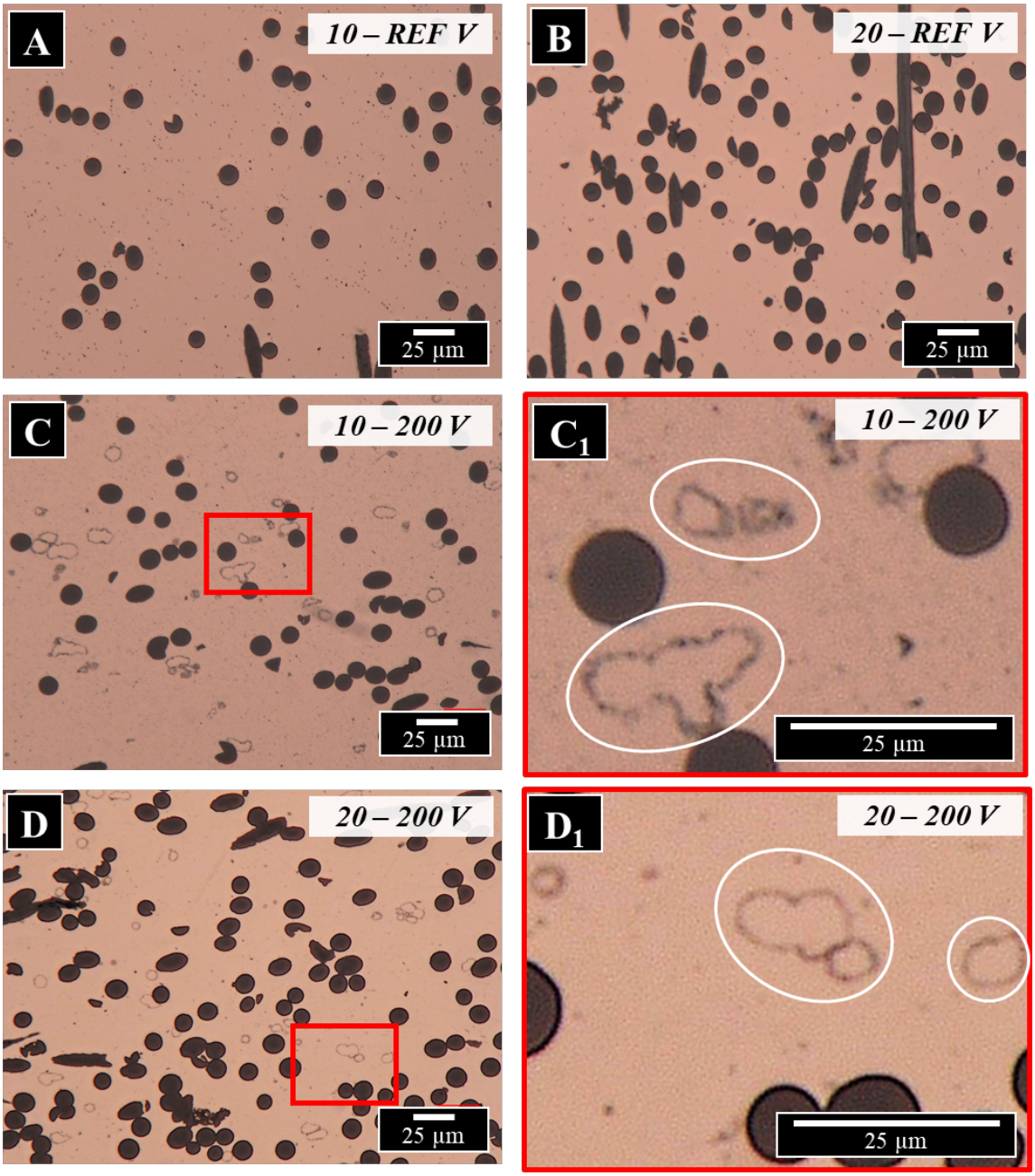

FIGURE 4.28 – Micrographies optiques des échantillons : A) ***10-REF V*** ; B) ***20-REF V*** ; C) ***10-200 V*** et C_1) Zoom sur la zone encadrée ; D) ***20-200 V*** et D_1) Zoom sur la zone encadrée.

Les observations au MEB de la phase secondaire (Figure 4.29A) couplées aux cartographies chimiques (Figures 4.29A_1 à A_3) mettent en évidence que cette "couronne" n'est pas continue mais correspond à des "chapelets d'îlots", de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, majoritairement constitués de zirconium et d'oxygène.

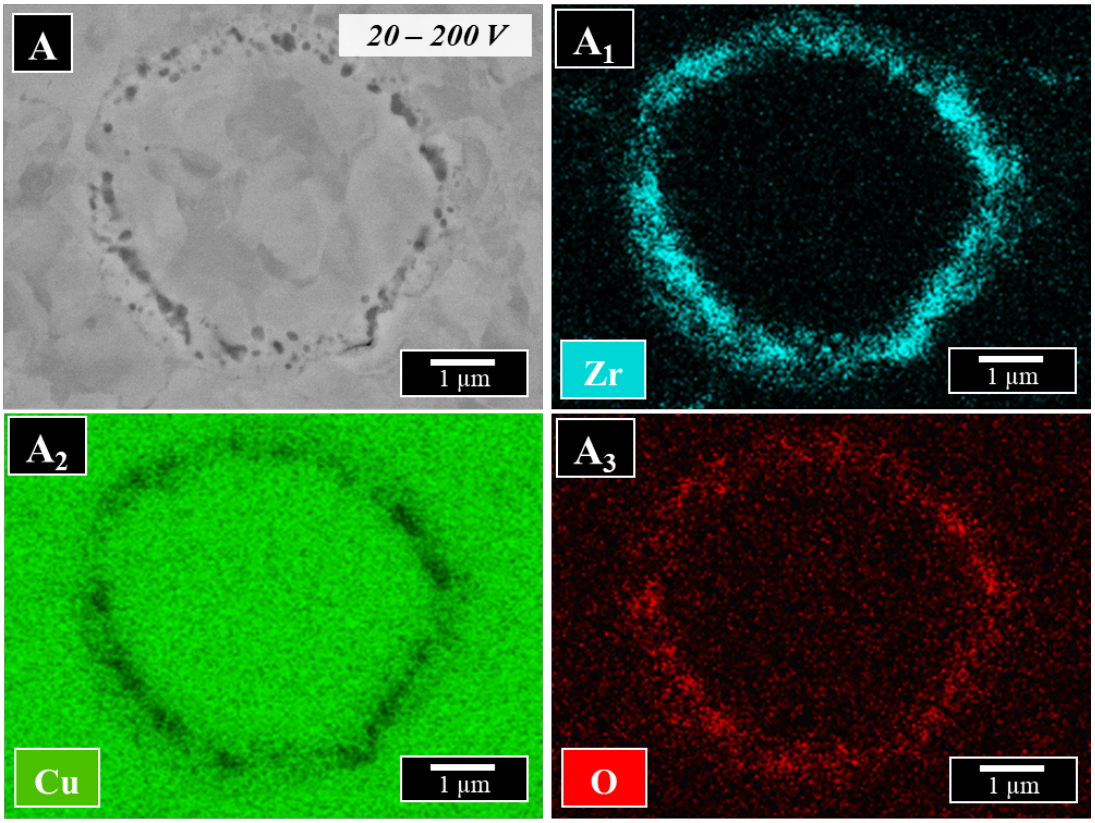

FIGURE 4.29 – A) Micrographie obtenue par MEB en électrons rétrodiffusés de la phase secondaire présente au sein de la matrice d'un échantillon ***20-200*** et les cartographies chimiques associées des éléments : A_1) zirconium, A_2) cuivre et A_3) oxygène.

La Figure 4.30 montre une observation obtenue en STEM ADF d'une zone de l'échantillon ***20-200*** contenant un fragment de fibre. Les cartographies EDS associées (Figures 4.30A_1 à A_3) montrent l'interphase riche en *Zr*. Ces cartographies révèlent également la présence de cuivre au niveau de l'interphase comme observé en Figures 4.25 et 4.26. Au sein de la matrice, on observe un chapelet de grains appauvris en cuivre et enrichis en zirconium et en oxygène. Ce chapelet s'étend sur plusieurs micromètres. Si dans cette zone, le contraste en zirconium est continu, ce n'est pas le cas de celui de l'oxygène et du cuivre ce qui témoigne de la présence de différentes phases. Les zones contenant de l'oxygène et du zirconium correspondant à de l'oxyde de zirconium sont cohérentes avec les observations MEB des "couronnes" (Figure 4.29).

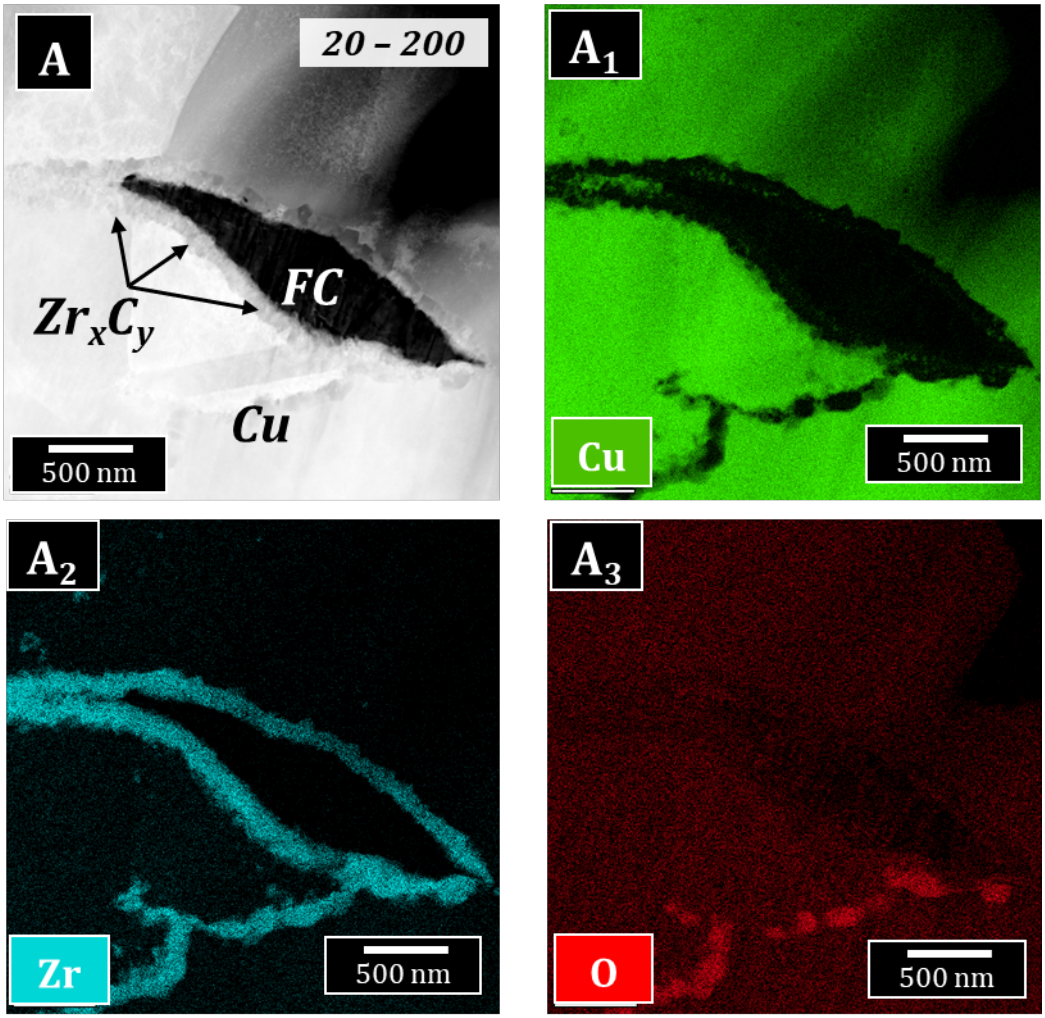

FIGURE 4.30 – A) Micrographie obtenue par STEM ADF d'une fibre de l'échantillon ***20-200*** entourée de son interphase en carbure de zirconium. Cartographies EDS associées : A_1) du cuivre, A_2) du zirconium et A_3) de l'oxygène.

Un îlot présent au sein de la matrice en cuivre (Figures 4.31A et B), et contenant à la fois du zirconium (Figure 4.31B_3) et de l'oxygène (Figure 4.31B_2) en l'absence de cuivre (Figure 4.31B_1) a été étudié par EELS. Cet îlot d'oxyde présente la signature du zirconium, pour une gamme d'énergies de 150 à 400 eV (Figure 4.31C), avec trois pics caractéristiques (seuils $M_{4,5}$ et $M_{2,3}$) [93]. Les structures fines observées au seuil K de l'oxygène de 520 à 580 eV (premier pic dédoublé en deux pics, encart de la Figure 4.31C) sont en bon accord avec les spectres présents dans la littérature (courbe rouge) [94]. La relative faible intensité du premier pic vis à vis du second suggère une légère sous-stœchiométrie en oxygène de l'oxyde de zirconium (ZrO_{2-x}).

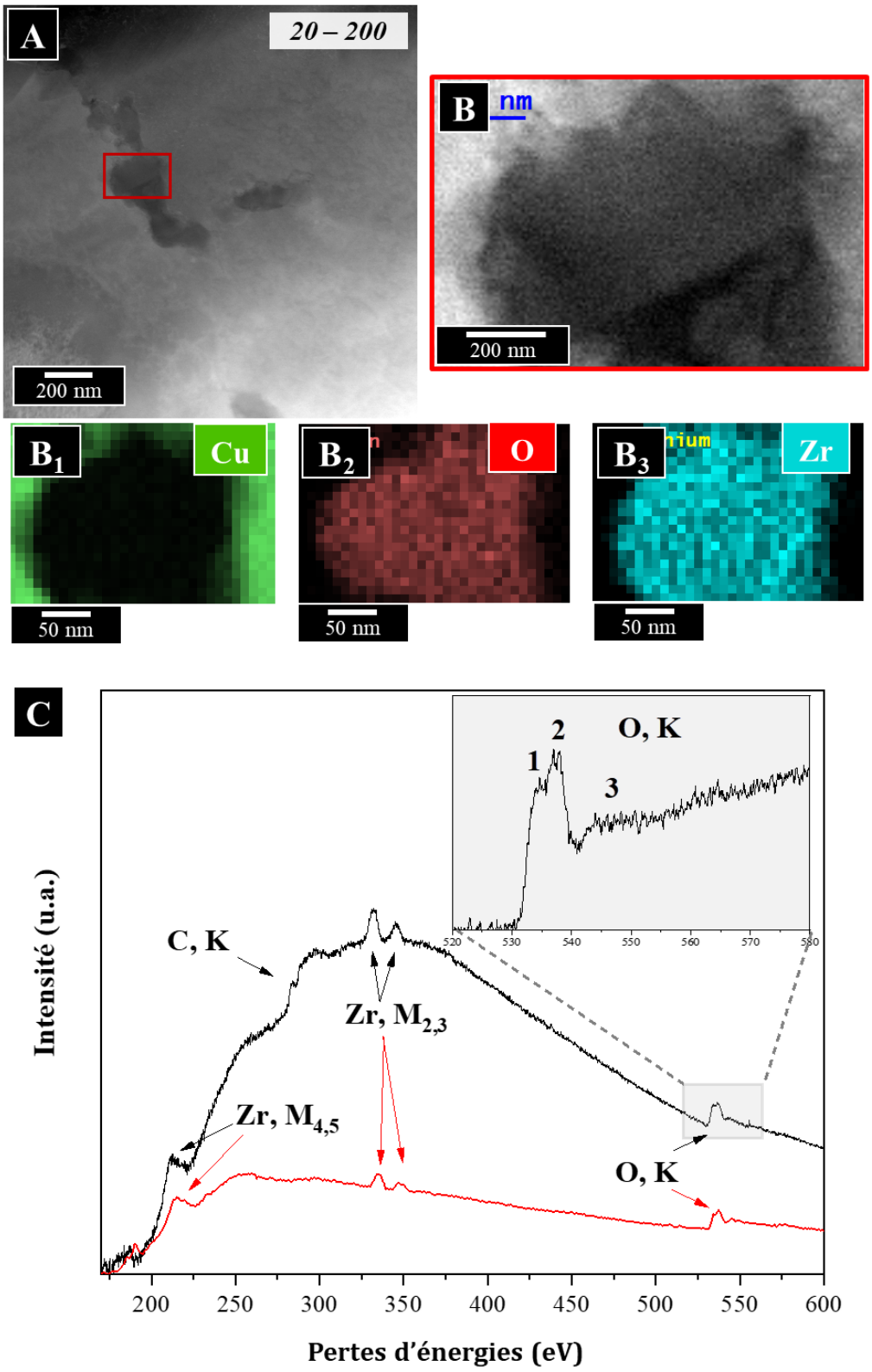

FIGURE 4.31 – A) Micrographie obtenue par STEM ADF d'un chapelet d'îlots d'oxyde au sein de la matrice ; B) Zoom sur la particule d'oxyde avec les cartographies chimiques des éléments : B_1) cuivre, B_2) oxygène, B_3) zirconium. C) Spectre obtenu par EELS de la particule d'oxyde de zirconium (courbe noire) comparée au spectre de l'oxyde de zirconium issu de la littérature [93] (courbe rouge).

La Figure 4.32 montre un autre type de phase secondaire, beaucoup moins fréquemment observée que l'oxyde de zirconium, dans la matrice du composite ***20-200***. Cette phase est caractérisée par des grains facettés, dont la taille avoisine 50 nm. Les cartographies chimiques (Figure 4.32A) montrent que ces grains sont majoritairement constitués de zirconium et ne révèlent pas la présence d'oxygène (Figure 4.32A_3).

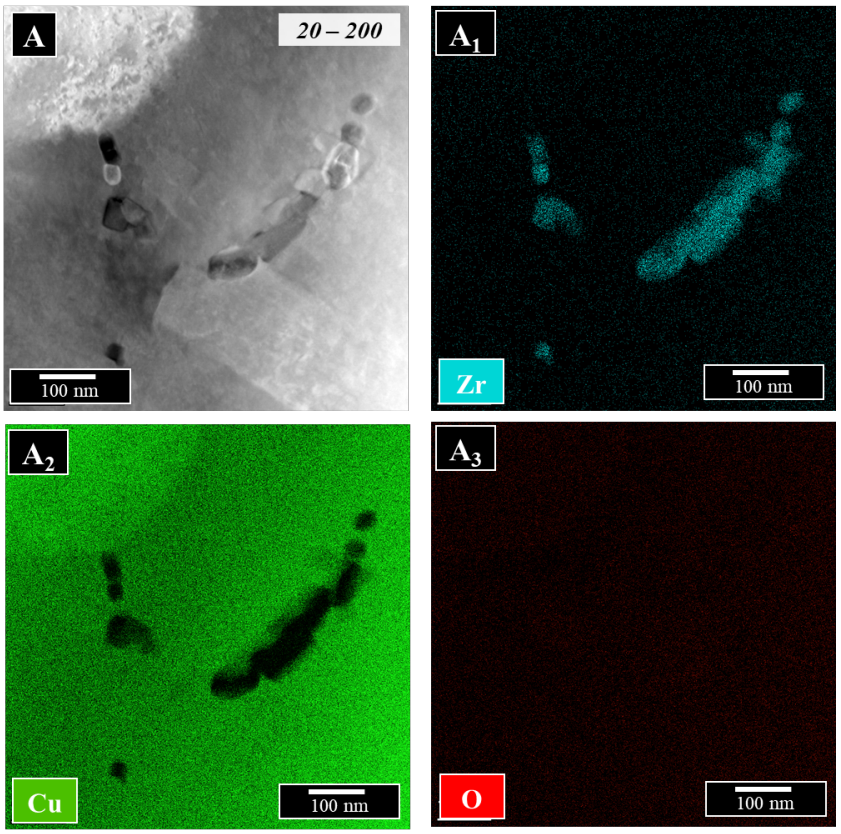

FIGURE 4.32 – A) Micrographie STEM HAADF de la phase secondaire observée dans la matrice et les cartographies associées A_1) du zirconium, A_2) du cuivre, A_3) de l'oxygène.

Ces différentes observations MET montrent que tout le zirconium n'a pas été consommé pour créer les interphases de Zr_xC_y, et qu'une partie du zirconium oxydé est présent sous forme de phases secondaires dans la matrice (très majoritairement oxyde de zirconium et plus rarement zirconium seul). Nous avons voulu vérifier si la matrice cuivre contenait ou pas de l'eutectique et/ou des éléments sous forme de solution solide.

La Figure 4.33A montre les signaux EELS obtenus sur la poudre dendritique de cuivre et sur la matrice cuivre (en dehors des îlots d'oxyde de zirconium) du composite. La signature du cuivre se caractérise par la présence de quatre pics (3 pics au seuil L_3 et 1 pic au seuil L_2 de *Cu*) [95] dans le domaine d'énergies comprises entre 930 et 960 eV. On peut observer cette signature à la fois dans la matrice et dans la particule de poudre dendritique. Cependant, le premier pic du seuil L_3 est plus intense pour la poudre de cuivre dendritique, ce qui suggère la présence d'un autre élément associé au cuivre. Le seuil K de l'oxygène observé à

530 eV (Figure 4.33B) permet de conclure quant à la présence d'oxyde de cuivre en surface de l'échantillon de poudre. La forme de ce seuil est, en effet, en bon accord avec celle reportée pour l'oxyde Cu_2O [96]. Cette oxydation superficielle pourrait être liée à la méthode de synthèse, au stockage des poudres sous air ou encore à la méthode de préparation de l'échantillon. En revanche, on observe la signature caractéristique du cuivre métallique [97] pour le cuivre de la matrice : le premier pic au seuil L_3 a une intensité comparable aux deux suivants ce qui suggère que le cuivre de la matrice est pur.

Il faut cependant souligner que les analyses EELS nous donnent une information très locale qui peut ne pas être complètement représentative de la matrice.

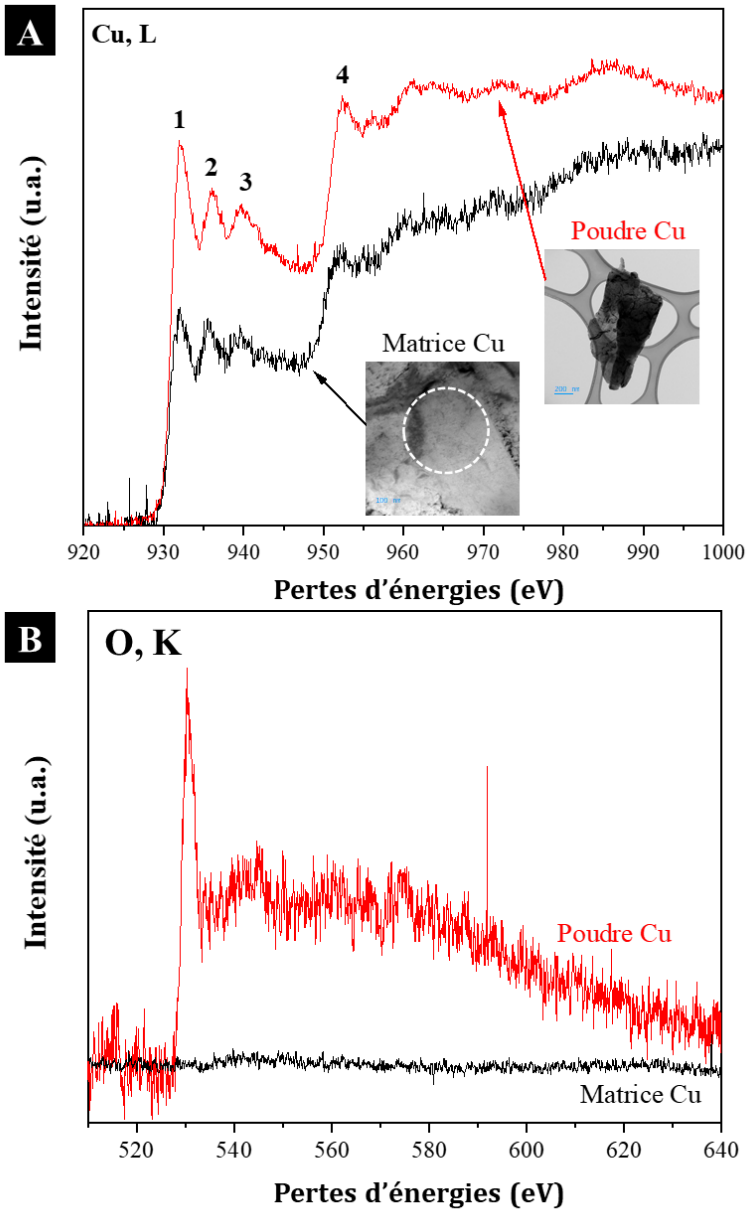

FIGURE 4.33 – Spectres obtenus par EELS de la matrice cuivre (en noir) et de la poudre dendritique de cuivre (en rouge) pour des gammes d'énergies relatives A) au seuil du cuivre, B) au seuil de l'oxygène.

4.4 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la microstructure des composites *Cu/FC(ZrC)* synthétisés par métallurgie des poudres, et cherché à comprendre le mécanisme de formation de l'interphase en Zr_xC_y.

Les composites ont été élaborés par un procédé de compression uniaxiale en voie solide-liquide, qui a permis la formation d'interphases en carbure de zirconium à l'interface entre la matrice cuivre et les fibres de carbone, grâce au passage en phase liquide d'une poudre alliée de $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$. La voie de synthèse choisie a permis d'obtenir des composites denses, avec des fibres de carbone préférentiellement orientées perpendiculairement à l'axe de compression et avec une distribution homogène. Seul l'échantillon ***20-600***, contenant une forte proportion en $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$, présente une distribution en fibres non homogène. Une teneur en fibres de carbone de 50 %vol. induit la formation d'un réseau percolant de fibres conduisant à la fissuration du composite. Nous avons aussi constaté que la présence d'interphase n'était pas systématique dans les échantillons ***10-200*** et ***20-100***.

Par ailleurs, les observations MEB, MET ainsi que les analyses EELS ont montré la présence d'oxyde de zirconium ZrO_{2-x} au sein de la matrice pour tous les échantillons composites élaborés à partir de poudres $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$.

Concernant les interphases en Zr_xC_y, les observations ont montré qu'elles sont constituées de deux types de grains : des grains facettés d'une cinquantaine de nanomètres, généralement colonnaires, et des grains plus petits, nanométriques, équiaxiaux et non facettés. Toutefois, les épaisseurs désirées de Zr_xC_y, par l'ajout de la poudre alliée $Cu_{91,0}Zr_{9,0}$, ne sont pas atteintes. Il semblerait que la totalité du zirconium ne contribue pas à la formation des interphases. Ces résultats suggèrent que des réactions compétitives conduisent à la consommation de *Zr* et limitent l'épaisseur des interphases formées.

La présence fréquemment observée de *Cu* au niveau de l'interphase était inattendue. Cette observation a été faite dans des lames MET obtenues par FIB aussi bien que par PIPS. Nous pouvons donc penser que la présence de *Cu* à l'interphase n'est pas un artefact de préparation de lame. De plus, les observations faites dans le cadre de ce travail font écho à l'étude de Wu et al. [98]. Dans ce travail, les auteurs élaborent des composites *C-(ZrC-Cu)/C*, par infiltration réactive de préformes poreuses *C/C* par un mélange *Zr-Cu* fondu. Les auteurs montrent la formation d'une interphase Zr_xC_y continue autour du carbone pyrolytique (*PyC*). Des joints de grains enrichis en cuivre au sein de Zr_xC_y et une phase riche en *Cu* à l'interface *ZrC/PyC* sont également observés (Figure 4.34). La présence de cuivre associée à la formation d'une interphase Zr_xC_y semble donc être bien un fait caractéristique.

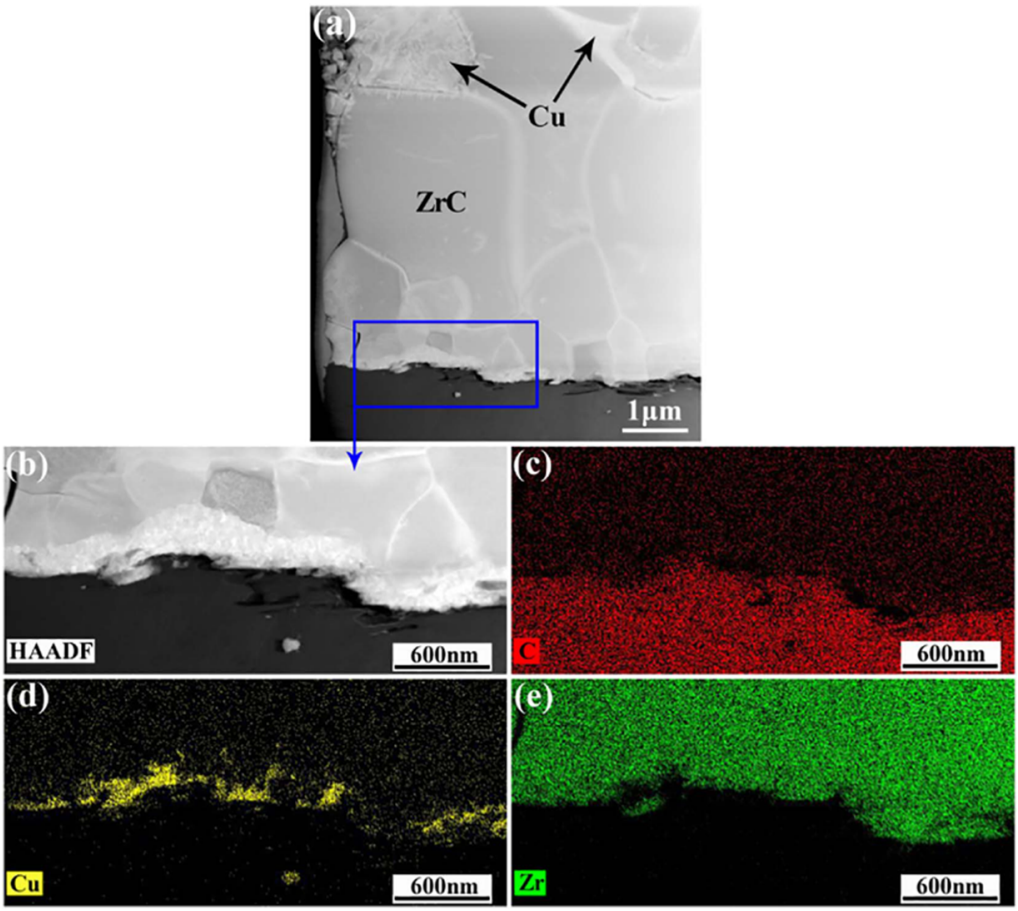

FIGURE 4.34 – a) Micrographie HAADF-STEM de l'interface entre la couche continue de Zr_xC_y et le *PyC* ; b) Zoom de la zone encadrée avec les cartographies des éléments : c) carbone, d) cuivre, e) zirconium [98].

La présence de *Cu* dans l'interphase peut suggérer la formation d'un composé ternaire *Cu-Zr-C*. Le diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr-C* est un bon outil pour comprendre la nature des phases formées au cours du traitement thermique à 1050 °C. Dans cette partie de la discussion, nous nous focaliserons sur les composites contenant 20 %vol. de fibres de carbone car ce sont les composites pour lesquels nous avons réalisé la caractérisation microstructurale la plus complète.

4.4.1 Apport des diagrammes d'équilibre de phases dans l'interprétation de la microstructure des échantillons composites

La Figure 4.35 représente le diagramme ternaire *Cu-Zr-C* calculé à 1050 °C en fractions molaires par Jérôme Roger (LCTS, Bordeaux) au moyen de la méthode *CALPHAD* et du logiciel *Thermocalc* [99] [100] [101].

Les lignes rouges correspondent aux équilibres solide-liquide (liquidus) séparant les différents domaines de phases du diagramme.

Sont également représentées sur le diagramme ternaire, en pointillés, les isoplèthes entre :

— le *C* et l'alliage $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ (en vert) (ce qui correspond à $Cu_{90,9}Zr_{9,1}$ (% en masse) - nous utiliserons la notation en pourcentage molaire par la suite) ;

— le *C* et le mélange *Cu* et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ pour le composite ***20-100*** (en jaune) ;

— le *C* et le mélange *Cu* et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ pour le composite ***20-200*** (en bleu) ;

— le *C* et le mélange *Cu* et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ pour le composite ***20-600*** (en rouge).

La composition des mélanges *Cu* – $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ – *C* utilisés pour élaborer les différents composites est repérée par une étoile.

Ce diagramme ternaire confirme l'absence de phases *Cu-C* stables et ne met en évidence aucune phase ternaire *Cu-Zr-C*. Dans la suite, nous nous intéresserons donc uniquement au diagramme binaire *Cu-Zr*.

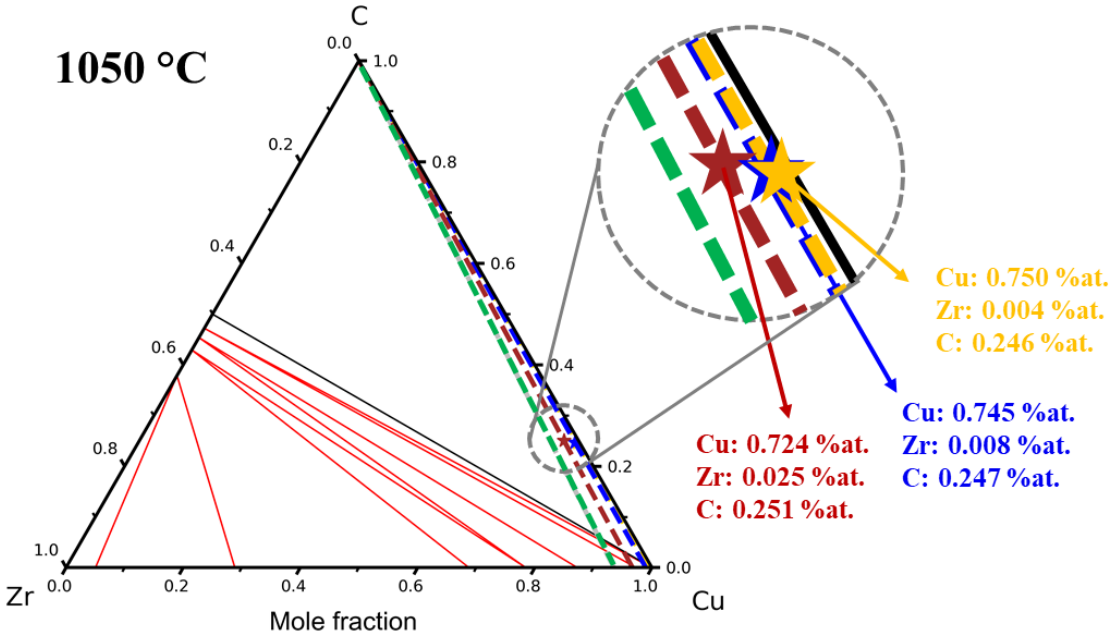

FIGURE 4.35 – Diagramme ternaire *Cu-C-Zr* calculé au moyen de la méthode *CALPHAD* (Coll. Jérôme Roger, LCTS Bordeaux) [99] [100] [101].

La Figure 4.36 présente le diagramme binaire *Cu-Zr* et précise le liquidus à 97,3 %at. en *Cu* à 1050 °C (étoile noire sur le diagramme). Sont représentés également les points correspondant à la composition des mélanges cuivre et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ pour les échantillons ***20-100*** (en jaune), ***20-200*** (en bleu), ***20-600*** (en rouge) ainsi que la composition de la poudre alliée $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ (en vert). La poudre alliée est bien située à gauche du liquidus sur ce diagramme : elle passe en phase liquide lors du processus.

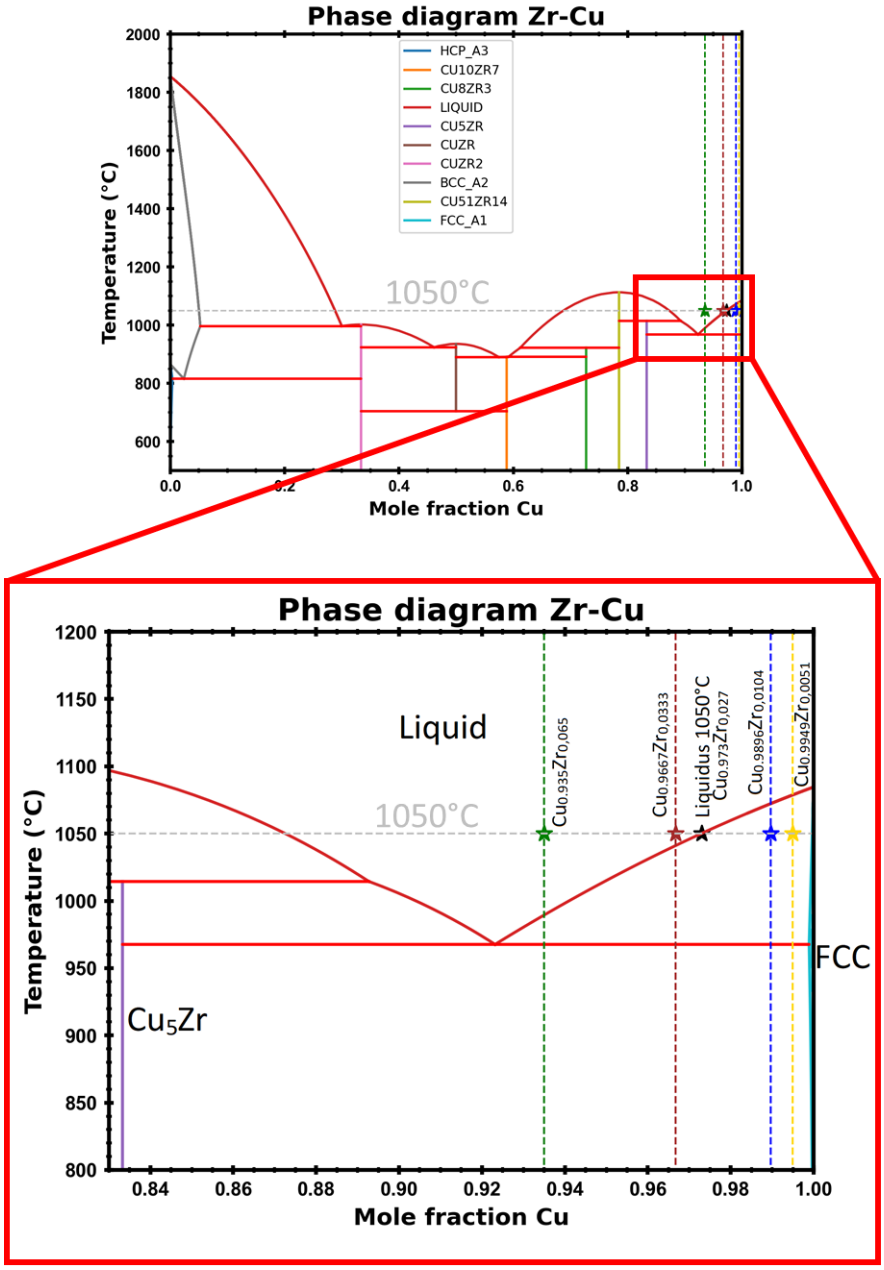

FIGURE 4.36 – Diagramme d'équilibre de phases *Cu-Zr* calculé par la méthode *CALPHAD* (Coll. J. Roger, LCTS Bordeaux). La composition de la poudre $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ (en vert), ainsi que celle des mélanges de poudres *Cu* et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ pour les échantillons ***20-100*** (en jaune), ***20-200*** (en bleu) et ***20-600*** (en rouge) sont indiquées.

Les points correspondant aux mélanges sont situés de part et d'autre du liquidus :

— Dans le cas des mélanges correspondant aux composites ***20-100*** et ***20-200***, le pourcentage atomique total de cuivre est supérieur à 97,3 % : le point d'équilibre de l'alliage se situe dans un domaine cuivre solide/liquide $Cu_{97,3}Zr_{2,7}$ correspondant à la composition du liquidus.

— Dans le cas du mélange correspondant au composite ***20-600***, le pourcentage atomique total de cuivre (96,67 %) est inférieur à 97,3 % : le point d'équilibre de l'alliage se situe dans le domaine de la phase liquide.

Cette distinction pourra être analysée en lien avec les observations microstructurales.

Lorsque la température de frittage atteint 1050 °C, la poudre alliée $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ passe à l'état liquide. Cette situation initiale (mélange poudre alliée liquide et poudre de cuivre solide) est alors hors équilibre. Le diagramme d'équilibre indique les états et compositions vers lesquels le système réel va tendre au cours de la synthèse.

Pour les composites ***20-100*** et ***20-200*** dont le point d'équilibre se situe dans le domaine biphasé constitué d'une phase liquide ($Cu_{97,3}Zr_{2,7}$) et de la phase solide *Cu*, le liquide formé à 1050 °C ($Cu_{93,5}Zr_{6,5}$) tend à se rapprocher de la composition du liquidus ($Cu_{97,3}Zr_{2,7}$). Dans un système isolé *Cu-Zr*, l'enrichissement du liquide en cuivre passera par la dissolution de la matrice cuivre. Dans le système réel, cet enrichissement peut également se faire par réaction du *Zr* avec les fibres (pour former les interphases Zr_xC_y) mais aussi avec l'oxygène (pour former des oxydes). Une autre possibilité est la précipitation de *Zr* au sein de la matrice. Une fois que le liquide a atteint la composition d'équilibre du liquidus, sa teneur en *Zr* demeure constante ($Cu_{97,3}Zr_{2,7}$) : toute réaction du *Zr*, avec les fibres de carbone et/ou de l'oxygène implique la précipitation de cuivre. Au fur et à mesure qu'on perd du *Zr*, la composition du mélange s'appauvrit en *Zr*, le point d'équilibre (étoile bleue) se décale vers les teneurs en cuivre plus élevées. Quand tout le *Zr* est consommé, tout le cuivre est solide.

Pour les composites ***20-600***, le point d'équilibre est dans la phase liquide. Dans un système isolé *Cu-Zr*, le mélange de poudre *Cu* et $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ passe entièrement en phase liquide. Dans le système réel, le *Zr* réagit avec les fibres de carbone et/ou l'oxygène, et donc la composition du liquide va tendre rapidement vers celle du liquidus. Dès lors, toute réaction du *Zr* avec les fibres de carbone et/ou l'oxygène s'accompagne de la précipitation du cuivre comme dans le cas des échantillons ***20-100*** et ***20-200***. On peut également remarquer que la quantité de $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ liquide initiale est bien plus importante dans l'échantillon ***20-600*** (environ trois fois plus en volume que pour l'échantillon ***20-200***, Tableau 2.3, § 2.2.1 b), Chapitre 2). Dès lors que la température de synthèse atteint 1050 °C, une grande quantité de phase liquide se forme mettant en mouvement les fibres de carbone au sein du composite. Les fibres ont dans ce cas tendance à "flotter" et à ségréger à la surface du liquide ce qui explique la distribution non homogène de celles-ci au sein de l'échantillon ***20-600*** comme montré sur la micrographie optique Figure 4.12 du § 4.2.1. Enfin, une partie du liquide $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ étant très loin des fibres de carbone à cause des phénomènes de ségrégation, la durée de synthèse devra être suffisamment longue afin de permettre à tout le *Zr* de réagir avec les fibres de carbone pour former les interphases en carbure de zirconium.

Dans la suite, nous présentons séparément le cas où *Zr* réagit avec les fibres pour former l'interphase en Zr_xC_y, en l'absence (système modèle) et en présence d'oxygène (système réel).

4.4.2 Cas où *Zr* réagit avec les fibres pour former l'interphase Zr_xC_y dans un système modèle en l'absence d'oxygène

- ***À*** t_0 (Figure 4.37A) :

Avant chauffage, le mélange des poudres est intime et certains grains sphériques de la poudre alliée $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ sont très proches, voire en contact, avec la fibre de carbone.

- ***À*** t_1 (Figure 4.37B) :

À 1050 °C, la poudre alliée passe à l'état liquide et ce liquide se répartit dans le volume de l'échantillon, en particulier à l'interface entre la fibre de carbone et les grains de cuivre dendritiques de la matrice. Ceci est favorisé par la grande affinité du zirconium pour le carbone et par la différence de morphologie entre les poudres dendritiques de cuivre et les fibres de carbone. Comme dit plus haut, d'un point de vue thermodynamique, la composition du liquide doit se rapprocher de celle du liquidus ($Cu_{97,3}Zr_{2,7}$).

- ***À*** t_2 (Figure 4.37C) :

Le liquide s'appauvrit en *Zr*, *Zr* qui réagit directement avec le carbone des fibres et donne lieu à la formation des premiers germes de Zr_xC_y à l'interface matrice cuivre/fibre de carbone. La composition du liquide se rapproche donc de celle du liquidus.

- ***À*** t_3 (Figure 4.37D) :

Les grains de Zr_xC_y croissent de la fibre de carbone vers la matrice cuivre [98]. La phase liquide appauvrie en *Zr* a atteint la composition du liquidus, et du cuivre solide est rejeté au fur et à mesure que le *Zr* est consommé par le C pour former l'interphase. Il y a co-existence de la phase liquide (97,3 %at. *Cu* et 2,7 %at. *Zr*) et du *Cu* métallique au sein de la matrice. La proportion de cuivre augmente, celle du liquide diminue lorsque l'épaisseur de l'interphase augmente.

- ***À*** t_f (Figure 4.37E) :

À la fin du processus, tout le *Zr* a été consommé pour former du Zr_xC_y, l'interphase contient des précipités de cuivre solide en bonne adéquation avec les micrographies MET et les cartographies associées (Figure 4.26 du § 4.3.1 b)).

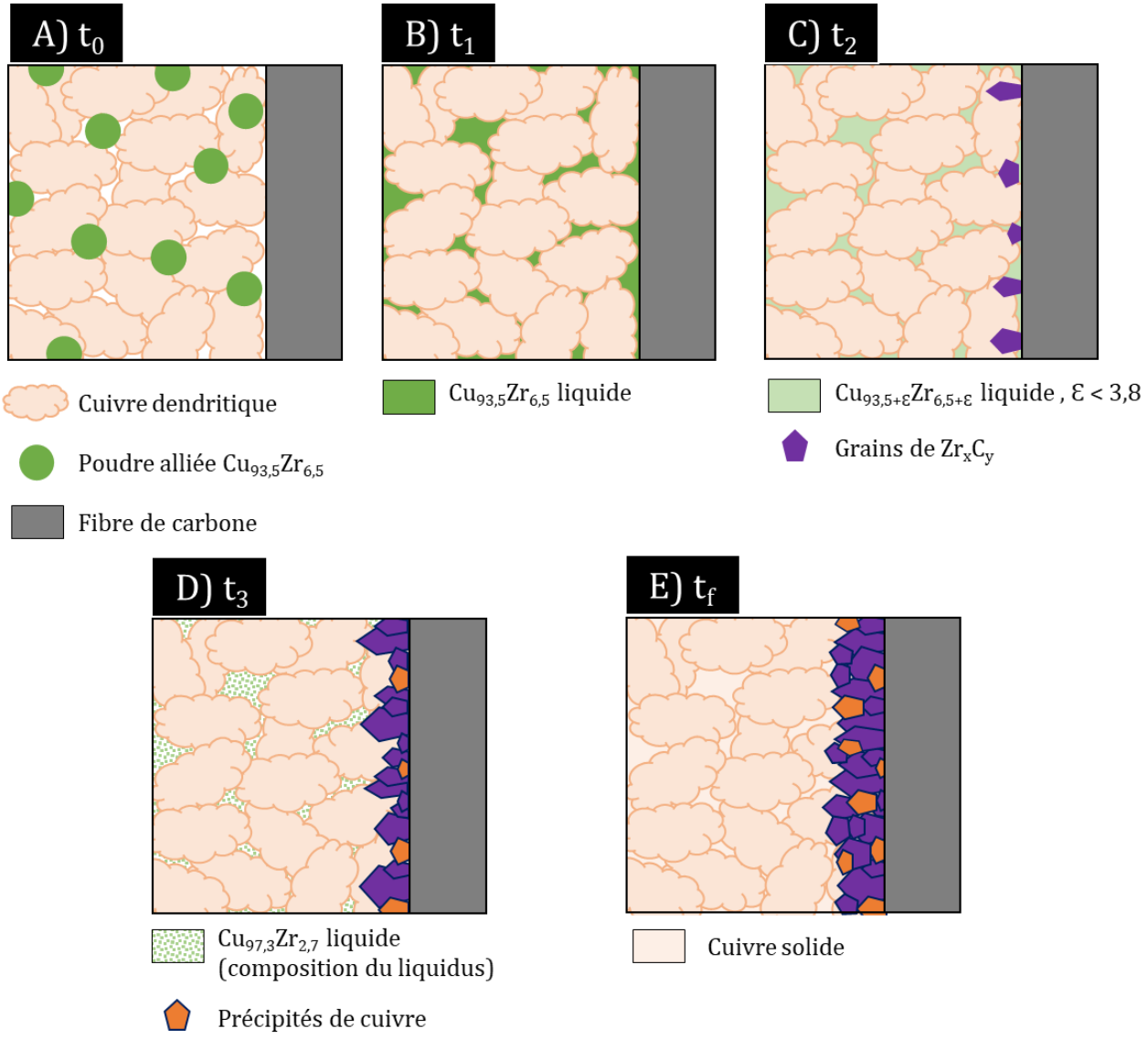

FIGURE 4.37 – Schéma illustrant le mécanisme de formation des interphase Zr_xC_y dans un système modèle en l'absence d'oxygène.

4.4.3 Formation de l'interphase en Zr_xC_y dans un système réel en présence d'oxygène

L'élément *Zr* est très "avide" d'oxygène : comme le montre le diagramme d'Ellingham en Figure 4.38, l'enthalpie de formation de l'oxyde de zirconium est -210 kcal.mol^{-1} à 1050 °C (Figure 4.38), et donc inférieure à celle de Zr_xC_y (-22 kcal.mol^{-1}, Coll. J. Roger, LCTS Bordeaux - *CALPHAD*) à 1050 °C.

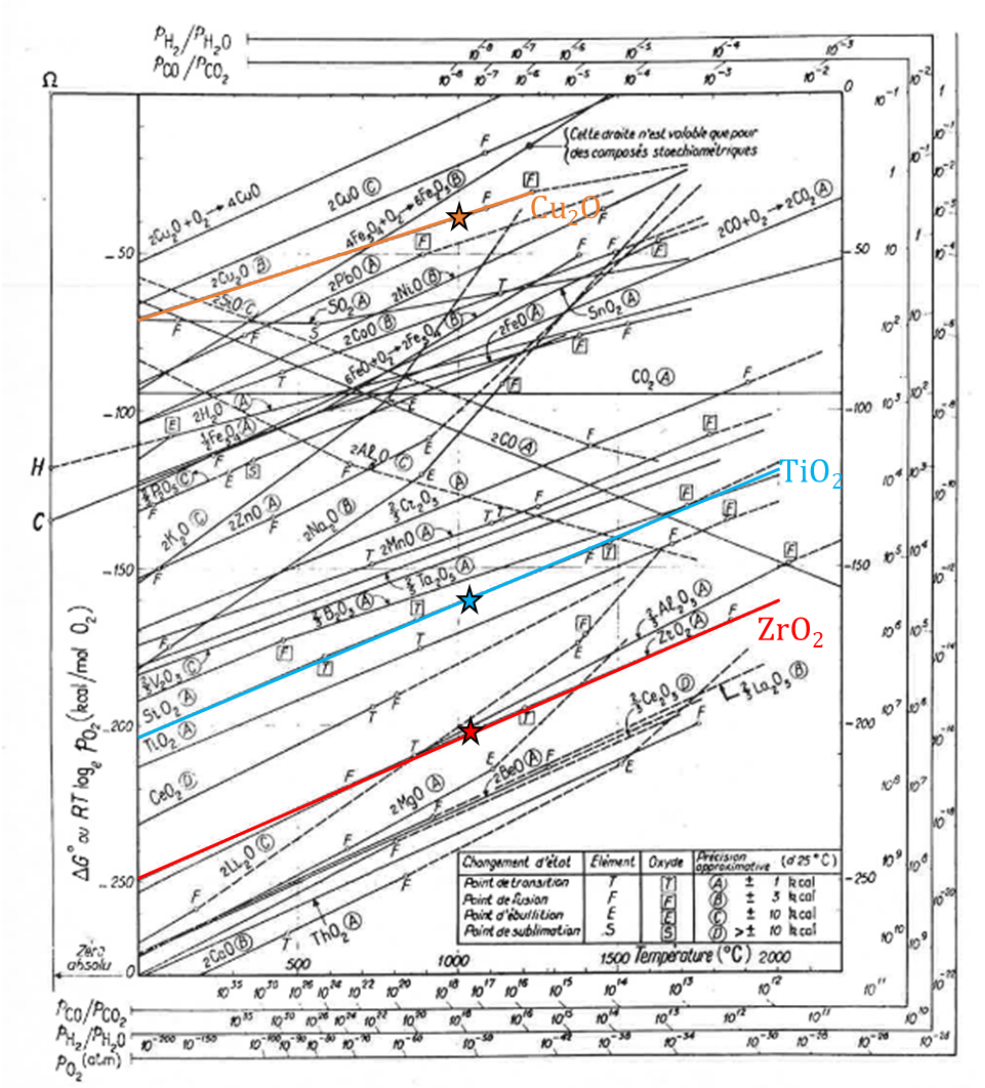

FIGURE 4.38 – Diagrammes d'Ellingham de différents oxydes [102].

Deux sources potentielles d'oxygène inhérentes à l'utilisation de matériaux pulvérulents et aux procédés d'élaboration et de mise en forme contribuent inévitablement à la formation d'un oxyde de zirconium :

— L'oxydation superficielle des poudres de $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ au cours du procédé d'élaboration par atomisation (Figure 4.7 du § 4.1.2) ainsi que l'oxydation au cours du stockage sous air ;

— L'oxydation au cours de la compression uniaxiale à 1050 °C réalisée sous vide primaire via le piégeage de l'oxygène gazeux au sein de l'échantillon compacté. Le diagramme d'Ellingham montre que l'oxyde de zirconium se formera plus facilement que l'oxyde de cuivre.

À 1050 °C, la poudre alliée passe à l'état liquide et ce liquide déficitaire en *Zr*, du fait de l'oxydation superficielle des poudres $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$, se répartit dans le volume de l'échantillon. Le *Zr* du liquide présente aussi une grande affinité avec l'oxygène piégé dans l'échantillon. À ce stade, la quantité de *Zr* disponible dans le liquide est donc moins importante que la quantité souhaitée. Par conséquent, la composition du

liquide se rapproche de celle du liquidus ($Cu_{97,3}Zr_{2,7}$) par rapport à celle d'un mélange de poudres sans phénomène d'oxydation.

Le *Zr* non oxydé réagit alors avec le carbone des fibres et donne lieu à la formation des interphases en Zr_xC_y comme décrit précédemment (Figure 4.37 du § 4.4.2). Les interphases ont nécessairement une épaisseur moins importante que celle prévue par le calcul.

4.4.4 Comparaison avec la formation d'une interphase en Ti_xC_y dans un système réel en présence d'oxygène

Azina [15] a étudié la formation d'interphases en carbure de titane et en carbure de zirconium au cours de l'élaboration par compression uniaxiale en voie solide-liquide (méthode d'élaboration identique à celle utilisée dans le cadre de cette étude). L'auteur a observé que les interphases en carbure de titane sont plus épaisses (200 nm [80]) que celles en carbure de zirconium (estimée par l'auteur à 100-125 nm [15]), pour des composites à 40 %vol. en fibres de carbone.

On peut associer cette différence significative d'épaisseur à l'affinité des éléments *Ti* et *Zr* avec l'oxygène. D'après le diagramme d'Ellingham (Figure 4.38), la formation de ZrO_{2-x} est plus favorable que celle du TiO_2, ce qui limite la quantité de *Zr* disponible pour la formation de l'interphase en Zr_xC_y.

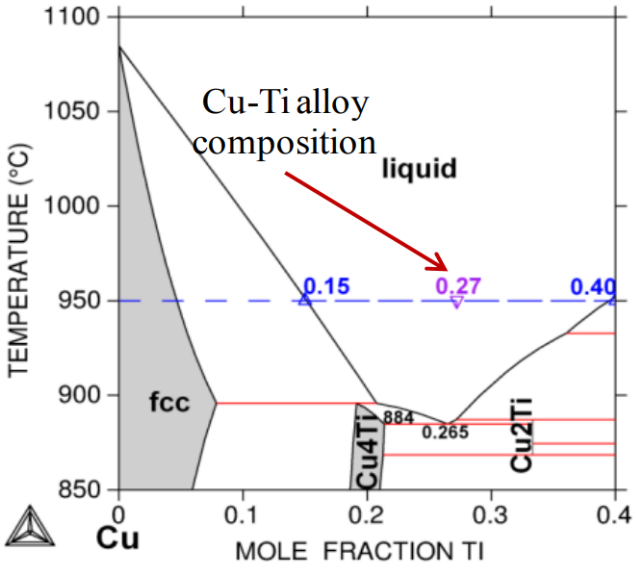

FIGURE 4.39 – Diagramme d'équilibre de phases *Cu-Ti* [15].

Au vu des paramètres de l'essai, on remarque, par comparaison des diagrammes d'équilibre de phases *Cu-Ti* (Figure 4.39) et *Cu-Zr* (Figure 4.36 du § 4.4.1), que la composition du liquidus en *Zr* est de 2,7 %at. alors qu'elle est de 15 %at. en *Ti*. Même en tenant compte du fait que la phase solide à la température de l'essai est une solution solide *Cu(Ti)* à environ 5 %at. de titane, la quantité de titane disponible pour

la constitution de l'interphase est supérieure à la quantité de Zr, ce qui pourrait éventuellement être à l'origine d'une plus grande épaisseur des interphases en Ti_xC_y comparativement à celles en Zr_xC_y.

4.4.5 Microstructure de la matrice des composites *Cu/FC(ZrC)*

Dans la matrice cuivre, différentes phases secondaires ont été détectées. Elles ont été identifiées par EELS et analyses EDS en MEB et MET comme étant majoritairement de l'oxyde de zirconium ZrO_{2-x}, et très minoritairement des grains nanométriques de Cu_xZr_y et Zr. La présence de l'élément d'addition Zr dans la matrice est une observation déjà rapportée dans la littérature : Chen et al. [66] mentionnent la présence de zirconium ou de titane respectivement dans la matrice cuivre de composites renforcés par des plaquettes de graphite (48 % en masse) et des fibres de carbone (2 % en masse) enrobées de *Cu-X* (X = *Zr* ou *Ti*) avant le pressage uniaxial à chaud (980 °C). La présence du titane et de zirconium est attestée par des analyses EDS menées au MEB, la composition des phases n'est pas discutée. De même, Li et al. [59] rapportent la présence de titane dans des composites à matrice cuivre renforcés par du diamant préalablement revêtu par du titane. Dans ce cas, la présence de titane est attestée par la présence des pics de la structure de titane dans les spectres DRX. Enfin, Azina et al. [80], montrent que quand le taux de fibre est faible (10 %vol.) dans des composites *Cu-(Cu-Ti)/FC*, tout le titane n'est pas consommé pour former une interphase Ti_xC_y. Azina et al., à partir de mesures du paramètre de maille, propose que le titane non consommé et le cuivre forment une solution solide. Dans tous les cas, les auteurs proposent que la présence de titane ou de zirconium dans la matrice, quelle que soit sa forme, implique une chute de la conductivité thermique.

Dans notre cas, nous avons montré la présence systématique de l'oxyde ZrO_{2-x} dans la matrice. En raison de la faible conductivité thermique de cet oxyde de zirconium, 2,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [103], la présence de cette phase secondaire dans la matrice affectera les propriétés thermiques des composites *Cu/FC(ZrC)*.

La proportion volumique de zircone a été estimée par deux méthodes dont les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3.

La première méthode est fondée sur le fait qu'on observe au sein de la matrice des couronnes d'oxyde dont le diamètre intérieur est comparable à celui des particules de poudres alliées $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ (Figures 4.3 du § 4.1.2 et 4.29 du § 4.3.2). On considère alors que l'ensemble des particules de poudre alliée est recouvert d'oxyde, et que c'est cet oxyde, présent initialement sur les poudres, qui correspond à l'oxyde observé dans la matrice du composite. En déterminant cette quantité d'oxyde recouvrant les poudres, on peut donc estimer la quantité d'oxyde dans la matrice.

On suppose que :

— l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 150 à 450 nm, épaisseur estimée à partir des micrographies obtenues par MEB sur les poudres de $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ produite par atomisation (Figure 4.7 du

§ 4.1.2) ;

— le diamètre médian des particules est 17 µm (d'après les données fournisseur).

Avec cette méthode, la détermination de la proportion volumique de ZrO_{2-x} repose sur plusieurs approximations. En effet, on considère une coquille continue d'oxyde sur les poudres, or l'observation des "couronnes" d'oxyde dans la matrice montre que ce n'est pas toujours le cas (Figure 4.29 du § 4.3.2). De plus, pour le calcul, on a utilisé le diamètre médian de l'ensemble des particules, cependant, la distribution en taille de particules présente une large dispersion, notamment avec un épaulement correspondant à des particules plus fines. Enfin, dans cette méthode, on considère que tout l'oxyde provient des poudres initiales or il est probable qu'il y ait un phénomène d'oxydation additionnel pendant le frittage.

La seconde approche consiste à mesurer indirectement la quantité de ZrO_{2-x} au sein de la matrice à partir de la mesure de l'épaisseur de l'interphase en Zr_xC_y. Connaissant l'épaisseur de l'interphase, on peut en déduire la quantité de *Zr* consommée pour former le Zr_xC_y. On suppose ici que le *Zr* non consommé est présent dans la matrice très majoritairement sous forme d'oxyde. En se basant sur les observations MEB et MET (§ 4.3.1), on calcule la quantité de ZrO_{2-x} présent dans la matrice en considérant que les interphases formées ont une épaisseur de 50 nm pour l'échantillon ***20-100*** (les observations MEB ont montré que certaines fibres ont une interphase, non régulière et non continue avec une épaisseur maximale de 50 nm), 150 nm pour l'échantillon ***20-200*** et ***20-600***. L'incertitude de cette approche réside principalement dans l'estimation de l'épaisseur des interphases, basée sur la mesure d'épaisseur de quelques interphases seulement. Ainsi, si pour le calcul, l'épaisseur d'interphase prise en compte est minimisée, alors la proportion en ZrO_{2-x} sera surestimée.

Le Tableau 4.3 suivant résume la proportion volumique en ZrO_{2-x} obtenue selon les deux méthodes pour les échantillons ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***. Nous avons également calculé la proportion maximale de ZrO_{2-x} que peut contenir la matrice, à partir de la quantité de *Zr* initialement ajoutée, dans le cas où aucune interphase Zr_xC_y n'a été formée.

	20-100	***20-200***	***20-600***
Méthode 1	[0,4 - 1,1]	[0,8 - 2,3]	[2,6 - 7,2]
Méthode 2	0,7	0,7	6,9
Taux de ZrO_2 maximum	1,4	2,9	9,0

TABLEAU 4.3 – Proportion volumique en ZrO_{2-x} au sein de la matrice calculée selon deux méthodes, 1) selon la proportion d'oxyde présent sur les poudres $Cu_{93,5}Zr_{6,5}$ initiales, 2) de manière indirecte, à partir de l'épaisseur des interphases en Zr_xC_y. Proportion volumique en ZrO_{2-x} calculée à partir de la proportion initiale en *Zr* lorsque aucune interphase n'est formée.

Dans le cas de l'échantillon ***20-600***, le taux de ZrO_{2-x} calculé par les deux méthodes atteint un maximum d'environ 7 % volumique : la matrice peut donc être considérée comme un composite biphasé, constitué de cuivre et de ZrO_{2-x}. Nous discuterons de l'influence de la présence de ZrO_{2-x} dans la matrice sur les propriétés thermiques dans le chapitre suivant. Nous considérerons les résultats de proportion volumique en ZrO_{2-x} obtenus par la *Méthode 1*.

Chapitre 5

Relation microstructure et conductivité thermique

Sommaire

5.1 Conductivité thermique et modèles 142

5.1.1 Conductivité thermique 142

5.1.2 Modèle d'Hasselman-Johnson 143

5.1.3 Conductance thermique à l'interface matrice/renfort (paramètre h_c du modèle HJ) . 147

5.1.4 Conductivité thermique des fibres de carbone (paramètre k_r du modèle HJ) 150

5.1.5 Conductivité thermique de la matrice (paramètre k_m du modèle HJ) 153

5.2 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* verticaux 154

5.2.1 Échantillons verticaux de référence (Sans interphase) 154

5.2.2 Échantillons verticaux avec interphase et 20 % volumique de fibres de carbone . . . 158

5.3 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* horizontaux 162

5.3.1 Échantillons horizontaux de référence (Sans interphase) 162

5.3.2 Échantillons horizontaux avec interphase et 20 % volumique de fibres de carbone . 166

Ce chapitre présente l'étude des propriétés thermiques, en particulier la mesure de conductivité thermique, des composites *Cu/FC(ZrC)*. Les résultats obtenus seront discutés en lien avec l'étude microstructurale du Chapitre 4. En particulier, nous pourrons discuter le rôle de la proportion volumique en renforts, leur orientation, la microstructure de la matrice ainsi que la présence ou non d'interphase en carbure de zirconium.

De nombreux modèles ont été développés pour prédire la conductivité thermique dans des composites multiphasés. Des synthèses bibliographiques sont proposées par Sidhu et al. [12] et Pietrak et al. [104] qui présentent les modèles de prédiction de la conductivité thermique. Pour discuter quantitativement le rôle de chacun des éléments microstructuraux, nous utiliserons le modèle Hasselman-Johnson [16] qui définit une conductivité thermique effective des composites à partir des paramètres suivant :

— h_c, conductance de l'interface ;

— k_r, conductivité thermique du renfort ;

— k_m, conductivité thermique de la matrice ;

Par ailleurs, chacun de ces trois paramètres peut être évalué indépendamment du modèle de Hasselman-Johnson.

Nous présenterons tout d'abord le modèle de Hasselman-Johnson ainsi que les modèles disponibles pour estimer h_c, k_r et k_m.

Les propriétés thermiques des composites *Cu/FC* et *Cu/FC(ZrC)* seront ensuite étudiées, en distinguant les configurations verticales et horizontales. Pour chacune de ces configurations, on traitera dans un premier temps les échantillons sans interphase. Puis nous étudierons pour une proportion volumique fixée à 20 % en fibres de carbone, l'effet de la présence d'une interphase en carbure de zirconium et la variation de l'épaisseur de cette dernière sur la conductivité thermique des composites.

5.1 Conductivité thermique et modèles

5.1.1 Conductivité thermique

À l'échelle microscopique, l'énergie thermique se caractérise par ce qu'on appelle l'agitation thermique, c'est-à-dire le mouvement vibratoire des atomes autour de leur position d'équilibre. Un transfert thermique se produit lorsque de l'énergie interne est déplacée en réponse à un gradient de température. Il existe trois modes de transfert de chaleur bien connus :

1. ***Conduction :*** transfert de chaleur à travers un matériau solide ou entre des matériaux en contact direct sans déplacement de matière ;

2. ***Rayonnement :*** transfert de chaleur par des ondes électromagnétiques sans nécessiter de milieu matériel pour se propager ;
3. ***Convection :*** transfert de chaleur par le mouvement de fluides (liquides ou gaz).

Alors que les phénomènes de convection et rayonnement sont plus adaptés à des systèmes liquides ou gazeux, seul le transfert thermique par conduction est à considérer dans le cas des composites à matrice métallique. On peut définir alors la conductivité thermique (k en W.m^{-1}.K^{-1}), grandeur physique qui caractérise la possibilité du matériau à laisser passer la chaleur ; elle indique l'aptitude d'un matériau à conduire l'énergie thermique par unité de longueur et sous un gradient de température. Cette conductivité peut résulter de deux mécanismes : soit le déplacement des électrons libres, soit un transfert lié aux oscillations du réseau cristallin, c'est-à-dire les phonons.

En supposant un matériau homogène et isotrope, la loi de Fourier (Éq. 5.1) relie la densité de flux thermique ($\vec{q}$), au gradient de température ($\vec{\nabla}T$), avec la conductivité thermique.

$$\vec{q} = -k\vec{\nabla}T \tag{5.1}$$

Dans le cas des composites, qui ne sont pas des matériaux homogènes, on définit une conductivité thermique macroscopique effective.

Nos matériaux n'étant pas isotropes, la loi de Fourier (Éq. 5.1) se réécrit en considérant la conductivité comme un tenseur sous la forme (Éq. 5.2) :

$$\vec{q} = -\bar{\bar{k}}\vec{\nabla}T \tag{5.2}$$

Nous distinguerons dans nos mesures, la conductivité dans les échantillons verticaux (kV), et les échantillons horizontaux (kH) schématisés en Figure 2.7 (§ 2.4.1, Chapitre 2) ; dans chacun des cas, les conductivité thermiques sont mesurées unidirectionnellement dans la direction du flux de chaleur ($\vec{q}$) et du gradient de température ($\vec{\nabla}T$).

5.1.2 Modèle d'Hasselman-Johnson

Hasselman et Johnson ont étudié des matériaux composites à matrice céramique vitreuse et renforts en fibres de carbone. Le modèle d'Hasselman-Johnson [16], déduit du modèle de Rayleigh [104] [105], considère un réseau de renforts cylindriques longs de rayon a' et de fraction volumique f_r, répartis dans une matrice continue et le flux de chaleur est perpendiculaire aux cylindres. L'apport de ce modèle est, non seulement la prise en compte de la géométrie du renfort mais aussi celle de la résistance thermique interfaciale via la conductance d'interface (h_c).

La conductivité thermique effective (k_{eff}) est donnée par l'expression 5.3 avec k_m la conductivité thermique de la matrice et k_r celle du renfort.

$$k_{\text{eff}} = k_m \times \frac{\left[\left(\frac{k_r}{k_m} - 1 - \frac{k_r}{a' h_c}\right) f_r + \left(1 + \frac{k_r}{a' h_c} + \frac{k_r}{k_m}\right)\right]}{\left[\left(1 + \frac{k_r}{a' h_c} - \frac{k_r}{k_m}\right) f_r + \left(1 + \frac{k_r}{a' h_c} + \frac{k_r}{k_m}\right)\right]} \tag{5.3}$$

Le modèle de Hasselman-Johnson (HJ) est couramment utilisé pour évaluer la conductivité thermique des composites renforcés par des fibres courtes [15] [39] [69]. Nous l'utiliserons également même si les renforts de nos composites ne sont pas assimilables à des cylindres longs et parallèles entre eux. On peut noter également que, si dans le cas des échantillons verticaux l'orientation du flux vis-à-vis des renforts est celle du modèle, ce n'est forcément plus le cas pour les échantillons horizontaux.

Ci-après, nous analysons la sensibilité de k_{eff} au paramètre h_c dans le modèle Hasselman-Johnson. Nous distinguerons le cas des échantillons verticaux de celui des échantillons horizontaux.

- ***Cas des échantillons verticaux***

La Figure 5.1 représente pour différentes fractions volumiques de renfort (10 %vol., 20 %vol. et 40 %vol.), l'évolution de k_{eff}, en fonction de la conductance d'interface h_c, dans le cas d'un composite vertical "idéal" avec les paramètres suivants :

— k_m = 401 W.m^{-1}.K^{-1} (conductivité thermique du cuivre de la littérature [17]) ;

— $k_r = k_{FC,T}$ = 10 W.m^{-1}.K^{-1} (la conductivité transverse des fibres de carbone, le flux de chaleur coupe toutes les fibres selon leur section transverse) ;

— a' = 5.10^{-6} m (données fournisseur pour des fibres de carbone selon la direction transverse).

On remarque que pour ces échantillons verticaux (Figure 5.1), à 40 % vol. en fibres, la conductivité thermique varie de moins de 4 % quand h_c varie de 5 ordres de grandeur : $k_{eff} \approx 172$ W.m^{-1}.K^{-1} pour $h_c = 10^5$ W.m^{-2}.K^{-1} et $k_{eff} \approx 180$ W.m^{-1}.K^{-1} pour $h_c = 10^{10}$ W.m^{-2}.K^{-1}. Pour les autres fractions volumiques en fibres, nous obtenons des variations encore plus faibles (2 % à 20 %vol. *FC* et 1 % à 10 %vol. *FC*).

Nous en déduisons alors que dans le cas des échantillons verticaux, la valeur de la conductance d'interface a un effet négligeable sur la valeur de la conductivité thermique effective des composites.

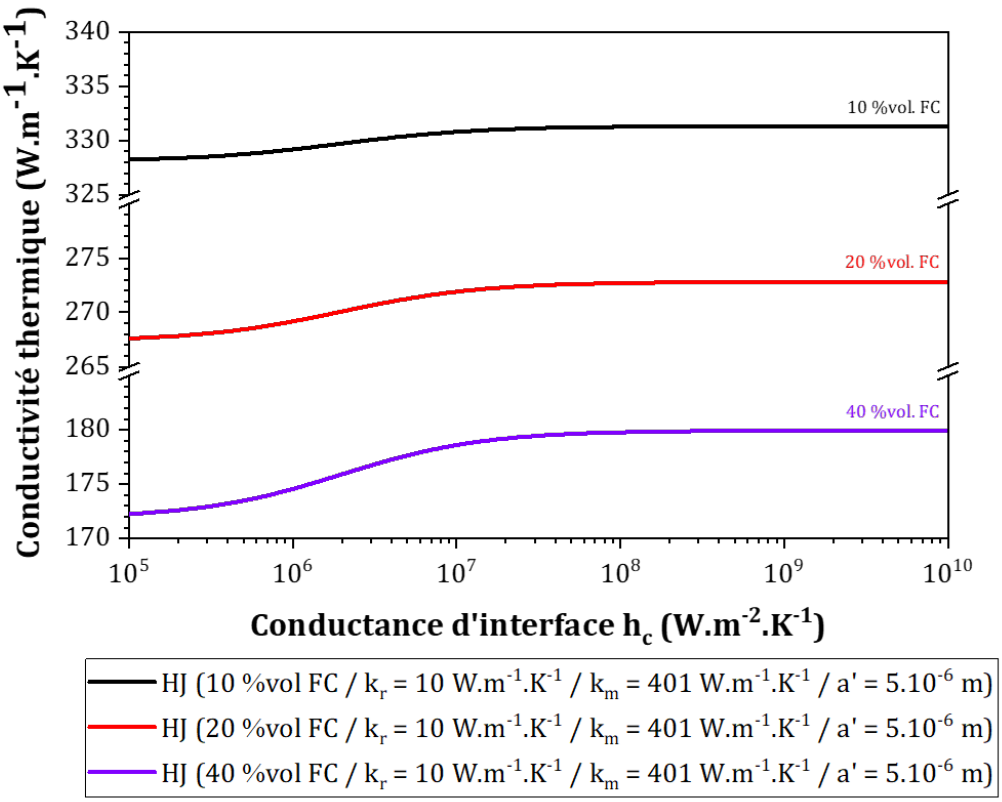

FIGURE 5.1 – Conductivité thermique effective en fonction de la conductance d'interface, d'après le modèle de Hasselman-Johnson, dans le cas de composites *Cu/FC* verticaux "idéaux" avec 10 % (courbe noire), 20 % (courbe rouge) et 40 % (courbe violette) volumique en fibres de carbone. Les valeurs de k_m, k_r et a' sont issues de la littérature ou des données fournisseur.

k_r étant très inférieure à k_m, la valeur de conductance thermique effective est contrôlée par l'écart entre les deux conductivités. Ceci reste valable jusqu'à un ratio k_m/k_r plus faible, avec k_m = 350 W.m^{-1}.K^{-1} et k_r = 30 W.m^{-1}.K^{-1}, où la variation de la conductivité thermique est de 10 % pour les échantillons à 40 %vol. *FC*, ce qui correspond à l'incertitude sur la mesure des conductivités thermiques des composites. Nous en concluons d'une part que nous pourrons considérer h_c infini dans l'analyse des échantillons verticaux, et d'autre part que nous ne pouvons pas déterminer la valeur réelle de h_c à partir des mesures effectuées sur des échantillons verticaux.

Ainsi, pour les échantillons verticaux, nous pouvons réécrire le modèle de Hasselman-Johnson en considérant h_c tendant vers l'infini :

$$k_{\text{eff}} = k_m \times \frac{\left(\frac{k_r}{k_m} - 1\right) f_r + \left(1 + \frac{k_r}{k_m}\right)}{\left(1 - \frac{k_r}{k_m}\right) f_r + \left(1 + \frac{k_r}{k_m}\right)} \tag{5.4}$$

- ***Cas des échantillons horizontaux***

La Figure 5.2 représente pour différentes fractions volumiques du renfort (10 %vol., 20 %vol. et 40 %vol.), l'évolution de la conductivité thermique effective k_{eff}, en fonction de la conductance d'interface h_c, dans le cas d'un composite horizontal "idéal". Les paramètres sont cette fois :

— k_m = 401 W.m^{-1}.K^{-1} (conductivité thermique du cuivre de la littérature [17]) ;

— a' = 5.10^{-6} m (données fournisseur pour des fibres de carbone selon la direction transverse) ;

— $k_r = k_{FC,(T,L)_{moy}}$ = 280 W.m^{-1}.K^{-1} : pour les composites horizontaux, les fibres sont orientées aléatoirement dans des plans parallèles au flux de chaleur. 280 W.m^{-1}.K^{-1} correspond à la conductivité thermique moyenne entre la conductivité thermique longitudinale et transversale de fibres de carbone, estimation utilisée dans la littérature [15] [69].

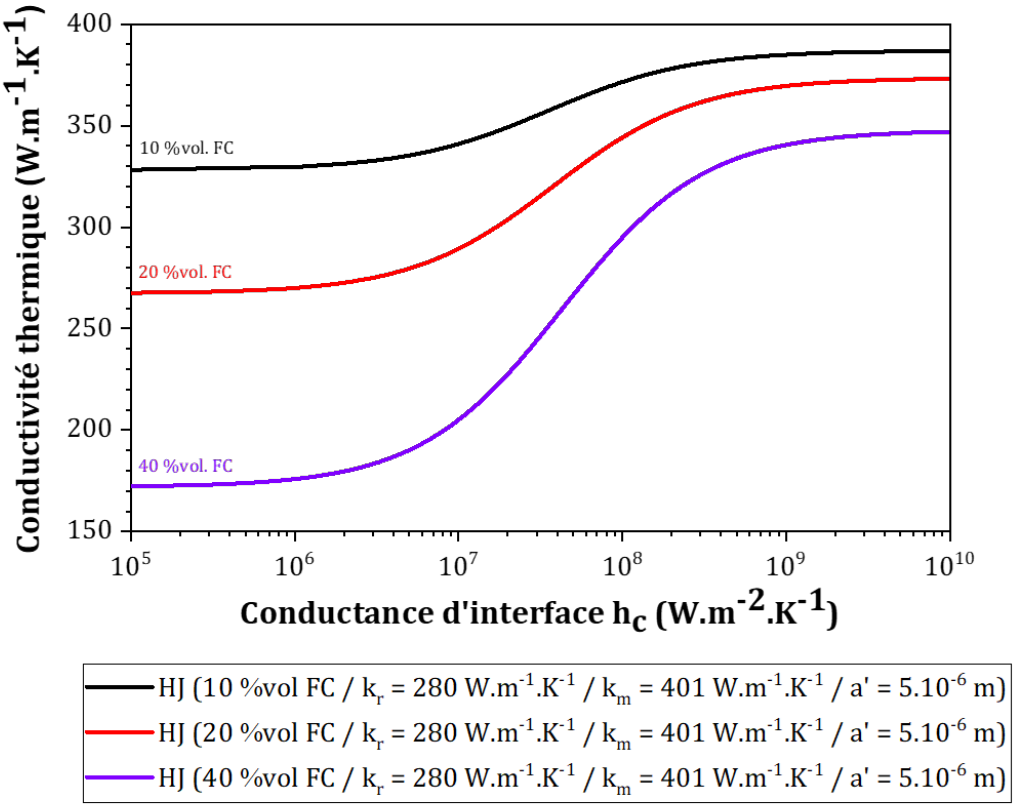

FIGURE 5.2 – Conductivité thermique effective en fonction de la conductance d'interface, d'après le modèle de Hasselman-Johnson, dans le cas de composites *Cu/FC* horizontaux "idéaux" avec 10 % (courbe noire), 20 % (courbe rouge) et 40 % (courbe violette) volumique en fibres de carbone. Les valeurs de k_m, a' étant issus de la littérature ou des données fournisseur, k_r étant la moyenne de la conductivité thermique longitudinale et transversale des fibres de carbone.

On remarque que pour les échantillons horizontaux, contrairement aux verticaux, la variation de la conductivité thermique effective des composites en fonction de h_c n'est plus négligeable. En effet, à 40 %vol. en *FC*, $k_{eff} \approx 172$ W.m^{-1}.K^{-1} pour $h_c = 10^5$ W.m^{-2}.K^{-1} et $k_{eff} \approx 347$ W.m^{-1}.K^{-1} pour $h_c = 10^{10}$ W.m^{-2}.K^{-1}, soit une variation sur la conductivité thermique de 50 % pour un h_c variant de 5 ordres de grandeur. Les variations sur k_{eff} sont de 15 % à 10 %vol. *FC* et 30 % à 20 %vol. *FC*.

Nous remarquons que, quelle que soit la fraction volumique de renforts, c'est pour h_c compris entre 10^6 et 10^9 W.m^{-2}.K^{-1} que k_{eff} varie de manière significative avec h_c.

Ainsi, dans le cas des échantillons horizontaux, nous utiliserons le modèle de Hasselman-Johnson "classique" (Éq. 5.3) pour discuter des résultats expérimentaux.

5.1.3 Conductance thermique à l'interface matrice/renfort (paramètre h_c du modèle HJ)

L'interface représente une rupture du réseau cristallin régulier où se propagent les porteurs de chaleur, phonons ou électrons, et les échanges thermiques entre matrice et renfort n'y sont pas idéaux. La perturbation du flux thermique peut provenir ou bien d'une mauvaise interface et/ou de la différence de propriétés vibratoire et électronique des deux phases. En effet, les porteurs de chaleur (phonons ou électrons) seront diffusés à l'interface et le transfert de chaleur moins efficace [104].

Ainsi, même dans le cas d'une interface "parfaite" (sans décohésion), cette perturbation locale donne lieu à l'apparition d'une résistance thermique d'interface (R_{int}) définie comme étant le rapport de la discontinuité de température à l'interface (ΔT) sur le flux thermique par unité de surface (φ) circulant à travers l'interface entre deux phases en contact (Figure **??**) [106]. Par analogie aux propriétés électriques, l'inverse de la résistance thermique d'interface est la conductance thermique d'interface h_c (en W.m^{-2}.K^{-1}, Éq. 5.5) [107].

$$R_{\text{int}} = \frac{\Delta T}{\varphi} = \frac{1}{h_c} \tag{5.5}$$

Dans le cas *Cu/C*, comme vu précédemment, il existe une discontinuité de structure et un changement dans le phénomène de la conduction de la chaleur. En effet, la conductivité thermique du métal est due majoritairement à la contribution électronique alors que pour le graphite, la contribution est attribuée majoritairement aux phonons [108]. Afin que le transport de chaleur s'effectue entre phonons et électrons de part et d'autre de l'interface, deux mécanismes sont possibles :

- ***Le couplage électron/phonon :*** les électrons de la matrice interagissent directement avec les phonons du renfort ($R_{int} = R_{ep}$) ;
- ***Le couplage phonon/phonon :*** les électrons et les phonons de la matrice interagissent, puis les phonons

de la matrice vont réagir avec ceux du renfort ($R_{int} = R_{pp}$).

L'hypothèse de considérer le couplage électron/phonon négligeable est couramment utilisée dans la littérature et nous l'appliquons pour cette étude.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour calculer le coefficient de transmission des phonons :

- ***L'Acoustic-Mismatch Model (AMM) :*** considère les phonons comme une onde plane se propageant dans deux milieux continus séparés par une surface plane. Il va prendre en compte les réflexions et réfractions spéculaires des phonons à l'interface. Ce modèle permet une bonne approximation de la résistance thermique de l'interface (R_{pp}) à basse température. En effet, dans ces conditions, la longueur d'onde des phonons est élevée, dépassant le pas du réseau atomique, permettant de considérer le milieu comme continu.
- ***Le Diffuse-Mismatch Model (DMM) :*** considère la diffusion élastique des phonons à l'interface. La résistance thermique de l'interface (R_{pp}) est bien décrite à haute température puisque à ces températures, la longueur d'onde des phonons est très courte (de l'ordre du nanomètre), favorisant leur diffusion par l'interface. À la différence du modèle AMM, le modèle DMM conviendra aux surfaces dont la rugosité n'est pas contrôlée.

Pour des interfaces solide-solide, les deux modèles diffèrent peu [106]. Dans le cas de notre étude, nous avons choisi d'utiliser le modèle DMM pour estimer les conductances d'interface. Les valeurs que nous obtiendrons surestimeront la conductance : elles ne prennent pas en compte la nature réelle chimique et mécanique de l'interface mais uniquement la différence de propriétés physiques de deux matériaux de part et d'autres d'une interface parfaite.

Dans le modèle du Diffuse Mismatch Model (DMM), la conductance thermique interfaciale $h_{1/2}$ (en $W/m^2.K$) est l'inverse de la résistance thermique surfacique $R_{1/2}$:

$$h_{1/2} = \frac{1}{R_{1/2}} \tag{5.6}$$

L'expression de $R_{1/2}$ peut être approximée à [106] :

$$R_{1/2} = \frac{4}{\tau_{1\to2} \cdot C_p^{\mathrm{vol},1} \cdot v_1} \tag{5.7}$$

avec :

— $\tau_{1\to2}$, le coefficient de transmission des phonons à l'interface telle que :

$$\tau_{1\to2}(\omega) = \frac{\sum_{i=L,T} v_{i,2}^{-2}}{\sum_{i=L,T} v_{i,1}^{-2} + \sum_{i=L,T} v_{i,2}^{-2}} \tag{5.8}$$

où 1 est le matériau ayant la température de Debye la plus faible ($\theta_{D,1} < \theta_{D,2}$) et v est la vitesse transverse (v_T) ou longitudinale (v_L) des phonons (m.s^{-1}) dans les matériaux 1 ou 2.

— $C_p^{\text{vol},1}$, la capacité thermique volumique du matériau 1 telle que :

$$C_p^{\text{vol},1} = C_p^{\text{mass},1} \times \rho_1 \tag{5.9}$$

avec $C_p^{\text{mass},1}$ la capacité thermique massique du matériau 1 (J·kg^{-1}·K^{-1}), ρ_1 est la densité matériau 1 (kg·m^{-3}).

— v_1 étant la vitesse moyenne du son dans le matériau 1 exprimé telle que :

$$\frac{3}{v_1^3} = \frac{1}{v_{L,1}^3} + \frac{2}{v_{T,1}^3} \tag{5.10}$$

Ainsi, nous pouvons déterminer $h_{1/2}$ pour une interface cuivre/fibre de carbone. Dans ce cas, le matériau ayant la température de Debye la plus faible est le cuivre (310 K [39] pour le cuivre et 413 K pour le graphite [**?**]). La température de Debye du *ZrC* est 491 K [39].

Le Tableau 5.1 répertorie l'ensemble des données nécessaires au calcul de $h_{1/2}$:

	Cu	***FC***	***ZrC***
ρ (kg/m^3)	8960	2200	6590
v_T (m/s)	2300	1350	5108
v_L (m/s)	4760	2540	9733
C_p^{mass} (J/kg.K)	380	709	205

TABLEAU 5.1 – Densité, vitesses des phonons longitudinales et transversales et capacité calorifique spécifique pour le cuivre (*Cu*), les fibres de carbone (*FC*) et le carbure de zirconium (*ZrC*) [39] [109].

Ainsi, le calcul par le modèle DMM donne une conductance d'interface $h_{Cu/FC}$ = 1,48.10^9 W.m^{-2}.K^{-1}.

Dans le cas d'une interphase *ZrC* entre le cuivre et la fibre de carbone, il convient d'inclure la résistance du carbure en tenant compte de deux résistances interfaciales associées à la couche de carbure [15] [70] [110]. En prenant un modèle de résistance "en série" [111], on peut écrire la résistance thermique surfacique comme suit :

$$R_{int} = R_{m\text{-}carbure} + R_{carbure} + R_{r\text{-}carbure} \tag{5.11}$$

$$R_{carbure} = \frac{e}{k_{carbure}} \tag{5.12}$$

où e est l'épaisseur de la couche de carbure et $k_{carbure}$ la conductivité thermique du carbure.

Le calcul donne pour des épaisseurs d'interphases de 100, 200 et 600 nm des conductances d'interface $h_{Cu/ZrC_{100}/FC}$ = 3,16.10^7 W.m^{-2}.K^{-1}, $h_{Cu/ZrC_{200}/FC}$ = 2,74.10^7 W.m^{-2}.K^{-1} et $h_{Cu/ZrC_{600}/FC}$ = 1,79.10^7 W.m^{-2}.K^{-1}.

5.1.4 Conductivité thermique des fibres de carbone (paramètre k_r du modèle HJ)

Le modèle de HJ considère une conductivité du renfort unique, k_r. Or la conductivité thermique des fibres de carbone vaut 10 W.m^{-1}.K^{-1} dans le sens transverse et 550 W.m^{-1}.K^{-1} dans le sens longitudinal. Pour utiliser le modèle de HJ dans notre cas, on considèrera que la valeur de k_r est celle de la conductivité de la fibre dans la direction du flux de chaleur lors de la mesure. L'angle α entre l'axe de la fibre et la direction du flux est donc un paramètre essentiel. C'est l'angle α qui a été défini dans le Chapitre 3 à l'aide des angles θ et ϕ : $\cos\alpha = \cos\theta \times \cos\phi$.

Pour déterminer cette conductivité thermique effective de la fibre dans la direction du flux de chaleur, nous avons utilisé, comme Yang et al. [112] dans le cas de plaquettes de graphite, l'expression suivante :

$$k_i = k_x \times \left[1 - \left(1 - \frac{k_y}{k_x}\right)\sin^2\alpha\right] \tag{5.13}$$

avec un flux thermique orienté selon la direction i, k_x la conductivité longitudinale de la fibre (550 W.m^{-1}.K^{-1}), k_y la conductivité thermique transverse de la fibre de carbone (10 W.m^{-1}.K^{-1}) et α l'angle entre le flux thermique et l'axe de la fibre.

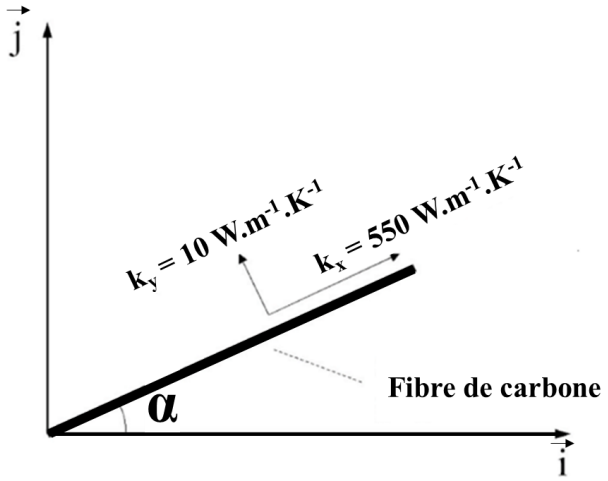

FIGURE 5.3 – Représentation schématique d'une fibre de carbone inclinée d'un angle α par rapport à l'axe $\vec{i}$ représentant la direction du flux de chaleur adapté de Yang et al. [112].

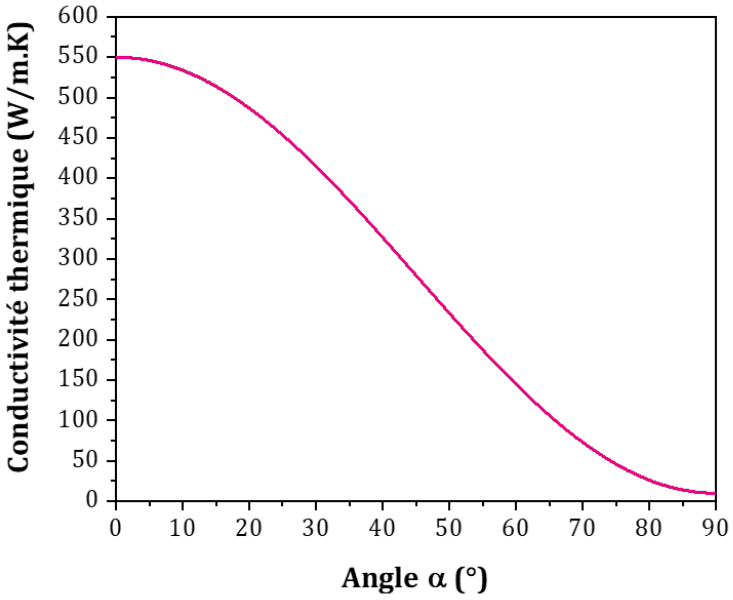

FIGURE 5.4 – Conductivité thermique du renfort en fonction de l'angle α formé avec le flux de chaleur d'après la relation de Yang et al. [112].

La Figure 5.4 représente l'évolution de la conductivité thermique des fibres de carbone en fonction de l'angle α d'après l'Équation 5.13.

Connaissant les angles θ et ϕ déterminés à partir des observations micrographiques (§ 4.2.3, Chapitre 4), nous pouvons déterminer l'angle α.

- ***Cas des échantillons verticaux***

Dans le cas des échantillons verticaux, et si le composite est parfaitement "2D" (Figures 2.7, § 2.4.1, Chapitre 2 et 3.3A, § 3.2, Chapitre 3), alors $\alpha = 90$ °. Dans notre cas, le composite n'est pas parfaitement "2D" (§ 4.2.3, Chapitre 4). Le Tableau 5.2 répertorie les angles ϕ moyens mesurés pour les différents composites étudiés. Dans cette configuration, sur une statistique suffisante d'observation, on peut penser que θ tendrait vers la valeur de 45 °. C'est la valeur que nous avons utilisée pour les valeurs de α et $k_{r,\alpha,V}$ calculées dans le Tableau 5.2.

	Angle ϕ (°)	**Angle α (°)**	$k_{r,\alpha,V}$ **(W.m^{-1}.K^{-1})**
10-REF V	85,7	87,0	12
20-REF V	84,8	86,3	12
40-REF V	82,0	84,4	15
20-100 V	83,5	85,4	13
20-200 V	83,7	85,5	13
20-600 V	83,5	85,5	13

TABLEAU 5.2 – Valeurs des angles ϕ des échantillons composites verticaux de référence (pour 10, 20 et 40 %vol. *FC*) et avec interphase pour les échantillons ***20-100 V***, ***20-200 V*** et ***20-600 V***. Calcul de l'angle α et de la conductivité effective des fibres $k_{r,\alpha,V}$ avec θ = 45 °.

La Figure 5.4 ainsi que le Tableau 5.2 montrent que la conductivité thermique des fibres varie peu avec l'angle α pour ces valeurs de α. On peut également constater que quel que soit l'échantillon, la conductivité de la fibre $k_{r,\alpha,V}$ est très inférieure à celle du cuivre.

- ***Cas des échantillons horizontaux***

Dans le cas des échantillons horizontaux, et lorsque le composite est considéré parfaitement "2D" (Figures 2.7, § 2.4.1, Chapitre 2 et 3.3B, § 3.2, Chapitre 3), les fibres prennent *a priori* toutes les orientations dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression ; on s'attend à avoir un angle α moyen de 45 °. On peut remarquer que la moyenne des conductivités thermiques transversale et longitudinale d'une fibre de carbone ($k_{FC,(T,L)_{moy}}$ = 280 W.m^{-1}.K^{-1}) correspond bien à un angle de 45 ° d'après l'Équation 5.13. Dans le cas des échantillons horizontaux réels, l'écart au cas idéal est évalué par l'inclinaison de la fibre par rapport au plan perpendiculaire de l'axe de compression, c'est-à-dire par l'angle θ. En ce qui concerne l'angle ϕ, sur une statistique suffisante d'observations, on peut penser que ϕ tendrait vers la valeur de 45 °.

Le Tableau 5.3 répertorie pour les échantillons composites horizontaux l'angle θ moyen mesuré, ainsi que la conductivité thermique calculée, $k_{r,\alpha,H}$, dans le cas où ϕ = 45 °. On constate que les fibres présentent une désorientation θ par rapport au plan d'observation d'environ 19,5 $\pm$ 2,3 ° (Tableau 5.3), cet angle caractérise l'écart avec le cas idéal.

	Angle θ (°)	**Angle α (°)**	$k_{r,\alpha,H}$ **(W.m^{-1}.K^{-1})**
10-REF H	20,2	48,4	248
20-REF H	17,4	47,6	256
40-REF H	22,0	49,0	246
20-100 H	18,5	47,9	253
20-200 H	20,3	48,5	247
20-600 H	18,8	48,0	252

TABLEAU 5.3 – Mesure de l'angle θ des échantillons composites horizontaux de référence (pour 10, 20 et 40 %vol. *FC*) et avec interphase pour les échantillons ***20-100 H***, ***20-200 H*** et ***20-600 H***. L'angle ϕ est fixé à 45 °. Calcul de l'angle α pour ces composites et de la conductivité thermique de la fibre $k_{r,\alpha,H}$ associée.

La Figure 5.4 montre que pour les valeurs de α proches de 45 °, la conductivité du renfort est très sensible à la valeur de α. D'après nos résultats, la conductivité $k_{r,\alpha,H}$ est inférieure à la moyenne des conductivités transverse et longitudinale ($k_{FC,(T,L)_{moy}}$ = 280 W.m^{-1}.K^{-1}). Dans la suite, nous prendrons les valeurs du Tableau 5.3, consciente des incertitudes liées à celle de la détermination de α.

5.1.5 Conductivité thermique de la matrice (paramètre k_m du modèle HJ)

Pour les échantillons avec interphase, nous avons observé (§ 4.3.2, Chapitre 4) la présence d'oxyde de zirconium au sein de la matrice cuivre. Puisque la conductivité thermique de l'oxyde de zirconium est bien inférieure à celle du cuivre (k_{ZrO_2} = 2,5 W.m^{-1}.K^{-1} [103]), la conductivité de la matrice sera inférieure à celle du cuivre "pur". Par ailleurs, le taux d'oxyde est différent selon la quantité de zirconium ajoutée, on peut donc s'attendre à des conductivités de matrice différentes pour chaque échantillon.

Pour évaluer la conductivité thermique de la matrice (paramètre k_m du modèle HJ) impactée par la présence de l'oxyde de zirconium, nous décrivons la matrice comme étant elle-même un composite à matrice métallique cuivre "renforcée" par de l'oxyde de zirconium. Nous noterons $k_{m,Cu+ZrO_2}$ cette conductivité. Il est possible de l'évaluer à partir d'un modèle considérant l'oxyde de zirconium comme une dispersion sphérique diluée dans une matrice en cuivre : nous utiliserons le modèle de Maxwell.

Ce modèle de Maxwell [113] considère des particules sphériques de conductivité thermique k_r et de fraction volumique f_r, dispersées dans une matrice continue de conductivité thermique k_m. Le modèle considère de plus qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules. Il est considéré valable pour $f_r < 25$ % [104]. Le modèle ne prend pas en compte la résistance thermique aux interfaces.

La conductivité effective k_{eff} est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = 1 + \frac{3f_r}{\left(\frac{k_r+2k_m}{k_r-k_m}\right) - f_r} \tag{5.14}$$

où k_m est, dans notre cas, la conductivité du cuivre, k_r est la conductivité de l'oxyde de zirconium, k_{eff} est $k_{m,Cu+ZrO_2}$.

5.2 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* verticaux

Nous rappelons que dans le cas des échantillons verticaux, nous utiliserons le modèle de HJ simplifié (Éq. 5.4, § 5.1.2).

5.2.1 Échantillons verticaux de référence (Sans interphase)

La Figure 5.5 présente les conductivités thermiques expérimentales des échantillons verticaux, notées $k_{exp}V$, mesurées pour les échantillons ***10-REF V***, ***20-REF V*** et ***40-REF V*** (carrés bleus et blancs). La conductivité thermique de l'échantillon de cuivre de référence a également été mesurée (carré orange).

On note que, comme attendu, la conductivité thermique mesurée est toujours inférieure à celle du cuivre. En effet, dans le cas des échantillons verticaux, le flux de chaleur traverse majoritairement les fibres selon leur direction transverse, la conductivité thermique intrinsèque du renfort est très inférieure à la conductivité thermique de la matrice en cuivre.

Les mesures expérimentales ($k_{exp}V$) montrent que la conductivité thermique des composites décroit avec la proportion en fibres de carbone. Avec 10 %vol. de fibres de carbone, la conductivité thermique des composites est à 310 $\pm$ 31 W.m^{-1}.K^{-1} contre un minimum de 175 $\pm$ 17 W.m^{-1}.K^{-1} pour le composite de référence contenant 40 %vol. en fibres de carbone.

La conductivité thermique expérimentale du cuivre ($k_{exp}Cu$) a également été mesurée avec une valeur de 350 $\pm$ 35 W.m^{-1}.K^{-1}. On note que cette valeur est bien inférieure à la conductivité thermique du cuivre connue de la littérature (401 W.m^{-1}.K^{-1} [17]). Cependant, en raison de la très haute conductivité thermique du cuivre, la mesure expérimentale est particulièrement sensible aux conditions de contact thermique, aux pertes de chaleur indésirables, aux incertitudes géométriques ainsi que la pureté du matériau. Ces paramètres entraînent une plus grande incertitude de mesure que dans le cas des composites.

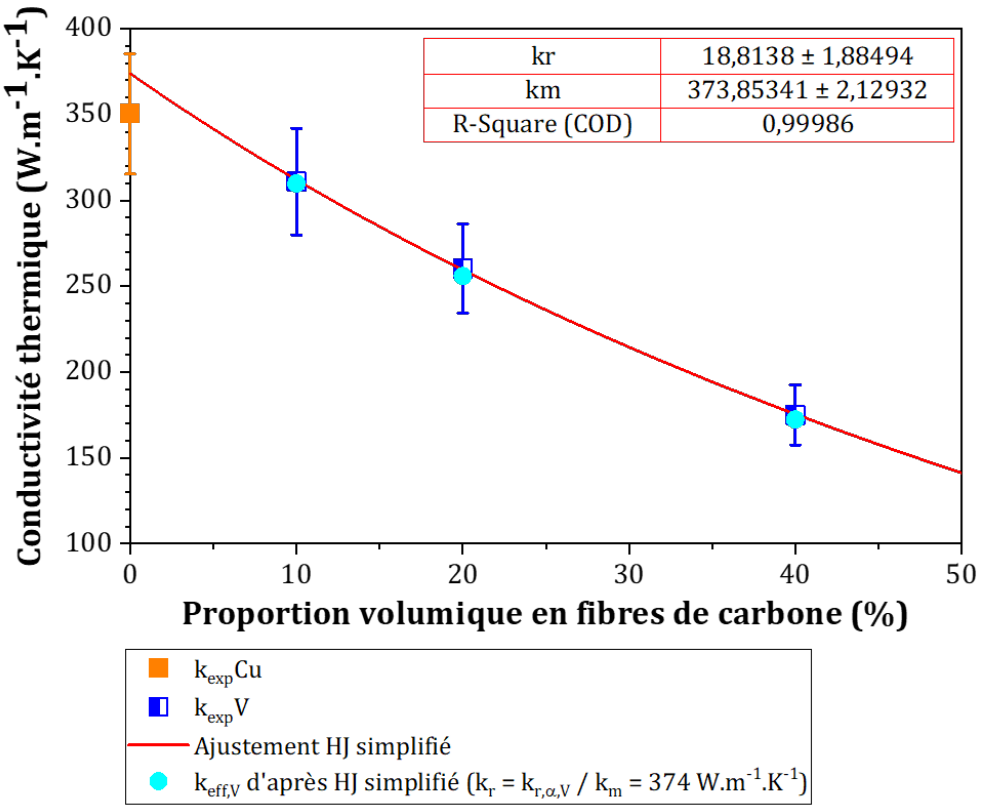

FIGURE 5.5 – Conductivité thermique en fonction de la proportion volumique en fibres de carbone des composites *Cu/FC* verticaux. Les mesures expérimentales de conductivité thermique sont représentées par les carrés (orange pour le cuivre, bleus et blancs pour les composites). La courbe rouge est l'ajustement par le modèle de HJ simplifié des mesures des composites. Les points cyan sont les conductivités thermiques calculées par le modèle de HJ simplifié ($k_{eff,V}$) avec $k_r = k_{r,\alpha,V}$ et k_m = 374 W.m^{-1}.K^{-1}.

Nous souhaitons vérifier qu'il est possible d'utiliser le modèle Hasselman-Johnson (simplifié ici, Éq. 5.4, § 5.1.2) pour modéliser nos résultats expérimentaux sur les composites ***10-REF V***, ***20-REF V*** et ***40-REF V***.

Pour ces échantillons de référence, sans ajout de zirconium, nous pouvons supposer que la conductivité thermique de la matrice, k_m, est toujours la même quelle que soit la proportion volumique en renfort. Nous considérons également, en première approche, que la conductivité thermique effective des renforts, k_r, est également la même dans tous ces composites. Le rayon a' du renfort est également toujours le même et bien connu : a' = 5.10^{-6} m (donnée fournisseur). La courbe rouge en Figure 5.5 représente l'ajustement obtenu à partir du modèle de Hasselman-Johnson simplifié (Éq. 5.4, § 5.1.2). Avec un R^2 de 0,99986, nous obtenons une valeur de $k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1} et une valeur unique de $k_{r,HJ,V}$ = 19 W.m^{-1}.K^{-1}. Ce couple de valeurs nous semble en adéquation avec la conductivité du cuivre de la littérature (401 W.m^{-1}.K^{-1} [17]) et

avec la conductivité transverse des fibres (10 W.m^{-1}.K^{-1}).

La valeur de conductivité de la matrice cuivre $k_{m,Cu,HJ}$, déterminée par l'ajustement nous semble plus raisonnable que la valeur mesurée ($k_{exp}Cu$), nous considérerons par la suite cette valeur comme étant la conductivité thermique de la matrice pour l'ensemble des échantillons de référence.

Concernant la valeur de la conductivité thermique du renfort ($k_{r,HJ,V}$), nous pouvons, pour chaque fraction volumique de fibre, comparer la valeur unique obtenue par l'ajustement ($k_{r,HJ,V}$ = 19 W.m^{-1}.K^{-1}) avec les valeurs $k_{r,\alpha,V}$ calculée au § 5.1.4 (Tableau 5.4).

	$k_{r,\alpha,V}$ (W.m^{-1}.K^{-1})	$k_{eff,V}$ - HJ simplifié (W.m^{-1}.K^{-1})
10-REF V	12	310
20-REF V	12	256
40-REF V	15	172

TABLEAU 5.4 – Conductivités thermiques effectives des composites sans interphase calculées par HJ simplifié en utilisant $k_m = k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1} et $k_r = k_{r,\alpha,V}$.

Pour les échantillons ***10-REF V*** et ***20-REF V***, l'angle α reste proche de 90° et la conductivité thermique des fibres ($k_{r,\alpha,V}$) est très légèrement supérieure à la conductivité thermique transverse d'une fibre de carbone ($k_{FC,T}$ = 10 W.m^{-1}.K^{-1}).

Pour les échantillons ***40-REF V***, la désorientation des fibres est plus importante (α = 84,4 °, valeur calculée sans tenir compte des amas - § 3.43.4.3, Chapitre 3). Cette désorientation est due à la fraction volumique importante en fibres de carbone (40 %vol.). En conséquence, la conductivité effective des fibres ($k_{r,\alpha,V}$ = 15 W.m^{-1}.K^{-1}) est dans notre cas supérieure à la conductivité thermique transverse d'une fibre de carbone ($k_{FC,T}$ = 10 W.m^{-1}.K^{-1}). La valeur de $k_{r,\alpha,V}$ serait sans doute encore supérieure si les amas pouvaient être pris en compte dans notre évaluation de l'angle α.

Nous avons représenté sur la Figure 5.5 les conductivités thermiques effectives ($k_{eff,V}$) du composite calculées (points cyan) à partir du modèle HJ simplifié avec $k_m = k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1} et $k_r = k_{r,\alpha,V}$ définie pour chacun des composites de référence à 10, 20, 40 % volumique en fibres. Les valeurs sont également données dans le Tableau 5.4. Les conductivités thermiques des fibres obtenues à partir des angles α ($k_{r,\alpha,V}$) sont très proches de celle obtenue par l'ajustement ($k_{r,HJ,V}$), la différence étant très inférieure à l'incertitude de mesure. Nous pouvons conclure que, dans la configuration des échantillons verticaux, la variation de k_r n'affecte pas la valeur de la conductivité thermique du composite.

Veillère et al. [**?**] ont étudié des composites *Al/FC(SiC)* également élaborés selon la méthode de pressage uniaxiale à chaud avec une synthèse des interphases par voie solide-liquide. Concernant l'influence de la

valeur de la conductuance d'interface, les auteurs ont obtenu la même conclusion que celle de notre étude : dans la direction transverse, le transfert thermique est principalement assuré par la matrice, l'aluminium pour Veillère et al. [**?**] et le cuivre dans notre cas, et l'effet de l'interface est négligeable, à raison d'une trop grande différence entre la conductivité transverse des fibres de carbone et la conductivité de la matrice.

À retenir :

Dans cette partie, nous avons pu voir l'influence de la proportion volumique en renforts sur la conductivité thermique effective des composites ***Cu/FC*** dans le cas des échantillons verticaux. Nous avons vu que d'une manière générale, dans cette configuration, les valeurs de conductivité respectives de la matrice et du renfort étant très différentes, la valeur de h_c n'a pas un rôle déterminant dans la valeur de la conductivités du composite ce qui permet de simplifier l'équation du modèle de Hasselman-Johnson.

La conductivité thermique de la matrice, considérée identique quelle que soit la proportion en fibres de carbone, a été estimée à $\boldsymbol{k_m = k_{m,Cu,HJ} = 374\ \mathbf{W.m^{-1}.K^{-1}}}$. Cette valeur pourra être utilisée dans la suite comme étant la conductivité du cuivre.

Dans les échantillons verticaux, le flux de chaleur traverse les fibres majoritairement selon leur direction transverse. Si la conductivité thermique effective des renforts dépend de leur orientation, dans cette configuration verticale, la désorientation des composites ***Cu/FC*** (non parfaitement "2D") est trop faible pour avoir un effet sur la conductivité du composite. Pour la suite, dans le cas des échantillons verticaux, nous nous intéresserons uniquement aux composites ayant 20 %volumique en fibres de carbone. Nous considérerons une valeur unique de la conductivité thermique effective des fibres pour tous les échantillons verticaux, sans et avec interphase, de $\boldsymbol{k_r = k_{r,HJ,V} = 19\ \mathbf{W.m^{-1}.K^{-1}}}$.

5.2.2 Échantillons verticaux avec interphase et 20 % volumique de fibres de carbone

Les échantillons composites avec interphase ***20-100 V***, ***20-200 V*** et ***20-600 V*** ont été étudiés afin d'évaluer l'influence de l'ajout de zirconium sur la conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)*. Nous nous sommes concentrées sur les échantillons à 20 % volumique pour lesquels trois compositions en zirconium ont été testées.

La Figure 5.6 présente les résultats expérimentaux (carrés bleus et blancs) de la conductivité thermique mesurés ($k_{exp}V$) pour les échantillons verticaux ***20-REF V***, ***20-100 V***, ***20-200 V*** et ***20-600 V***.

On remarque que la conductivité thermique du composite diminue avec l'ajout de zirconium et que tous les échantillons avec ajout de zirconium présentent une conductivité inférieure à celle de l'échantillon de référence. La conductivité est à 248 $\pm$ 25 W.m^{-1}.K^{-1} pour le composite ***20-100 V*** et chute à 206 $\pm$ 20 W.m^{-1}.K^{-1} pour le composite ***20-600 V***. Nous allons analyser ces résultats à l'aide du modèle Hasselman-Johnson.

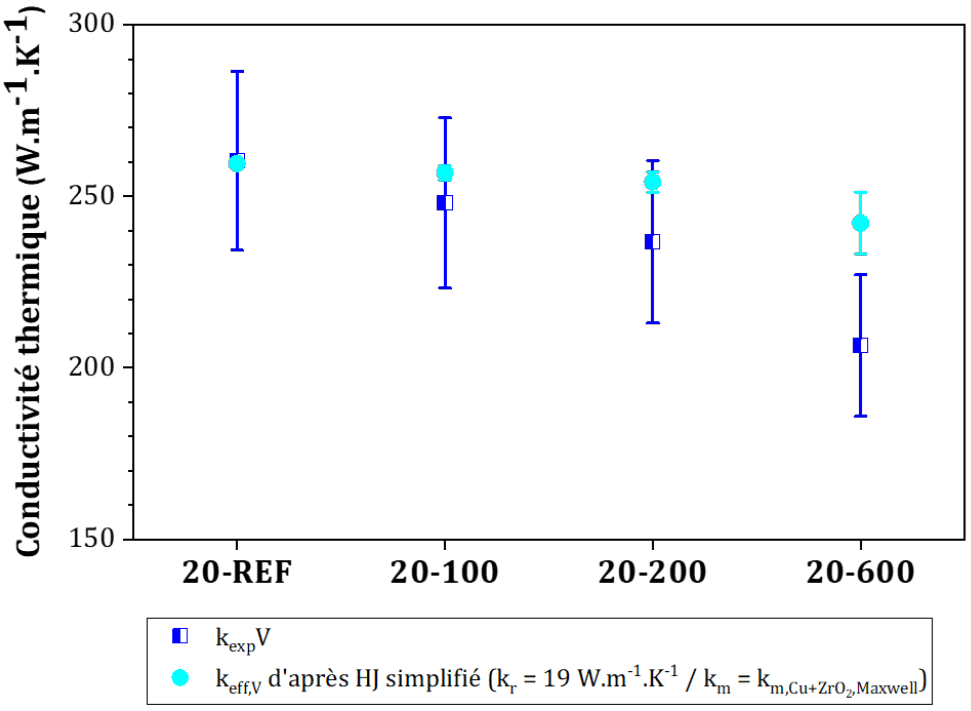

FIGURE 5.6 – Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* verticaux à 20 %vol. en *FC* avec un taux de *Zr* initial variable. Les mesures expérimentales de conductivité thermique sont représentées par les carrés bleus et blancs. Les points cyan sont les conductivités thermiques calculées par le modèle de HJ simplifié ($k_{eff,V}$) avec k_r = 19 W.m^{-1}.K^{-1} et $k_m = k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ dont les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 5.5.

Nous avons précédemment admis que dans le cas des échantillons verticaux, nous pouvions considérer que la conductivité thermique effective des renforts avait une valeur de $k_r = k_{r,HJ,V} = 19$ W.m^{-1}.K^{-1}. Il n'y a pas de raison pour que l'ajout de zirconium modifie l'orientation des fibres dans le composite et nous pouvons considérer cette valeur pour toutes les mesures faites sur les échantillons ***20-REF V***, ***20-100 V***, ***20-200 V*** et ***20-600 V***.

Nous avons par ailleurs vu au § 4.3.1 du Chapitre 4, que l'ajout de zirconium permettait la formation systématique d'interphases continues et régulières pour les composites ***20-200*** et ***20-600*** alors que pour le ***20-100*** la présence d'interphase n'est pas systématique. La présence ou non d'interphase et son épaisseur va modifier la conductance d'interface h_c. Cependant, nous avons noté précédemment (§ 5.1.2) que dans le cas des composites verticaux, la valeur de h_c a une influence négligeable dans la variation de la conductivité effective des composites (Figure 5.1, § 5.1.2). Nous en avons déduit qu'il est illusoire de déterminer la valeur de h_c à partir de nos résultats expérimentaux mais aussi qu'il est possible d'utiliser le modèle de Hasselman-Johson simplifié (Éq. 5.4, § 5.1.2).

Ci-dessous, nous évaluons le paramètre k_m du modèle HJ dans le cas des composites avec interphases pour lesquels il est nécessaire de prendre en compte la présence d'oxyde de zirconium dans la matrice. Pour cela, nous utilisons le modèle de Maxwell (§ 5.1.5) et les taux d'oxyde de zirconium estimés à partir des observations microstructurales (§ 4.4.5, Chapitre 4).

Le Tableau 5.5 présente la conductivité thermique de la matrice $k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ calculée à partir du modèle de Maxwell pour les composites ***20-100***, ***20-200*** et ***20-600***, en prenant $k_m = k_{m,Cu,HJ} = 374$ W.m^{-1}.K^{-1} et $k_r = k_{ZrO_2} = 2{,}5$ W.m^{-1}.K^{-1}. Les conductivités thermiques effectives des composites calculées à partir du modèle de Hasselman-Johnson simplifié $k_{eff,V}$ sont également rapportées.

	%**vol.** ZrO_{2-x} **estimée**	$k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ **(W.m^{-1}.K^{-1})**	$k_{eff,V}$ **- HJ simplifié (W.m^{-1}.K^{-1})**
20-100	[0,4-1,1]	370 ± 2	257 ± 2
20-200	[0,8-2,3]	366 ± 5	254 ± 3
20-600	[2,6-7,2]	348 ± 13	242 ± 9

TABLEAU 5.5 – Proportion volumique de ZrO_{2-x} calculée d'après la *Méthode 1* (§ 4.4.5, Chapitre 4) et conductivité thermique de la matrice calculée à partir du modèle de Maxwell [113]. $k_{eff,V}$ correspond à la conductivité thermique effective des composites à 20 %vol. en *FC* avec interphase calculé pour $k_m = k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ et $k_r = k_{r,HJ,V} = 19$ W.m^{-1}.K^{-1}.

On peut constater que pour les échantillons ***20-100 V*** et ***20-200 V***, les taux d'oxydes sont faibles et que leur effet sur la valeur de la conductivité de la matrice ($k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$) est inférieur à 2 %.

Pour l'échantillon ***20-600 V***, le taux d'oxydes est de l'ordre de 5 %vol. et la conductivité thermique de la matrice associée est de 348 $\pm$ 13 W.m^{-1}.K^{-1}. L'écart entre la conductivité de la matrice calculée par le modèle de Maxwell $k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ et la valeur de la conductivité du cuivre déterminée à partir de l'analyse des échantillons de référence $k_{m,Cu,HJ}$ (374 W.m^{-1}.K^{-1}) atteint 7 $\pm$ 3 %.

La conductivité thermique effective de chacun des composites verticaux ($k_{eff,V}$) peut alors être calculée à partir du modèle de Hasselman-Johnson simplifié (Éq. 5.4, § 5.1.2) en considérant la conductivité de la matrice $k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$ prenant en compte les oxydes et en prenant $k_r = k_{r,HJ,V}$ = 19 W.m^{-1}.K^{-1}. Les résultats sont représentés en Figure 5.6 par les points cyan et rapportées dans le Tableau 5.5.

On remarque que pour les échantillons ***20-100 V*** et ***20-200 V***, la conductivité thermique effective calculée est cohérente avec les mesures des conductivités thermiques expérimentales en prenant compte les incertitudes. La proportion volumique en ZrO_{2-x} peut donc être considérée comme estimée correctement.

En revanche, pour l'échantillon ***20-600 V***, la conductivité thermique calculée à partir du modèle de Hasselman-Johnson simplifié est supérieure à celle mesurée. La conductivité thermique de la matrice ($k_{m,Cu+ZrO_2,Maxwell}$) semble donc être surestimée et la proportion volumique en ZrO_{2-x} sous-estimée.

Une démarche "inverse" permet d'évaluer la proportion volumique de ZrO_{2-x} : à partir des mesures expérimentales des conductivités des composites, nous pouvons utiliser le modèle de HJ simplifié pour déterminer la conductivité de la matrice $k_{m,Cu+ZrO_2,HJ}$. Nous pouvons en déduire ensuite, à partir du modèle de Maxwell, la proportion en oxyde de zirconium correspondante. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 5.6.

	$k_{exp}V$ (W.m^{-1}.K^{-1})	$k_{m,Cu+ZrO_2,HJ}$ (W.m^{-1}.K^{-1})	%vol. ZrO_{2-x} calculée
20-100	248 $\pm$ 25	357 $\pm$ 38	3 $\pm$ 7
20-200	237 $\pm$ 25	340 $\pm$ 36	7 $\pm$ 7
20-600	206 $\pm$ 21	294 $\pm$ 32	17 $\pm$ 7

TABLEAU 5.6 – Conductivités thermiques expérimentales mesurées des composites à 20 %vol. en *FC* avec interphase ($k_{exp}V$), conductivités thermiques de la matrice ($k_{m,Cu+ZrO_2,HJ}$) calculées à partir du modèle de Hasselman-Johnson simplifié [114] avec $k_r = k_{r,HJ,V}$ = 19 W.m^{-1}.K^{-1}. Proportion volumique de ZrO_{2-x} calculée d'après le modèle de Maxwell [113].

On note pour tous les échantillons une réelle différence entre la proportion volumique d'oxyde déduite par l'approche proposée à partir des observations microstructurales (Tableau 5.5) et celle déduite des mesures de conductivité thermique du composite (Tableau 5.6). Par cette seconde méthode, la proportion de ZrO_{2-x} est toujours supérieure à celle obtenue dans la première et surtout est bien supérieure au taux de ZrO_{2-x} maximum calculé à partir de la proportion initiale en *Zr* (Tableau 4.3, § 4.4.5, Chapitre 4).

La comparaison des deux démarches suggère que les approches par observation microstructurale sous-estiment la quantité de ZrO_{2-x} dans la matrice.

Si on s'intéresse maintenant à la conductivité thermique de la matrice, les résultats montrent l'influence significative sur k_m de la proportion volumique en ZrO_{2-x}. Il est donc important, pour les analyses de la conductivité des composites *Cu/FC(ZrC)*, avec interphase en carbure, de prendre en compte l'oxydation de la matrice et par conséquent de ne pas utiliser la conductivité du cuivre pour celle de la matrice. L'estimation de la valeur de la conductivité k_m de la matrice oxydée est complexe car liée à la détermination du taux de ZrO_{2-x}. Cependant la proportion d'oxyde estimée à partir des observations microstructurales, reste entachée d'incertitudes importantes :

— l'oxydation due à l'oxygène gazeux pendant la synthèse est négligée ;

— l'épaisseur d'interphase est déterminée avec une faible statistique ;

— l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des particules sphériques de poudre est mal connue.

À retenir :

Dans le cas des échantillons verticaux avec interphase, la conductivité thermique des renforts considérée est la même que celle pour les échantillons verticaux sans interphase (même arrangement des fibres) : $\boldsymbol{k_r = k_{r,HJ,V} = 19\ W.m^{-1}.K^{-1}}$. Cette valeur est faible devant celle de la matrice : on ne peut pas déterminer h_c et on peut utiliser le modèle Hasselman-Johnson simplifié.

À l'issue de la synthèse des échantillons avec interphase, la matrice elle-même peut être considérée comme un composite cuivre-oxyde de zirconium. Le taux d'oxyde contribue à dégrader la conductivité thermique de la matrice et cet effet devient non négligeable pour les échantillons ***20-600 V***, c'est moins notable pour les échantillons ***20-100 V*** et ***20-200 V***.

On considère que le taux d'oxyde évalué à partir des observations microstructurales, est probablement sous-estimé et en conséquence, les conductivité thermiques de la matrice déduites sont des valeurs "plafond". Ce sont ces valeurs "plafond" qui pourront néanmoins être utilisées pour l'analyse des échantillons horizontaux avec interphase : $\boldsymbol{k_{m,20-100} = 370\ W.m^{-1}.K^{-1}}$, $\boldsymbol{k_{m,20-200} = 366\ W.m^{-1}.K^{-1}}$ et $\boldsymbol{k_{m,20-600} = 348\ W.m^{-1}.K^{-1}}$.

Pour analyser nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé deux modèles : le modèle de Maxwell pour modéliser la matrice oxydée et le modèle de Hasselman-Johnson pour modéliser le composite à renfort en fibre. Si le modèle de Maxwell nous semble bien adapté à la microstructure de la matrice, nos résultats suggèrent que la divergence entre les taux de ZrO_{2-x} calculés par les deux approches est imputable à l'utilisation du modèle HJ qui n'est pas parfaitement adapté aux composites à fibres courtes entremêlées.

5.3 Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* horizontaux

Les composites horizontaux correspondent à la géométrie habituellement testée car pertinente pour l'évacuation de la chaleur dans les drains thermiques.

5.3.1 Échantillons horizontaux de référence (Sans interphase)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées aux composites horizontaux de référence, c'est-à-dire sans interphase qui vont nous permettre de tester la compatibilité du modèle HJ avec nos résultats dans cette géométrie.

La Figure 5.7 présente les conductivités thermiques expérimentales des échantillons horizontaux ($k_{exp}H$) mesurée pour les échantillons ***10-REF H***, ***20-REF H*** et ***40-REF H*** (carrés verts et blancs). Nous comparons les mesures de conductivité thermique des échantillons horizontaux (carrés verts et blancs) à celles des échantillons verticaux (carrés bleus et blancs).

On remarque que la conductivité thermique des composites décroit avec la proportion en fibres de carbone et est toujours inférieure à celle du cuivre ($k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1}). L'explication, analogue à celle pour les échantillons verticaux, est que la conductivité thermique du renfort est inférieure à celle de la matrice de cuivre.

On remarque que la décroissance de la conductivité thermique des composites est plus importante pour les échantillons verticaux, en raison de la conductivité thermique des renforts beaucoup plus faible dans ce cas : en effet, dans le cas vertical, la conductivité thermique de la fibre a été évaluée entre 13 W.m^{-1}.K^{-1} et 19 W.m^{-1}.K^{-1} ; dans le cas horizontal, elle a été évaluée à 250 $\pm$ 8 W.m^{-1}.K^{-1} sur l'ensemble des échantillons testés (§ 5.1.4).

Nous allons maintenant analyser nos résultats avec le modèle de HJ. Dans le cas des échantillons horizontaux, on ne peut pas utiliser le modèle HJ "simplifié", la conductance d'interface h_c a un rôle important. Nos résultats précédents nous ont donné accès à la conductivité effective des fibres ($k_{r,\alpha,H}$, § 5.1.4) et à celle de la matrice ($k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1}, § 5.2.1). La conductance d'interface h_c a été évalué par le modèle DMM ($h_{Cu/FC}$ = 1,48.10^9 W.m^{-2}.K^{-1}, § 5.1.3).

La Figure 5.7 présente la conductivité thermique effective ($k_{eff,H}$, points rouges) calculée à partir du modèle de Hasselman-Johnson en utilisant les données définies précédemment. Les valeurs obtenues pour la conductivité thermique effective ($k_{eff,V}$) des composites calculées par HJ en utilisant ces trois valeurs, ne sont pas en accord avec nos résultats expérimentaux. Ce désaccord provient très probablement du calcul de h_c dont le modèle DMM donne des valeurs surestimées.

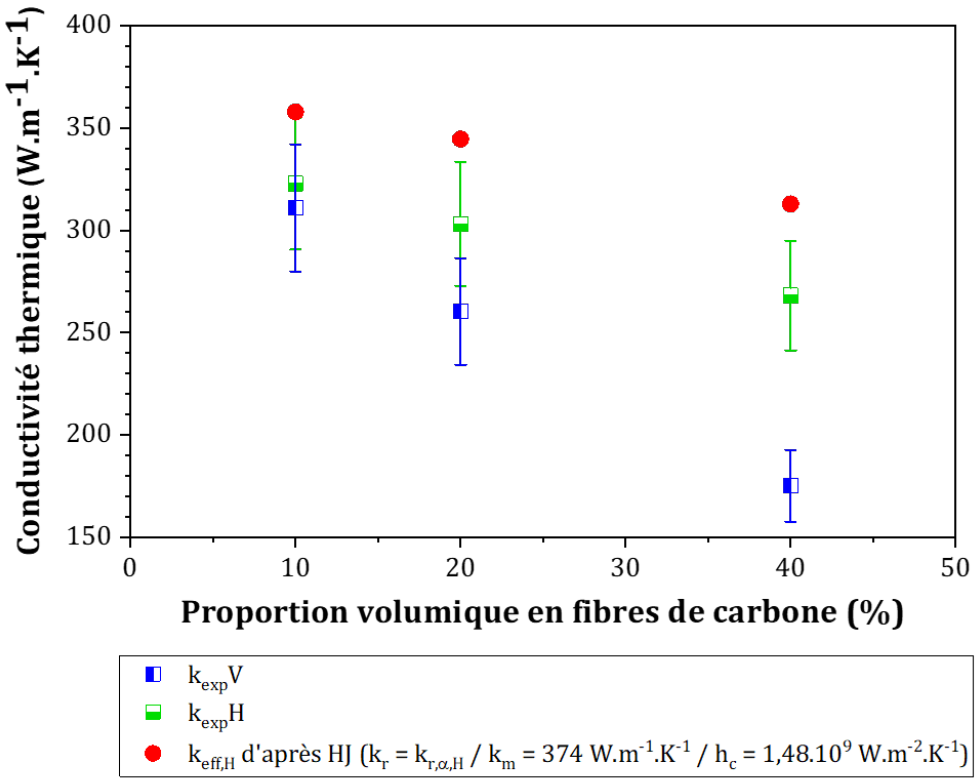

FIGURE 5.7 – Conductivité thermique expérimentale en fonction de la proportion volumique en fibres de carbone des composites *Cu/FC*, horizontaux (carrés verts et blancs) et verticaux (carrés bleus et blancs). Les points rouges sont les conductivités thermiques effective des échantillons horizontaux calculées par le modèle de HJ ($k_{eff,H}$) avec $k_r = k_{r,\alpha,H}$ (Tableau 5.3), $k_m = k_{m,Cu,HJ} = 374$ W.m^{-1}.K^{-1} et $h_c = 1{,}48.10^9$ W.m^{-2}.K^{-1} calculé par le DMM.

On s'intéresse alors à l'évolution de la conductivité thermique effective des composites calculée par le modèle de Hasselman-Johnson en fonction de la conductance d'interface.

La Figure 5.8 présente cette évolution pour les composites ***10-REF H*** (courbe noire), ***20-REF H*** (courbe rouge) et ***40-REF H*** (courbe violette). La valeur de $k_m = k_{m,Cu,HJ} = 374$ W.m^{-1}.K^{-1}, $a' = 5.10^{-6}$ m et $k_r = k_{r,\alpha,H}$ (Tableau 5.3) ont été utilisé. Les données expérimentales de conductivité thermique pour les différentes fractions volumique de renforts sont représentées par un carré vert et blanc. Nous avons aussi rapporté l'incertitude sur les mesures expérimentales.

Si on compare les trois courbes, on peut voir que l'amplitude de la variation de la conductivité thermique effective des composites avec la conductance est d'autant plus importante que la fraction volumique est élevée. En effet, à 10 % volumique en fibres, la conductivité thermique varie de 14 % lorsque h_c change de 5 ordres de grandeur. Dans le cas des échantillons à 40 % volumique en *FC*, la conductivité thermique

effective varie de 50 %.

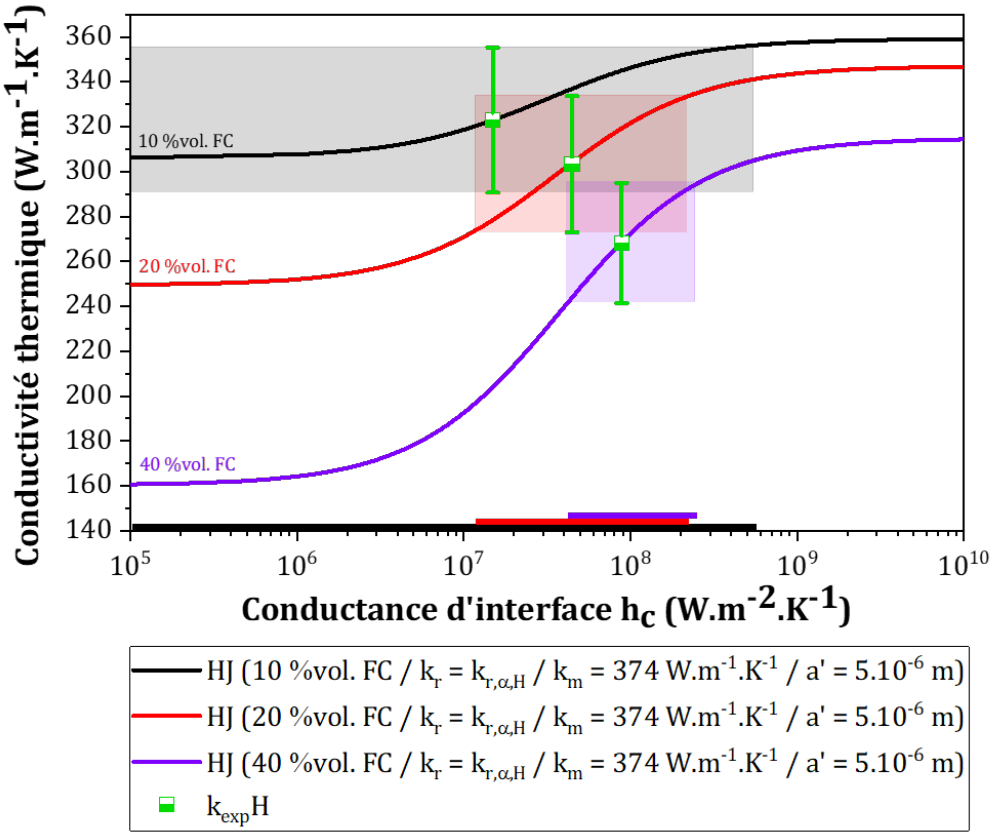

FIGURE 5.8 – Évolution de la conductivité thermique pour les composites ***10-REF H*** (courbe noire), ***20-REF H*** (courbe rouge) et ***40-REF H*** (courbe violette) en fonction de la conductance d'interface h_c. Les courbes théoriques sont calculées en utilisant les paramètres suivants : $k_m = k_{m,Cu,HJ}$, $a' = 5.10^{-6}$ m et $k_r = k_{r,\alpha,H}$ (Tableau 5.3). Les données expérimentales sont représentées par des carrés verts et blancs, avec indication des incertitudes de mesure.

Pour le composite ***10-REF H***, la conductivité thermique du composite est mesurée à 322 ± 32 W.m^{-1}.K^{-1}. La conductance d'interface associée à la valeur 322 W.m^{-1}.K^{-1} est 1,5.10^7 W.m^{-2}.K^{-1}. Cependant, en considérant l'incertitude de 10 % sur la mesure expérimentale de conductivité thermique, l'intervalle de valeurs correspondant s'étend au moins sur 4 ordres de grandeurs de 10^5 à 5.10^8 W.m^{-2}.K^{-1}.

Pour le composite ***20-REF H***, la conductivité thermique du composite est mesurée à 303 ± 30 W.m^{-1}.K^{-1}. Cette fois, la valeur de la conductance d'interface associée est entre 10^7 et 2,2.10^8 W.m^{-2}.K^{-1}.

Pour le composite ***40-REF H***, la sensibilité à la conductance est plus importante : la conductivité thermique du composite mesurée est 268 ± 27 W.m^{-1}.K^{-1}. La valeur de la conductance d'interface associée est comprise entre 4,2.10^7 et 2,5.10^8 W.m^{-2}.K^{-1}.

On remarque que dans tous les cas, le calcul de la conductance d'interface (h_c = 1,48.10^9 W.m^{-2}.K^{-1}) par le DMM, surestime la valeur de la conductance d'interface. D'après ces résultats, en raison des incertitudes de mesure, il est impossible de déterminer avec précision la conductance d'interface des composites horizontaux de référence.

À retenir :

Lorsqu'on modélise les conductivités thermiques effectives des échantillons horizontaux par le modèle de Hasselman-Johnson, il faut tenir compte des conductances d'interphase h_c, paramètre qui évalue la "qualité" de l'interface.

Dans cette configuration, même si les conductivités effectives respectives de la matrice et des renforts sont connues, il est difficile d'avoir accès à h_c. D'une part le modèle DMM sur-estime largement la valeur de h_c. D'autre part, dans notre cas, les incertitudes liées à l'expérience empêchent une détermination raisonnable de h_c.

Enfin, dans cette géométrie, la configuration est loin des hypothèses de base du modèle de Hasselman-Johnson (propagation du flux de chaleur perpendiculairement à des fibres longues parallèles).

Dans la suite, nous n'analyserons pas les échantillons horizontaux avec interphase par le modèle Hasselman-Johnson.

5.3.2 Échantillons horizontaux avec interphase et 20 % volumique de fibres de carbone

La Figure 5.9 présente la conductivité thermique expérimentale mesurée ($k_{exp}H$) des composites horizontaux avec interphase ***20-100 H***, ***20-200 H*** et ***20-600 H*** (carrés verts et blancs). Les valeurs des échantillons verticaux sont aussi représentées ($k_{exp}V$, carrés bleus et blancs).

On remarque que dans tous les cas, la conductivité thermique des échantillons horizontaux est supérieure à celle des échantillons verticaux. Ce qui est plus surprenant est que l'évolution de la conductivité thermique du composite avec le taux de zirconium ajouté est différente d'une configuration à l'autre : la conductivité des composites diminue quand le taux de zirconium augmente dans le cas des échantillons verticaux, ce qui n'est pas le cas des échantillons horizontaux.

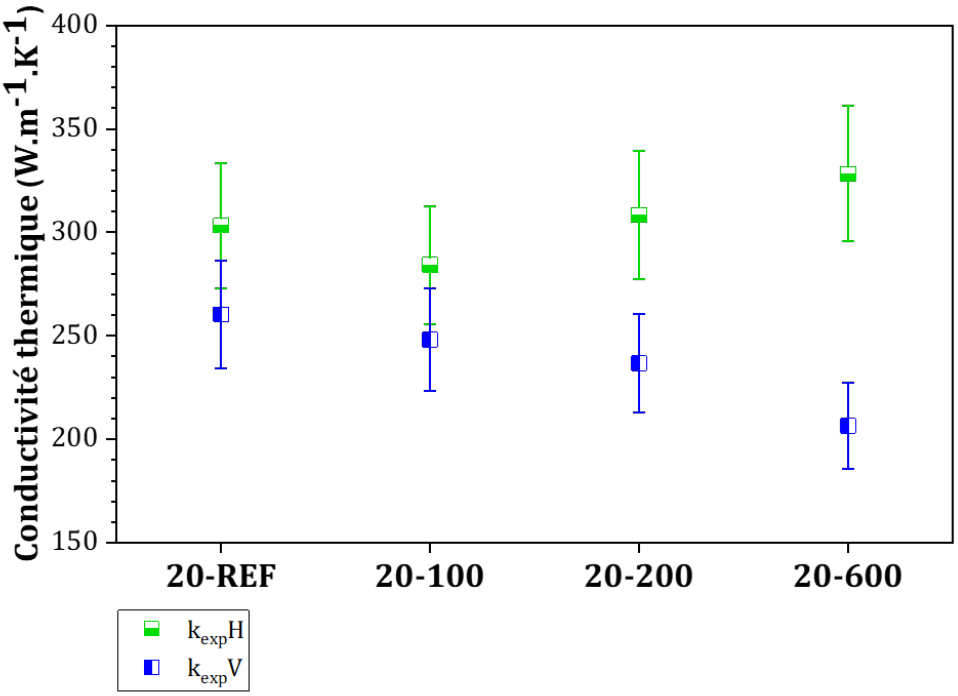

FIGURE 5.9 – Conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* à 20 %vol. en *FC* avec un taux de *Zr* initial variable. Les mesures expérimentales de conductivité thermique sont représentées par les carrés bleus et blancs pour des échantillons verticaux et verts et blancs pour les échantillons horizontaux.

On rappelle que pour tous ces échantillons, pour un taux de zirconium donné, la conductivité de la matrice est la même car c'est la même matrice et que cette conductivité se dégrade quand le taux de zirconium augmente.

En raison de l'incertitude sur la mesure de conductivité thermique, les échantillons horizontaux à 20

%vol. en renfort avec interphase ne semblent pas présenter de tendance significative, malgré la chute de la conductivité de la matrice.

Si on considère l'ensemble "fibre + interphase", dans la configuration verticale, quelle que soit l'épaisseur de l'interphase, cet ensemble a une conductivité effective très inférieure à celle de la matrice. La conductivité de l'échantillon dans cette configuration est donc faible. Son évolution est contrôlée par la conductivité de la matrice. Elle va donc se dégrader avec l'oxydation de la matrice. Dans la configuration horizontale, l'ensemble "fibre + interphase" a une conductivité effective du même ordre de grandeur que celle de la matrice. L'évolution de la conductivité de l'échantillon est alors sensible à l'évolution de chacune des conductivités. Nos résultats expérimentaux montrent que la dégradation de la conductivité de la matrice est compensée par l'évolution de celle de l'ensemble "fibre + interphase". La présence d'interphase semble donc être bénéfique à la conductivité thermique effective des composites.

De plus, l'ensemble des mesures de conductivité thermique des échantillons avec 20 %vol. de *FC* et avec interphase en carbure de zirconium sont inférieures à la conductivité thermique du cuivre déterminée à $k_{m,Cu,HJ}$ = 374 W.m^{-1}.K^{-1}.

Nous pouvons maintenant comparer nos résultats à ceux obtenus par Azina et al. [15] [80] dont nos travaux s'inspirent.

Azina [15] a travaillé Des composites *Cu/FC(XC)* (*X* étant du titane ou du zirconium), élaborés selon le même procédé que celui utilisé dans cette étude. Dans le cas de l'ajout d'élément carburigène en titane, Azina [15] n'a pas constaté d'effet de l'interphase dans le cas des composites avec 20 % volumique en renforts. Dans notre cas, pour les échantillons horizontaux, nous avons aussi fait le constat que l'ajout de zirconium avait un faible effet sur les valeurs de conductivité thermique des composites. Pour l'échantillon ***20-600 H***, nous obtenons une valeur de conductivité thermique (328 $\pm$ 33 W.m^{-1}.K^{-1}) semblable à celle de Azina avec l'ajout de titane ($\approx$ 325 W.m^{-1}.K^{-1}).

En revanche, dans le cas des échantillons verticaux, on constate une chute de la conductivité thermique. Cette chute est attribuée à la dégradation de la conductivité de la matrice due à la présence d'oxyde de zirconium. Dans le cas des échantillons de Azina et al., l'ajout de titane peut se traduire par la formation de solution solide, constatée à 10 %vol. mais pas rapportée à 20 %vol. en renfort. Lloyd et al. [115] ont étudié des composites à matrice cuivre renforcés par des nanofibres de carbone avec une interphase en carbure de titane. Les auteurs montrent que la conductivité thermique de la matrice chute rapidement de 400 W.m^{-1}.K^{-1} (matrice *Cu*) à 175 W.m^{-1}.K^{-1} (matrice *Cu* avec 1 % en masse de titane) et notent qu'en tenant compte des faibles propriétés thermiques transversales des fibres, les variations de la conductivité thermique du composite en fonction de la teneur en titane proviennent des changements dans les propriétés de la matrice.

De même, Fathy [116] a travaillé sur des composites Cu/ZrO_2 obtenu par métallurgie des poudres. L'auteur a observé une distribution homogène en nanoparticules de ZrO_2, environ 45 nm, au sein de la matrice *Cu*. La conductivité thermique a été étudié en fonction de la proportion en ZrO_2. L'auteur a montré que la conductivité thermique diminue de 370,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la matrice *Cu* à 101,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un composite Cu/ZrO_2 (avec 9 % en masse de ZrO_2). Cette diminution est due à la faible conductivité des particules céramiques et à l'augmentation de la porosité, les pores entre les grains céramiques non frittés agissant comme des barrières au transfert de chaleur.

Veillère et al. [69] ont élaboré des composites à renforts fibres de carbone avec une matrice *Cu* et élément d'addition *B* ou *Cr*. Les auteurs ont obtenu une conductivité thermique des composites à 30 %vol. en *FC* à environ 180 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec l'ajout de *Cr* et de *B*, lorsque la mesure est effectuée perpendiculairement aux fibres de carbone. Ils observent que bien que les matrices alliées *Cu-Cr* ou *Cu-B* aient une conductivité thermique intrinsèque différente et plus faible que celle du cuivre, la conductivité thermique de l'échantillon final reste similaire quelle que soit la matrice utilisée. Par comparaison, avec l'ajout de zirconium, nous obtenons des valeurs de conductivité thermiques supérieures pour des échantillons testés dans cette même configuration (entre 248 $\pm$ 25 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et 206 $\pm$ 20 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des échantillons à 20 %vol. en *FC*).

Ainsi, dans le cas des échantillons avec ajout de zirconium l'amélioration des propriétés thermiques des composites passera par une meilleur contrôle de l'oxydation avant et pendant le processus. Le composite ***20-200*** semble être le meilleur compromis : pas de dégradation notable des propriétés thermiques quelle soit l'orientation des fibres et la présence d'interphases continues systématiques pour assurer une meilleure tenue mécanique ([52]).

Conclusions et perspectives

Cette étude porte sur les composites *Cu/FC(ZrC)*, matériaux pouvant être utilisés dans de nombreuses applications techniques, notamment comme drains thermiques, dans des systèmes où il est essentiel d'évacuer la chaleur générée par des composants électroniques. Ces composites à matrice cuivre et à renfort en fibres de carbone permettent d'obtenir des multi-matériaux aux propriétés thermomécaniques ajustables. À cause de l'absence de réactivité chimique du système *Cu/C*, nous avons élaboré des composites avec une interphase en carbure de zirconium, afin d'obtenir une meilleure adhésion entre la matrice cuivre et le renfort carbone. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous étudions la conductivité thermique des composites *Cu/FC(ZrC)* en lien avec leur microstructure. Pour cela, une caractérisation multi-échelle de la matrice et des interphases a été réalisée et la conductivité thermique des composites a été discutée à partir d'un modèle analytique, le modèle de Hasselman-Johnson.

Ces travaux de thèse ont, dans un premier temps, porté sur l'élaboration par métallurgie des poudres de composites *Cu/FC* et *Cu/FC(ZrC)*, avec différentes proportions en fibres de carbone (10, 20, 40 et 50 %vol.) et taux de zirconium variable pour obtenir des interphases en carbure de zirconium de différentes épaisseurs (100, 200 et 600 nm). L'élaboration de ces composites *Cu/FC(ZrC)* a été réalisée avec succès grâce au procédé de compression uniaxiale à chaud (1050 °C / 50 MPa / 30 min) en voie solide-liquide à partir d'un mélange de poudre de cuivre, de poudres alliées Cu_xZr_y et de fibre de carbone. Malgré une différence de densité, de morphologie et de taille, le mélange des poudres au mélangeur planétaire a été optimisé ce qui a permis d'obtenir des composites présentant une distribution homogène des fibres de carbone au sein de la matrice cuivre, et ce, même pour une proportion volumique en renfort de 50 %. Seul l'échantillon ***20-600*** présente des zones plus riches en fibres du fait de la plus grande quantité de liquide Cu_xZr_y qui induit des phénomènes de ségrégation des fibres. Les échantillons composites sont denses et sans porosité apparente. Seul l'échantillon ***50-200*** présente une fissure au sein du composite, causée par un réseau percolant de fibres de carbone. Les échantillons présentant 50 %vol. de fibres de carbone n'ont donc pas été retenus pour la suite de l'étude puisque la présence de défauts au sein du composite pourrait affecter ses propriétés thermiques.

Macroscopiquement, l'orientation des fibres a été quantifiée au moyen d'une méthode numérique développée au cours de ces travaux de thèse. Inspirée des travaux de Fakirov et al. [88], la méthode consiste, à partir de micrographies optiques, à mesurer les angles caractéristiques des fibres de carbone au sein de

la matrice cuivre puis à déterminer par le calcul l'angle des fibres par rapport à la direction du flux de chaleur pour pouvoir faire le lien entre l'anisotropie des composites (en termes d'orientation des fibres) et les propriétés thermiques. À notre connaissance, aucune étude sur les composites, voués à des application de drain thermique, ne porte sur la détermination de l'anisotropie de la distribution des renforts. Les résultats de cette étude novatrice montrent une orientation aléatoire et préférentielle des fibres dans les plans perpendiculaires à l'axe de compression ; orientation caractéristique du pressage uniaxial.

L'analyse structurale par DRX réalisée sur les composites présentant 20 % vol. de fibres de carbone met en évidence la présence de *ZrC*. Une quantité plus importante de *ZrC* est formée au sein des composites ***20 - 600***. Les observations MEB couplées aux analyses EDS ont confirmé que le procédé en voie solide-liquide permet la formation d'une interphase en carbure de zirconium, à l'interface entre la fibre de carbone et la matrice cuivre, et cela au-delà d'une certaine proportion volumique initiale de *Zr*. En effet, pour les composites ***20-100***, la présence de l'interphase n'est pas systématique, et lorsqu'elle est présente, elle est discontinue et d'épaisseur variable. Pour les échantillons ***20-200*** et ***20-600***, la formation de l'interphase est systématique sur l'ensemble des fibres observées. En revanche, la quantité de *Zr* initialement introduite dans le mélange n'a pas permis de former des interphases à l'épaisseur désirée, puisque celles-ci ne dépassent pas 200 nm. Cela indique l'existence possible d'un optimum d'ajout en élément carburigène pour une fraction volumique de renforts donnée. Les observations MET ont montré que l'interphase permet une bonne adhésion entre la matrice et la fibre. Les analyses EELS ont confirmé la nature de l'interphase en carbure de zirconium, toutefois la stœchiométrie de Zr_xC_y n'a pu être déterminée. Les interphases observées comportent des grains de différentes morphologies : des grains colonnaires (environ 50 nm de longueur), des grains équiaxiaux (environ 50 nm) et de plus petits grains équiaxiaux (environ 20 nm) au contact de la fibre. La majorité des grains sont facettés mais les analyses MET n'ont pas mis en évidence de relation d'orientation entre la matrice en cuivre et l'interphase en Zr_xC_y. Au sein de l'interphase Zr_xC_y, des grains de cuivre métallique (une dizaine de nanomètres), répartis aléatoirement, ont aussi été détectés.

La matrice a également été finement caractérisée. Nous avons observé la présence d'oxyde de zirconium, de type ZrO_{2-x}, sous forme de couronne résultant de l'oxydation superficielle de la poudre alliée Cu_xZr_y ou de chapelet d'îlots, de 250 nm d'épaisseur environ. Ces chapelets sont constitués de différents éléments : certains chapelets sont enrichis en zirconium (appauvris en cuivre et en oxygène), tandis que la plupart contiennent à la fois du zirconium et de l'oxygène. Une autre phase très minoritaire, détectée au sein de la matrice cuivre et caractérisée par des grains facettés d'environ 50 nm, est majoritairement constituée de zirconium. À partir de la mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur les poudres alliées Cu_xZr_y, mais également à partir de la mesure de l'épaisseur de l'interphase en Zr_xC_y formeee, nous avons pu estimer la proportion volumique d'oxyde de zirconium au sein de la matrice cuivre. La première

méthode fournit une estimation plus "réaliste" de la proportion volumique en oxyde de zirconium, avec un maximum de 8 % pour les échantillons ***20-600***.

Les diverses observations microstructurales couplées à une étude thermodynamique nous ont permis de proposer un mécanisme associé à la formation de l'interphase. Dans le cas d'un système modèle exempt d'oxygène, la formation de l'interphase Zr_xC_y a lieu tant que le liquide Cu_xZr_y n'a pas atteint la composition de liquidus. Lorsque la phase liquide s'appauvrit en zirconium, du cuivre précipite au sein de l'interphase afin de maintenir la composition du liquidus constante. En présence d'oxygène, le mécanisme de formation des interphases demeure inchangé, en revanche, une partie du zirconium est piégée par l'oxygène du fait de l'oxydation superficielle des poudres Cu_xZr_y, mais également lors du traitement de compression uniaxiale à chaud. Dans le cas du système "réel", une quantité plus faible de zirconium est donc disponible pour réagir avec les fibres de carbone et les épaisseurs désirées de Zr_xC_y ne sont par conséquent pas atteintes.

Dans un second temps, nous avons mesuré la conductivité thermique des composites avec et sans interphase. Nous avons discuté, au moyen du modèle de Hasselman-Johnson, de l'influence des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique effective des composites. Du fait de l'anisotropie des composites, nous nous sommes intéressées aux propriétés thermiques selon deux configurations : lorsque les fibres sont orientées préférentiellement perpendiculairement au flux de chaleur (cas des échantillons verticaux) et lorsque les fibres sont orientées aléatoirement et contenues dans des plans proches de celui de la propagation du flux de chaleur (cas des échantillons horizontaux). Dans le cas des échantillons horizontaux, la mesure de l'orientation des fibres a permis de déterminer une conductivité thermique effective des fibres de carbone d'environ 250 $W.m^{-1}.K^{-1}$, inférieure à la conductivité thermique moyenne (280 $W.m^{-1}.K^{-1}$). L'ensemble des composites présente une conductivité thermique inférieure à celle du cuivre en raison de la conductivité thermique des renforts, inférieure à celle de la matrice, quelle que soit la configuration. Dans la configuration verticale, les valeurs de conductivité de la matrice et du renfort étant très différentes, la valeur de h_c, la conductance d'interface, n'a pas un rôle déterminant sur la valeur de la conductivité du composite ce qui permet de simplifier l'équation du modèle de Hasselman-Johnson. Nous avons pu déterminer une valeur unique de la conductivité thermique effective des fibres pour tous les échantillons verticaux, sans et avec interphase, $\boldsymbol{k_{r,HJ,V}}$ **= 19 W.m^{-1}.K^{-1}**. Nous avons également pu estimer que la déviation des fibres par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de compression est de l'ordre de 20 °.

L'oxyde de zirconium ZrO_{2-x} présent au sein de la matrice contribue à dégrader la conductivité thermique de la matrice, et cet effet est notable pour l'échantillon ***20-600***. On considère que le taux d'oxyde évalué à partir des observations microstructurales, est probablement sous-estimé et en conséquence, la

conductivité thermique de la matrice est surestimée. Dans le cas de l'échantillon ***20-600***, nous obtenons une valeur de conductivité de la matrice oxydée inférieure à **347 W.m^{-1}.K^{-1}** (conductivité de l'échantillon de cuivre estimée à **347 W.m^{-1}.K^{-1}**).

Lorsque l'on modélise la conductivité thermique effective des échantillons horizontaux par le modèle de Hasselman-Johnson, il faut tenir compte de la conductance d'interphase h_c, paramètre qui évalue la "qualité" de l'interface. Dans cette configuration, même si les conductivités effectives respectives de la matrice et des renforts sont connues, il est difficile d'avoir accès à h_c. D'une part le modèle DMM (Diffuse Mismatch Model) surestime largement la valeur de h_c. D'autre part, dans notre cas, les incertitudes liées à l'expérience empêchent une détermination raisonnable de h_c. Enfin, dans cette géométrie, la configuration est loin des hypothèses de base du modèle HJ (propagation du flux de chaleur perpendiculairement à des fibres longues parallèles). Si on ne peut pas faire d'analyse quantitative, on peut cependant montrer à partir de l'analyse des résultats expérimentaux des échantillons horizontaux et verticaux avec interphase que la présence d'interphase semble être bénéfique à la conductivité thermique effective des composites et que l'ajout d'élément carburigène tend à améliorer le transfert thermique à l'interface *Cu/FC* et contribue positivement à la conductivité effective du composite malgré la présence de phases secondaires dans la matrice.

L'échantillon ***20-200*** semble être le meilleur échantillon présentant un bon compromis car il présente moins de 5 % d'oxyde dans la matrice, toutes les fibres sont recouvertes d'une interphase d'environ 150nm. Nous obtenons une conductivité de 308 $\pm$ 30 W.m^{-1}.K^{-1} dans la direction horizontale et dans la direction verticale de 237 $\pm$ 24 W.m^{-1}.K^{-1} .

Différentes perspectives se présentent à la suite de ces travaux de thèse :

Tout d'abord, une atmosphère contrôlée via l'utilisation d'un gaz inerte, permettrait de limiter l'oxydation du zirconium lors de la synthèse par compression uniaxiale à chaud et donc d'augmenter l'épaisseur de l'interphase en Zr_xC_y afin d'être en mesure de déterminer la quantité de l'élément carburigène *Zr* à ajouter pour optimiser les propriétés thermiques du composite.

De plus, nous avons étudié au cours de ces travaux de thèse des composites "2D" aux propriétés thermiques anisotropes. Des travaux préliminaires menés au début de cette thèse ont été réalisés dans le but d'élaborer des composite dits "3D", en utilisant la technique de compression isostatique à chaud. Les observations microstructurales ont montré l'orientation aléatoire des fibres de carbone au sein du composite. Il serait intéressant de comparer les propriétés thermomécaniques des composites "2D" et "3D" et ainsi de déterminer l'influence de l'orientation des fibres sur les propriétés physiques du composite.

Concernant la méthode développée pour déterminer l'orientation des fibres au sein de la matrice, l'utilisation de techniques telle que la tomographie X pourrait permettre de construire des images 3D des échan-

tillons composites, qui plus est sans détruire le matériau à analyser. Cette technique permettrait donc de rendre compte de la fiabilité de notre méthode sur la mesure des orientations des fibres.

Au cours de cette thèse, des résultats préliminaires non présentés dans le manuscrit des mesures de coefficient de dilatation thermique ont été réalisées. Ces mesures ont montré que pour le composite ***20-REF*** sans interphase, l'orientation des fibres de carbone semble avoir une influence sur la valeur du coefficient de dilatation thermique (14.10^{-6} K^{-1} pour l'échantillon ***20-REF H*** contre 19.10^{-6} K^{-1} pour l'échantillon ***20 - REF V***). Avec l'ajout d'élément carburigène, et donc la formation d'une interphase en Zr_xC_y, le coefficient de dilatation thermique avoisine 14.10^{-6} K^{-1}, quelles que soient la proportion volumique en zirconium ou encore l'orientation des fibres. De plus, les composites *Cu/FC(ZrC)* présentent un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du cuivre (18.10^{-6} K^{-1}) faisant alors des composites *Cu/FC(ZrC)* des matériaux aux propriétés adaptées pour l'élaboration de drains thermiques. L'étude des facteurs influant sur le CTE (proportion et orientation des fibres, épaisseur de l'interphase, nature de la matrice) à l'égard d'un modèle analytique pourrait permettre de mieux comprendre le rôle de la microstructure sur les propriétés thermomécaniques des composites *Cu/FC(ZrC)*.

Enfin, d'un point de vue des propriétés mécaniques, des premiers essais de mesure de dureté par nanoindentation ont été réalisés sur les composites *Cu/FC(ZrC)*. L'objectif étant d'évaluer un potentiel gradient de dureté entre la fibre et la matrice par l'ajout d'une interphase. Cependant, en raison de la faible épaisseur de l'interphase, les essais de nanoindentation n'ont pu être réalisés au sein de celle-ci. Des essais par AFM Mapping Mode se sont révélés être plus concluant : l'interphase a en effet pu être mise en évidence car elle se différencie de par son module d'Young, différent de ceux de la matrice cuivre et de la fibre de carbone.

Bibliographie

[1] L. Lasne. *Electronique de puissance-3e éd. : Cours, études de cas et exercices corrigés*. Dunod (2020).

[2] Global Market Insights. *Marché des semi-conducteurs de puissance SiC et GaN – Par processeur (module d'alimentation SiC, module d'alimentation GaN, SiC discret, GaN discret), par plage de puissance (faible puissance, moyenne puissance, haute puissance), par vertical et prévisions, 2024-2032*. `https://www.gminsights.com/fr/industry-analysis/sic-and-gan-power-semiconductor-market`. Consulté le 22 mai 2025 (2024).

[3] B. Mouawad. *Assemblages innovants en électronique de puissance utilisant la technique de «Spark Plasma Sintering»*. Ph.D. thesis, INSA de Lyon (2013).

[4] Ioffe. *Principal properties of semiconductors*. `http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/` (2024).

[5] W. W. Sheng, R. P. Colino. *Power electronic modules : design and manufacture*. CRC press (2004).

[6] J.-F. Silvain, J.-M. Heintz, A. Veillere. *Matériaux composites à matrices métalliques*. Techniques de l'Ingénieur (2018).

[7] D. L. Saums. *Developments in selective high thermal conductivity orientation in CTE-compatible substrate and package component materials*. In *Twentieth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (IEEE Cat. No. 04CH37545)*, 38–45. IEEE (2004).

[8] M. Bouarroudj-Berkani. *Etude de la fatigue thermo-mécanique de modules électroniques de puissance en ambiance de températures élevées pour des applications de traction de véhicules électriques et hybrides*. Ph.D. thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan (2008).

[9] C. Zweben. *Metal-matrix composites for electronic packaging*. Jom, **44(7)**, 15–23 (1992).

[10] C. Zweben. *Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging*. Jom, **50(6)**, 47–51 (1998).

[11] R. Raphaël. *Conditionnement des modules de puissance*. Techniques de l'Ingénieur.

[12] S. S. Sidhu, S. Kumar, A. Batish. *Metal matrix composites for thermal management : A review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **41(2)**, 132–157 (2016).

[13] C. Zweben. *High-performance Thermal Management Materials Crucial for Future Packaging New, high-performance materials solve key packaging problems*. Advanced packaging, **15(2)**, 20 (2006).

[14] J. Barcena, J. Maudes, M. Vellvehi, et al. *Innovative packaging solution for power and thermal management of wide-bandgap semiconductor devices in space applications*. Acta Astronautica, **62(6-7)**, 422–430 (2008).

[15] C. Azina. *Optimisation de multi-matériaux à base de diamant pour la gestion thermique*. Ph.D. thesis, Bordeaux (2017).

[16] D. Hasselman, L. F. Johnson. *Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance*. Journal of composite materials, **21(6)**, 508–515 (1987).

[17] D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press (2004).

[18] H. Franceschi. *Prix des métaux 2024 : tous les tarifs en novembre*. Mis à jour le 6 novembre 2024, consulté le 4 décembre 2024. (2024).

[19] S. Dermarkar. *Matériaux composites à matrice métallique*. Techniques de l'Ingénieur (1990).

[20] R. Prieto, J. Molina, J. Narciso, et al. *Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications*. Scripta Materialia, **59(1)**, 11–14 (2008).

[21] H. O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes : processing, properties and applications*. William Andrew (2012).

[22] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund. *Carbon materials*. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 15–59 (1996).

[23] N. Chamroune. *Matériaux composites Aluminium/Carbone : architecture spécifique et propriétés thermiques adaptatives*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2018).

[24] D. Reinhard. *Diamond films handbook*. J. Asmussen. New York : Marcel Dekker, Inc. Basel (2002).

[25] T. Guillemet. *Films diamantés pour applications en packaging électronique de puissance*. Ph.D. thesis, Bordeaux 1 (2013).

[26] P. Delhaes. *Carbon science and technology : from energy to materials*. John Wiley & Sons (2012).

[27] C. Pradere. *Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Bordeaux (2004).

[28] C. Sauder. *Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (2001).

[29] B. Dreyfus, R. Maynard. *Analyse de la conductibilité thermique du graphite-II théorie*. Journal de Physique, **28(11-12)**, 955–966 (1967).

[30] A. Pacault. *Along the carbon way*. Carbon, **12(1)**, 1–25 (1974).

[31] J. Nelson, D. Riley. *The thermal expansion of graphite from 15 c. to 800 c. : part I. Experimental*. Proceedings of the Physical Society, **57(6)**, 477 (1945).

[32] W. Morgan. *Thermal expansion coefficients of graphite crystals*. Carbon, **10(1)**, 73–79 (1972).

[33] A. Carbons. *Natural Flake Graphite*. Consulté le 4 décembre 2024. (n.d.).

[34] J. Rouchon. *Matériaux composites pour structures d'aéronefs* (1978).

[35] P. Delhaes, P. Olry. *Fibres de carbone et matériaux composites*. Actualité chimique, **295**, 42 (2006).

[36] D. Edie. *The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers*. Carbon, **36(4)**, 345–362 (1998).

[37] J. Zimmer, J. White. *Disclination structures in the carbonaceous mesophase*. In *Advances in liquid crystals*, volume 5, 157–213. Elsevier (1982).

[38] K. K. Chawla, N. Chawla. *Metal matrix composites* (1993).

[39] C. Azina, I. Cornu, J.-F. Silvain, et al. *Effect of titanium and zirconium carbide interphases on the thermal conductivity and interfacial heat transfers in copper/diamond composite materials*. AIP Advances, **9(5)** (2019).

[40] A. Every, Y. Tzou, D. Hasselman, et al. *The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites*. Acta metallurgica et materialia, **40(1)**, 123–129 (1992).

[41] R. Zhang, X. He, H. Chen, et al. *Effect of alloying element Zr on the microstructure and properties of graphite flake/Cu composites fabricated by vacuum hot pressing*. Journal of Alloys and Compounds, **770**, 267–275 (2019).

[42] A. Bergeret, P. Krawczak. *Liaison renfort/matrice*. Editions TI (2006).

[43] P.-E. Bourban. *Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés*, volume 15. EPFL Press (2004).

[44] T. W. Clyne, P. J. Withers. *An introduction to metal matrix composites*. Cambridge university press (1993).

[45] J. Rocher, J. Quenisset, R. Naslain. *A new casting process for carbon (or SiC-based) fibre-aluminium matrix low-cost composite materials*. Journal of materials science letters, **4**, 1527–1529 (1985).

[46] J.-F. Silvain, A. Proult, M. Lahaye, et al. *Microstructure and chemical analysis of C/Cu/Al interfacial zones*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, **34(12)**, 1143–1149 (2003).

[47] A. Feldhoff, E. Pippel, J. Wolterdorf. *Interface Engineering of Carbon-Fiber Reinforced Mg–Al Alloys*. Advanced Engineering Materials, **2(8)**, 471–480 (2000).

[48] J. Arthur, A. Cho. *Adsorption and desorption kinetics of Cu and Au on (0001) graphite*. Surface Science, **36(2)**, 641–660 (1973).

[49] P. M. CRCT. *Collection of Phase Diagrams : C-Cu System*. Consulté le 4 décembre 2024. (n.d.).

[50] G. López, E. Mittemeijer. *The solubility of C in solid Cu*. Scripta Materialia, **51(1)**, 1–5 (2004).

[51] Y. Wan, Y. Wang, H. Luo, et al. *Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced copper matrix composite prepared by continuous three-step electrodeposition*. Materials Science and Engineering : A, **288(1)**, 26–33 (2000).

[52] A. Joulain, V. Audurier, P. Gadaud, et al. *Correlation of the mechanical properties of Cu/C composite materials with the chemistry of CuC interfacial zone*. Materials Characterization, **179**, 111 364 (2021).

[53] A. Veillere. *Drains thermiques adaptatifs : Cuivre allié/Fibre de Carbone*. Ph.D. thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I (2009).

[54] R. R. Hultgren, et al. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. (No Title) (1973).

[55] T. Oku, T. Oku. *Effects of zirconium addition on microstructures and thermal conductivities of carbon/copper composites*. Materials Science and Technology, **37(13)**, 1090–1095 (2021).

[56] H. O. Pierson. *Carbides of group IV : titanium, zirconium, and hafnium carbides*. Handbook of refractory carbides and nitrides, 55–80 (1996).

[57] D. Jack. *Refractory carbides*. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, 391–394. Elsevier (1991).

[58] D. Mortimer, M. Nicholas. *The wetting of carbon by copper and copper alloys*. Journal of Materials Science, **5**, 149–155 (1970).

[59] J. Li, H. Zhang, Y. Zhang, et al. *Microstructure and thermal conductivity of Cu/diamond composites with Ti-coated diamond particles produced by gas pressure infiltration*. Journal of Alloys and Compounds, **647**, 941–946 (2015).

[60] L. Wang, J. Li, G. Bai, et al. *Interfacial structure evolution and thermal conductivity of Cu-Zr/diamond composites prepared by gas pressure infiltration*. Journal of Alloys and Compounds, **781**, 800–809 (2019).

[61] J. Li, X. Wang, Y. Qiao, et al. *High thermal conductivity through interfacial layer optimization in diamond particles dispersed Zr-alloyed Cu matrix composites*. Scripta Materialia, **109**, 72–75 (2015).

[62] G. Bai, N. Li, X. Wang, et al. *High thermal conductivity of Cu-B/diamond composites prepared by gas pressure infiltration*. Journal of Alloys and Compounds, **735**, 1648–1653 (2018).

[63] C.-Y. Chung, C.-H. Chu, M.-T. Lee, et al. *Effect of Titanium Addition on the Thermal Properties of Diamond/Cu-Ti Composites Fabricated by Pressureless Liquid-Phase Sintering Technique*. The Scientific World Journal, **2014(1)**, 713 537 (2014).

[64] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet. *Frittage : aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur (2005).

[65] Z. Tao, Q. Guo, X. Gao, et al. *Graphite fiber/copper composites with near-zero thermal expansion*. Materials & Design, **33**, 372–375 (2012).

[66] Y. Chen, T. Liu, G. Miao, et al. *The effect of alloying element on the thermophysical properties of carbon fiber-graphite flakes/copper composites*. Composites and Advanced Materials, **32**, 26349833231209 775 (2023).

[67] T. Guillemet, J.-M. Heintz, B. Mortaigne, et al. *Formation of Cu nanodots on diamond surface to improve heat transfer in Cu/D composites*. Advanced Engineering Materials, **20(1)**, 1700 894 (2018).

[68] T. Schubert, L. Ciupinski, J. Morgiel, et al. *Advanced composite materials for heat sink applications*. Euro PM, **6**, 1–11 (2007).

[69] A. Veillere, J.-M. Heintz, N. Chandra, et al. *Influence of the interface structure on the thermo-mechanical properties of Cu–X (X= Cr or B)/carbon fiber composites*. Materials Research Bulletin, **47(2)**, 375–380 (2012).

[70] K. Chu, C. Jia, H. Guo, et al. *On the thermal conductivity of Cu–Zr/diamond composites*. Materials & Design, **45**, 36–42 (2013).

[71] R. Zhang, X. He, Z. Chen, et al. *Influence of Ti content on the microstructure and properties of graphite flake/Cu-Ti composites fabricated by vacuum hot pressing*. Vacuum, **141**, 265–271 (2017).

[72] Z. Yang, Y. Ge, X. Zhang, et al. *Effect of carbon content on friction and wear properties of copper matrix composites at high speed current-carrying*. Materials, **12(18)**, 2881 (2019).

[73] *Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles, author=Chu, Ke and Liu, Zhaofang and Jia, Chengchang and Chen, Hui and Liang, Xuebing and Gao, Wenjia and Tian, Wenhuai and Guo, Hong*. Journal of Alloys and Compounds, **490(1-2)**, 453–458 (2010).

[74] S. Ren, X. Shen, C. Guo, et al. *Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond–Cu composites prepared by powder metallurgy*. Composites Science and Technology, **71(13)**, 1550–1555 (2011).

[75] K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, et al. *Effect of boron addition on the thermal properties of diamond-particle-dispersed Cu-matrix composites fabricated by SPS*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, **4(9)**, 1–16 (2016).

[76] O. Beffort, F. Khalid, L. Weber, et al. *Interface formation in infiltrated Al (Si)/diamond composites*. Diamond and related materials, **15(9)**, 1250–1260 (2006).

[77] J.-F. Silvain, A. Veillère, Y. Lu. *Copper-carbon and aluminum-carbon composites fabricated by powder metallurgy processes*. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 525, 012015. IOP Publishing (2014).

[78] V. G. PastUkhov, Y. F. Maidanik, C. Vershinin, et al. *Miniature loop heat pipes for electronics cooling*. Applied Thermal Engineering, **23(9)**, 1125–1135 (2003).

[79] T. Guillemet, P.-M. Geffroy, J.-M. Heintz, et al. *An innovative process to fabricate copper/diamond composite films for thermal management applications*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, **43(10)**, 1746–1753 (2012).

[80] C. Azina, J. Roger, A. Joulain, et al. *Solid-liquid co-existent phase process : Towards fully dense and thermally efficient Cu/C composite materials*. Journal of Alloys and Compounds, **738**, 292–300 (2018).

[81] H. Fricke. *A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids*. Physical Review, **24(5)**, 575 (1924).

[82] T. Lewis, L. Nielsen. *Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites*. Journal of applied polymer science, **14(6)**, 1449–1471 (1970).

[83] H. Okamoto. *Cu-Zr (copper-zirconium)*. Journal of phase equilibria and diffusion, **33**, 417–418 (2012).

[84] H. C. O. U. Manual. *Physical Property Measurement System*. Citado, **2**, 11 (2002).

[85] E. Alleno, D. Bérardan, C. Byl, et al. *Invited Article : A round robin test of the uncertainty on the measurement of the thermoelectric dimensionless figure of merit of Co_0.97 Ni_0.03 Sb_3*. Review of scientific instruments, **86(1)** (2015).

[86] F. Gadala-Maria, F. Parsi. *Measurement of fiber orientation in short-fiber composites using digital image processing*. Polymer Composites, **14(2)**, 126–131 (1993).

[87] S. H. McGee, R. McCullough. *Characterization of fiber orientation in short-fiber composites*. Journal of applied physics, **55(5)**, 1394–1403 (1984).

[88] S. Fakirov, C. Fakirova. *Direct determination of the orientation of short glass fibers in an injection-molded poly (ethylene terephthalate) system*. Polymer Composites, **6(1)**, 41–46 (1985).

[89] L. Metayer, M. Charteau. *Caractérisation des composites Cu-Zr/CF élaborés par métallurgie des poudres*. Rapport de stage, Institut Pprime (2023).

[90] University of Alberta. *Applications*. Consulté le 24 avril 2025 (2025).

[91] B. Cullity, S. Stock, S. Stock. *Elements of X-ray Diffraction, 3rd editionPrentice Hall*. New Jersey (2001).

[92] A. J. Scott, R. Brydson, M. MacKenzie, et al. *Theoretical investigation of the ELNES of transition metal carbides for the extraction of structural and bonding information*. Physical Review B, **63(24)**, 245 105 (2001).

[93] J. Pinero, D. Araújo, A. Fiori, et al. *Atomic composition of WC and Zr/ terminated diamond Schottky interfaces close to ideality*. Applied Surface Science, **395**, 200–207 (2017).

[94] K. J. Annand, I. MacLaren, M. Gass. *Utilising DualEELS to probe the nanoscale mechanisms of the corrosion of Zircaloy-4 in 350 C pressurised water*. Journal of Nuclear Materials, **465**, 390–399 (2015).

[95] L. Laffont, M. Wu, F. Chevallier, et al. *High resolution EELS of Cu–V oxides : Application to batteries materials*. Micron, **37(5)**, 459–464 (2006).

[96] A. B. Gurevich, B. E. Bent, A. V. Teplyakov, et al. *A NEXAFS investigation of the formation and decomposition of CuO and Cu2O thin films on Cu (100)*. Surface science, **442(1)**, L971–L976 (1999).

[97] D. Pearson, B. Fultz, C. Ahn. *Measurements of 3d state occupancy in transition metals using electron energy loss spectrometry*. Applied physics letters, **53(15)**, 1405–1407 (1988).

[98] H. Wu, M. Yi, Y. Ge, et al. *Microstructural development of a C/C-ZrC-Cu composite prepared by reactive melt infiltration with Zr/Cu powder mixture*. Materials Characterization, **138**, 238–244 (2018).

[99] R. Arroyave, T. Eagar, L. Kaufman. *Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system*. Journal of alloys and compounds, **351(1-2)**, 158–170 (2003).

[100] L. Chen, Z. Zhang, Y. Huang, et al. *Thermodynamic description of the Fe–Cu–C system*. Calphad, **64**, 225–235 (2019).

[101] D. Pham, F. Gai, J. Rochester, et al. *Thermodynamic assessment within the Zr–B–C–O quaternary system*. Journal of the American Ceramic Society, **106(5)**, 3127–3140 (2023).

[102] M. Onillon, J. Perrin. *Les diagrammes d'Ellingham et les équilibres oxydes-phase gazeuse*. L'Actualité Chimique, 33–38 (1978).

[103] S. Orain, Y. Scudeller, T. Brousse. *Thermal conductivity of ZrO2 thin films*. International journal of thermal sciences, **39(4)**, 537–543 (2000).

[104] K. Pietrak, T. S. Wiśniewski. *A review of models for effective thermal conductivity of composite materials.* Journal of Power Technologies, **95(1)** (2015).

[105] L. Rayleigh. *LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **34(211)**, 481–502 (1892).

[106] E. T. Swartz, R. O. Pohl. *Thermal boundary resistance*. Reviews of modern physics, **61(3)**, 605 (1989).

[107] L. De Bellis, P. E. Phelan, R. S. Prasher. *Variations of acoustic and diffuse mismatch models in predicting thermal-boundary resistance*. Journal of thermophysics and heat transfer, **14(2)**, 144–150 (2000).

[108] B. Thomas. *Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés thermiques adaptatives*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2019).

[109] D. Zhernokletov, V. Milyavskiy, K. Khishchenko, et al. *Shock-Wave Loading of Graphite in Steel Targets with Conic Cavities*. In *AIP Conference Proceedings*, volume 955, 216–219. American Institute of Physics (2007).

[110] K. Chu, C. Jia, X. Liang, et al. *The thermal conductivity of pressure infiltrated SiCp/Al composites with various size distributions : experimental study and modeling*. Materials & Design, **30(9)**, 3497–3503 (2009).

[111] P. Kapitza. *The study of heat transfer in helium II*. J. Phys.(Moscow), **4**, 181 (1941).

[112] L. Yang, Y. Miyoshi, K. Sugio, et al. *Effect of graphite orientation distribution on thermal conductivity of Cu matrix composite*. Materials Chemistry and Physics, **257**, 123 702 (2021).

[113] J. C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. 3rd edition. Oxford University Press, London, UK (1904).

[114] D. Hasselman, H. Bhatt, K. Donaldson, et al. *Effect of fiber orientation and sample geometry on the effective thermal conductivity of a uniaxial carbon fiber-reinforced glass matrix composite*. Journal of composite materials, **26(15)**, 2278–2288 (1992).

[115] J. Lloyd, E. Neubauer, J. Barcena, et al. *Effect of titanium on copper–titanium/carbon nanofibre composite materials*. Composites science and technology, **70(16)**, 2284–2289 (2010).

[116] A. Fathy. *Investigation on microstructure and properties of Cu-ZrO2 nanocomposites synthesized by in situ processing*. Materials Letters, **213**, 95–99 (2018).