

Université Lille 1
UMR CNRS 8207 Unité Matériaux Et Transformations

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

François HOUSAER

Elaboration et caractérisation de composites Aluminium/Nanotubes de Carbone obtenus par métallurgie des poudres

Soutenance le 17 Février 2015

Présentée devant la commission d'examen composée de :

E. Gaffet	Directeur de recherches au CNRS Institut Jean Lamour	Examineur
D. Tingaud	Maître de conférences Université Paris 13	Examineur
J-F. Silvain	Directeur de recherches au CNRS Université Bordeaux 1	Rapporteur
A. Couret	Directeur de recherches au CNRS CEMES Toulouse	Rapporteur
A. Legris	Professeur UMET Université Lille 1	Directeur de thèse
F. Béclin	Maître de conférences UMET Université Lille 1	Encadrant



Remerciements

A toi lecteur qui s'apprête à parcourir la centaine de pages de ce manuscrit (ou juste les remerciements...on l'a tous fait), il faut que je t'informe de certains points concernant cette thèse. Son titre complet est en réalité « Elaboration et caractérisation de composites Aluminium/Nanotubes de carbone élaborés par métallurgie des poudres, **une thèse pas comme les autres** », du moins c'est ainsi que l'ont rebaptisée mes acolytes doctorants. « *Comme toutes les thèses* », tu te dis, mais celle-ci en particulier. En effet, les quelques succès, victoires, réussites y ont tous été amplifiés par les centaines d'échecs, défaites et déboires qui les ont précédés et au final...ça en valait largement la peine. Cette thèse, au cours de laquelle je pense avoir cumulé suffisamment d'anecdotes pour animer dix à quinze ans de pause-café, ne peut s'achever sans remercier les complices et les acteurs des souvenirs gravés dans ma mémoire durant ces trois années.

En premier lieu, je remercie vivement les membres du Jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Je remercie Eric Gaffet, Directeur de l'institut Jean Lamour de Nancy, qui a bien voulu présider le jury. Je garde précieusement en tête vos conseils pour chacune de mes prochaines démarches. Je remercie les rapporteurs de cette thèse Jean-François Silvain, directeur de recherche à l'université de Bordeaux 1, et Alain Couret, directeur de recherche au CEMES de Toulouse, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche, tout en ayant un regard critique (parfois dur à entendre) qui m'a permis d'améliorer mon manuscrit. Je remercie David Tingaud, maître de conférences à l'université Paris 13, d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'avoir apporté des remarques pertinentes à mon travail. Je te remercie pour ta sympathie et pour les nombreux frittages au LSPM de Thiais animés par nos longues discussions devant l'appareil de frittage flash.

Je remercie ensuite Alexandre Legris de m'avoir accueilli au laboratoire UMET et plus particulièrement au sein de l'équipe *Métallurgie Physique et Génie des Matériaux* (même si je n'y ai pas passé énormément de temps). En acceptant de diriger cette thèse, vous avez rendu possible ce projet. Merci d'en avoir suivi, même de loin, son évolution. Je remercie Franck Beclin et Matthieu Touzin, pour avoir encadré mon travail et le recadrer à multiples reprises au cours de ces années. Franck...le monde est petit (le mien encore plus avec ma grande peur des engins volants) qui aurait cru qu'après avoir été bercé par les discours de ton papa durant les défilés de chars fleuris de Moule (village presque mondialement connu...presque), tu le succèderais pour me guider au cours d'une thèse ? Merci d'avoir essayé de me rassurer lors de nos trajets en avion (pendant qu'un autre se moquait). Je m'excuse (ou pas) d'avoir donné (par pur hasard) à la machine de pressage à chaud le nom de ta maman. Je te laisse avec Matthieu, le loisir de la bichonner comme j'ai pu le faire durant mon passage à l'UMET (j'ai réparé tout ce que j'ai cassé !!!). Matthieu...merci d'avoir toujours été optimiste quand moi-même je ne le pouvais plus. Principal témoin des hauts et des bas de cette thèse, tu as constamment su trouver les mots pour m'aider à rebondir et à persévérer malgré les galères. Encore merci pour ton aide précieuse et ta patience.

Ma thèse ne serait pas ce qu'elle est sans la participation d'Ahmed Addad, orfèvre en microscopie électronique et manipulateur de l'extrême des multiples boutons, voyants et détecteurs des microscopes. Merci pour le temps que tu m'as consacré et nos nombreuses séances au MET caractérisées par ton fidèle « pas parler, pas parler » lors des clichés à haute résolution. Tout ce qui se passe au microscope reste au microscope, j'emporterai avec moi l'ensemble de nos discussions (scientifiques parfois, atypiques très souvent). Je t'enverrais les radios de ma boîte crânienne pour te montrer les séquelles de tes nombreuses pichenettes et autres claques derrière la tête. Je remercie aussi Damien Creton, disque (de polissage) jokey de la métallurgie, pour ton soutien, ta constante bonne humeur et nos nombreuses discussions.

En écrivant ces remerciements, je ne peux m'empêcher de penser à vous... les doctorants (ou ex-doctorants) avec qui j'ai partagé mon quotidien. Je commence par le rez-de-chaussée et le bureau 10bis : Priscille à la longue chevelure dorée (initialement) complice de mes jeux de mots grivois, ma partenaire de ping et de pong...Promis ! On sera « *les maîtres du monde d'abord* » (en réponse à tes remerciements de thèse), Julie suivie de son fidèle compagnon Guizmo (chien saucisse fan de saga Africa) dont le tigre n'est pas qu'en elle mais aussi sur les t-shirts, Juliette...ou miss UMET, la force bleue de notre groupe « PowerJordan » confidente sur le banc de touche et partenaire (et parfois adversaire) sur le terrain...je t'ai côtoyée sous la constante menace d'une injection létale (mon aiguille Damoclès) de la part de Baptiste (le jeu en valait largement la chandelle). Passons ensuite au bureau 10 : Saadia...ah Saadia mes genoux se souviennent de nos multiples trajets matinaux en co-voiturage, tu resteras une *special one* dans ma thèse (sans m'étendre davantage et sans parier), Eric, le vrai gentil du laboratoire, la Thaïlande a de la chance de t'avoir ! Grimpons de deux étages et nous voici au bureau 210. Je ne pense pas retrouver un bureau si original dans ma vie, vous (nous) êtes de grands malades ! Pas un jour ne s'est écoulé sans qu'un fou rire n'ai éclaté. Merci pour votre soutien incommensurable. Le bureau 210 ne serait rien sans : Nils (Hypérion)...discussions décalées et un-contre-un endiablé ont forgé notre amitié. Ta thèse sera sûrement drafté en NBA ne t'inquiète pas et pour ta soutenance fait nous ta spécialité crossover, jumpshoot et fadeaway. Boris (Dartman)...nous avons beaucoup communiqué grâce au langage des signes (tu l'as regardé...non ça compte pas au-dessus de l'épaule). Juge impérial de la blague, faire un bide nous était interdit sous peine de sanctions associées au *gingle* canard (ou le « bon » de Thierry B.). Merci encore pour ton trophée du « *Roucoups d'Argent 2015* ». Guillaume (le robot, le meilleur buteur ou FedererFever)...une saine compétition (sportive la plupart du temps) nous relie (et les calques aussi). Tu me bas peut être au ping-pong (pas au bowling) mais ce qu'il faut retenir surtout c'est que Roger est fan de Michael ! Lise...la touche féminine du bureau. Désolé pour mes répliques de beauf et mes pseudos tentatives de séduction (sous couvert de l'humour). Enfin comment parler du bureau 210 sans aborder le sujet Antoine (oui Antoine tu rentreras à ta maison...dans ton monde) aussi communément appelé *Bernard*...malgré tes gros problèmes de coordination, j'ai eu le plaisir de t'accompagner à la boxe (distance réglementaire entre toi et moi...6m) et à la musculation...Que de fous rires en ta compagnie, ne change surtout pas (enfin un peu quand même). On passe maintenant de l'autre côté du couloir, dans le monde étrange des métallurgistes pour remercier les doctorants que j'ai pu y côtoyer : Claire (reine de l'escalade et de la slackline), Maxime (un autre croisien ici ??), Carla et Gulzar (les touches étrangères), Marc-Antoine (le roi de la muscu), Guy, Hadrien et Rudy (les deux anti-Windows et fans de liseuse ??) et Jérôme le discret. Je finis ce paragraphe avec les petits nouveaux

Adelina, Audrey, Christopher, Thibault (pas si nouveau) Yvan et Thomas. Je vous souhaite d'avoir autant de plaisir que j'ai pu en avoir au cours de ma thèse. Sans oublier les multiples stagiaires que j'ai pu encadrer Philémon, Diegio, Baptiste et Luis. Je suis conscient que les phrases précédentes ne respectent en aucun cas les règles de la ponctuation...et tant pis.

Je remercie ma famille qui m'ont vu partir souriant le matin et rentrer le soir (tard et parfois même très tard) fatigué et parfois très fatigant. Merci de me soutenir et de croire en moi plus que moi je ne le crois. Je remercie Amélie pour m'avoir supportée et avoir fait semblant de comprendre mon *charabia* sur les composites. Merci à Marc, nos escapades en Haute-Savoie (à grimper, patauger et pêcher la truite) m'ont permis de me détendre lorsque mon corps ne répondait plus.

Le grand nombre de sièges remplis au cours de ma soutenance de thèse m'a rappelé que le « U » de l'UMET signifie *Unité* et a montré que mon travail a dépassé les frontières de l'équipe *Métallurgie Physique et Génie des Matériaux*. Il est fort probable que j'ai oublié certaines personnes dans ces remerciements mais j'ai été briefé : « François, il ne faut pas que tes remerciements soient plus long que ta thèse !! ». J'aurais pu encore écrire de nombreuses pages mais je vais me retenir. Je finirai donc par un message global adressé à toutes les personnes qui ont participées, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. Je reprends ainsi la formule utilisée pour conclure ma soutenance : « *Mon manuscrit est à l'image des matériaux que j'ai élaboré au cours de ma thèse, c'est un composite pour lequel certains d'entre vous ont véritablement joué le rôle de renforts et pour la plupart le rôle de réconforts...Merci à vous tous* ».

Table des matières

Remerciements	i
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Etat de l'art sur les composites Al/NTC : élaboration, microstructure et renforcement mécanique	
1. Introduction.....	3
2. Composites Al/NTC : description, applications et propriétés physiques.....	4
2.1. Des composites à matrice métallique aux composites Al/NTC.....	4
2.1.1. Composites à matrice métallique (CMM).....	4
2.1.2. Composites à matrice d'aluminium (CMAI).....	4
2.1.3. Composites Al/NTC	5
2.2. Propriétés mécaniques des composites Al/NTC	8
3. Elaboration de la poudre composite Al/NTC	8
3.1. Désenchevêtrement des NTC.....	8
3.1.1. Fonctionnalisation covalente des NTC.....	8
3.1.2. Fonctionnalisation non-covalente des NTC.....	9
3.2. Dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium.....	9
3.2.1. Dispersion mécanique : le broyage en voie sèche.....	10
3.2.2. Dispersion mécanique : le broyage en voie humide.....	11
3.2.3. Méthodes innovantes.....	12
4. Consolidation et microstructure des composites Al/NTC	12
4.1. Consolidation des composites Al/NTC par métallurgie des poudres.....	13
4.1.1. Frittage naturel.....	13
4.1.2. Frittage sous charge.....	14
4.1.3. Spark Plasma Sintering (SPS).....	14
4.1.4. Déformation post-frittage.....	14
4.2. Microstructure des composites frittés.....	14
4.2.1. Morphologie des grains d'aluminium.....	15
4.2.2. Joints de grains	15
5. Renforcement mécanique dans les composites Al/NTC	16
5.1. Rôle de la dispersion des NTC dans le renforcement des composites.....	16
5.2. Effet de la taille de grains sur le renforcement des composites.....	16
5.3. Rôle de l'interface Al-NTC dans le renforcement des composites	17
5.4. Effet de la teneur en NTC sur le renforcement des composites.....	17
6. Synthèse.....	17

Chapitre II. Elaboration de la poudre composite Al/NTC

1. Introduction.....	21
2. Méthodes de caractérisation.....	22
2.1. Microscopie électronique.....	22
2.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	22
2.1.2. Microscopie électronique en transmission.....	23
2.2. Microsonde électronique.....	23
2.3. Spectroscopie Raman.....	24
3. Matériaux utilisés.....	24
3.1. Poudre d'aluminium (Al).....	24
3.2. Nanotubes de carbone multi-feuillets (NTC).....	25
4. Elaboration de la poudre composite Al/NTC.....	26
4.1. Principe du protocole.....	26
4.2. Désenchevêtrement des NTC.....	26
4.2.1. Mise en suspension des NTC.....	26
4.2.2. Oxydation des NTC.....	27
4.2.3. Fonctionnalisation des NTC.....	28
4.2.4. Validation du procédé de désenchevêtrement des NTC.....	29
4.3. Dispersion des NTC dans la poudre d'aluminium.....	35
4.3.1. Dispersion en voie sèche.....	35
4.3.2. Dispersion en voie humide.....	35
4.3.3. Comparaison des modes de dispersion : voie sèche et voie humide.....	36
5. Synthèse.....	39

Chapitre III. Consolidation et étude microstructurale des composites Al/NTC

1. Introduction.....	41
2. Méthodes de caractérisation.....	42
2.1. Analyse thermogravimétrique.....	42
2.2. Mesure de densité.....	42
2.3. Microscopie électronique.....	42
2.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	42
2.3.2. Microscopie électronique en transmission.....	45
3. Frittage des composites Al/NTC.....	46
3.1. Détermination du cycle thermique.....	46
3.2. Pressage à chaud (HP).....	47
3.3. Spark Plasma Sintering (SPS).....	48
4. Evolution de la microstructure en fonction des paramètres de frittage et de la teneur en NTC.....	49
4.1. Aspect général de la microstructure des composites Al/NTC.....	50
4.1.1. Densité et forme des grains de l'échantillon de référence.....	50
4.1.2. Taille de grains de l'échantillon de référence.....	51
4.2. Impact de la teneur en NTC sur la microstructure des composites.....	52
4.2.1. Effet de la teneur en NTC sur la densité et la forme des grains.....	52

4.2.2. Effet de la teneur en NTC sur la taille de grains.....	53
4.3. Impact de la température de frittage sur la microstructure des composites.....	55
4.3.1. Effet de la température de frittage sur la densité	55
4.3.2. Effet de la température de frittage sur la morphologie des grains.....	56
4.3.3. Effet de la température de frittage sur les joints de grains.....	57
4.4. Impact de la durée et de la technique de frittage sur la microstructure des composites.....	63
4.4.1. Effet de la durée et de la technique de frittage sur la densité et la forme des particules	63
4.4.2. Effet de la durée et de la technique de frittage sur la taille des particules.....	64
4.4.3. Effet de la durée et de la technique de frittage sur les joints de grains.....	65
4.5. Hypothèse d'un mécanisme de formation des carbures d'aluminium	66
4.5.1. Observation <i>in-situ</i> de la croissance d'un carbure d'aluminium	66
4.5.2. Rôle de la couche d'oxyde sur la croissance des carbures.....	67
5. Synthèse.....	69

Chapitre IV. Etude des propriétés mécaniques des composites Al/NTC

1. Introduction.....	73
2. Méthodes de caractérisation mécanique.....	74
2.1. Essai de <i>Small Punch Test</i> (SPT).....	74
2.1.1. Principe de l'essai de SPT.....	74
2.1.2. Conditions opératoires.....	74
2.2. Essai de microindentation <i>Vickers</i> (<i>Hv</i>)	75
2.3. Essai de traction.....	75
3. Effet de l'état de dispersion des NTC sur le comportement en SPT des composites.....	77
3.1. Evolution de F_{max} et de L_{max} en fonction de l'état de dispersion des NTC.....	77
3.2. Evolution des <i>Faciès</i> de rupture en fonction de la dispersion des NTC.....	78
4. Effet de la température de frittage sur le comportement en SPT des composites	79
4.1. Evolution de F_{max} et de L_{max} en fonction de la température de frittage.....	80
4.2. Evolution des <i>Faciès</i> de rupture en fonction de la température de frittage.....	80
5. Effet de la teneur en NTC sur les propriétés mécaniques des composites	81
5.1. Evolution de la microdureté <i>Vickers</i> et du module d'Young en fonction de la teneur en NTC.....	82
5.1.1. Microdureté des matériaux frittés.....	82
5.1.2. Module d'Young des matériaux frittés	82
5.2. Evolution du comportement en SPT en fonction de la teneur en NTC.....	83
5.2.1. Evolution de F_{max} et de L_{max} en fonction de la teneur en NTC.....	83
5.2.2. Evolution des <i>Faciès</i> de rupture en fonction de la teneur en NTC	85
5.3. Evolution du comportement en traction en fonction de la teneur en NTC.....	86
5.3.1. Comportement général des composites en traction.....	87
5.3.2. Evolution des <i>faciès</i> de rupture en fonction de la teneur en NTC.....	88
6. Synthèse et interprétation des résultats.....	88

Chapitre V. Tentative d'optimisation du renforcement mécanique des composites Al/NTC par le broyage de la poudre

1. Introduction.....	95
2. Partie expérimentale.....	96
2.1. <i>Broyage et frittage des poudres</i>	96
2.2. <i>Méthodes de caractérisation</i>	96
3. Effet du temps de broyage sur la morphologie des poudres.....	96
3.1. <i>Evolution de la morphologie des particules d'aluminium en fonction du temps de broyage</i>	96
3.2. <i>Evolution de la morphologie des NTC en fonction du temps de broyage</i>	98
3.3. <i>Localisation des NTC dans les poudres composites broyées</i>	100
4. Effet du temps de broyage sur la microstructure des composites	101
4.1. <i>Evolution de la densité en fonction du temps de broyage</i>	102
4.2. <i>Evolution de la morphologie des grains en fonction du temps de broyage</i>	103
4.2.1. <i>Evolution de la forme des grains en fonction du temps de broyage</i>	103
4.2.2. <i>Evolution de la taille de grains en fonction du temps de broyage</i>	105
5. Effet du temps de broyage sur les propriétés mécaniques des composites.....	106
5.1. <i>Evolution de la microdureté Vickers en fonction du temps de broyage</i>	106
5.2. <i>Evolution du comportement en SPT en fonction du temps de broyage</i>	106
5.2.1. <i>Evolution de F_{max} en fonction du temps de broyage</i>	107
5.2.2. <i>Evolution de L_{max} en fonction du temps de broyage</i>	108
6. Synthèse et interprétation des résultats	108

Chapitre VI. Discussion 113

Conclusion générale et perspectives..... 119

Références bibliographiques..... 123

Introduction générale

L'allègement des structures métalliques représente un enjeu majeur pour le transport aéronautique et automobile. La hausse du prix du carburant et la réduction de l'empreinte environnementale (émission de gaz et durabilité) contraignent ces secteurs à développer des matériaux légers et performants. L'aluminium non allié occupe une place privilégiée dans ces secteurs de par sa légèreté ($2,7 \text{ g/cm}^3$), sa résistance à la corrosion et sa recyclabilité. Cependant, son utilisation en tant que matériau de structure est limitée par ses faibles propriétés mécaniques (dureté, rigidité par exemple). Deux voies sont alors utilisées pour palier à ces faiblesses : soit allier l'aluminium à d'autres métaux (cuivre, magnésium, lithium...), soit élaborer des matériaux composites. Alors que la première voie a déjà fait ses preuves, la seconde présente un fort potentiel dont certains aspects sont encore mal compris. De ce fait, nous nous sommes intéressés aux composites à matrice d'aluminium (CMAI). Les renforts traditionnellement utilisés dans les CMAI sont de taille micrométrique, tels que des carbures de silicium ou de bore. La découverte des nanotubes de carbone (NTC) a considérablement accéléré le passage de renforts micrométriques à nanométriques. Outre les remarquables propriétés mécaniques des NTC, la diminution de la taille des renforts permet d'augmenter la surface des interfaces matrice/renforts dans le composite et ainsi d'obtenir un renforcement important pour des teneurs en renforts faibles.

Les études menées dans le cadre de ce travail de thèse ont pour objectif de comprendre les relations élaboration – microstructure – propriétés mécaniques dans des composites à matrice d'aluminium renforcée par des nanotubes de carbone.

Parmi les méthodes d'élaboration, la métallurgie des poudres est l'une des voies les plus utilisées dans la littérature. Cette voie se divise en deux étapes : la dispersion des NTC dans la poudre d'aluminium et le frittage de la poudre composite. L'obtention d'une répartition uniforme des NTC autour des particules d'aluminium nécessite de porter une attention particulière à la préparation de la poudre composite. De plus, la couche d'oxyde protectrice, formée autour des particules d'aluminium, est connue pour altérer fortement la diffusion entre les grains et ainsi nuire au frittage. On s'interrogera donc sur l'impact des NTC sur la couche d'oxyde au cours de l'élaboration des composites. En outre, la microstructure des composites frittés découle des conditions d'élaboration. La réactivité des NTC au contact de la matrice métallique peut être à l'origine de réactions à l'interface Al-NTC susceptibles de modifier les propriétés mécaniques des composites. D'autre part, ces propriétés dépendent aussi fortement de la microstructure des composites qui se doit d'être fine et homogène. La contribution de la microstructure sur le renforcement mécanique des composites pourra ainsi être discutée.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente une étude bibliographique centrée sur l'élaboration, la microstructure et le renforcement mécanique des composites Al/NTC. Ce chapitre introductif fait émerger les principaux paramètres influençant le renforcement mécanique de ces matériaux : la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium, la

microstructure (taille des grains et interface Al-NTC) des composites frittés et la teneur en NTC. Une méthode de préparation de la poudre composite Al/NTC, permettant la dispersion uniforme des NTC dans la poudre d'aluminium, est proposée dans le chapitre II. Chaque étape y est présentée et les états de dispersion des NTC ainsi obtenus sont caractérisés. Le frittage de la poudre élaborée fait l'objet du chapitre III. Une importante étude en microscopie électronique a permis l'étude de l'évolution de la microstructure des composites frittés et plus particulièrement celle des phases formées à l'interface Al-NTC. Dans le chapitre IV, les propriétés mécaniques des composites sont caractérisées afin de mettre en évidence les contributions des NTC dans l'amélioration du comportement mécanique. La comparaison de nos résultats avec la littérature, nous a amenés à étudier, dans le chapitre V, la possibilité de renforcer notre matériau composite en ajoutant une étape supplémentaire de broyage de la poudre. Puis, dans le chapitre VI, l'ensemble des résultats sera confronté à la littérature et discuté afin de mettre en évidence les relations élaboration – microstructure – propriétés mécaniques dans ces composites. Enfin, une conclusion fait la synthèse des résultats obtenus et quelques-unes des perspectives ouvertes par ce travail y sont présentées.

Chapitre I

Etat de l'art sur les composites Al/NTC : élaboration, microstructure et renforcement mécanique

Sommaire

1. Introduction	3
2. Composites Al/NTC : description, applications et propriétés physiques	4
2.1. <i>Des composites à matrice métallique aux composites Al/NTC</i>	4
2.2. <i>Propriétés mécaniques des composites Al/NTC</i>	7
3. Elaboration de la poudre composite Al/NTC	8
3.1. <i>Désenchevêtrement des NTC</i>	8
3.2. <i>Dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium</i>	9
4. Consolidation et microstructure des composites Al/NTC	12
4.1. <i>Consolidation des composites Al/NTC par métallurgie des poudres</i>	13
4.2. <i>Microstructure des composites frittés</i>	14
5. Renforcement mécanique dans les composites Al/NTC	16
5.1. <i>Rôle de la dispersion des NTC dans le renforcement des composites</i>	16
5.2. <i>Effet de la taille de grains sur le renforcement des composites</i>	16
5.3. <i>Rôle de l'interface Al-NTC dans le renforcement des composites</i>	17
5.4. <i>Effet de la teneur en NTC sur le renforcement des composites</i>	17
6. Synthèse	17

1. Introduction

Ce premier chapitre propose un aperçu des connaissances acquises au cours des études menées sur le développement des composites Al/NTC. L'attractivité d'un tel matériau, alliant potentiellement légèreté et résistance mécanique, a motivé un grand nombre de travaux. Ces travaux ont permis d'identifier plusieurs facteurs de renforcement dépendant directement du procédé d'élaboration utilisé. Parmi ces facteurs, la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium apparaît comme l'un des principaux challenges. D'autre part, l'interface Al/NTC et les interphases formées occupent une place centrale dans les propriétés mécaniques. On peut aussi citer la microstructure des composites élaborés (*i.e.* morphologie et taille des grains) qui joue un rôle primordial dans le renforcement mécanique des composites. La métallurgie des poudres, très largement utilisée dans la littérature, s'avère être la voie idéale pour synthétiser les composites Al/NTC. En effet, l'utilisation de poudres comme matériau de base permet la dispersion des NTC autour des particules d'aluminium. De plus, les relativement faibles

températures appliquées lors du frittage des poudres doivent permettre de préserver les NTC. Ce chapitre propose une étude bibliographique dans laquelle les composites Al/NTC et leurs propriétés mécaniques sont décrits en première partie. Ensuite, deux parties techniques sont consacrées à l'élaboration et la consolidation de la poudre composite. Enfin, les facteurs influençant le renforcement des composites Al/NTC sont exposés et discutés.

2. Composites Al/NTC : description, applications et propriétés physiques

Ce premier paragraphe se présente sous la forme de zooms successifs allant des composites à matrice métallique au composite Al/NTC. Les enjeux de l'élaboration d'un tel matériau sont décrits et les propriétés mécaniques des composites étudiés dans la littérature sont regroupées afin de mettre en évidence l'apport des NTC sur les propriétés de l'aluminium.

2.1. Des composites à matrice métallique aux composites Al/NTC

2.1.1. Composites à matrice métallique (CMM)

Par définition, un matériau composite est l'association artificielle de deux ou plusieurs matériaux : une matrice et des renforts [1]. La matrice assure la forme de la pièce et les renforts, continus (monofilaments par exemple) ou discontinus (particules, fibres courtes), assurent l'essentiel des propriétés mécaniques du composites. Le composite idéal exploite donc les propriétés favorables de chacun de ces composants tout en atténuant leurs défauts et doit évidemment présenter des propriétés physiques supérieures à celles du matériau constituant sa matrice. Parmi les matériaux composites, les CMM se caractérisent par l'utilisation d'un métal comme matériau de matrice. Ils sont élaborés pour tenter de concilier les qualités des métaux avec les bonnes caractéristiques mécaniques propres aux structures composites, telles que leur excellente résistance mécanique, leur rigidité et leur coefficient de dilatation, leur tenue à l'usure et au frottement. De plus, l'utilisation d'une matrice métallique dans un composite présente de nombreux avantages comme une bonne tenue au vieillissement, au feu ainsi qu'en température permettant de reculer les limites d'utilisation en environnement moteur par exemple, une ductilité élevée selon le matériau employée ou encore l'étanchéité aux gaz. Il faut souligner qu'à ce jour, ces matériaux sont encore en pleine évolution, et que les propriétés que l'on peut attendre ne sont que partiellement connues. Ainsi de nombreux efforts restent encore à faire en ce qui concerne leur ténacité, leur sensibilité aux concentrations de contraintes, leur usinage et leur mise en forme.

2.1.2. Composites à matrice d'aluminium (CMAI)

Parmi les différentes matrices métalliques disponibles, l'aluminium et ses alliages occupent une place privilégiée comme matrice de composites pour l'aéronautique ou l'automobile qui sont des secteurs à la recherche de matériaux légers à hautes performances [2]. En effet, l'aluminium pur a une masse volumique de $2,7 \text{ g/cm}^3$ [3], soit un tiers de celle de l'acier (7-8

g/cm³) [4] ou du cuivre (8,96g/cm³) [5], et génère naturellement une couche d'oxyde superficielle qui le protège des dégradations liées à la corrosion. Il sera ainsi préféré aux alliages d'aluminium dans lesquels les solutions solides (à l'exception du manganèse et du magnésium) dégradent la tenue en corrosion [2]. Il peut, de plus, être facilement travaillé et déformé sans se rompre du fait de sa ductilité et de sa malléabilité.

Il souffre cependant de ses faibles propriétés mécaniques telles que sa dureté ($H_v = 35-48$, données fournisseur *Good Fellow.inc*), son module d'Young (65-70 GPa) [6] ou encore sa résistance à la traction ($\sigma=80-120$ MPa) [5]. Néanmoins, les propriétés fonctionnelles des CMAI peuvent être adaptées aux exigences de nombreuses applications industrielles en ajustant leur composition (nature des renforts et proportion) et le procédé de fabrication. L'utilisation de renforts céramiques conventionnels, tels que l'alumine (Al_2O_3) [7] ou les carbures de silicium (SiC) [8] ou de bore (B_4C) [9] sous forme de particules ou de fibres courtes permet notamment d'améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium. En effet, les CMAI présentent une augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à la rupture en traction par rapport aux matrices non renforcées mais qui s'accompagne généralement d'une réduction de ductilité [1]. Cet accroissement est principalement attribué à plusieurs facteurs : l'effet d'affinement de la microstructure causé par la présence des renforts ; l'effet de contraintes internes générées par la différence de coefficient de dilatation thermique entre matrice et renforts, ou encore l'effet du transfert de charge de la matrice aux renforts [1].

Outre la nature des renforts, leur forme et leur taille jouent également un rôle très important. Ainsi, La diminution de la taille des renforts, de micrométrique à nanométrique, que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces matrice/renforts dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des composites à renforts nanométriques.

2.1.3. Composites Al/NTC

Parmi les nanorenforts disponibles, les nanotubes de carbone (NTC), cylindres graphitiques constitués uniquement d'atomes de carbone connaissent un essor considérable depuis leur découverte. On distingue les NTC formés d'une seule paroi, dits monoparois, et ceux constitués de plusieurs cylindres concentriques, appelés multiparois. Nous nous intéresserons d'avantage à ces derniers puisqu'ils ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Comme le montre la **figure I.1**, les NTC multiparois sont formés de plusieurs feuillets de graphène interagissant entre eux par l'action de forces de Van Der Waals.

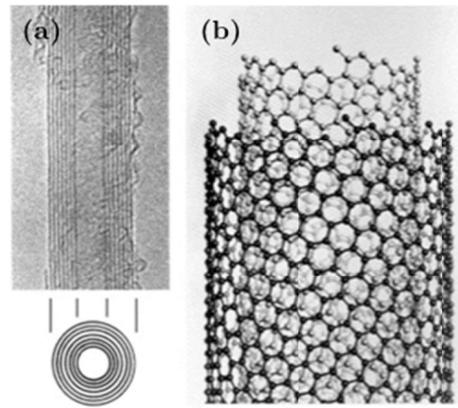


FIGURE I.1 – (a) Micrographie MET champ clair d'un nanotube de carbone multiparois [10]. (b) Représentation de la structure d'un nanotube de carbone bi-parois [10].

Leur affiliation structurale avec le graphite, leur forme tubulaire et leur diamètre nanométrique confèrent aux NTC des propriétés uniques (**tableau I.1**). En effet, ils présentent un facteur de forme élevé et leurs remarquables propriétés mécaniques en font les fibres les plus résistantes connues jusqu'à présent et sont considérés comme des renforts idéaux. Ainsi, l'ajout de NTC dans des matrices métalliques, telles que l'aluminium, doit permettre l'obtention de matériaux composites plus résistants avec un gain de masse considérable. Ils sont, de plus, caractérisés par des propriétés physiques (thermiques et électriques notamment) très élevées, uniquement dans le sens de la longueur, étendant ainsi les domaines d'applications des composites qu'ils renforcent. En effet, associée au renforcement mécanique, la bonne conductivité des NTC nous permet d'imaginer des matériaux aux propriétés combinées, comme par exemple des câbles électriques en composites Al/NTC présentant une résistance électrique plus faible qu'un câble de cuivre [11]. Une étude a d'ailleurs montré qu'en dessous de 80K la résistivité d'un composite Al/NTC devenait nulle en raison du caractère supraconducteur des NTC à basse température [12]. Enfin, grâce aux propriétés de conduction thermique des NTC [13], les composites à matrice d'aluminium pourraient aussi être utilisés pour des applications de gestion de la chaleur.

Propriété	Valeur	Applications des composites Al/NTC
<u>Propriétés mécaniques</u>		
Masse volumique	2,2 kg/m ³	Aéronautique, automobile, sport
Module d'Young	900 Gpa	
Limite d'élasticité	150 Gpa	
Module de cisaillement	1,4 Gpa	
<u>Propriétés thermiques</u>		
Conduction thermique	3000 W/m.K	Radiateur
Coefficient de dilatation thermique	12.10 ⁻⁶ /°C	
<u>Propriétés électriques</u>		
Résistivité électrique	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁶ Ω/m	Câbles électriques

TABLEAU I.1 - Propriétés des NTC multi-parois dans le sens de la longueur et applications réelles et envisagées envisagées des composites Al/NTC [13 - 18].

2.2. Propriétés mécaniques des composites Al/NTC

L'objectif de cette thèse est le renforcement mécanique de l'aluminium par l'ajout de NTC. Nous ne nous intéresserons donc qu'aux propriétés mécaniques des composites Al/NTC consolidés par métallurgie des poudres. La majorité des résultats présentés dans la littérature montre une amélioration du comportement mécanique en traction et par indentation. Les **figures I.2.a, c et d** montrent que l'ajout de NTC induit une augmentation de la contrainte à la rupture, de la dureté et de manière un peu moins prononcée du module d'Young. Ces trois graphiques démontrent d'ailleurs que ce renforcement mécanique est accru par l'augmentation de la teneur en NTC dans les composites. A l'inverse, l'addition de NTC a un effet néfaste sur l'allongement à la rupture des composites Al/NTC (**figure I.2.b**). Cependant, les résultats présentés dans la littérature sont difficilement comparables entre eux. En effet, la qualité de la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium, les paramètres de consolidation (la technique, la température, le temps de consolidation...) ou encore la microstructure finale du composite, qui sont des paramètres importants, varient d'une étude à l'autre. Ainsi, la prise en compte de la teneur en NTC, de la taille des grains ou encore de l'interface matrice-renforts est indispensable pour expliquer les différences de comportement mécanique observées entre les composites frittés. La **figure I.2** montre également que dans la majorité des travaux regroupés, la teneur en NTC dans les composites frittés est faible, c'est-à-dire entre 0 et 2% en masse. Devant le coût de production des NTC, beaucoup d'efforts sont investis pour optimiser le renforcement mécanique de composites à faible concentration en NTC.

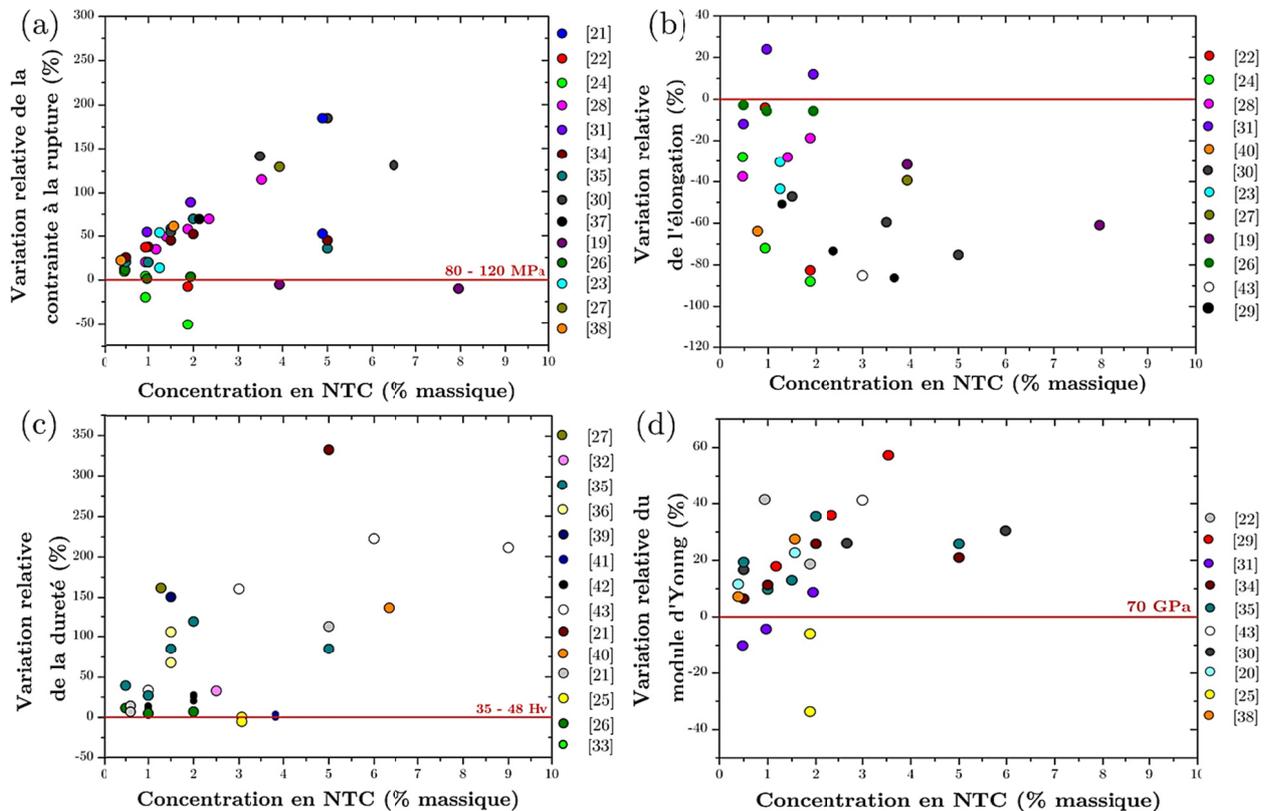


FIGURE I.2 - Variation (a) de la résistance à la rupture, (b) de l'élongation, (c) du module d'Young et (d) de la dureté de composites Al/NTC en fonction de leur concentration massique en NTC [19-43].

Même si le rôle des NTC par rapport aux autres facteurs de renforcement n'est pas clairement établi, il semble bien que l'ajout de NTC à l'aluminium conduise à une amélioration des propriétés mécaniques, même à faible taux.

3. Elaboration de la poudre composite Al/NTC

La première étape du procédé d'élaboration des composites Al/NTC est la fabrication de la poudre. La dispersion uniforme des NTC aux joints de grains est l'une des principales difficultés dans l'élaboration des composites, les NTC démontrent, en effet, une forte tendance à l'agglomération. La répartition uniforme des NTC au sein de la matrice d'aluminium a donc motivé de nombreuses études afin de développer des techniques de dispersion innovantes. Les meilleures qualités de dispersion sont observées pour les poudres composites dont les NTC ont subi, au préalable, une étape de désenchevêtrement [39, 44, 45]. Cette étape consiste à traiter chimiquement les NTC afin de les isoler avant leur incorporation dans la matrice d'aluminium. Ils sont ensuite dispersés dans la poudre métallique au moyen de différents traitements mécaniques.

3.1. Désenchevêtrement des NTC

Les NTC, généralement agglomérés lors de leur fabrication, peuvent être mis en suspension puis désenchevêtrés grâce à plusieurs techniques, comme les traitements ultrasons, mais ils se ré-agglomèrent immédiatement après l'arrêt de l'agitation. La fonctionnalisation des NTC, c'est-à-dire le greffage de fonctions chimiques à leur surface, peut être utilisé comme un traitement prévenant l'enchevêtrement des NTC. Les principales fonctionnalisations appliquées aux NTC peuvent être de deux types : covalentes ou non-covalentes [17].

3.1.1. Fonctionnalisation covalente des NTC

L'oxydation des NTC est la fonctionnalisation covalente la plus développée dans la littérature. Différentes méthodes sont utilisées comme la photo-oxydation [46], les traitements chimiques en phase humide [47] ou gazeuse [48] ou encore par plasma oxygéné [49]. Dans cette partie, seuls les traitements d'oxydation en phase humide seront développés. Ils consistent à traiter les NTC dans des acides concentrés ou dilués tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou encore le « piranha » (mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène) [47]. Ils permettent notamment de purifier et d'augmenter la réactivité chimique des feuillets de graphène. Au cours de ce traitement, des fonctions oxygénées et principalement des groupements hydroxyles (-OH) et acides carboxyliques (-COOH) sont formées à la surface des NTC. La présence de ces fonctions permet de réduire la compacité des agglomérats de NTC par l'intercalage de molécules acides au sein de la structure de l'agglomérat [50]. Datsyuk *et al.* ont étudié l'efficacité de l'oxydation des NTC par différents traitements acides [47]. Ils ont ainsi démontré que le traitement des NTC à l'acide nitrique en montage à reflux donnait les meilleurs résultats. En effet, il permet la formation du plus grand nombre de fonctions oxygénées à la surface des NTC sans les endommager. De plus, Rakov *et al.* [51] affirment que la concentration

de l'acide et la durée du traitement sont des paramètres à prendre en compte car les NTC peuvent être raccourcis lors de l'oxydation au détriment de leurs propriétés mécaniques.

3.1.2. Fonctionnalisation non-covalente des NTC

La fonctionnalisation non-covalente des NTC est, dans la majorité des cas, réalisée avec des tensio-actifs amphiphiles, combinant une tête hydrophile chargée et une chaîne hydrophobe. Elle permet la mise en suspension stable des NTC dans l'eau ou les solvants organiques. En effet, les chaînes du tensio-actif interagissent avec la surface des feuillets en graphite, également très hydrophobe, par l'intermédiaire de liaisons de Van Der Waals, les têtes polaires pointant quant à elle vers le milieu aqueux ou organique environnant. Parmi les tensioactifs rencontrés, le sodium dodécylsulfate (SDS) et le dodécylsulfonate de sodium (NaDDBS) sont les plus utilisés pour réduire les forces attractives entre les NTC [52] et isoler ces derniers. En effet, plusieurs études suggèrent que le SDS s'adsorbe à la surface des NTC, par interaction électrostatique, sous forme de micelles cylindriques, demi-micelles [53] ou encore sans arrangement [54]. Ainsi les NTC se repoussent principalement sous l'effet d'interactions électrostatiques entre les têtes polaires du tensioactif [55,56]. Un traitement par ultrasons est généralement combiné à la fonctionnalisation pour désenchevêtrer les NTC. L'effet combiné de l'adsorption du surfactant et des ultrasons permet d'isoler les NTC des agglomérats [52, 57]. Dans le cas d'une fonctionnalisation par le SDS, Rausch *et al.* ont montré qu'un traitement préalable à l'acide, connu pour engendrer la formation de fonctions acides carboxyliques (-COOH) à la surface des NTC, améliore l'effet dispersant du tensioactif [55]. L'explication de cette amélioration n'est pas claire mais une des hypothèses est que l'oxydation des NTC amplifie leur capacité à adsorber le SDS. Ainsi, l'association des fonctionnalisations covalente (*i.e.* oxydation) et non covalente (*i.e.* adsorption de SDS) est une stratégie efficace pour désenchevêtrer les NTC avant leur incorporation dans la poudre d'aluminium.

3.2. Dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium

Les méthodes de dispersion peuvent être classées en trois catégories : la dispersion mécanique en voie sèche, la dispersion en voie humide et les techniques innovantes. La **figure I.3**, regroupe un exemple de chacune de ces techniques de dispersion détaillées par la suite en dégageant leurs avantages et inconvénients respectifs.

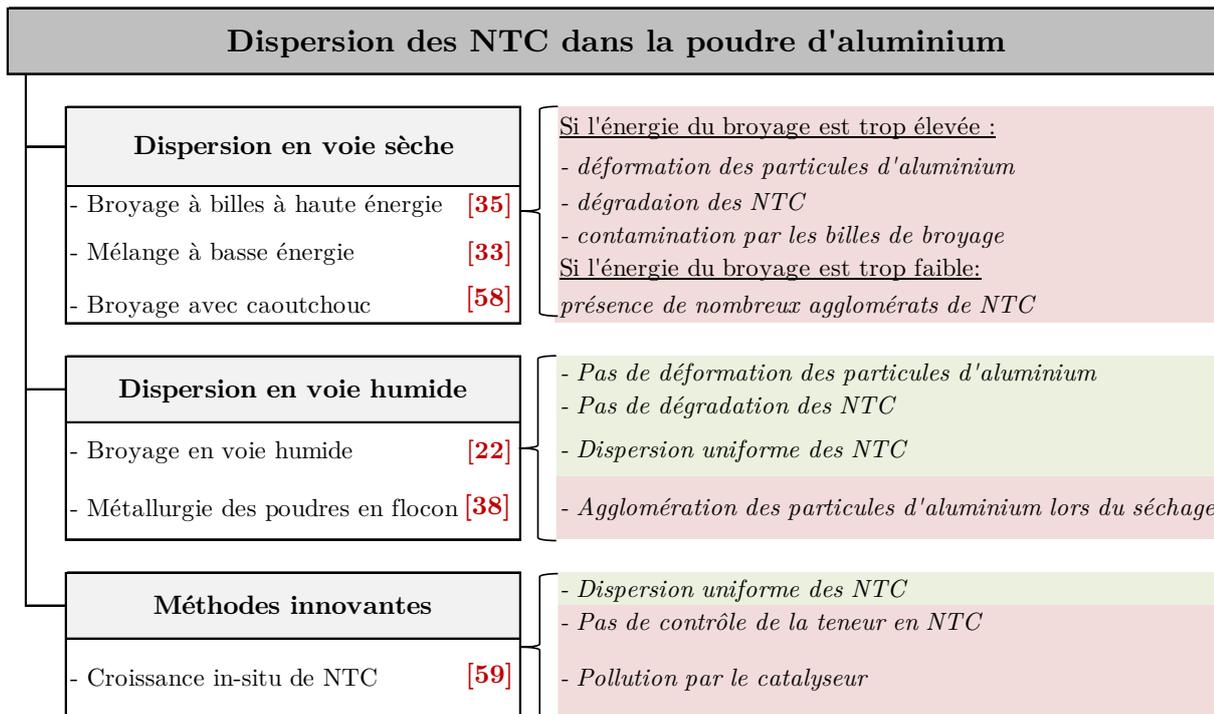


FIGURE I.3 - Méthodes de dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium.

3.2.1 Dispersion mécanique : le broyage en voie sèche

i) Broyage à haute énergie

L'élaboration de la poudre Al/NTC par voie mécanique a fait l'objet de nombreux travaux destinés essentiellement à incorporer uniformément les NTC au sein de la matrice d'aluminium. Le broyage mécanique se fait généralement sous atmosphère contrôlée (Argon, Azote) pour limiter l'oxydation des surfaces nouvellement créées, et dans différents types de broyeur. Par exemple, on peut citer les broyeurs de type attriteur [59, 60], vibrant [32,61] ou encore planétaire [33,62] qui sont les plus rencontrés dans la littérature. Dans ces broyeurs à billes, la dispersion des NTC au sein de la poudre métallique se fait principalement par l'effet d'impact de billes à haute énergie cinétique.

Dans le cas d'un broyeur planétaire, le bol de broyage contenant le mélange de poudre à traiter et les billes est disposé sur un disque en rotation rapide, le bol tournant sur lui-même en sens inverse. Dans cette configuration, les effets de la force centrifuge provoquent à partir d'une certaine vitesse le détachement de la poudre et des billes de la paroi interne du bol. Les billes circulent alors à haute vitesse à l'intérieur du bol, désagglomèrent, concassent et déchiquètent par des chocs multiples et incessants dans toutes les directions.

Le broyage en voie sèche permet la dispersion de NTC mais peut simultanément conduire à la dégradation de la poudre métallique et des NTC. Il est donc nécessaire, en jouant sur l'énergie du broyage, qui dépend fortement du Ratio Bille : Poudre (RBP) et de la vitesse de rotation du bol, de trouver un compromis entre dispersion et dégradation. Différentes stratégies sont, ainsi, utilisées dans la littérature afin d'incorporer les NTC au sein de la poudre.

On constate, par exemple, des broyages très énergiques (RBP et vitesse de rotation élevés) pendant des temps courts [35] ou alors à l'inverse des traitements moins énergiques mais très longs [43, 60]. L'amélioration de la dispersion par broyage peut entraîner des modifications de la morphologie des particules d'aluminium et l'endommagement des NTC. En effet, l'aluminium est un matériau ductile sujet à la déformation, il est donc évident que les impacts incessants des billes lors du broyage entraînent des changements de taille et de forme des particules d'aluminium. Elles peuvent s'aplatir sous forme de flocons dont l'épaisseur peut devenir inférieure à 100 nm [43,63] et ont tendance à s'agglomérer sous l'effet du soudage froid [64, 64]. De plus, les broyages de longue durée s'accompagnent généralement de la dégradation des NTC au détriment de leurs propriétés mécaniques. Ils sont nettement raccourcis [61, 62, 65] et fortement endommagés jusqu'à perdre leur structure tubulaire [66]. Le broyage à haute énergie ne permet donc pas d'élaborer des poudres composites homogènes avec une distribution uniforme en NTC.

ii) Broyage à basse énergie

Face aux résultats mitigés du broyage à haute énergie, de nombreuses études ont été menées afin de limiter la dégradation des NTC en réduisant l'énergie des chocs entre les billes et la poudre. Ainsi, plusieurs stratégies ont été adoptées comme l'utilisation de techniques de dispersion plus douces, en mélangeant les poudres sans billes par exemple [33] ou encore l'ajout d'un agent limitant l'énergie du broyage tel que le caoutchouc naturel [27, 58]. La réduction de l'énergie du broyage permet d'éviter la déformation des particules d'aluminium et la dégradation des NTC. Toutefois, même si des NTC isolés sont observés, la dispersion n'est pas uniforme et des agglomérats sont encore présents. De plus, l'élimination de l'agent limitant, par traitement thermique de la poudre composite, peut être à l'origine d'une pollution de la poudre.

3.2.2 Dispersion mécanique : le broyage en voie humide

La dispersion en voie humide, alternative au broyage en voie sèche, combine généralement les traitements de désenchevêtrement des NTC avec des traitements mécaniques en suspension appliqués à la poudre composite. En général, le mélange Al/NTC est mis en suspension dans de l'éthanol par ultrasons ou agitation à haute vitesse [66] pour désenchevêtrer les NTC et les disperser au sein de la poudre d'aluminium. La suspension est ensuite broyée en voie humide pour finaliser la dispersion et améliorer l'adhésion des NTC avec les particules d'aluminium [67]. Le liquide utilisé limite l'énergie du broyage et par conséquent la modification de la morphologie des particules d'aluminium et la dégradation des NTC. Les poudres composites Al/NTC élaborées par dispersion en voie humide présentent une distribution en NTC de qualité nettement supérieure à celle obtenue par broyage en voie sèche. Afin d'améliorer encore la qualité de la dispersion des NTC au sein de la poudre métallique, il est possible d'utiliser des flocons d'aluminium, dont la surface spécifique est supérieure à celle de particules arrondies ou sphériques [38, 45]. Le séchage de la poudre se fait généralement par traitement thermique ou atomisation et peut occasionner l'agglomération des particules d'aluminium [68]. Ces agglomérats, très souvent poreux, peuvent nuire à la densification du

composite. Ainsi, après séchage, certains auteurs préconisent de broyer la poudre en voie sèche et pendant une durée courte pour casser ces agglomérats [66].

3.2.3. Méthodes innovantes

Cette section regroupe les techniques, novatrices et en développement, sortant du cadre traditionnel de la métallurgie des poudres. On distingue la synthèse in-situ qui consiste à disperser un précurseur de carbone au sein de la poudre d'aluminium et ainsi d'y faire croître directement les NTC. Les travaux menés dans la littérature utilisant ce procédé diffèrent principalement par le choix des catalyseurs (cobalt [37] ou nickel [21, 30]) et des précurseurs de carbone (polyéthylène glycol [59] ou hydrocarbures [21, 30]). Les NTC formés sont sans défauts et leur longueur peut être contrôlée. Ils sont, de plus, distribués de manière uniforme autour des particules d'aluminium. Les catalyseurs sont, cependant, sources de pollution et il est difficile de contrôler la teneur en NTC du composite. De plus, le prix élevé de ce procédé est un obstacle à sa mise en place à l'échelle industrielle. Signalons aussi qu'il est possible de modifier la surface des particules d'aluminium par des traitements chimiques, avec de l'alcool polyvinylique par exemple [45], pour améliorer l'adhésion entre la matrice et les renforts.

4. Consolidation et microstructure des composites Al/NTC

La seconde étape du procédé d'élaboration des composites Al/NTC consiste à consolider les poudres. Cette étape doit permettre la fabrication d'un matériau dense avec une microstructure fine et homogène. De plus, au cours de la fabrication, il faut assurer la bonne cohésion aux interfaces entre matrice et renforts, sans dégrader ces derniers. La liaison Al-NTC peut être réalisée avec un passage par une phase liquide, semi-liquide ou solide comme le présente la **figure I.4** réunissant les procédés de fabrication des composites Al/NTC les plus répandus dans la littérature. De plus ces procédés de fabrication sont très généralement associés à des *post*-traitements. Dans tous les cas, il faut s'assurer que la matrice d'aluminium ne présente pas une réactivité trop importante avec les NTC pour limiter la formation d'interphases.

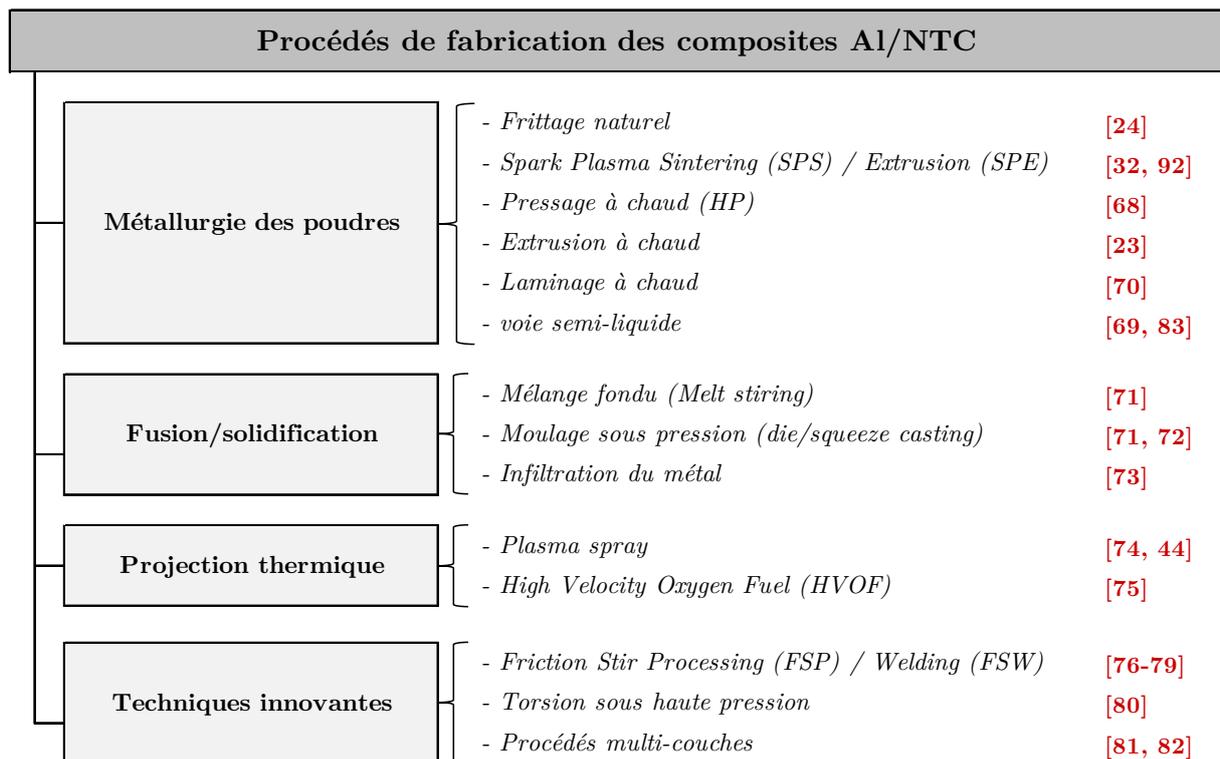


FIGURE I.4 - Procédés de fabrication des composites Al/NTC.

4.1. Consolidation des composites Al/NTC par métallurgie des poudres

Les procédés de consolidation utilisés pour élaborer les composites Al/NTC sont très variés comme le montre la **figure I.4**. La fusion/solidification est une technique peu employée. En effet, les réactions entre la matrice et les renforts sont amplifiées lorsque les NTC sont en contact avec le métal fondu. De plus, la taille des grains est difficile à contrôler lors de la solidification. Enfin, les NTC remontent à la surface lorsqu'ils sont mélangés dans l'aluminium fondu en raison de la différence de densité et de la faible mouillabilité entre les NTC et le métal [79]. La métallurgie des poudres est la voie la plus utilisée car elle permet la consolidation des composites Al/NTC sans atteindre le point de fusion de l'aluminium. Les NTC dispersés autour des particules d'aluminium se retrouvent uniquement répartis aux joints de grains. Enfin, on distingue la projection thermique et des méthodes plus innovantes permettant à la fois la consolidation et la dispersion des NTC. Dans cette partie, seuls les procédés de métallurgie des poudres seront détaillés et plus particulièrement le frittage naturel, sous charge, par Spark Plasma Sintering (SPS) et par déformation.

4.1.1. Frittage naturel

Le frittage naturel est la plus simple des méthodes de consolidation pour produire les composites Al/NTC. Elle consiste à fritter la poudre composite préalablement compactée. Le frittage de l'aluminium est connu pour être difficile pour plusieurs raisons. La présence d'une couche d'oxyde protectrice à la surface des particules d'aluminium gêne la diffusion, c'est-à-dire le transport de matière à l'origine de la formation des ponts entre les grains, et par conséquent la consolidation et la densification de la poudre [80]. Ainsi le frittage des composites Al/NTC

se fait généralement sous atmosphère inerte, tels que le vide, l'azote ou l'argon [22, 81]. De même, les NTC répartis aux joints de grains sont aussi un frein à la densification des composites et plus particulièrement lorsqu'ils sont sous forme d'agglomérats puisqu'ils augmentent l'épaisseur des joints de grains et réduisent la surface de contact entre les grains d'aluminium. La qualité de la dispersion des NTC est donc un facteur important pour le frittage des poudres composites.

4.1.2. Frittage sous charge

Afin de pallier aux problèmes de densification cités précédemment, les composites Al/NTC sont généralement consolidés par frittage sous charge (pressage à chaud) [42, 68, 82]. L'aluminium étant un matériau ductile, facilement déformable, la pression uniaxiale appliquée lors du frittage permet de réduire la porosité. Il est, de plus, fort probable que cette pression permette de fissurer ou casser la couche d'oxyde, ce qui améliore la cohésion du matériau.

4.1.3. Spark Plasma Sintering (SPS)

Le SPS (ou frittage flash) [32, 83, 84, 92] est une technique non conventionnelle de frittage permettant d'augmenter significativement les cinétiques de frittage. La différence majeure entre le pressage à chaud et le SPS réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais générée par un courant électrique appliqué *via* des électrodes. Ce courant passe à travers le moule et dans le cas de poudres conductrices de l'électricité, comme la poudre Al/NTC, à travers l'échantillon [85]. Ainsi, la densité des composites frittés par SPS est généralement plus élevée. Cependant il est bien connu que cette technique induit de forts gradients de température au sein du matériau et peut même engendrer la fusion locale du métal.

4.1.4. Déformation post-frittage

Des traitements *post-frittage* de déformation à chaud, tel que le laminage [26, 27] ou l'extrusion [23, 41, 86] à chaud, sont souvent appliqués pour densifier totalement les composites et améliorer l'adhésion entre les NTC et la matrice d'aluminium. Ces traitements de déformation permettent d'orienter la microstructure en alignant les joints de grains et les NTC répartis en leur sein. Ces traitements après densification permettent d'améliorer les propriétés mécaniques dans la direction de déformation [92].

4.2. Microstructure des composites frittés

La morphologie des grains (forme et taille), la répartition des NTC au sein des joints de grains et les phases qui y sont présentes sont autant de paramètres influençant le renforcement des composites Al/NTC. Chacun de ces aspects affecte différemment les propriétés mécaniques des composites et nécessite ainsi une étude méticuleuse.

4.2.1. Morphologie des grains d'aluminium

Nos recherches bibliographiques laissent apparaître un manque d'information concernant la taille de grains des matériaux frittés. Cependant, la microstructure des composites est généralement plus fine que celle de l'aluminium pur élaboré dans les mêmes conditions. L'ajout de NTC lors du broyage permet de réduire la granulométrie de la poudre d'aluminium [43]. Les effets de cet affinement sur les propriétés mécaniques seront commentés par la suite. La forme des grains dépend évidemment de la forme initiale des particules d'aluminium mais aussi, et surtout, des méthodes d'élaboration et de consolidation de la poudre composites Al/NTC. En effet, Les microstructures présentées dans la littérature montrent généralement des grains aplatis par le broyage ou la pression appliquée lors du frittage. Il est aussi possible d'observer des microstructures orientées où les grains sont allongés et les joints de grains alignés lorsque les composites frittés subissent une extrusion ou un laminage à chaud [26, 27].

4.2.2. Joints de grains

i) NTC aux joints de grains

Les NTC dispersés autour des particules d'aluminium lors de l'élaboration de la poudre se retrouvent aux joints de grains après frittage des composites. Ils y sont généralement orientés aléatoirement et peuvent être isolés ou sous forme d'agglomérats suivant la qualité de la dispersion dans la poudre composite.

ii) Interphases aux joints de grains

Les études portant sur la formation de phases à l'interface Al-NTC ont principalement mis en évidence deux phases cristallines différentes : les carbures d'aluminium (Al_4C_3) et l'alumine- γ (γ - Al_2O_3 [88]).

Des cristaux de carbure d'aluminium (Al_4C_3) se forment aux joints de grains par réaction entre le carbone et l'aluminium [84, 92, 93, 89] et plus précisément par diffusion du carbone dans l'aluminium [90, 91]. Ces carbures peuvent aussi bien être observés dans des composites élaborés par métallurgie des poudres [84, 27] ou par fusion-solidification [93]. La réaction est d'ailleurs exacerbée par l'utilisation de NTC présentant des défauts. La dégradation des NTC lors du procédé d'élaboration engendre la création de sites de nucléation nécessaires à la formation des carbures [93]. La formation de ces carbures peut aussi être contrôlée par les paramètres d'élaboration [92], tels que la durée, la température ou le type de procédé de frittage.

Il est bien connu que les particules d'aluminium se passivent instantanément au contact de l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde amorphe autour d'elles. Cette couche protectrice isole le métal de l'environnement et le protège des agressions extérieures. La couche d'oxyde entrave à la fois la formation d'interphase et la consolidation des poudres lors du frittage. Les travaux menés par Kwon *et al.*, mettent en évidence la présence des fragments

d'alumine aux joints de grains de composites Al/NTC frittés par SPS à 600 °C puis chauffés à 670 °C, sous atmosphère d'argon, La présence de ces particules est attribuée à l'effet d'un plasma, généré lors du SPS qui serait responsable de la fissuration de la couche d'oxyde. De plus les auteurs affirment que la température entre les particules peut excéder la température programmée et localement dépasser la température de fusion. La continuité de la couche d'oxyde peut ainsi être rompue du fait des élévations locales de température. En effet, d'après plusieurs travaux, le mécanisme d'oxydation sous oxygène des particules d'aluminium à des températures inférieures à 660 °C peut se décrire en deux étapes distinctes [93, 94]. Entre 300 °C et 550 °C, l'épaisseur de la couche d'oxyde amorphe native augmente jusqu'à une épaisseur critique estimée à environ 4 nm. Au-dessus de 550 °C, cette couche cristallise en alumine (γ -Al₂O₃) et se fissure lors de la transformation de phase. D'autre part, l'introduction de renforts fibreux dans les alliages permet de rompre localement la continuité de ce film passif [95].

5. Renforcement mécanique dans les composites Al/NTC

Comme vu précédemment, la dispersion des résultats, mise en évidence par la **figure I.2**, témoigne de la complexité des mécanismes de renforcement à l'œuvre dans les composites Al/NTC. L'amélioration des propriétés mécaniques nécessite au préalable l'étude et la compréhension des facteurs à l'origine du renforcement dans ce matériau [13]. Ainsi, la qualité de la dispersion des NTC, la microstructure des composites frittés (*i.e.* la morphologie des grains et l'interface Al/NTC), la teneur en NTC et leurs dimensions sont les principaux facteurs qui ont orienté nos méthodes d'élaboration et de consolidation des poudres composites Al/NTC. Toutefois, il est difficile de séparer les contributions de chacun de ces facteurs puisqu'ils agissent simultanément.

5.1. Rôle de la dispersion des NTC dans le renforcement des composites

En étudiant des composites avec des qualités de dispersion de NTC différentes, plusieurs travaux ont démontré que la qualité de cette dispersion influe directement sur le renforcement des NTC [21, 33, 38]. En effet, la porosité, générée par les agglomérats de NTC, est évidemment un frein au renforcement mécanique des composites puisqu'elle est à l'origine de fissures détériorant leur comportement mécanique. Il est ainsi nécessaire d'isoler les NTC aux joints de grains pour qu'ils jouent leur rôle de renforts et assurent un transfert de charge efficace. L'optimisation de la dispersion des NTC est donc un enjeu majeur dans le renforcement mécanique des composites Al/NTC. Elle nécessite un choix de matériaux initiaux appropriés, une préparation rigoureuse des poudres composites et des méthodes de consolidation adaptées.

5.2. Effet de la taille de grains sur le renforcement des composites

La morphologie des grains des composites Al/NTC frittés, et plus particulièrement leur taille, est généralement une information manquante dans la plupart des articles publiés dans la littérature. Il est ainsi impossible de comparer les travaux entre eux puisqu'il est bien connu que la taille des grains a un effet considérable sur les propriétés mécaniques. L'affinement de la

microstructure des composites frittés, induit par les NTC (*cf* § 4.2.1), est donc aussi un facteur de renforcement non négligeable dépendant indirectement de la présence des NTC.

5.3. Rôle de l'interface Al-NTC dans le renforcement des composites

L'interface matrice-renforts est l'un des facteurs de renforcement prédominants dans les composites Al/NTC. Les remarquables propriétés mécaniques des NTC ne seront pas mises à profit si les charges appliquées aux composites ne peuvent pas leur être transférées [13]. Ainsi une forte interface entre les NTC et la matrice d'aluminium est nécessaire pour assurer un transfert de charge efficace.

De nombreuses études ont démontré la formation de carbures d'aluminium (Al_4C_3) à l'interface Al-NTC [27, 28]. Cependant, plusieurs hypothèses contraires ont été avancées concernant l'effet de cette phase sur le renforcement mécanique des composites. D'après Kwon *et al.*, la formation d'une petite quantité de ces carbures peut améliorer le transfert de charge en « épinglant » les NTC à la matrice [93]. A l'inverse, certains auteurs considèrent la formation des carbures d'aluminium comme une dégradation de l'interface Al-NTC à l'origine de la perte des propriétés mécaniques du matériau composite. En effet, selon Lancin *et al.*, la formation d' Al_4C_3 , qui est une phase fragile affectant la liaison entre la matrice métallique et les renforts, doit être évitée [96]. A ce jour, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses mais il est certain que la maîtrise de la quantité et des dimensions de cette interphase est primordiale.

Le film d'oxyde autour des particules d'aluminium peut se trouver sous plusieurs formes : soit en couche continue et amorphe susceptible d'affecter le transfert de charge entre la matrice d'aluminium et les NTC, soit en fragments cristallisés pouvant jouer le rôle de renforts [89]. L'oxyde présent à l'interface Al-NTC est donc aussi un paramètre à prendre en considération. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur le rôle de la couche d'oxyde dans le renforcement alors que ce même oxyde est largement utilisé sous forme de particules ou de fibres pour renforcer les composites à matrice d'aluminium.

5.4. Effet de la teneur en NTC sur le renforcement des composites

Les propriétés mécaniques des composites Al/NTC dépendent évidemment de la teneur en NTC comme l'indique la **figure I.2**. Les études sont menées sur des composites avec des teneurs en NTC comprises entre 0 et 10% en masse et semblent démontrer que les propriétés mécaniques des composites frittés augmentent avec la teneur.

6. Synthèse

L'étude bibliographique des composites Al/NTC synthétisés par métallurgie des poudres, présentée dans ce premier chapitre, nous a permis de définir le contexte et les enjeux de ce travail de thèse et de mettre en évidence les paramètres microstructuraux contribuant au

renforcement à l'œuvre dans les composites Al/NTC. L'élaboration de ce matériau repose sur la préparation méticuleuse de la poudre composite et le contrôle des paramètres de consolidation.

La dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium constitue la principale difficulté dans la préparation de la poudre composite. Plusieurs procédés ont ainsi été développés pour parvenir à répartir uniformément les NTC autour des particules d'aluminium. Devant la forte agglomération des NTC, il semble indispensable de les désenchevêtrer avant de les disperser au sein de la poudre d'aluminium. Le désenchevêtrement des NTC consiste à modifier chimiquement la surface des NTC afin de générer des forces de répulsion entre ces derniers. Plusieurs procédés sont proposés dans la littérature pour disperser les NTC dans la poudre d'aluminium. Le co-broyage, en voie sèche, de la poudre d'aluminium et des NTC est très largement utilisé mais n'aboutit pas à l'obtention d'une dispersion uniforme des NTC et dégrade les poudres initiales au détriment, notamment, des propriétés intrinsèques des NTC. Par ailleurs, la dispersion mécanique en voie humide est l'un des procédés les plus prometteurs car il assure une distribution de NTC uniforme sans dégrader les NTC ou déformer les particules d'aluminium. De tels efforts ont été développés car les propriétés mécaniques des composites Al/NTC dépendent directement de la qualité de la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium. En effet, la présence d'agglomérats de NTC est à la fois une source de porosité incompatible avec le renforcement mécanique des composites et un frein à leur densification.

Le choix des paramètres de frittage contrôle la densification du composite et sa microstructure. Bien que la taille des grains des composites élaborés dans de nombreux travaux ne soit pas clairement définie, les micrographies présentées dans la littérature ne font pas état d'une croissance granulaire au cours du frittage des composites Al/NTC. La taille des grains correspond à la granulométrie de la poudre initiale. Cependant, les microstructures obtenues sont très souvent orientées et présentent des grains aplatis et des joints de grains alignés. En effet, des traitements de déformation à chaud post-frittage, tels que l'extrusion ou le laminage à chaud, sont généralement nécessaires pour densifier totalement les composites. D'autre part, de nombreux travaux mettent en évidence la formation de nouvelles phases à l'interface Al-NTC. En effet, selon la température, la durée et la technique de frittage, la couche d'oxyde native à la surface des particules se présente soit sous forme amorphe et continue séparant ainsi la matrice et les renforts, soit sous forme de particules cristallisées d'alumine (γ -Al₂O₃). De plus, la réaction entre l'aluminium et les NTC peut se produire même à des températures inférieures à la température de fusion de l'aluminium et conduit à la formation de carbures d'aluminium (Al₄C₃). Toutefois, le rôle de ces carbures et des particules d'alumine sur le renforcement mécanique des composites n'est pas clairement établi.

Une attention particulière doit ainsi être portée à la dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium puisqu'une mauvaise répartition des NTC ou la présence d'agglomérats génère de la porosité au détriment des propriétés mécaniques du composite. Il est ensuite indispensable de considérer la taille des grains comme un facteur de renforcement. En revanche, le renforcement mécanique lié à la teneur en NTC est bien évidemment sujet à réflexion. Devant les résultats présentés dans la littérature, il semblerait que l'augmentation des propriétés mécaniques soit couplée avec celle de la teneur en NTC. Cependant, plusieurs études montrent

que l'ajout de NTC engendre un affinement de la microstructure connu pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux. Enfin, l'interface Al-NTC conditionne fortement le transfert de charge de la matrice vers les renforts. La connaissance et la maîtrise des phases à l'interface Al-NTC sont donc nécessaires à l'optimisation du renforcement des composites. L'ensemble de ces facteurs orienteront les méthodes d'élaboration et de consolidation choisies au cours de ce travail de thèse. Les composites ainsi élaborés seront étudiés afin de dissocier les contributions de chacun de ces facteurs dans le renforcement mécanique.

Chapitre II

Elaboration de la poudre composite Al/NTC

Sommaire

1. Introduction	21
2. Méthodes de caractérisation	22
2.1. <i>Microscopie électronique</i>	22
2.2. <i>Microsonde électronique</i>	23
2.3. <i>Spectroscopie Raman</i>	24
3. Matériaux utilisés	24
3.1. <i>Poudre d'aluminium (Al)</i>	24
3.2. <i>Nanotubes de carbone multi-feuillets (NTC)</i>	25
4. Elaboration de la poudre composite Al/NTC	26
4.1. <i>Principe du protocole</i>	26
4.2. <i>Désenchevêtrement des NTC</i>	26
4.3. <i>Dispersion des NTC dans la poudre d'aluminium</i>	35
5. Synthèse	39

1. Introduction

L'étude bibliographique, présentée dans le chapitre précédent, a mis en évidence le rôle primordial joué par la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium dans le renforcement des composites Al/NTC (*cf chap. 1, § I.3.1*). La métallurgie des poudres se présente alors comme la candidate idéale pour y parvenir car l'utilisation de poudres comme matériau de base facilite la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium. Cependant, la forte tendance à l'agglomération des NTC entrave fortement leur répartition uniforme dans la matrice métallique et impose l'utilisation de techniques de dispersion très énergétiques. C'est pourquoi la majorité des techniques de dispersion des NTC utilisées dans la littérature, tiennent compte d'un compromis entre la qualité de la dispersion et la dégradation des NTC. Le protocole d'élaboration de la poudre composite Al/NTC mis en place dans le cadre de ce travail se divise en deux étapes : le désenchevêtrement des NTC puis leur dispersion au sein de la matrice métallique. Au cours de l'étape de désenchevêtrement, la quantité et la taille des agglomérats de NTC sont réduites par l'intermédiaire de différents traitements chimiques dont l'action est décrite dans le chapitre précédent (*cf chap.1, § II.1*). L'étape de dispersion des NTC combine différentes techniques de dispersion disponibles dans la littérature (*cf chap. 1, § II.2*). Deux méthodes de dispersion mécanique, en voies sèche et humide, sont ainsi comparées

afin de répartir uniformément les NTC isolés autour des particules d'aluminium. Dans ce chapitre, les matériaux initiaux utilisés et le procédé d'élaboration de la poudre composite sont entièrement décrits. Les différentes étapes du protocole de désenchevêtrement des NTC sont analysées par le biais de plusieurs observations microstructurales et une technique de dénombrement des agglomérats de NTC a été développée afin de démontrer leur efficacité. Les poudres composites préparées suivant les deux méthodes de dispersion sont observées par microscopie afin de comparer la qualité de dispersion des NTC.

2. Méthodes de caractérisation

2.1. Microscopie électronique

2.1.1. *Microscopie électronique à balayage*

Les poudres et les composites frittés sont observés avec un microscope électronique à balayage *HITACHI S4700* doté d'un canon à émission de champ et d'une microanalyse EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Les poudres d'aluminium ou composites et les NTC sont mis en suspension dans l'éthanol par agitation. Une goutte de chaque suspension est déposée sur un porte échantillon pour être observée après évaporation du liquide. La surface des composites frittés est observée par MEB afin d'étudier finement les joints de grains. Cette dernière est polie sur du papier abrasif (SiC) de granulométrie décroissante (1200 à 4000). La finition est réalisée avec un drap lubrifié à l'éthanol et recouvert de pâte diamantée de granulométrie allant de 6 μm à 0,25 μm . Les joints de grains sont ensuite révélés en immergeant l'échantillon 8 s dans une solution de Keller (95% d'eau distillée, 2,5% d'acide nitrique (HNO_3), 1,5% d'acide chlorhydrique (HCl), 1% d'acide fluorhydrique (HF)).

Au cours de cette étude, les agglomérats de NTC présents au sein des joints de grains sont quantifiés par analyse d'images. La méthode consiste à analyser les micrographies avec le logiciel *imageJ* qui permet de compter le nombre d'agglomérats présents aux joints de grains et de mesurer leur aire. Nous considérons qu'un joint de grains est constitué d'un agglomérat de NTC lorsque son aire est supérieure à $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Le contraste des micrographies des composites n'étant pas suffisant pour que le logiciel différencie les agglomérats de NTC des grains d'aluminium, nous avons donc reporté le contour de ces agglomérats sur des feuilles de papier calque pour être analysé avec le logiciel comme le montre la **figure II.1**. Pour chaque échantillon, une surface de 315 μm x 200 μm est observée.

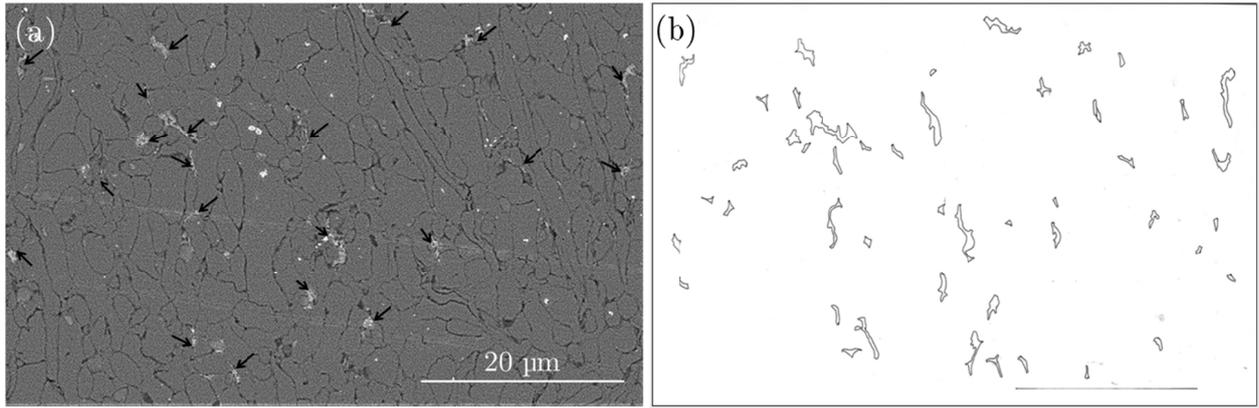


FIGURE II.1 - (a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés des agglomérats de NTC (gris clair) au sein des joints de grains (noir) de l'échantillon Al/NTC-d (b) contours des agglomérats issus de cette micrographie.

L'analyse des contours des agglomérats de NTC avec le logiciel *ImageJ* nous permet d'obtenir la distribution en aire de ces agglomérats comme le montre l'exemple présenté **figure II.2.a et b**.

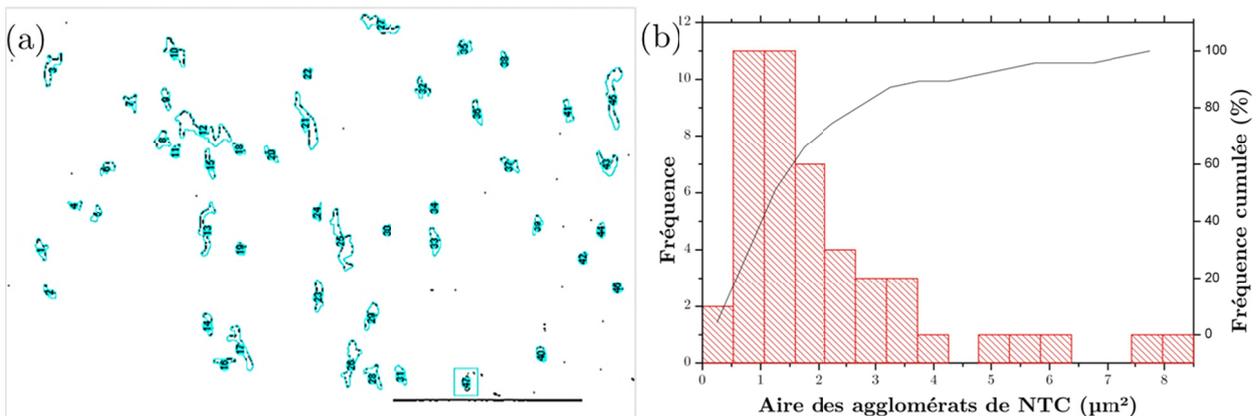


FIGURE II.2 - Exemple (a) d'analyse du contour des agglomérats de NTC et (b) de distribution en aire de ces agglomérats.

2.1.2 Microscopie électronique en transmission

Les NTC sont aussi étudiés par microscopie électronique en transmission (MET). Le microscope utilisé est un FEI TECNAI G2 20 avec filament LaB_6 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour cela, quelques NTC sont prélevés en agitant manuellement une grille de microscopie avec film carbone au contact de ces derniers. Ils sont alors liés à la grille par l'intermédiaire de forces électrostatiques. Il est ainsi possible d'analyser leur surface et de déterminer leur diamètre et le nombre de feuillets qui les composent.

2.2. Microsonde électronique

La composition chimique de la poudre d'aluminium est déterminée par microsonde électronique. Le modèle utilisé est une *CAMECA SX-100*, dotée de spectromètres à dispersion de

longueur d'onde (*wavelength dispersive spectroscopy*, WDS). L'analyse de la poudre nécessite d'enrober quelques milligrammes de celle-ci dans une résine époxy. Ces quelques particules de poudre sont polies sur du papier abrasif (SiC) de granulométrie décroissante (1200 à 4000).

2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est souvent utilisée pour caractériser les NTC [40, 102, 103]. Leur spectre Raman présente deux bandes caractéristiques, appelées bande D et bande G, respectivement situées à des nombres d'onde d'environ 1350 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} . La bande G est associée à la vibration d'élongation des liaisons C-C des feuillets de graphène et la bande D correspond à la présence de défauts (carbone sp^3 , lacunes ...) [104]. Le rapport de l'intensité de ces deux bandes, noté I_D/I_G , est connu pour fournir des informations relatives à la qualité interne des NTC et permet donc de comparer la quantité de défauts entre les échantillons. Pour cette analyse, les suspensions de NTC sont filtrées (filtration Büchner) sur des membranes poreuses en alumine ($\varnothing_{\text{pores}} = 0,02\text{ }\mu\text{m}$) pour éliminer l'excédent de solvant. Après évaporation du solvant, les NTC sont analysés avec un spectromètre Raman *RENISHAW* équipé d'une source laser de 785 nm (diode laser).

3. Matériaux utilisés

3.1. Poudre d'aluminium (Al)

L'avenir industriel des matériaux innovants élaborés et étudiés en laboratoire impose l'utilisation de matières premières bon marché. Nous avons ainsi volontairement utilisé une poudre commerciale d'aluminium 1100 (*Good Fellow inc.*) dont les particules ont une morphologie très hétérogène. En effet, la micrographie MEB, présentée en **figure II.3**, montre des particules de formes et de tailles très variées. On distingue de petites particules arrondies avec des tailles d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$ et des particules allongées ou arrondies avec des tailles s'étendant de $5\text{ à }15\text{ }\mu\text{m}$. Le fabricant annonce une taille moyenne de $15\text{ }\mu\text{m}$ mais les observations réalisées révèlent qu'elle se situe plutôt entre $5\text{ et }10\text{ }\mu\text{m}$.

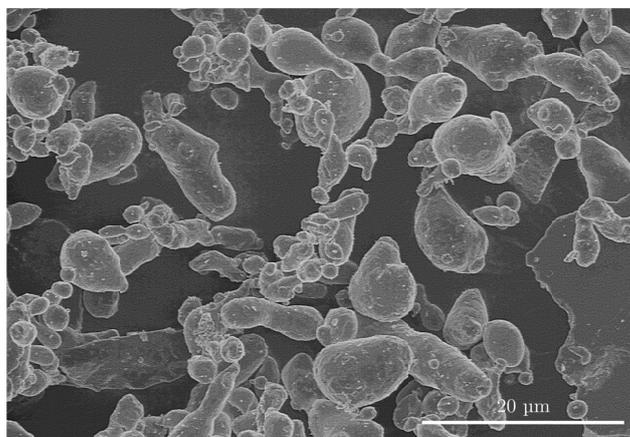


FIGURE II.3 - Micrographie MEB en électrons secondaires de la poudre d'aluminium.

Cette poudre n'est pas non plus exempte de pollution puisque sa pureté est de 99% (donnée fabricant). L'analyse de sa composition chimique par microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) révèle la présence de fer et de silicium qui sont des polluants liés à la production de l'aluminium (**tableau II.1**).

Elément	Si	Fe	Al	O
Teneur (% massique)	0,12	0,3	99	0,22
Teneur (% atomique)	0,12	0,15	99,37	0,37

TABLEAU II.1 - Composition chimique de la poudre d'aluminium déterminée par sonde de Castaing.

Il est, cependant, aussi probable qu'une partie du silicium présent soit due au polissage de l'échantillon nécessaire pour l'analyse (*cf* § I.2.2). La présence d'oxygène provient de la couche native d'oxyde à la surface des particules d'aluminium. En effet, la teneur en oxygène mesurée correspond à une couche de 4 nm à la surface de particules sphériques d'un diamètre moyen de 15 μm , ce qui correspond à peu près à notre poudre de départ.

3.2. Nanotubes de carbone multi-feuillets (NTC)

Les NTC multi-feuillets, synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur, ont un diamètre moyen externe de 9,5 nm et une longueur de 1,5 μm . Ils sont constitués de 10 à 15 feuillets de graphène comme le montrent les micrographies MET et MEB respectivement présentées en **figure II.4.a et b**.

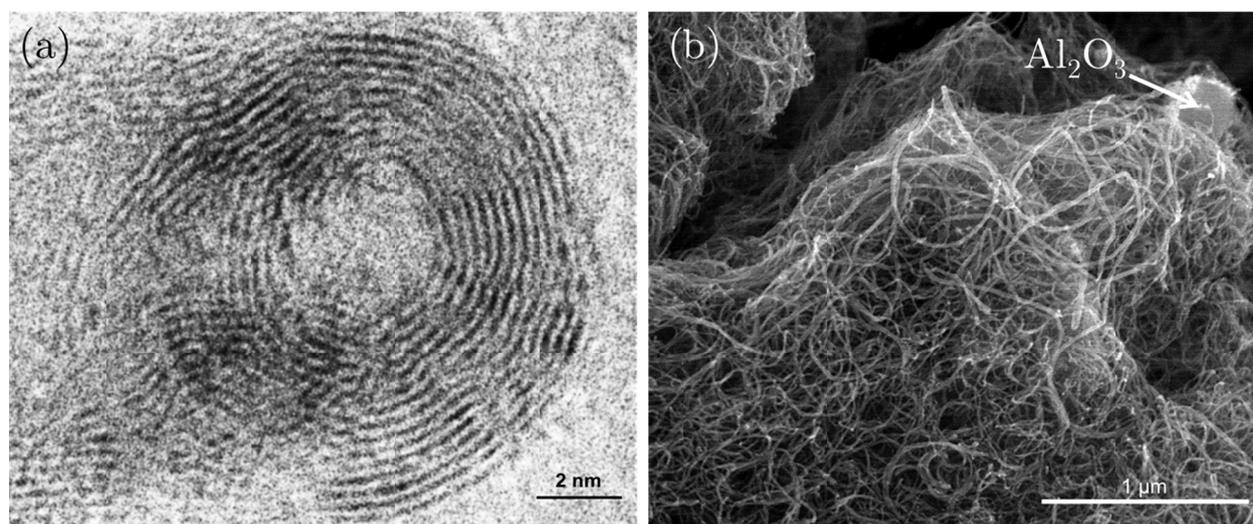


FIGURE II.4 - Micrographies (a) MET et (b) MEB en électrons secondaires des NTC initiaux.

Ils se présentent sous la forme d'agglomérats dans lesquels ils sont recourbés et totalement emmêlés les uns avec les autres. Cette micrographie explique en partie les difficultés à surmonter pour disperser les NTC dans la poudre d'aluminium et démontre la nécessité de traiter au préalable les NTC pour les désenchevêtrer. Les observations au MEB (**Figure II.4.b**) révèlent la présence de particules d'alumine provenant du substrat utilisé lors de leur fabrication, expliquant ainsi la pureté de 90% annoncée par le fabricant.

4. Elaboration de la poudre composite Al/NTC

4.1. Principe du protocole

La dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium est la première difficulté dans l'élaboration des composites Al/NTC. Le protocole de dispersion ainsi employé doit permettre de répartir uniformément les NTC isolés autour des particules d'aluminium. Nous avons donc développé un protocole innovant au cours duquel les NTC sont préalablement désenchevêtrés dans l'eau avant d'être dispersés au sein de la poudre d'aluminium. Au cours de l'étape de désenchevêtrement, les NTC sont agités mécaniquement et subissent différents traitements chimiques afin de les séparer les uns des autres. Ils sont ensuite incorporés dans la poudre d'aluminium par le biais de deux méthodes de dispersion différentes. La première est classique et consiste à broyer, en voie sèche, les NTC traités avec la poudre d'aluminium alors qu'au cours de la seconde, le mélange Al/NTC est agité et broyé mécaniquement dans l'éthanol. Le procédé d'élaboration des poudres composites est entièrement détaillé dans la suite.

4.2. Désenchevêtrement des NTC

Un procédé permettant, au préalable, de réduire la taille des agglomérats de NTC et de stabiliser leur désenchevêtrement au moyen de forces de répulsion est développé. La **figure II.5** illustre le protocole de désenchevêtrement qui se divise en trois étapes : la mise en suspension des NTC dans l'eau, suivie de leur oxydation et de leur fonctionnalisation par un surfactant.

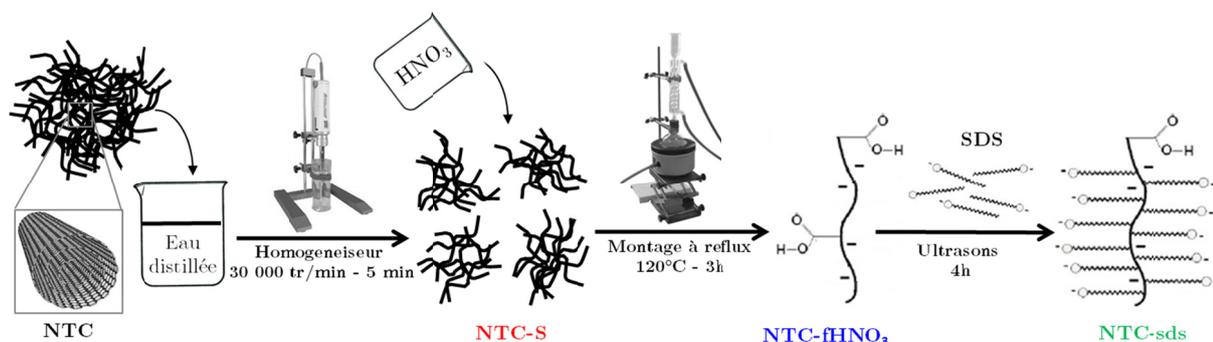


FIGURE II.5 - Protocole de désenchevêtrement des NTC en trois étapes.

4.2.1. Mise en suspension des NTC

Les NTC initiaux (80 mg) sont, dans un premier temps, mis en suspension dans de l'eau distillée (375 ml) par agitation à très haute vitesse pendant 5 mn à 30000 tr/mn au moyen d'un homogénéisateur (*Kinematica, Polytron PT2100*). On peut supposer que le caractère hydrophobe des NTC entraîne l'emprisonnement d'air au sein des agglomérats. Ainsi, lorsque les NTC sont ajoutés dans l'eau, ils remontent à la surface suivant le principe d'Archimède en raison de leur faible densité apparente. Après quelques instants, l'eau parvient à s'infiltrer dans les agglomérats de NTC qui sédimentent alors au fond du récipient (**Figure II.6.a**). Au terme de cette première étape, la suspension obtenue, présentée en **figure II.6.b** et notée NTC-S, n'est

pas stable puisque quelques minutes après l'arrêt de l'agitation, les NTC tendent à s'agglomérer à nouveau.

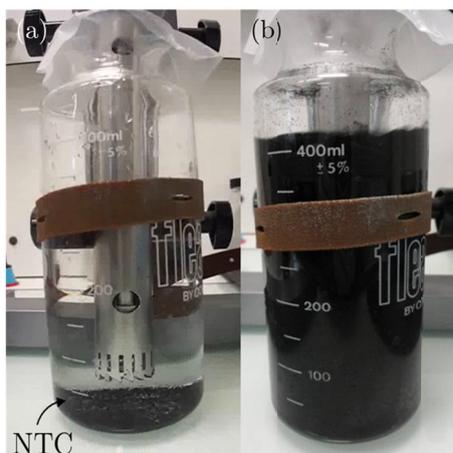


FIGURE II.6 - Suspension de NTC dans l'eau distillée (a) avant et (b) au cours de l'homogénéisation.

4.2.2. Oxydation des NTC

La seconde étape suit immédiatement la première pour éviter la sédimentation de la suspension. Elle consiste à oxyder la surface des NTC par de l'acide nitrique dilué à 16% [105]. L'acide utilisé est volontairement très dilué afin de limiter l'endommagement des NTC et ainsi éviter de dégrader leurs propriétés mécaniques. La suspension préparée précédemment est traitée dans un montage à reflux à 120°C pendant 3 h. Comme le montre la figure II.7, le montage à reflux est constitué d'un ballon monocol d'un volume de 2 l surmonté par un refroidisseur à boules permettant la condensation et la récupération du réactif évaporé.

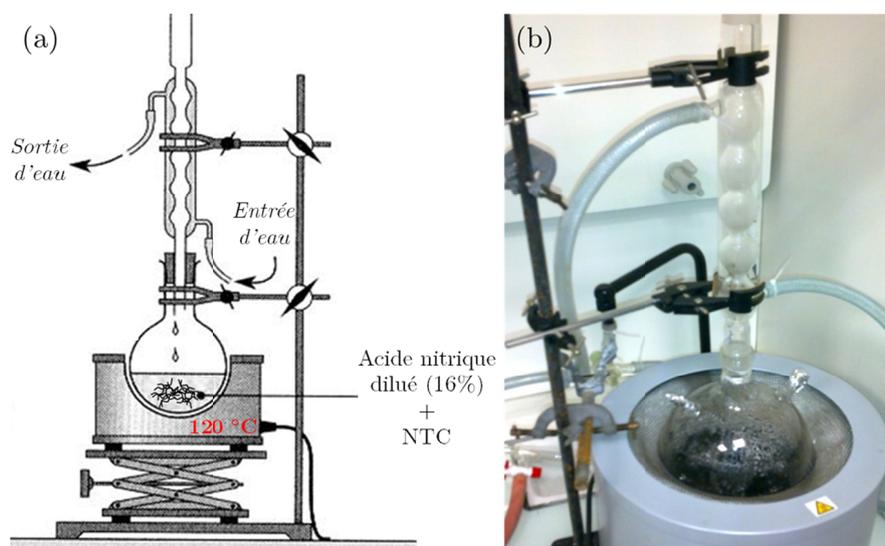


FIGURE II.7 - (a) Schéma et (b) photographie du montage à reflux utilisé pour l'oxydation des NTC.

L'ébullition du mélange maintient l'agitation au cours du traitement et évite ainsi la ré-agglomération des NTC. L'action prolongée de l'acide nitrique provoque l'ouverture des

extrémités des NTC et crée des défauts à la surface des feuillets où viennent se greffer les groupes acides carboxyliques (-COOH) (*cf chap I, § II.1*).

La **figure II.8**, inspirée de travaux sur l'oxydation des NTC [45, 49, 106], illustre le greffage de ces fonctions.

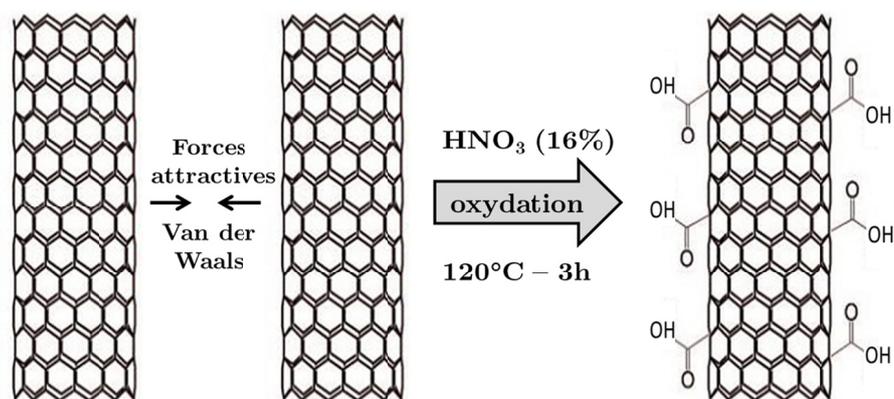


FIGURE II.8 : Greffage de fonctions acides carboxyliques (-COOH) à la surface des NTC.

La présence de ces fonctions favorise l'élimination des agglomérats de NTC en réduisant les forces de Van der Waals entre ces derniers [45]. De plus, l'augmentation de la réactivité chimique des feuillets de graphène induite par la présence de ces fonctions acides est nécessaire à la prochaine étape qui consiste à greffer des molécules de surfactant à la surface des NTC. La suspension de NTC oxydés, notée NTC-fHNO₃, est filtrée à travers une membrane poreuse en alumine et lavée abondamment à l'eau distillée (environ 300 ml) pour stopper l'action de l'acide.

4.2.3. Fonctionnalisation des NTC

Au cours de la troisième étape, la surface des NTC-fHNO₃ est modifiée chimiquement par une fonctionnalisation non covalente. Une étude menée par Rausch *et al.* a montré que la présence de fonctions acides carboxyliques, groupe d'ancrage pour d'autres fonctionnalisations, augmente le pouvoir dispersant du Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) [53] qui est le dispersant ionique le plus utilisé pour la dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau [103, 107]. Il se présente sous la forme d'une longue chaîne carbonée hydrophobe avec une terminaison sulfate hydrophile comme le montre la **figure II.9**.

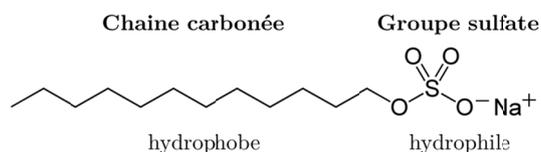


FIGURE II.9 - Formule chimique semi-développée du sodium dodecyl sulfate (SDS).

La dernière étape du procédé de désenchevêtrement des NTC consiste à modifier la surface des NTC avec du SDS pendant 4h sous ultrasons. Au cours du traitement, le SDS est adsorbé à la surface des NTC par le biais de sa chaîne carbonée hydrophobe (**figure II.10**). Il empêche, ainsi, l'agglomération des NTC grâce à une répulsion de nature électrostatique garantie par son

groupement sulfate, mais aussi, dans une moindre mesure, par une répulsion stérique du fait de sa chaîne carbonée, de longueur modeste (*cf chap I § 3.1.1*).

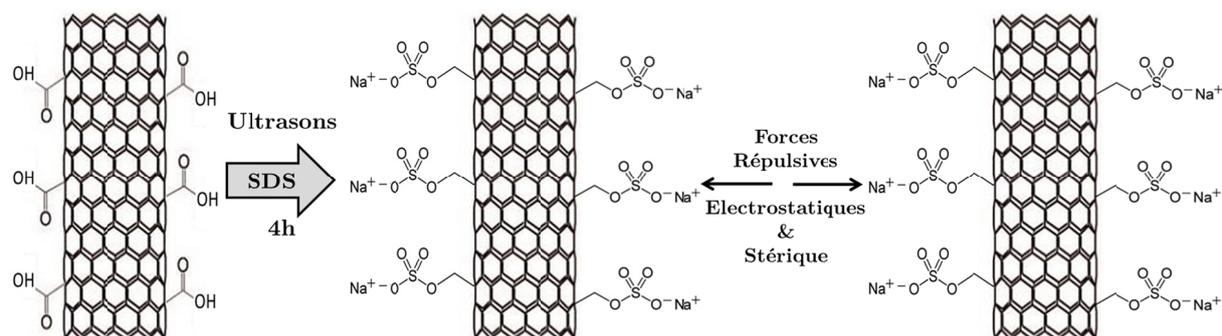


FIGURE II.10 - Mécanisme de répulsion des NTC induit par la fonctionnalisation par le SDS.

Les NTC traités, notés NTC-SDS, sont à nouveau filtrés (**figure II.11**) comme précédemment et sont finalement séchés à l'étuve à 90 °C puis 110°C pendant 48 h sous vide. L'étape de séchage est nécessaire pour éliminer l'eau adsorbée sur les NTC.

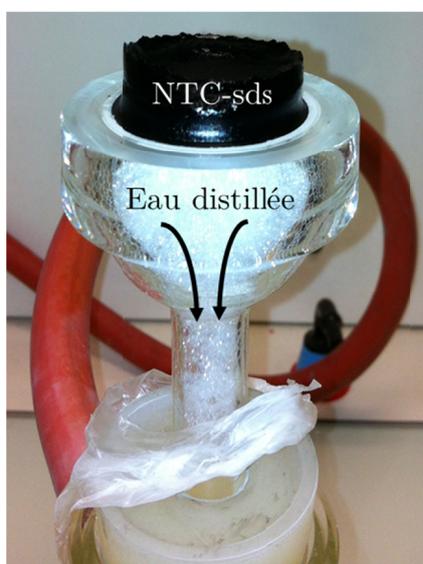


FIGURE II.11 : NTC au cours de la filtration Büchner.

4.2.4. Validation du procédé de désenchevêtrement des NTC

i) Préservation de la structure tubulaire des NTC

L'agitation mécanique, qui peut être violente (30 000 tr/mn), et les traitements chimiques appliqués durant le procédé de désenchevêtrement peuvent dégrader les NTC [48, 108] en créant des défauts de structure ou encore réduire leur longueur. La dégradation des NTC nuit considérablement à leur pouvoir de renforcement en diminuant leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi la conservation de la structure tubulaire des NTC a, tout d'abord, été vérifiée par spectroscopie Raman. La **Figure II.12** présente les spectres obtenus pour les

NTC après chacun des traitements (mise en suspension, oxydation et fonctionnalisation des NTC) du protocole de désenchevêtrement.

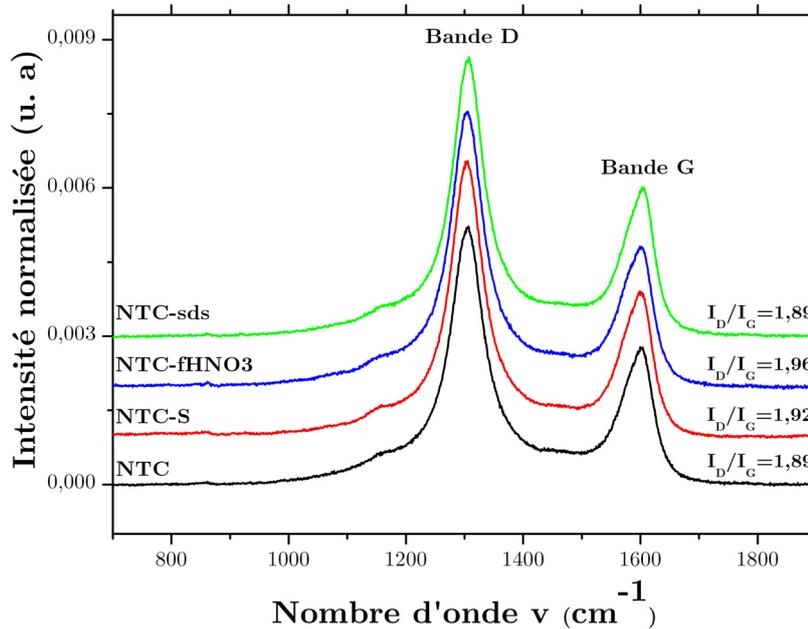


FIGURE II.12 - Spectres Raman des NTC avant et après chaque traitement du protocole de désenchevêtrement.

Les spectres sont très semblables et montrent que le ratio I_D/I_G n'évolue pas au cours du protocole, ce qui nous laisse penser que les traitements appliqués ne créent pas de défauts et n'altèrent pas la structure des NTC. Cependant, il est à noter que les NTC initiaux se caractérisent par un ratio I_D/I_G très élevé, révélateur de la présence de nombreux défauts. On peut alors se demander si les NTC utilisés ne sont pas saturés en défauts, ce qui expliquerait la stabilité du ratio I_D/I_G . Ainsi, afin de s'assurer de la préservation de la structure des NTC à la suite de l'étape de désenchevêtrement, la surface et le nombre de feuillets des NTC, avant et après les traitements, sont étudiés par MET comme le montre la **figure II.13**. La **figure II.13.a** est en accord avec le ratio I_D/I_G déterminé précédemment. En effet, en plus du carbone amorphe (flèches orange) dont ils sont partiellement recouverts, la micrographie confirme la présence de défauts à la surface des NTC initiaux. D'ailleurs, on peut voir que le nombre de feuillets fluctue de part et d'autre du défaut présenté (cercle rouge). En accord avec les spectres Raman, la surface des NTC-sds (**figure II.13.c**) est similaire à celle des NTC initiaux. En ce qui concerne le nombre de feuillets des NTC avant et après traitements, une étude statistique, réalisée sur un minimum de cinquante NTC, est présentée sur les **figures II.13.b et d**. On peut y voir une légère diminution du nombre moyen de feuillets au cours de cette étape de désenchevêtrement. De plus, la comparaison des deux histogrammes montre clairement que la diminution de la fréquence d'une classe entraîne l'augmentation de celle des classes inférieures. La longueur des NTC est difficile à quantifier par microscopie. Cependant, lors de nos observations, les NTC avant et après traitements sont de longueurs comparables.

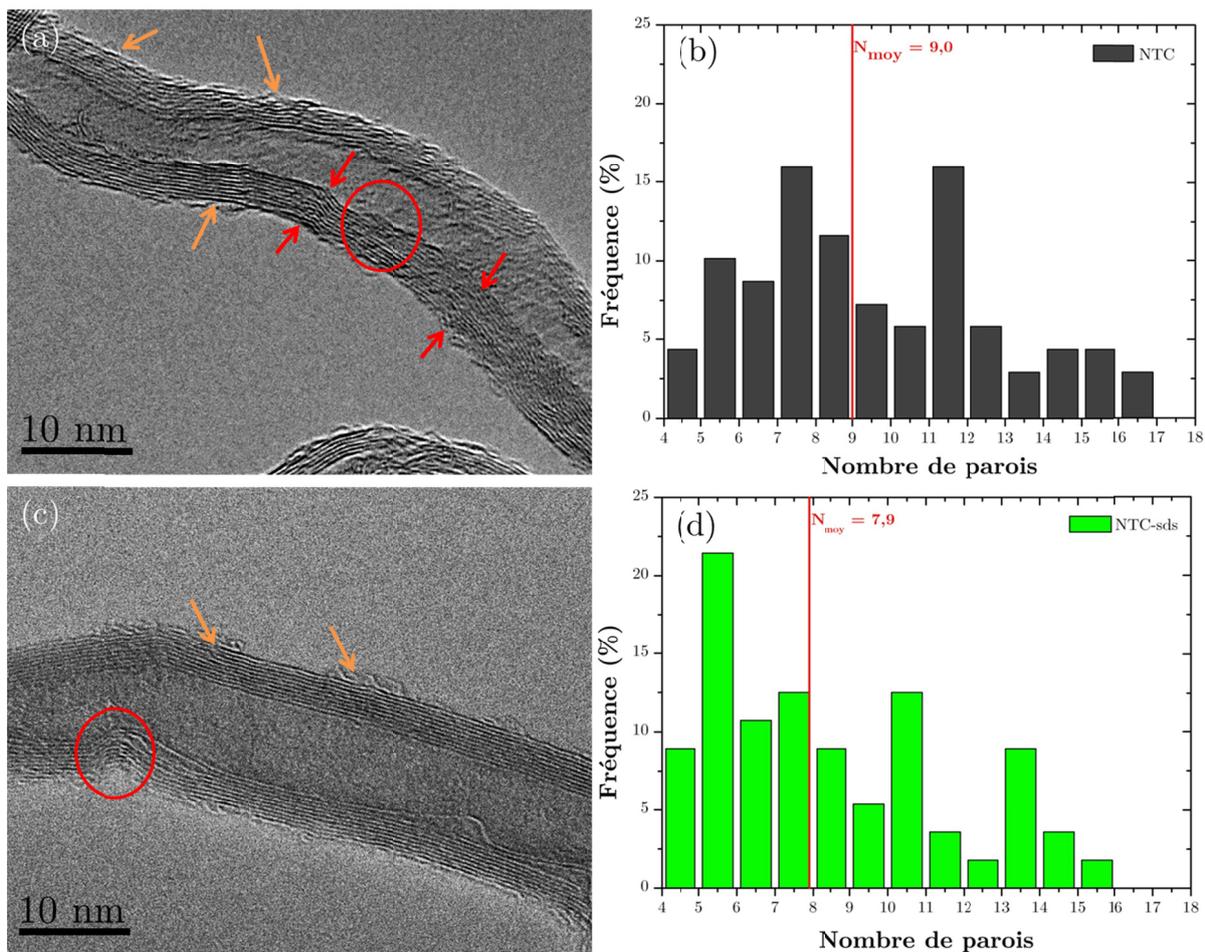


FIGURE II.13 - micrographies MET en champ clair et distribution en nombre de parois des NTC (a et b) initiaux et (c) et (d) après l'étape de désenchevêtrement.

ii) Effet des traitements sur les agglomérats de NTC

La caractérisation du désenchevêtrement des NTC est difficile, principalement en raison de leur taille nanométrique. Dans la littérature, différentes méthodes expérimentales ont été développées pour caractériser la dispersion des nanotubes. Parmi elles, les techniques de microscopie et plus particulièrement la microscopie électronique (MEB et MET) a été très largement utilisée à cette fin. Ainsi, l'état de désenchevêtrement des NTC après chaque traitement appliqué au cours de notre protocole a été comparé de manière qualitative (**figures II.14 et II.15**) et quantitative (**figure II.16**).

Afin d'appréhender grossièrement l'évolution de l'état de désenchevêtrement des NTC au cours du traitement, un même volume de suspension de NTC a été prélevé après chaque étape. La **figure II.14** présente les différentes membranes sur lesquelles ont été déposées ces suspensions et montre que le dépôt de NTC devient de plus en plus continu au fur et à mesure que les étapes du procédé de désenchevêtrement se succèdent. En effet, les NTC initiaux, essentiellement sous forme d'agglomérats, se déposent « en paquets » et la surface de la membrane n'est pas totalement recouverte. À la suite de la mise en suspension et de l'oxydation des NTC, les membranes sont presque entièrement recouvertes même si le dépôt ne semble pas

uniforme. Enfin, la suspension de NTC fonctionnalisés par le SDS se dépose de manière continue sur la membrane démontrant que les forces répulsives induites par le surfactant permettent d'éloigner les NTC les uns des autres.

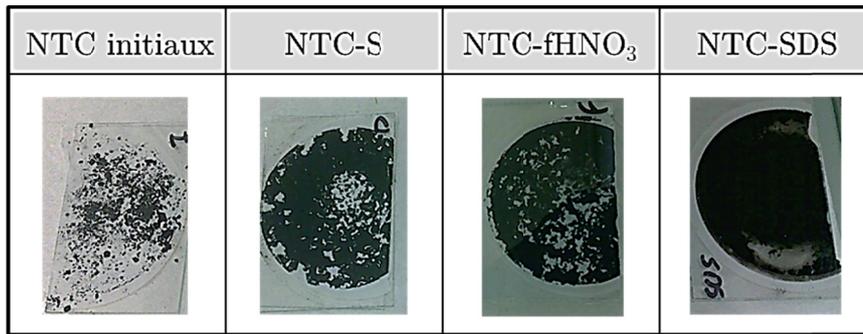


FIGURE II.14 – Photographies des membranes de filtration des NTC après chaque étape du traitement de désenchevêtrement.

Nous avons caractérisé plus finement le désenchevêtrement des NTC par MEB. Les micrographies obtenues, présentées en figure II.15, montrent les NTC initiaux et traités.

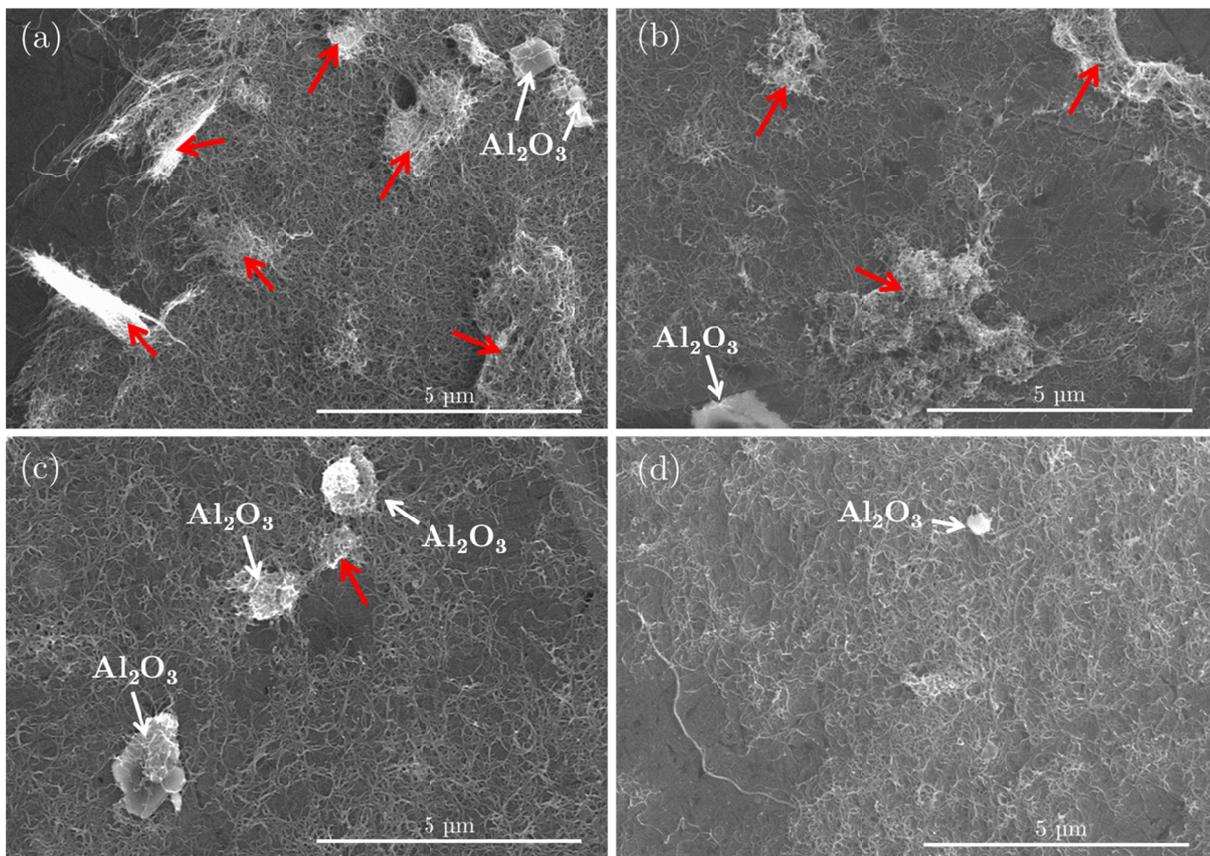


FIGURE II.15 - Micrographies MEB en électrons secondaires (a) des NTC initiaux, (b) des NTC-S, (c) des NTC-fHNO₃ et (d) des NTC-SDS.

La figure II.15.a montre que les NTC initiaux sont très enchevêtrés et les nombreux agglomérats ont des tailles supérieures à 2 µm. La mise en suspension des NTC n'a pas vraiment d'effet sur la taille des agglomérats (indiqués par des flèches rouges) mais les NTC sont

davantage isolés comme le montre la **figure II.15.b**. En revanche, les **figures II.15.c et d** montrent, d'une part, que la taille des agglomérats de NTC est nettement réduite après leur oxydation, et d'autre part que la fonctionnalisation par le SDS permet de réduire à la fois la taille et le nombre de ces agglomérats. On peut voir également que les impuretés en alumine (indiquées par des flèches blanches) sont génératrices d'agglomérats de NTC et sont toujours présentes à la fin du procédé de désenchevêtrement. Ces observations démontrent l'efficacité de notre procédé et décrivent qualitativement l'effet de chaque étape du traitement sur les agglomérats de NTC.

Afin de réaliser une étude plus quantitative du désenchevêtrement, nous avons élaboré des matériaux composites massifs à partir des NTC présentés en **figure II.15** et incorporés dans la poudre d'aluminium suivant une méthode de dispersion en voie humide décrite par la suite (*cf § 4.3.2*). Les trois mélanges obtenus (Al/NTC-S, Al/NTC-fHNO₃, Al/NTC-SDS) sont tous frittés par pressage à chaud dans les conditions expérimentales décrites dans le chapitre suivant. Les composites élaborés se différencient donc uniquement par le nombre de traitements subis par les NTC. L'observation d'une surface polie facilite le dénombrement des agglomérats de NTC et leur quantification. Pour cela, nous avons utilisé une technique d'analyse d'image, généralement utilisée pour déterminer la taille de grains, afin d'étudier l'évolution de la taille et de la quantité d'agglomérats de NTC au cours du protocole de désenchevêtrement. Ainsi, la microstructure et plus particulièrement les joints de grains des trois composites sont observés par MEB suivant la méthode décrite en début de chapitre (*cf § 2.1.1*). La **figure II.16** présente les distributions en aire des agglomérats de NTC pour les trois échantillons frittés.

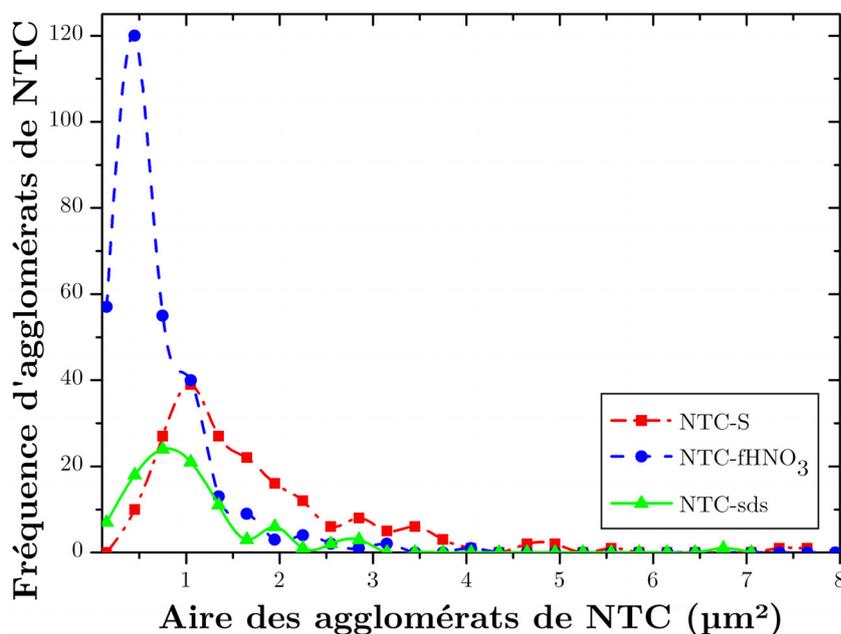


FIGURE II.16 - Distributions en aire des agglomérats de NTC présents dans les composites frittés.

Le composite Al/NTC-S, dans lequel les NTC ont simplement été mis en suspension, se caractérise par la présence de nombreux gros agglomérats de NTC dont l'aire varie entre 1 et 4 µm². On distingue, d'ailleurs, la présence d'agglomérats encore plus importants (≈ 5 et 7,5 µm²). Cette courbe est en parfait accord avec la **figure II.15.b** qui montre des NTC encore très

enchevêtrés. La courbe correspondant au composite Al/NTC-fHNO₃ montre une diminution du nombre d'agglomérats de NTC d'aires comprises entre 1,5 et 4 μm² au profit d'agglomérats d'aires inférieures à 1 μm². L'oxydation des NTC permet ainsi de fractionner les très gros agglomérats de NTC, d'une aire supérieure à 1 μm², en plusieurs petits, ce qui explique la nette augmentation du nombre d'agglomérats d'aires inférieures à 1 μm². L'échantillon Al/NTC-fHNO₃ se caractérise donc par la présence de très nombreux agglomérats de NTC d'une aire proche de 0,5 μm². Enfin la **figure II.16** démontre que la fonctionnalisation des NTC par le SDS induit une diminution considérable de la quantité d'agglomérats de NTC. En effet, le nombre d'agglomérats de NTC d'aire inférieure à 1 μm² a très nettement diminué.

La **figure II.17** présente les aires totales occupées par les agglomérats de NTC dans les composites frittés.

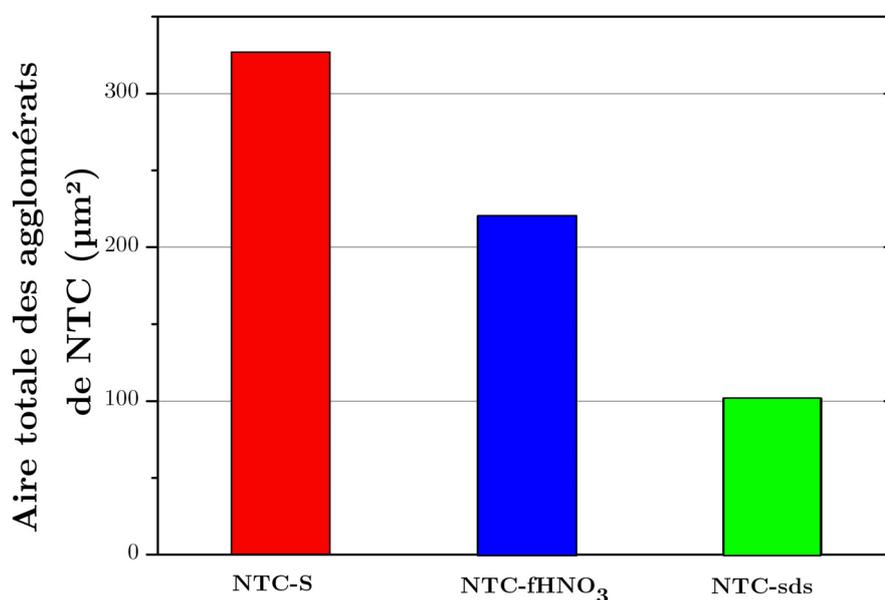


FIGURE II.17 - Comparaison des aires totales occupées par les agglomérats de NTC dans les composites frittés.

La **figure II.17** démontre que l'aire totale occupée par les agglomérats de NTC diminue à la suite de chacun des traitements chimiques appliqués aux NTC. L'augmentation de la quantité de petits agglomérats de NTC, observé dans l'échantillon Al/NTC-fHNO₃, est associée à une réduction de l'aire totale des agglomérats de NTC par rapport à l'échantillon Al/NTC-S, démontrant ainsi l'effet bénéfique de l'oxydation des NTC. De même, la fonctionnalisation des NTC par le SDS induit une diminution considérable de l'aire totale des agglomérats de NTC puisqu'elle est divisée par ≈3 par rapport à l'échantillon Al/NTC-S.

La diminution des aires et des quantités d'agglomérats de NTC induite par la succession des traitements chimiques de notre procédé de désenchevêtrement est en parfait accord avec les interprétations qualitatives faites à partir de la **figure II.15** et confirme l'efficacité de ce protocole.

4.3. Dispersion des NTC dans la poudre d'aluminium

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour disperser les NTC désenchevêtrés dans la poudre d'aluminium. La première consiste à broyer, de manière conventionnelle et en voie sèche, la poudre d'aluminium avec les NTC. Dans la seconde, le mélange Al/NTC est agité puis broyé dans l'éthanol. Ces deux méthodes sont décrites dans la **figure II.18** et détaillées dans le cas de l'élaboration d'une poudre composite contenant 0,5% en masse de NTC.

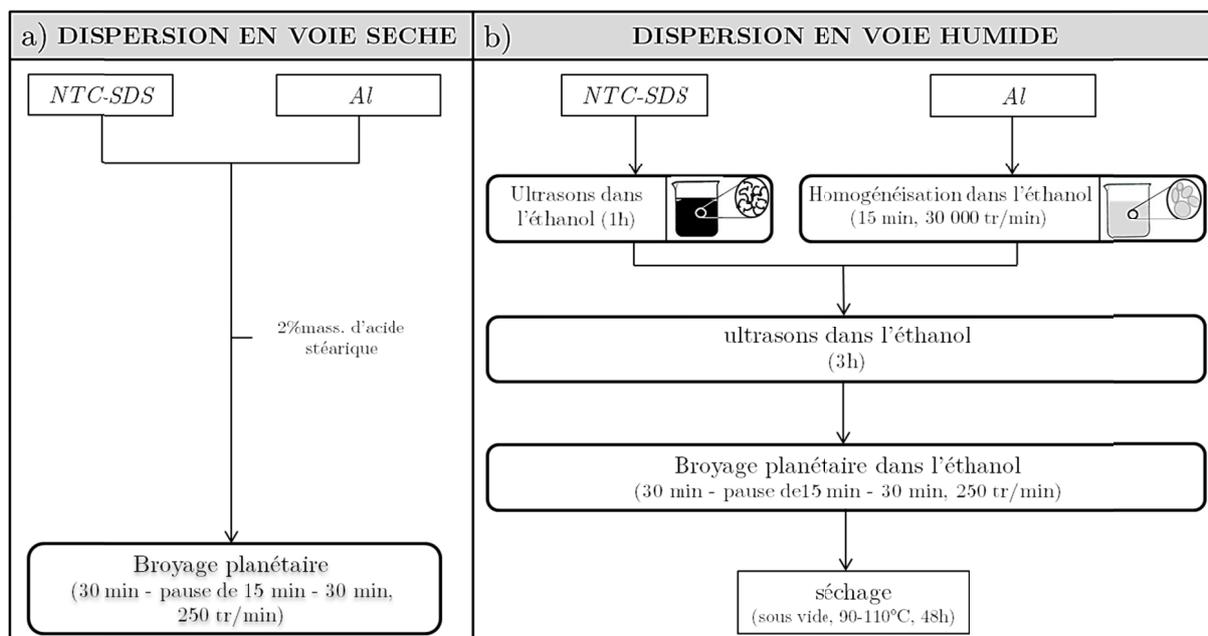


FIGURE II.18 - Description des méthodes de dispersion des NTC dans la poudre d'aluminium en voies sèche et humide.

4.3.1. Dispersion en voie sèche

La **figure II.18.a** décrit le procédé de dispersion des NTC en voie sèche. Le broyeur planétaire utilisé est un PM100 de la marque RETSCH. Le mélange de poudre est chargé dans un bol de broyage (125 ml en acier INOX) contenant 30 billes (6 avec un $\varnothing = 20$ mm et 24 avec un $\varnothing = 10$ mm toutes en acier INOX), soit un Ratio Bille : Poudre (RBP) de 18:1. Le bol est préalablement rempli d'Argon pour éviter une oxydation excessive de la poudre d'aluminium. Le RBP étant élevé, le broyage est effectué avec une vitesse de rotation du bol volontairement réduite à 250 tr/min pendant deux périodes de 30 min séparées par une pause de 15 min. La poudre composite est broyée avec 2% en masse d'acide stéarique utilisé comme lubrifiant.

4.3.2. Dispersion en voie humide

Les NTC désenchevêtrés sont dispersés en voie humide au sein de la poudre d'aluminium comme le décrit la **figure II.18.b**. Avant d'être mélangés ensemble, les NTC et la poudre d'aluminium sont mis en suspension séparément. D'un côté, les NTC-sds (80 mg) sont dispersés par ultrasons dans l'éthanol (100 ml) pendant 1h. On remarque que la suspension obtenue est

stable pendant plusieurs heures confirmant ainsi l'effet bénéfique de la fonctionnalisation par le SDS. La poudre d'aluminium (80 mg) est, quant à elle, mise en suspension dans de l'éthanol par agitation à haute vitesse (30000 tr/min) pendant 15 min. La suspension de NTC est alors ajoutée goutte-à-goutte dans la suspension d'aluminium, gardée sous agitation, afin d'assurer l'homogénéité du mélange. Ce dernier est ensuite maintenu sous agitation par ultrasons pendant 3h afin de casser les derniers agglomérats de NTC encore présents. Enfin, une partie de l'éthanol est éliminée par filtration et le volume de la suspension est réduit à moins de 125 ml pour être broyée en phase liquide. Les conditions de broyage appliquées sont similaires à celles utilisées précédemment au détail près, qu'ici, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'acide stéarique car l'éthanol joue le rôle de lubrifiant.

4.3.3. Comparaison des modes de dispersion: voie sèche et voie humide

Nous nous sommes intéressés à deux méthodes de dispersion pour terminer l'élaboration de la poudre composite. Les **figures II.19** et **II.20** présentent la poudre composite Al/NTC(0,5%masse) préparée respectivement par dispersion en voie sèche et en voie humide.

La **figure II.19.a** révèle la présence d'agglomérats de NTC dans la poudre composite produite par broyage planétaire en voie sèche. Les NTC se sont vraisemblablement ré-agglomérés au cours du séchage entre les protocoles de désenchevêtrement et de dispersion des NTC. Ainsi, les particules d'aluminium ne sont pas totalement recouvertes par les NTC. De plus, un grand nombre d'entre elles sont aplaties en flocon sous l'effet de l'impact des billes lors du broyage (**figure II.19.b**).

La poudre composite préparée par dispersion en voie humide est observée par MEB et MET (**figure II.20** et **figure II.21**). Même si quelques agglomérats sont encore présents dans la poudre, la plupart des particules d'aluminium sont uniformément recouvertes de NTC comme le montre la **figure II.20.a**. De plus, la forme des particules est moins altérée que celle de la poudre composite préparée en voie sèche car l'éthanol permet de ralentir les billes et de réduire ainsi l'énergie des impacts. Dans les deux cas (voies humide et sèche), les NTC sont juste déposés à la surface des particules d'aluminium et ne semblent pas y être intégrés.

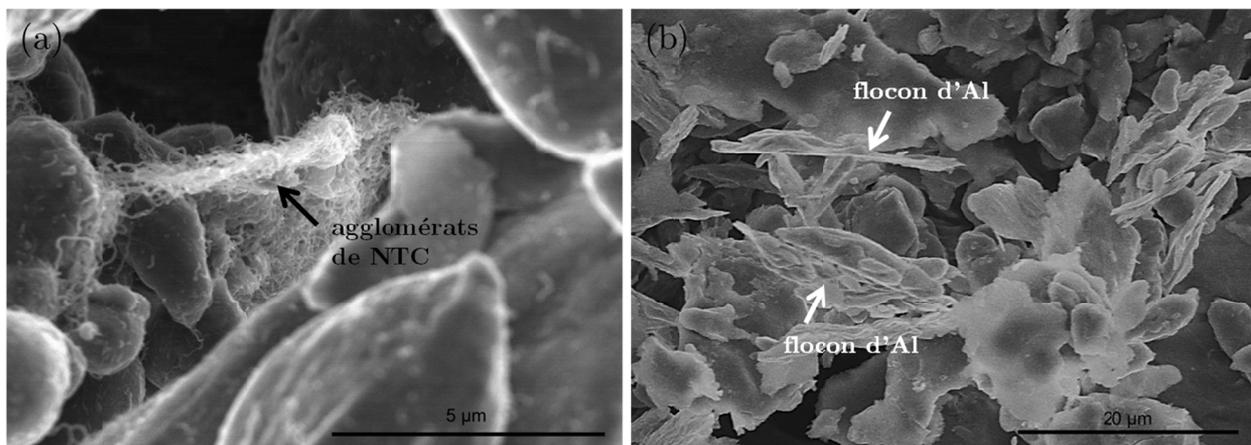


FIGURE II.19 - Micrographies MEB en électrons secondaires de la poudre composite produite par broyage sec montrant (a) un agglomérat de NTC et (b) la morphologie en flocons des particules d'aluminium.

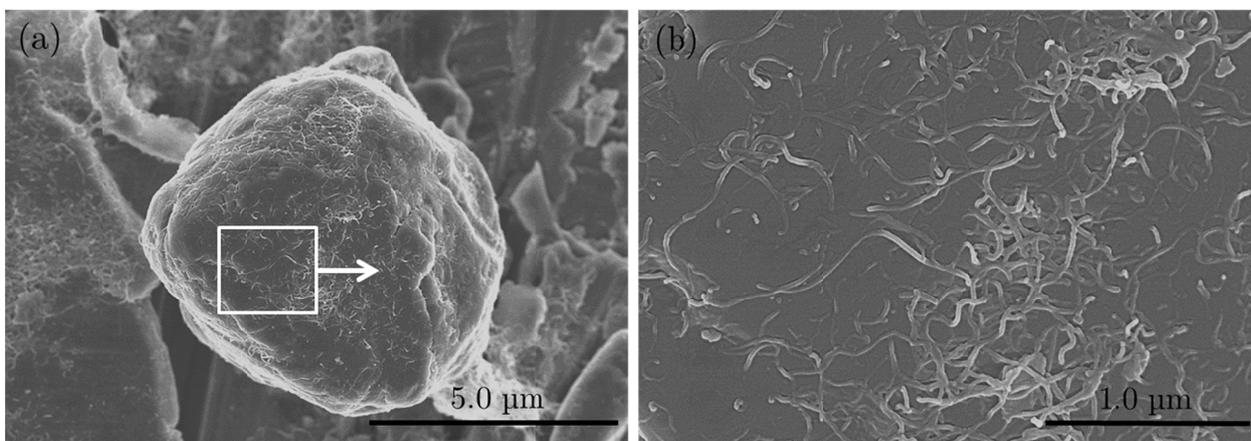


FIGURE II.20 - Micrographies MEB en électrons secondaires de la surface d'un grain recouvert de NTC dans la poudre composite produite par dispersion en voie humide (a) à faible et (b) à fort grossissement.

La **Figure II.21** réunit plusieurs micrographies MET de la poudre composite Al/NTC après dispersion en voie humide.

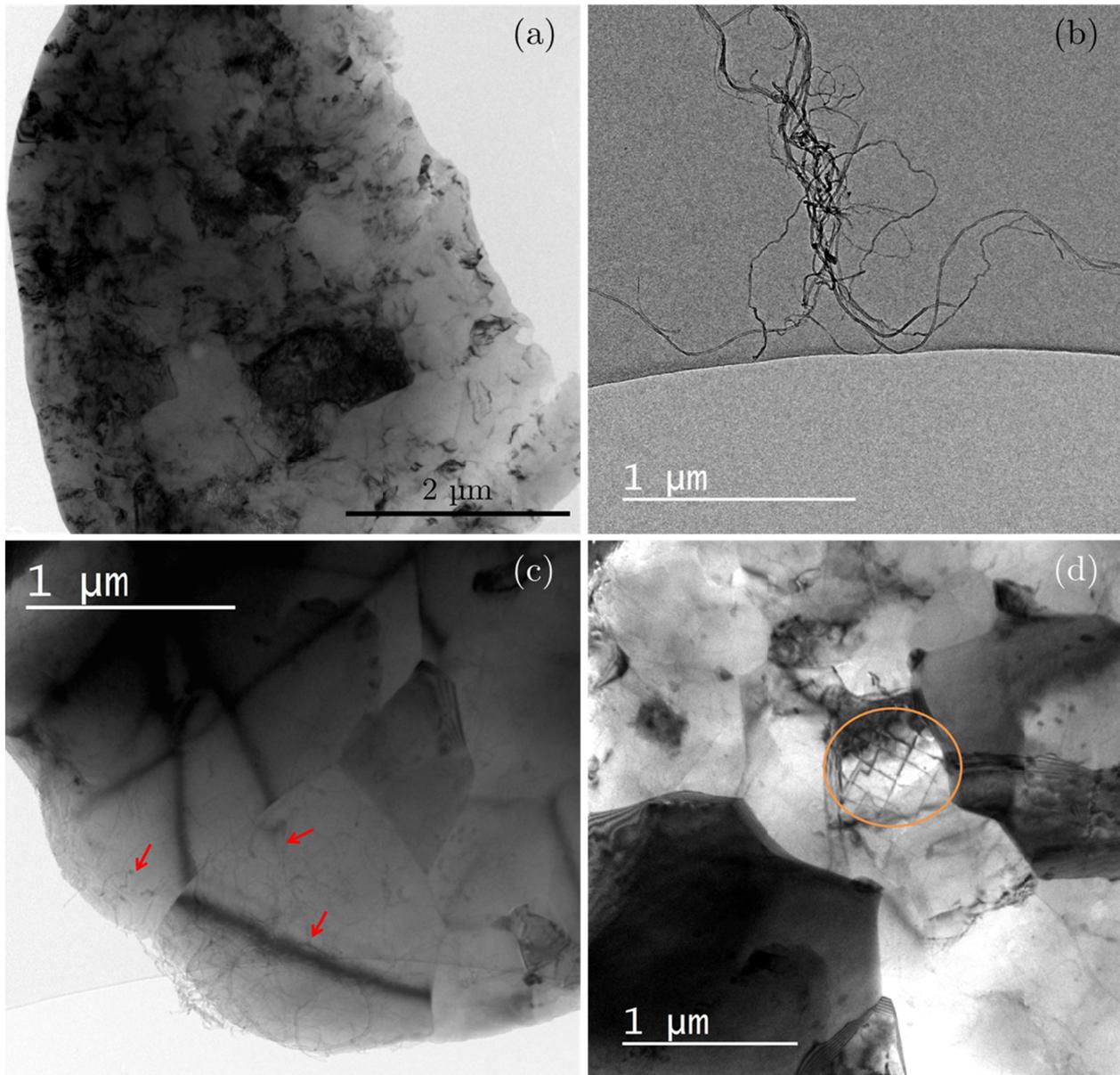


FIGURE II.21 - Micrographies MET en champ clair de la poudre composite produite par dispersion en voie humide : (a) une particule d'aluminium, (b) les NTC, (c) les grains cristallographiques et (d) structure de dislocations.

La micrographie, présentée en **figure II.21.a**, présente une particule d'aluminium arrondie et polycristalline. Elle se caractérise par une taille d'environ 10 μm très proche de celle des particules de la poudre initiale (**figure II.3**). Cependant, la transparence aux électrons de cette dernière nous laisse penser qu'elle a été aplatie sous forme de flocon lors du broyage en voie humide. De plus, les grains cristallographiques qui la constituent ont des tailles variant d'une centaine de nanomètres à plusieurs micromètres comme le montrent les **figures II.21.c et d** obtenues à plus fort grossissement. D'autre part, la figure II.21.b présente des NTC séparés des particules d'aluminium. Cette micrographie démontre que l'adhésion entre matrice et renforts est faible et que l'étape de dispersion n'a pas réduit la longueur de ces derniers (initialement 1,5

μm). Il est d'ailleurs possible de les observer autour de la particule sur la **figure II.21.c** (flèches rouges). La **figure II.21.d** souligne la présence de structures de dislocations (cercle orange) formées lors du broyage.

5. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons développé un protocole d'élaboration des poudres composites Al/NTC en deux étapes : le désenchevêtrement des NTC suivi de leur dispersion dans la poudre d'aluminium. Au cours de l'étape de désenchevêtrement, les NTC subissent plusieurs fonctionnalisations. La première est réalisée par le biais d'un traitement d'oxydation permettant d'augmenter la réactivité des feuillets des NTC en formant des fonctions acides carboxyliques (-COOH) à leur surface. Ces fonctions vont alors servir de points d'ancrage pour la fonctionnalisation des NTC avec un tensioactif, le sodium dodecyl sulfate (SDS). Ce surfactant génère principalement une répulsion électrostatique entre les NTC nécessaire à leur séparation. Différentes observations par MEB (NTC seuls et joints de grains des composites frittés) ont confirmé l'efficacité de ce procédé de désenchevêtrement en démontrant le rôle de chaque étape. Le traitement d'oxydation permet essentiellement de diviser les très gros agglomérats de NTC (aire supérieure à $1 \mu\text{m}^2$) en plusieurs plus petits. La fonctionnalisation par le SDS induit une diminution considérable de la quantité et de l'aire totale des agglomérats de NTC.

Les NTC, ainsi traités, sont ensuite dispersés dans la poudre d'aluminium suivant deux méthodes de dispersion différentes : l'une en voie sèche et l'autre en voie humide. Dans la première méthode, les NTC désenchevêtrés et la poudre d'aluminium sont broyés conjointement sans ajout de liquide. L'observation par MEB de la poudre composite obtenue montre que la distribution des NTC au sein de la poudre d'aluminium est loin d'être uniforme puisque de nombreux agglomérats de NTC sont encore présents. Ce résultat peut s'expliquer par la ré-agglomération des NTC durant leur séchage. Dans la seconde méthode, les NTC sont dispersés au sein de la poudre d'aluminium en voie humide. Les NTC et la poudre d'aluminium sont mis en suspension dans l'éthanol, respectivement par ultrasons et homogénéisation, avant d'être mélangés conjointement. La suspension Al/NTC est agitée mécaniquement de différentes manières dont une homogénéisation, un traitement par ultrasons et un broyage afin de disperser les NTC autour des particules d'aluminium. L'efficacité de l'association de ces différentes méthodes d'agitation a été prouvée par l'intermédiaire d'observations de la poudre composite ainsi élaborée. En effet, même si quelques agglomérats de NTC sont encore présents, la majorité des particules d'aluminium est totalement recouverte de NTC.

Ainsi, le protocole développé combine le désenchevêtrement, préalable et indispensable, des NTC et leur dispersion dans la poudre d'aluminium. Les méthodes de dispersion s'inspirent de techniques décrites dans la littérature : le broyage planétaire conventionnel et une méthode de dispersion en voie humide. Cependant, les avantages de ces techniques ont été utilisés et leur défauts corrigés afin de mettre au point un protocole de dispersion uniforme des NTC au sein de la poudre d'aluminium. L'autre intérêt de ce protocole réside dans le fait que la nature de la poudre n'a pas d'influence sur le procédé de dispersion. Il est donc concevable d'étendre cette méthode à d'autres types de poudres métalliques (tels que le cuivre, le magnésium [22, 109] ou

encore des poudres d'alliages métalliques (Al6061, Al2024, Cu-Ti [110, 66, 111]) ou de céramiques (Alumine [112]).

Chapitre III

Consolidation et étude microstructurale des composites Al/NTC

Sommaire

1. Introduction	41
2. Méthodes de caractérisation	42
2.1. <i>Analyse thermogravimétrique</i>	42
2.2. <i>Mesure de densité</i>	42
2.3. <i>Microscopie électronique</i>	42
3. Frittage des composites Al/NTC	46
3.1. <i>Détermination du cycle thermique</i>	46
3.2. <i>Pressage à chaud (HP)</i>	47
3.3. <i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	48
4. Evolution de la microstructure en fonction des paramètres de frittage et de la teneur en NTC	49
4.1. <i>Aspect général de la microstructure des composites Al/NTC</i>	50
4.2. <i>Impact de la teneur en NTC sur la microstructure des composites</i>	52
4.3. <i>Impact de la température de frittage sur la microstructure des composites</i>	55
4.4. <i>Impact de la durée et de la technique de frittage sur la microstructure des composites</i>	63
4.5. <i>Hypothèse de mécanisme de formation des carbures d'aluminium</i>	66
5. Synthèse	69

1. Introduction

Comme il a été vu dans le premier chapitre (*cf chap. I, § 4.2*), les propriétés mécaniques des composites Al/NTC dépendent fortement de leur microstructure : la morphologie et la taille des grains, la présence de porosité ou de défauts, ou encore les interphases sont autant d'éléments influençant leurs propriétés mécaniques. L'élaboration de ce matériau se divise en deux étapes successives : l'élaboration puis la consolidation de la poudre composite. Les paramètres d'élaboration de la poudre ont été fixés dans le chapitre II. La poudre composite élaborée suivant le protocole développé précédemment (désenchevêtrement et dispersion mécanique en voie humide des NTC) servira donc de matière première pour l'élaboration des composites frittés dans cette étude. Leur microstructure dépend principalement des paramètres de frittage et de la teneur en NTC. En effet, suivant la température de frittage, les phases présentes aux joints de grains et à l'interface Al-NTC évoluent. De même, la taille des grains varie en fonction du taux en NTC. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de comprendre comment évolue la microstructure en fonction des conditions de frittage. Nous avons fait varier la teneur

en NTC du composite et les conditions de consolidation, principalement la technique (SPS ou HP), la température et la durée du frittage, afin d'étudier l'impact de ces paramètres sur la morphologie des grains et l'interface Al-NTC. Les diverses observations menées au cours de ces études nous permettront de proposer un mécanisme d'évolution des phases cristallines aux joints de grains au cours du frittage.

2. Méthodes de caractérisation

2.1. Analyse thermogravimétrique

La poudre composite a été analysée par thermogravimétrie pour déterminer la température de déliantage nécessaire pour éliminer les résidus organiques introduits dans la poudre lors de son élaboration. L'appareil utilisé est un *Netzsch STA 49 PC* permettant l'application simultanée de la thermogravimétrie (TG) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La poudre composite, placée dans un creuset en alumine, a été analysée sous vide dynamique (≈ 40 Pa) avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

2.2. Mesure de densité

La densité des échantillons est mesurée par deux méthodes. La première est la méthode d'Archimède, aussi appelée double pesée, qui consiste à peser les matériaux dans l'air puis dans l'éthanol.

Leur densité, d , est alors déterminée suivant la relation suivante :

$$d = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{EtOH}}} \times d_{\text{EtOH}}$$

Avec m_{air} et m_{EtOH} les masses de l'échantillon pesé respectivement dans l'air et l'éthanol et d_{EtOH} la densité de l'éthanol ($0,789$ à 20 °C).

La seconde consiste à déterminer la masse volumique des échantillons grâce à leurs côtes. Leur volume est approximé à celui d'un cylindre dont le diamètre et la hauteur sont mesurés.

2.3. Microscopie électronique

2.3.1. *Microscopie électronique à balayage*

Le modèle du MEB utilisé est mentionné dans le chapitre précédent (*cf chap. II, § 2.1*) et permettra la caractérisation de la taille de grains et des joints entre ces derniers.

i. Imagerie conventionnelle

La microstructure des composites frittés a été observée par MEB. La surface des échantillons frittés est polie avec du papier abrasif (SiC) de granulométrie décroissante (1200 à 4000). La finition est réalisée avec un drap lubrifié à l'éthanol et recouvert de pâte diamantée de granulométrie allant de 6 μm à 0,25 μm . Les joints de grains sont ensuite révélés en immergeant l'échantillon 8 s dans une solution de Keller (95% d'eau distillée, 2,5% d'acide nitrique (HNO_3), 1,5% d'acide chlorhydrique (HCl), 1% d'acide fluorhydrique (HF)). Cette attaque chimique est très utilisée pour réaliser des attaques métallographiques sur l'aluminium [73, 98] et permet de révéler l'ensemble des joints de grains.

ii. Détermination de la taille de grains

La surface des composites frittés est observée par MEB pour déterminer la taille des grains. La surface de l'échantillon est, dans un premier temps, préparée par microtomie. Pour ce faire, il est coupé au moyen d'un couteau de verre (45 °) de manière à obtenir une surface plane, puis au couteau diamant (45 ° et éthanol) pour obtenir une surface polie miroir. Les joints de grains sont ensuite révélés par décapage ionique (PECS, *Gatan*, 5 mn, 8 KeV, 250 μA , inclinaison de 50 °). Signalons que, contrairement à la méthode de préparation décrite dans le paragraphe précédent, le décapage ionique ne permet pas de conserver les NTC répartis aux joints de grains. Ainsi, en plus de la porosité existante dans le matériau, s'ajoutent les espaces libérés par les agglomérats de NTC éliminés lors du décapage. Néanmoins, comme le montrent les **figures III.1.a et b** (page suivante), le décapage ionique permet d'accentuer considérablement le contour des grains en comparaison de l'attaque chimique. De plus, la même densité de joints de grains a été révélée quel que soit le type d'attaque utilisée (chimique et physique). Ainsi, même si les particules d'aluminium constitutives de la poudre initiale étaient probablement polycristallines, il semble peu probable que les joints intraparticulaires n'aient pas été révélés par ces différentes attaques. De plus, comme le montre la **figure III.2** (page suivante), contrairement aux joints de grains au sein des particules de la poudre initiale (**figure III.2.a**), ceux présents dans les échantillons frittés sont constitués d'une couche d'oxyde (**figure III.2.b**).

Nous considérerons ainsi que les joints de grains visibles sur les micrographies sont représentatifs en nombre de la microstructure des matériaux étudiés. Précisons, par ailleurs, que la comparaison de la morphologie des grains présentés entre ces micrographies montre que la microstructure des matériaux n'est pas modifiée par le mode de préparation. La taille des grains est déterminée par analyse d'images. La méthode, similaire à celle utilisée pour quantifier les agglomérats de NTC dans le chapitre précédent (*cf chap. II, § 2.1*), consiste à analyser les micrographies avec le logiciel *imageJ* qui permet de compter le nombre de grains et de mesurer leur aire lorsque celle-ci est supérieure à 0,01 μm^2 . Le contraste des micrographies des composites n'étant pas suffisant pour que le logiciel différencie les grains entre eux, nous avons reporté le contour de ces derniers sur des feuilles de papier calque pour être analysés avec le logiciel comme le montre la **figure III.2.c**. Pour chaque échantillon, le nombre de grains d'aluminium analysés est supérieur à 500.

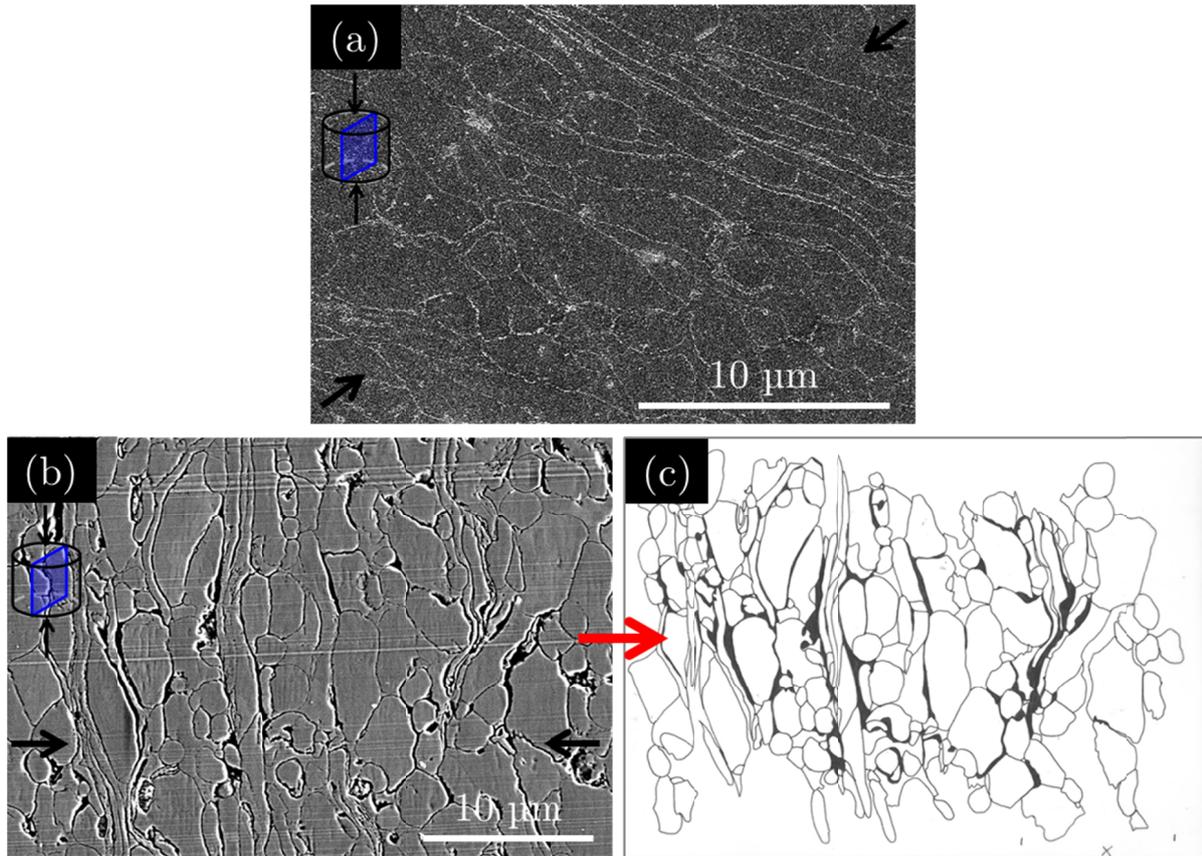


FIGURE III.1 - Micrographies MEB en électrons secondaires d'échantillons composites préparés (a) par polissage et attaque chimique et (b) microtomie et abrasion ionique. Les coupes sont réalisées parallèlement à la direction de compression indiquée par des flèches noires. (c) Contours des grains issus de la micrographie de l'échantillon préparé par microtomie et décapage ionique.

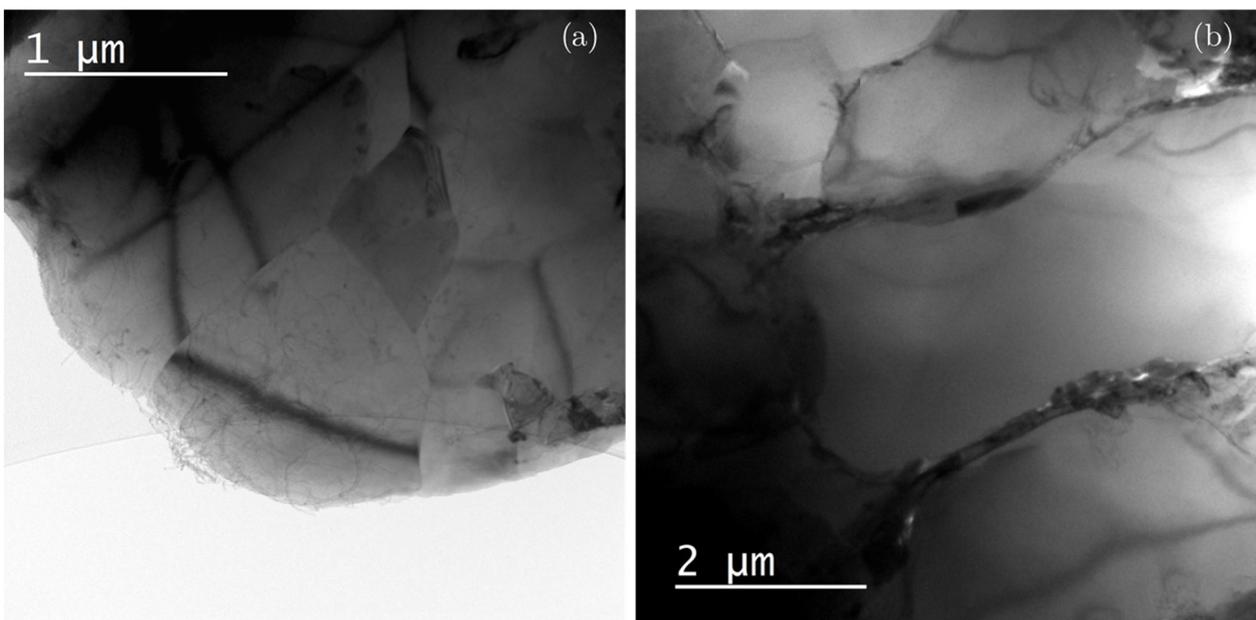


FIGURE III.2 - Micrographies MET en champ clair des joints de grains de (a) la poudre composite Al/NTC et (b) d'un échantillon Al/0,5%NTC fritté par HP (600 °C).

L'analyse des contours des grains avec le logiciel *ImageJ* nous permet d'obtenir la distribution en fonction de l'aire des grains de l'échantillon étudié comme le montre l'exemple présenté sur la **figure III.3.a**. L'analyse métallographique d'un matériau consiste généralement à donner le diamètre des grains qui le constituent. Cependant les grains observés ici ont un facteur de forme important (allongés). Il est donc plus pertinent de ne considérer que leur surface. L'aire moyenne des grains est ainsi l'une des caractéristiques utilisées pour comparer les échantillons entre eux. La fréquence en aire cumulée de grains permet de déterminer les aires pour lesquelles 10%, 50% et 90% de l'aire totale est constituée de grains dont la surface est plus faible (notée A_{10} , A_{50} , A_{90}) comme le montre la **figure III.3.b**.

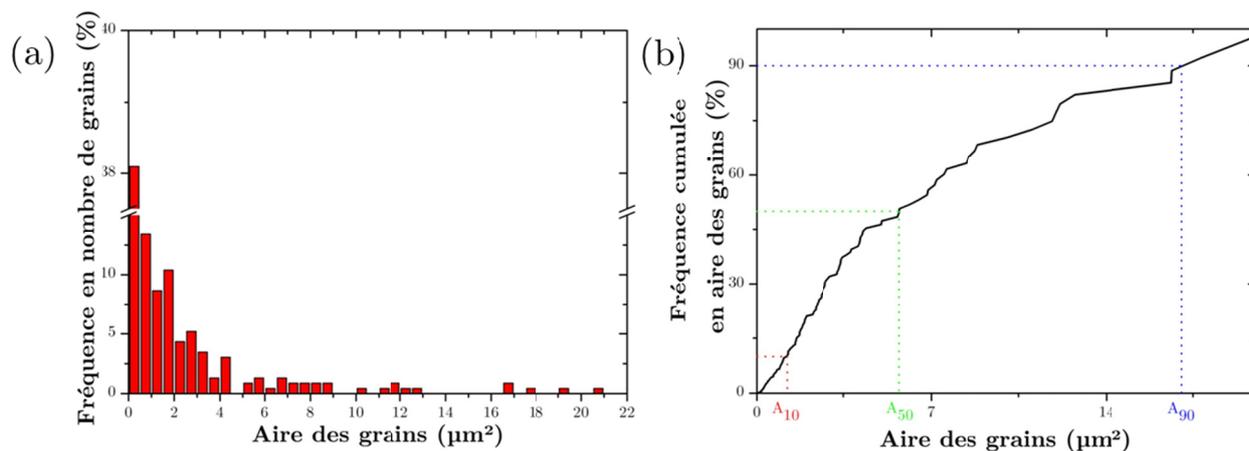


FIGURE III.3 - Exemples (a) de distribution en nombre des grains et (b) de fréquence cumulée en aire de grains.

Il est à noter que cette technique maximise le nombre de grains d'aire plus faible. En effet, les microstructures présentent une très forte hétérogénéité, déjà observée pour la poudre d'aluminium initiale, et les larges grains sont très souvent coupés sur les images car leur surface est importante par rapport à celle des micrographies. Ainsi, les résultats sont légèrement biaisés et les valeurs des aires (A_{moy} , A_{10} , A_{50} , A_{90}) sont plus faibles que les valeurs réelles.

2.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'interface Al/NTC et les interphases sont étudiées par MET grâce à l'instrument mentionné dans le chapitre précédent (*cf chap. II, § 2.1*).

i. Imagerie conventionnelle

Les joints de grains au sein des composites frittés sont observés par MET et plus particulièrement l'interface Al-NTC. Des pastilles de 3 mm de diamètre et d'épaisseur inférieure à 50 µm sont obtenues par polissage sur du papier abrasif (SiC) de granulométrie décroissante (1200 à 4000) et avec un drap lubrifié à l'éthanol recouvert de pâte diamantée de granulométrie allant de 6 µm à 0,25 µm. La pastille est enfin amincie par bombardement ionique (PIPS, *Gatan*, de 1 à 4 h selon l'épaisseur, 5 KeV, $\pm 8^\circ$) jusqu'à l'obtention d'un trou dont les bords biseautés présentent une épaisseur inférieure à quelques centaines de nanomètres.

ii. *Traitement thermique in-situ*

Une pastille, préparée selon la méthode décrite dans le paragraphe précédent est chauffée dans la chambre du MET afin d'observer l'évolution des interphases entre la matrice et les renforts et plus particulièrement la croissance d'un carbure d'aluminium (Al_4C_3). Pour cela, un porte-objet chauffant est utilisé. La pastille est alors chauffée par l'intermédiaire d'un courant électrique (effet joule) permettant de contrôler la montée en température jusqu'à 1000°C . Un système de refroidissement, par circulation d'eau, permet de redescendre très rapidement ($\approx 100^\circ\text{C}/\text{mn}$) à la température ambiante.

3. Frittage des composites Al/NTC

Les poudres composites Al/NTC, élaborées suivant le protocole développé dans le chapitre précédent, sont frittées par pressage à chaud (HP, *hot pressing*) ou Spark Plasma Sintering (SPS). Ces deux techniques sont employées car la première permet un meilleur contrôle des conditions de frittage et la seconde est nettement plus rapide.

3.1. Détermination du cycle thermique

Quelle que soit la technique de frittage employée (HP ou SPS), les cycles de frittage appliqués aux poudres composites Al/NTC se divisent en deux étapes : le déliantage puis le frittage des poudres. L'étape de déliantage est cruciale et doit être parfaitement maîtrisée car elle consiste à dégrader les phases organiques introduites lors du traitement des NTC. Celle-ci est réalisée à une température suffisamment faible pour conserver une porosité ouverte et permettre ainsi de dégrader les résidus carbonés, sources de porosité et de défauts (fissuration) ou encore de pollution chimique. La **figure III.4** présente la courbe de thermogravimétrie obtenue après analyse de la poudre composite.

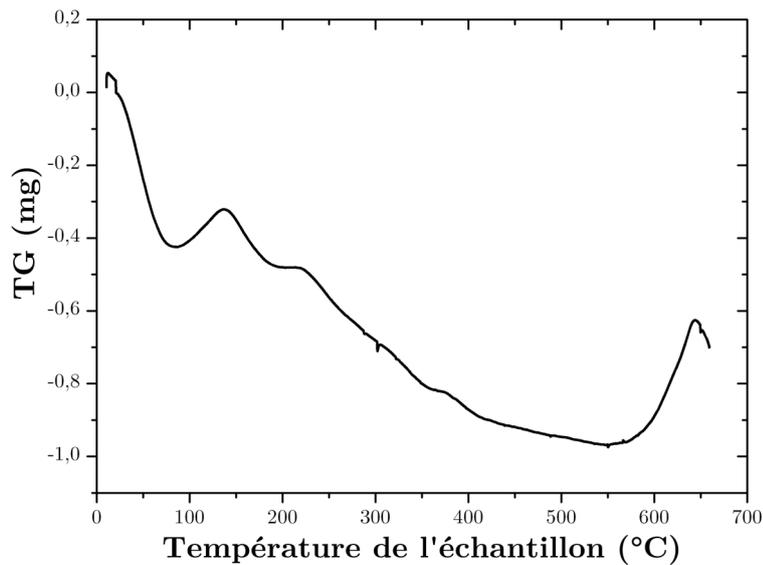


FIGURE III.4 - Analyse thermogravimétrique de la poudre composite Al/NTC.

L'évaporation de l'eau adsorbée par les NTC entraîne une forte diminution de la masse de la poudre jusqu'à 100 °C. A partir de 130°C, la masse diminue avec des vitesses variables lors de la dégradation des matières organiques. La température de déliantage est fixée à 400 °C puisque le thermogramme indique que la masse de la poudre se stabilise à cette température. On remarque aussi une prise importante de masse entre 550°C et 650 °C correspondant au régime d'oxydation à chaud mis en évidence dans les travaux de Trunov *et al.* [98].

3.2. Pressage à chaud (HP)

Le pressage à chaud est une technique de frittage largement utilisée en métallurgie des poudres. La matrice contenant la poudre est chauffée par radiation d'éléments chauffants positionnés autour du système matrice-pistons. Ainsi, l'échantillon est chauffé par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. La montée en température est lente, au maximum 20-30°C/min et le refroidissement prend quelques heures [112]. Au cours du frittage, une pression uniaxiale est appliquée à la poudre par l'intermédiaire d'un piston mobile en graphite.

La presse à chaud utilisée dans ce travail de thèse se compose d'un four de la marque *Centorr Furnace Vacuum Industry* et d'une presse *Instron*. La **figure III.5** présente les cycles de frittage appliqués.

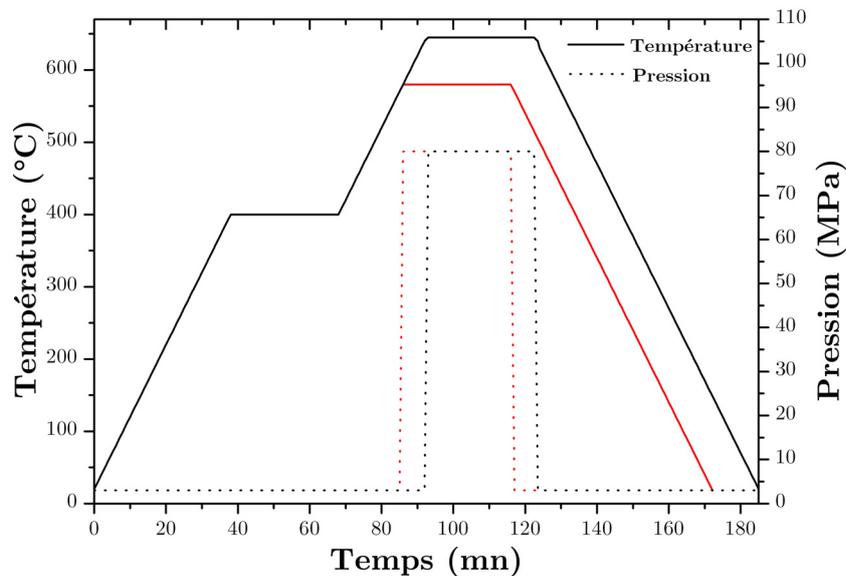


FIGURE III.5 - cycle de frittage utilisé pour le pressage à chaud.

Le four est successivement mis sous vide secondaire et rempli d'azote plusieurs fois pour réduire la quantité d'oxygène dans l'enceinte. Le déliantage s'effectue alors à 400 °C pendant 30 mn sous vide secondaire ($2,0 \cdot 10^{-5}$ Pa) afin d'éliminer aux maximum les composés organiques. La poudre est ensuite frittée à différentes températures entre 580 °C et 645 °C sous une pression uniaxiale de 80 MPa sous atmosphère d'azote pendant 30 min. La durée des paliers de ces deux étapes est volontairement longue dans le but d'assurer une température homogène au sein de la

poudre. Les vitesses de chauffe et de refroidissement (20 °C/mn) sont relativement faibles afin de permettre un bon contrôle de la température.

Les moules utilisés, présentés en **figure III.6.a**, sont percés d'un trou pour y placer un thermocouple au plus près de l'échantillon afin de contrôler la température et d'assurer la reproductibilité des cycles de frittage appliqués. La **figure III.5.b** présente les dimensions du moule et des pistons en graphite utilisés lors du frittage.

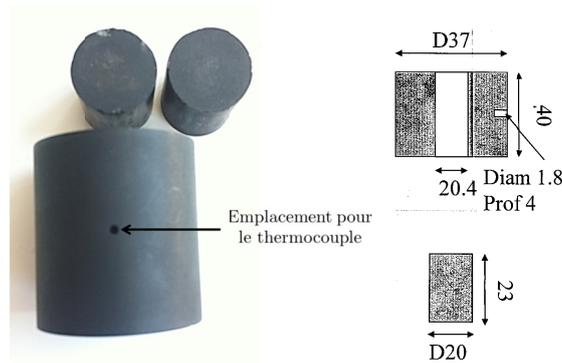


FIGURE III.6 - (a) Photographie et (b) plan du moule et des pistons en graphite (dimensions en mm).

Ils permettent de consolider des échantillons massifs de forme cylindrique avec un diamètre de 20 mm et une hauteur de 3 ou 5 mm. Lors du frittage, une feuille de graphite (*Papyex®*) est placée entre la poudre et les parois des pistons et du moule pour faciliter le démoulage de l'échantillon fritté et limiter la diffusion entre l'échantillon et la matrice.

3.3. Spark Plasma Sintering (SPS)

Le Spark Plasma Sintering (SPS), aussi appelé frittage flash, est une méthode de consolidation mettant en jeu l'application simultanée d'une force de compression uniaxiale et d'un courant électrique généralement continu et pulsé. C'est l'application de ce courant électrique, supposé passer à l'intérieur de la poudre, si électriquement conductrice, et/ou au sein du système de compaction (matrice et pistons) qui permet l'élévation de la température (par effet Joule). Cette technologie confère au SPS une de ses caractéristiques les plus intéressantes : la rapidité des cycles de frittage assurée par une montée en température très rapide (jusqu'à 600 °C/mn). Les cycles thermiques sont donc très courts mais le contrôle en température n'est pas aussi précis qu'en pressage à chaud. En effet, des problèmes d'hétérogénéité de la température au cours du frittage peuvent occasionner des gradients thermiques importants [113].

Dans cette étude, le SPS est réalisé dans un four de type SPS-511/515S de la marque *Dr Sinter Lab Series* installé au sein de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE, UMR7182 du CNRS) de Thiais. La poudre est placée dans un moule en graphite identique à celui utilisé en pressage à chaud. La poudre est déliantée à 400 °C pendant 5 mn puis frittée à

580 ou 600 °C pendant 5 mn sous une pression uniaxiale de 80MPa comme le montre la **figure III.7**.

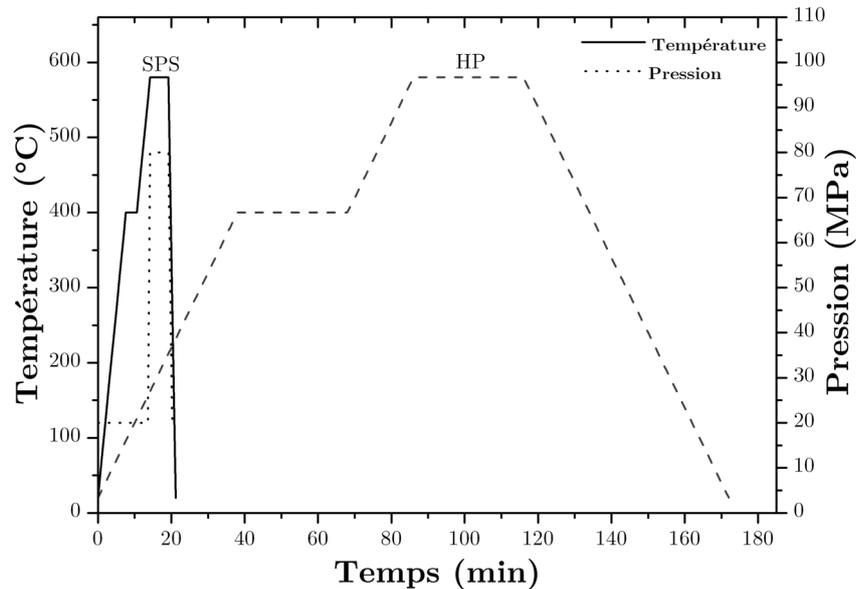


FIGURE III.7 - cycle de frittage utilisé pour le SPS.

Le four est successivement mis sous vide primaire et rempli d'argon plusieurs fois. Le déliantage et le frittage des poudres sont faits sous atmosphère neutre (argon). La vitesse de chauffe est plus élevée (50 °C/min) que celle utilisée en HP. Cependant, il nous a semblé judicieux de réduire la vitesse de chauffe à 10 °C/min juste avant les paliers de déliantage et de frittage afin de limiter les dépassements de température et les surchauffes locales souvent mentionnées pour le SPS. Cette précaution est nécessaire pour que l'étude des effets de la technique et de la durée du frittage sur la microstructure des matériaux frittés ne soit pas faussée par des effets thermiques. Le refroidissement est très rapide (\approx 2-3 mn) et consiste à couper le courant. Le cycle en température appliqué en HP est également présenté en **figure III.7** pour mettre en évidence la rapidité du frittage SPS.

4. Evolution de la microstructure en fonction des paramètres de frittage et de la teneur en NTC

Afin d'étudier l'influence des paramètres de frittage (technique, température et durée de frittage) et de la teneur en NTC sur la microstructure des composites, les microstructures de différents échantillons sont présentées, décrites et comparées. Pour faciliter la lecture, le **tableau III.1** rassemble les échantillons frittés, dans l'ordre d'apparition, et présente les conditions de frittage dans lesquelles ils ont été consolidés. La morphologie des grains (taille et forme) et les joints de grains, plus précisément l'interface Al-NTC, des échantillons sont analysés au cours de cette étude.

Teneur en NTC (% mass.)	Echantillon	Conditions de frittage			Etude (s) menée (s)
		Technique de frittage	Température (°C)	durée (min)	
0	Al	HP	600	30	Effet de la teneur en NTC des composites Al/NTC
0,25	Al/0,25%NTC	HP	600	30	
0,5	Al/0,5%NTC	HP	600	30	
1	Al/1%NTC	HP	600	30	
0,25	Al/0,25%NTC	HP	580	30	Effet de la température de frittage
0,25	Al/0,25%NTC	HP	645	30	
0	Al	SPS	600	5	Effet de la durée et de la technique de frittage
0,25	Al/0,25%NTC	SPS	580	5	
0,25	Al/0,25%NTC	SPS	600	5	
0,5	Al/0,5%NTC	SPS	600	5	
1	Al/1%NTC	SPS	600	5	

TABEAU III.1 - description des conditions de frittage des composites et des études menées.

4.1. Aspect général de la microstructure des composites Al/NTC

Dans cette partie, nous allons décrire la microstructure, uniquement en termes de densité, forme et taille de grains d'un échantillon référence. Il s'agit d'un composite Al/0,25%NTC fritté par HP à 600 °C suivant le cycle de frittage décrit précédemment. Cet échantillon est utilisé car il sera démontré dans le prochain chapitre qu'il présente le meilleur comportement mécanique parmi les composites élaborés. Il sera, par la suite, comparé à l'aluminium pur et à d'autres composites pour mettre en évidence l'impact de différents paramètres de frittage étudiés sur la microstructure.

4.1.1. Densité et forme des grains de l'échantillon de référence

Les micrographies, regroupées en **figure III.8**, présentent la microstructure d'un composite Al/0,25%NTC fritté par HP (600 °C, 30 mn) coupé perpendiculairement (**figure III.8.a et b**) et parallèlement (**figure III.8.c et d**) à la direction de compression. Le composite est dense à 98,6% par rapport à la densité théorique et les pores présents aux joints de grains sont essentiellement dus à la préparation de la surface de l'échantillon (*cf § 2.3*). Les particules d'aluminium sont déformées sous forme de flocon durant l'élaboration de la poudre ou sous l'effet de la pression lors du frittage. La micrographie présentée en **figure III.8.b** est essentiellement constituée de grains arrondis (flèches rouges). En revanche, la **figure III.8.d** est caractérisée par la présence majoritaire de grains allongés et aplaties. Cette différence s'explique par l'alignement des flocons d'aluminium perpendiculairement à la direction de compression. Ainsi, dans un sens, on distingue les faces des flocons et dans l'autre leur tranche.

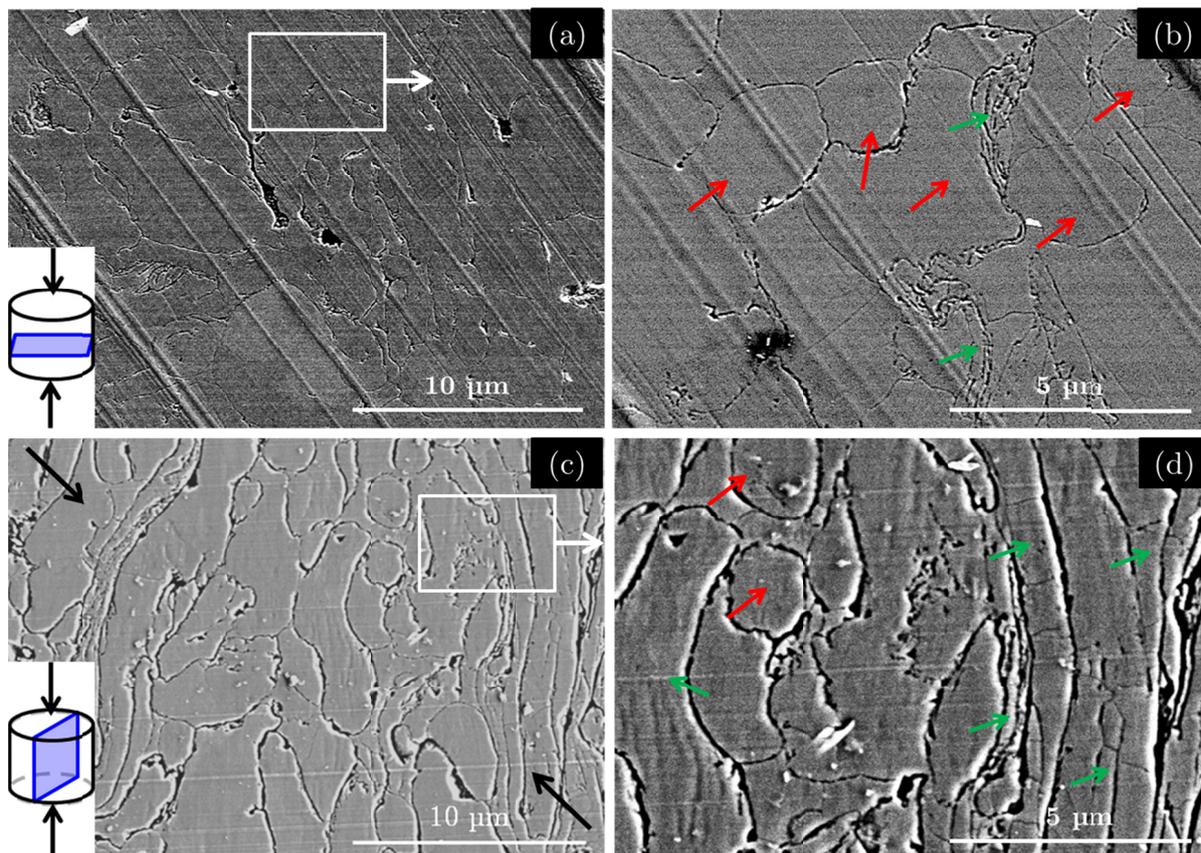


FIGURE III.8 - Micrographies MEB en électrons secondaires (a) à faible et (b) à plus fort grandissement d'un composite Al/0,25%NTC fritté par HP (600°C, 30 mn) coupé perpendiculairement à la direction de compression. Micrographies MEB (c) à faible et (d) à plus fort grandissement d'un composite Al/0,25%NTC fritté par HP (600°C, 30 mn) coupé parallèlement à la direction de compression indiquée par des flèches noires.

4.1.2. Taille de grains de l'échantillon de référence

La taille de grains de cet échantillon est mesurée suivant la méthode décrite en début de chapitre (*cf* § 2.3). Les figures III.9.a et b présentent, respectivement, la distribution et la fréquence cumulée en aire de grains du composite.

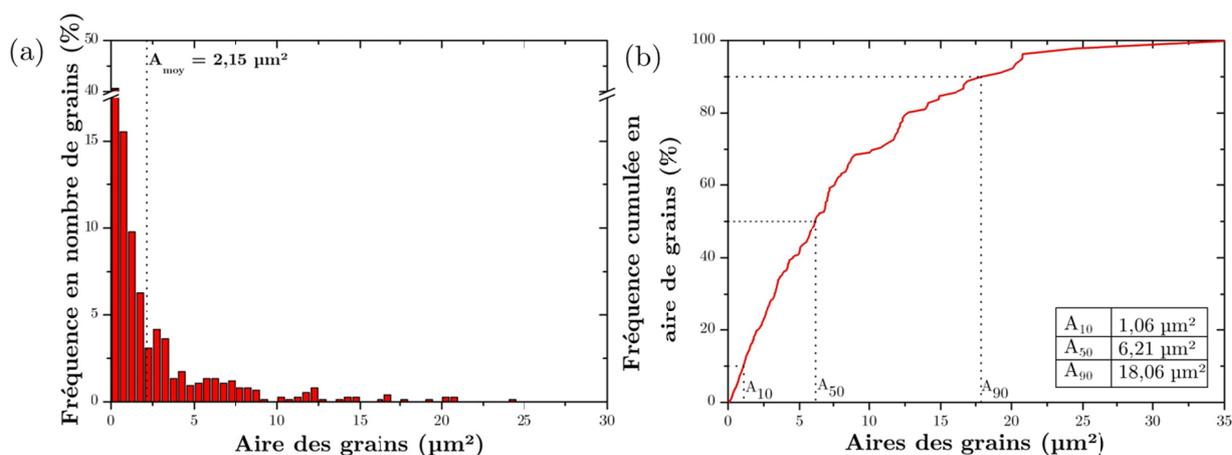


FIGURE III.9 - (a) Distribution en nombre de grains et (b) fréquence cumulée en aire de grains du composite Al/0,25%NTC.

La **figure III.9.a** montre que la majorité des grains a une aire inférieure à $2 \mu\text{m}^2$ et une aire moyenne de $2,15 \mu\text{m}^2$. On constate la présence de quelques grains plus larges d'aires comprises entre 10 et $25 \mu\text{m}^2$. Les aires A_{10} , A_{50} et A_{90} sont aussi déterminées et valent respectivement environ $1 \mu\text{m}^2$, $6 \mu\text{m}^2$ et $18 \mu\text{m}^2$ comme le montre la **figure III.9.b**.

4.2. Impact de la teneur en NTC sur la microstructure des composites

Les propriétés mécaniques des composites élaborés dans la littérature dépendent de la teneur en NTC (*cf chap. I, § 2.2*). Cependant, comme cela a été évoqué dans le premier chapitre, le taux en NTC a aussi un effet sur la granulométrie de la poudre composite au cours de son élaboration. Il est donc nécessaire d'analyser comment la microstructure des composites frittés évolue en fonction de la teneur en NTC.

4.2.1. *Effet de la teneur en NTC sur la densité et la forme des grains*

La **figure III.10** décrit l'évolution de la densité des matériaux frittés à 600°C par HP et SPS (*cf tableau III.1*) en fonction de la teneur en NTC. Les densités regroupées sur cette figure sont mesurées suivant la méthode d'Archimède.

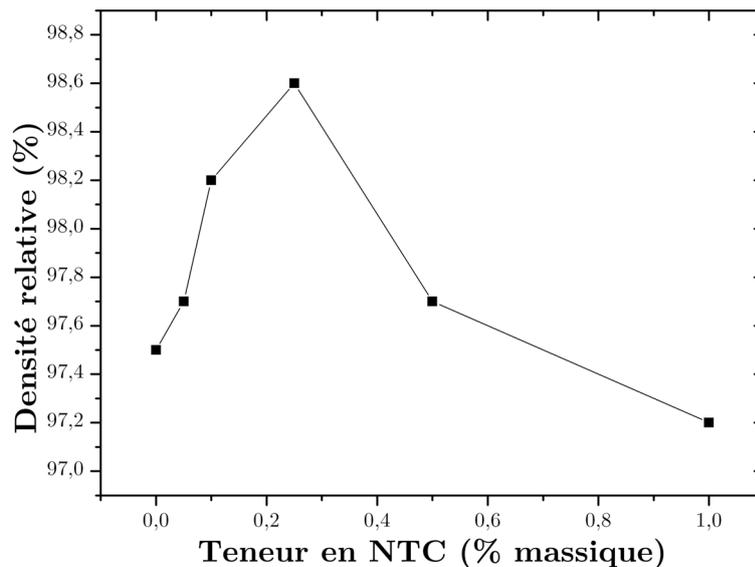


FIGURE III.10 - Evolution de la densité des matériaux frittés par HP (600°C , 30 mn) en fonction de la teneur en NTC.

L'aluminium pur n'est pas totalement dense puisque sa densité relative est de 97,5%. Pour des teneurs en NTC variant entre 0,01% et 0,25% en masse, la densité des composites est supérieure à celle de l'aluminium et augmente jusqu'à 98,6%. Au-delà de ce taux, leur densité se dégrade et devient même inférieure à celle de l'aluminium pur, comme c'est le cas pour l'échantillon Al/1%NTC. L'augmentation de la densité des composites peut être liée à l'amélioration de la compacité du compact pulvérulent. En effet, comme indiqué dans le chapitre I, la présence de NTC lors du broyage entraîne une diminution de la granulométrie de la poudre. Ce qui sera confirmé par l'analyse des tailles de grains dans la suite (§4.2). La forte diminution, observée pour des teneurs en NTC supérieures à 0,25% en masse, semble être due à la présence d'une

trop grande quantité de NTC aux joints de particules diminuant ainsi la surface de contact entre les particules d'aluminium et bloquant, par conséquent, la densification des composites.

La **figure III.11** présente les micrographies MEB de l'aluminium pur et des composites, avec différentes teneurs en NTC, frittés par HP dans les mêmes conditions (voir **tableau III.1**). Bien qu'une partie de la porosité soit générée par le décapage ionique (§ 2.3), les micrographies révèlent une dégradation de la densité des composites pour des taux en NTC supérieure à 0,25% en masse, en accord avec les mesures de densité (**figure III.9**). De plus, si les pores au niveau des joints de grains étaient initialement remplis de NTC, alors les micrographies des composites (**figures III.11.b, c et d**) démontrent une dégradation de la qualité de la dispersion lorsque la teneur en NTC augmente. En ce qui concerne la forme des particules, la présence de NTC accentue légèrement la déformation des particules d'aluminium lors du broyage en voie humide.

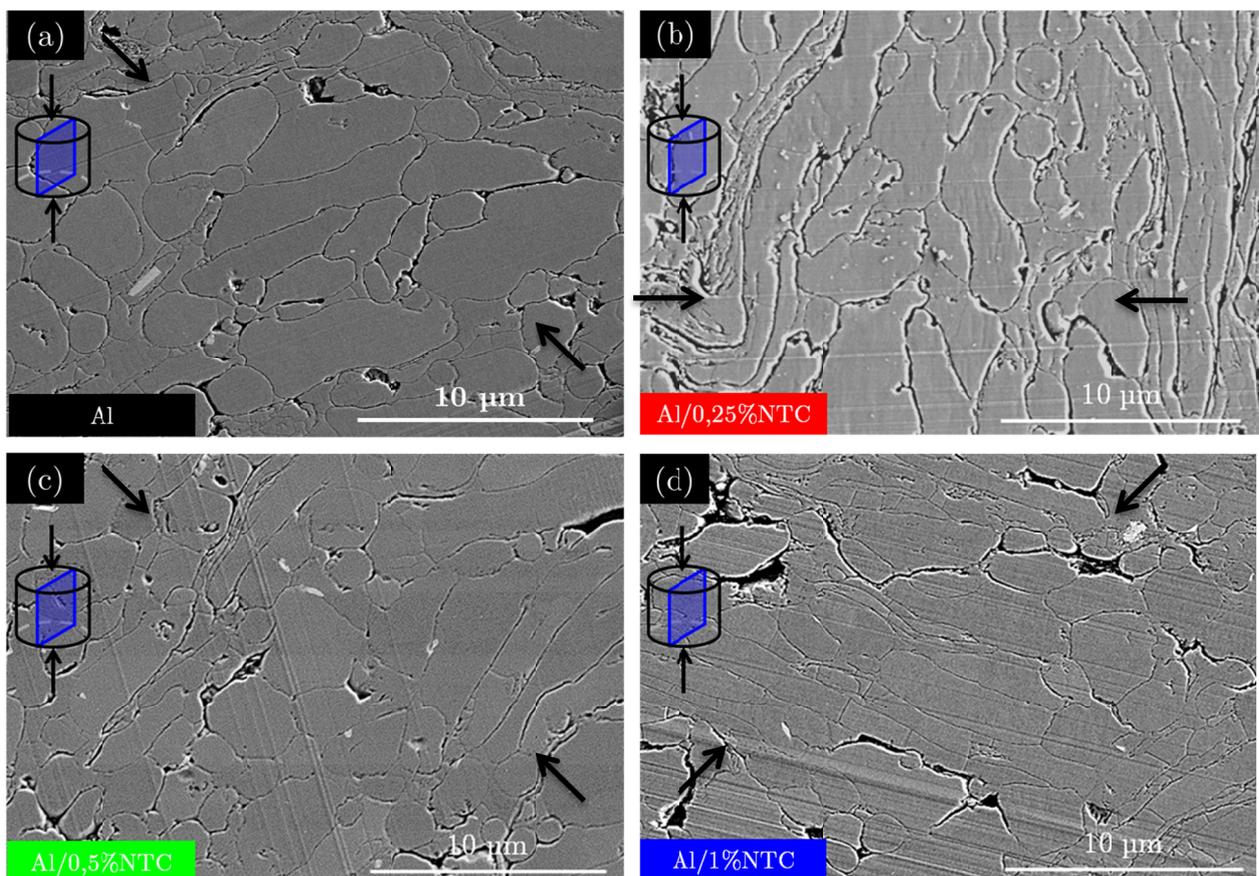


FIGURE III.11 - Micrographies MEB en électrons secondaires de (a) l'aluminium pur et des composites (b) Al/0,25%NTC, (c) Al/0,5%NTC et (d) Al/1%NTC fritté par HP.

4.2.2. Effet de la teneur en NTC sur la taille de grains

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la teneur en NTC sur la taille de grains des composites. Les distributions en aire de grains de l'aluminium pur et des composites sont présentées sur la **figure III.12**.

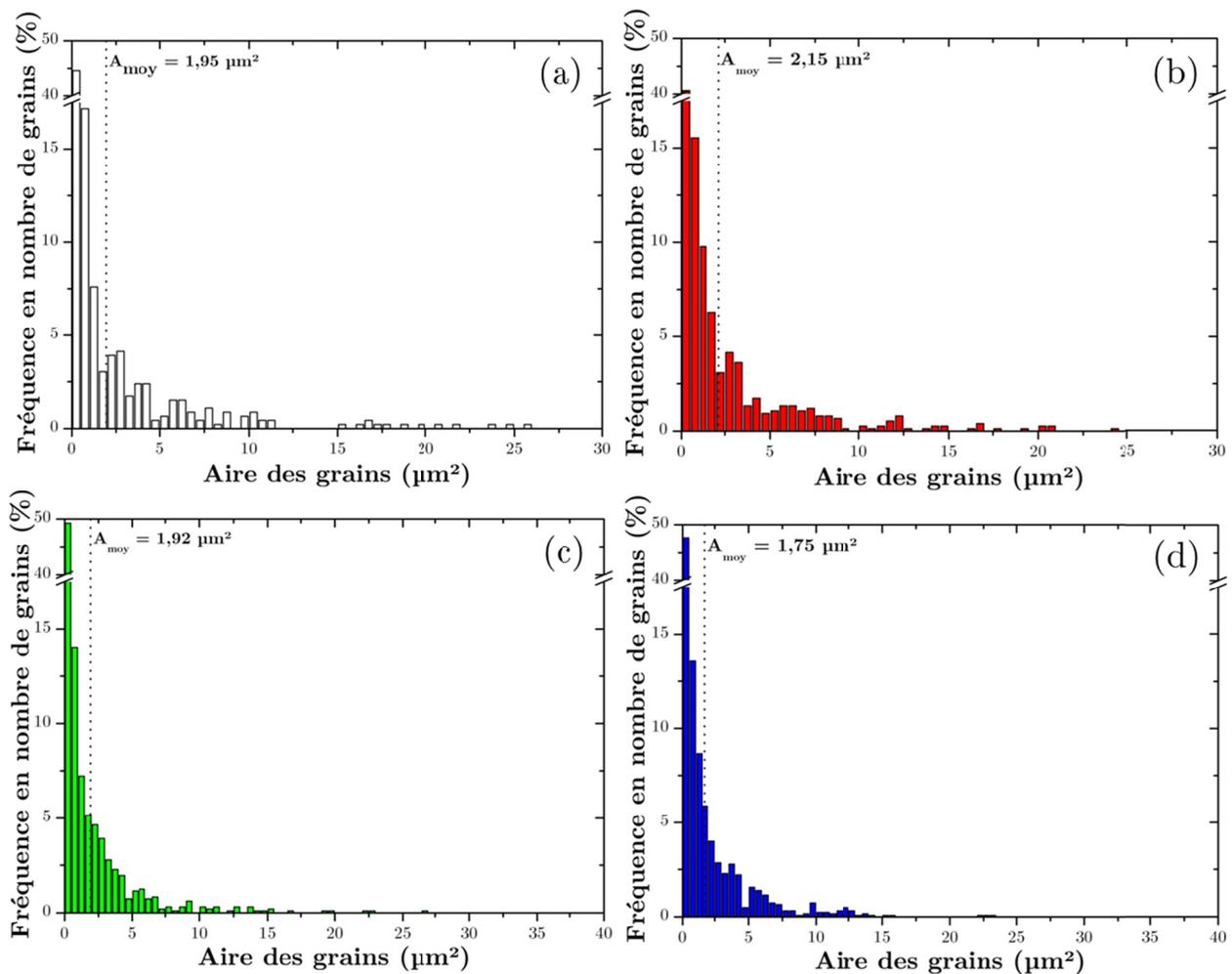


FIGURE III.12 - Distribution en aire de grains de (a) l'aluminium pur et des composites (b) Al/0,25%NTC, (c) Al/0,5%NTC et (d) Al/1%NTC.

Quelle que soit la teneur en NTC, l'aire moyenne des grains est d'environ $2 \mu\text{m}^2$. Les distributions se distinguent principalement par la quantité de grains dont l'aire est supérieure à $10 \mu\text{m}^2$. En effet, ces gros grains sont de moins en moins nombreux lorsque la teneur en NTC augmente. Les distributions présentées en **figure III.12** ne permettent pas de se rendre clairement compte de l'évolution de la taille des grains, les fréquences cumulées en aire de grains de chacun des échantillons sont donc comparées dans la suite.

La fréquence en aire de grains des échantillons évolue avec la teneur en NTC comme le montre la **figure III.13.a**. Il est alors possible de déterminer la valeur des aires A_{10} , A_{50} et A_{90} dont l'évolution en fonction de la teneur en NTC est présentée en **figure III.13.b**. Les aires A_{10} et A_{50} évoluent très peu avec la teneur en NTC alors que l'aire A_{90} diminue fortement. Cette diminution est en accord avec la diminution du nombre de gros grains observée précédemment. La présence de NTC permet donc de réduire la granulométrie de la poudre composite Al/NTC au détriment des grains de plus grandes aires.

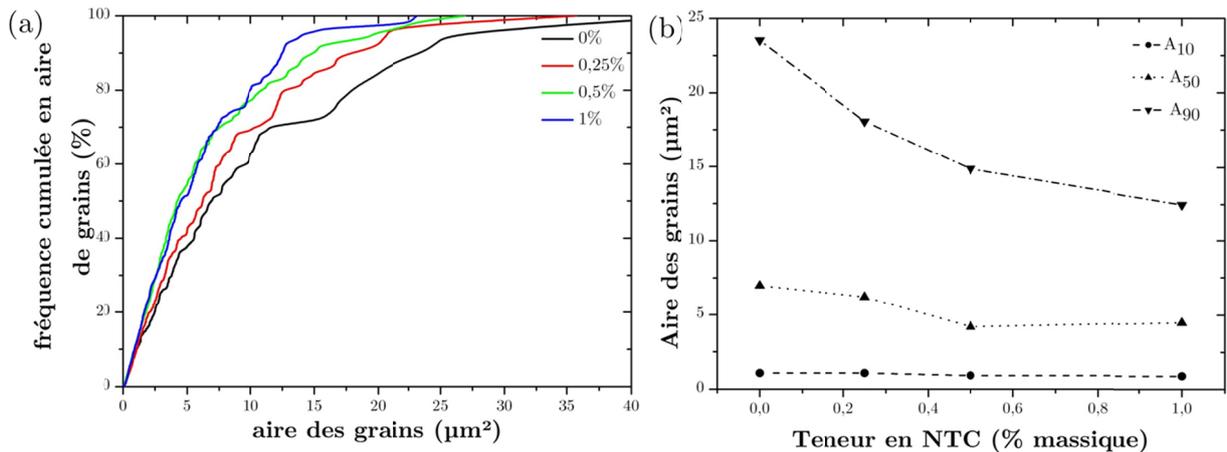


FIGURE III.13 - (a) Fréquence cumulée en aire des grains cumulée et (b) variation des A_{moy} , A_{10} , A_{50} et A_{90} pour l'aluminium pur et les composites frittés par HP à 600 °C.

4.3. Impact de la température de frittage sur la microstructure des composites

L'influence de la température de frittage sur la forme et la taille des particules du composite Al/0,25%NTC est étudiée dans cette partie. Les composites présentés dans la suite ont tous été frittés par HP et dans les conditions décrites dans le **tableau III.1**.

4.3.1. Effet de la température de frittage sur la densité

L'effet de la température de frittage sur la densité des composites Al/0,25%NTC frittés par HP à différentes températures est étudié, comme le montre la **figure III.14**.

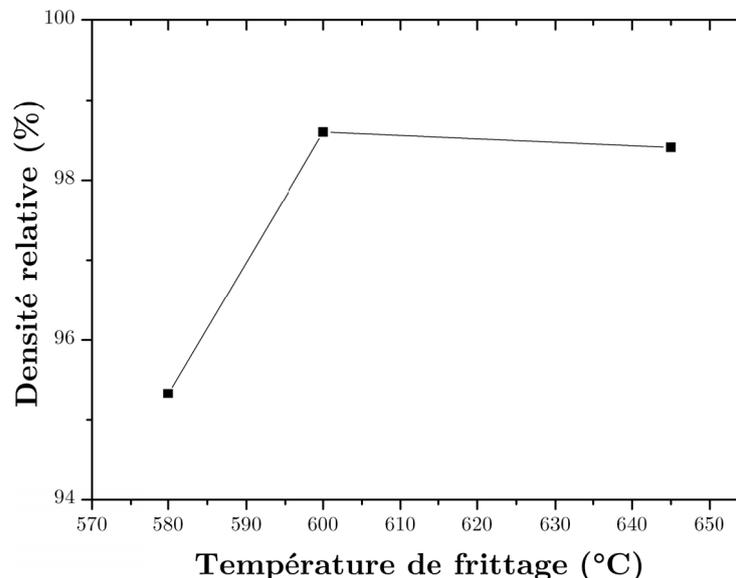


FIGURE III.14 - Evolution de la densité des composites Al/0,25%NTC avec la température de frittage (HP).

La densité des composite augmente de 95,3% pour l'échantillon fritté à 580 °C à plus de 98% lorsque la température se rapproche du point de fusion de l'aluminium (660 °C). L'augmentation

de la température de frittage permet d'améliorer la densification des composites. Cependant, ce n'est pas suffisant pour les densifier totalement.

4.3.2. Effet de la température de frittage sur la morphologie des particules

La **figure III.15** présente les micrographies MEB des composites contenant 0,25% en masse de NTC frittés par HP à différentes températures (*cf* **tableau III.1**). La température de frittage n'a pas d'effet sur la forme des grains puisque, comme précédemment, on retrouve des grains soit arrondis, soit aplatis. Toutefois, les joints de grains sont très différents pour l'échantillon fritté à 645 °C. En effet, dans cet échantillon, les joints de grains semblent plus fins alors que ceux des échantillons frittés à des températures inférieures à 600°C sont révélés davantage. L'augmentation de la température semble favoriser des phénomènes interfaciaux entre la matrice et les renforts. Les joints de grains, et plus particulièrement l'interface Al-NTC, seront analysés par MET dans la suite.

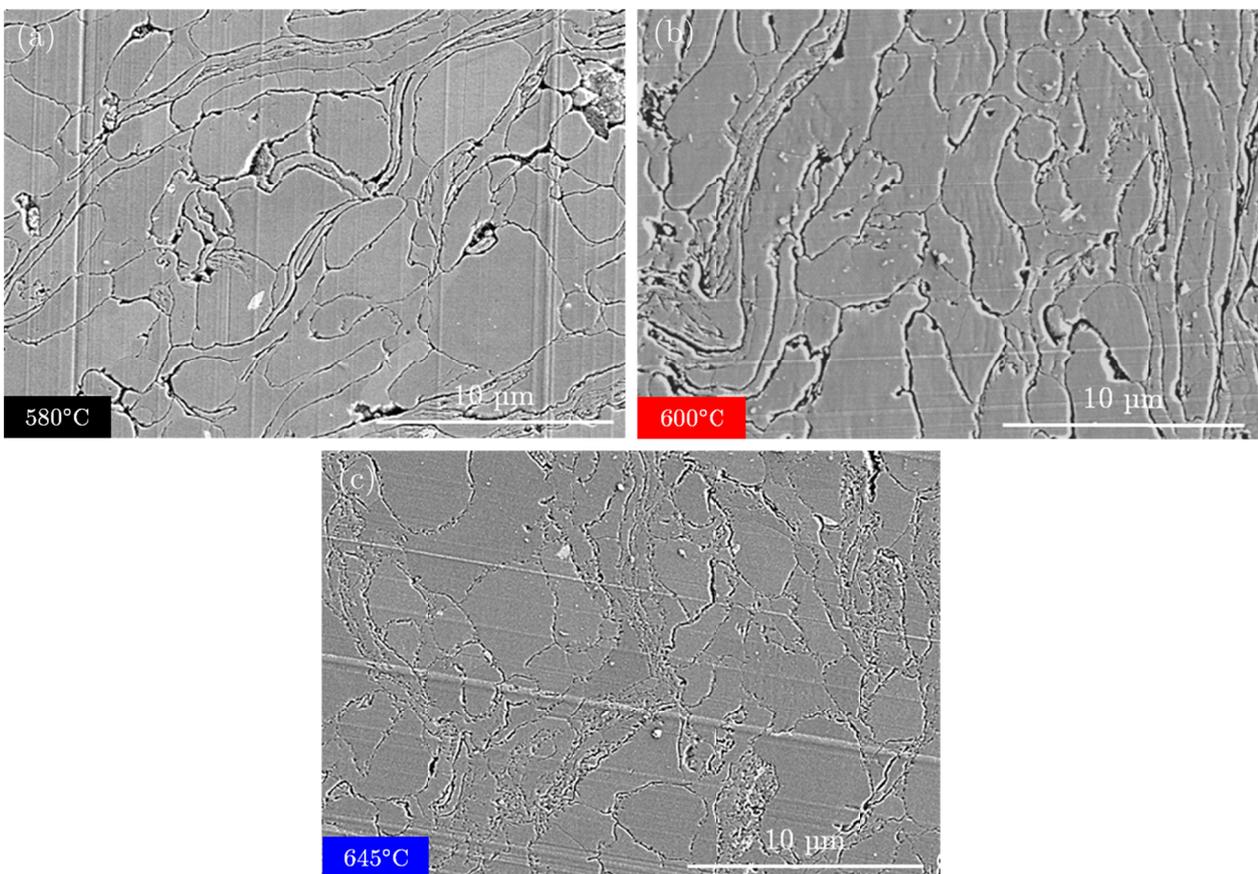


FIGURE III.15 - micrographies MEB en électrons secondaires des composites Al/0,25%NTC frittés par HP à (a) 580 °C, (b) 600 °C, et (c) 645 °C.

La taille de grains des composites frittés par HP à différentes températures est analysée. La **figure III.16** présente les variations des aires moyennes (A_{moy}) et A_{10} , A_{50} et A_{90} en fonction de la température de frittage.

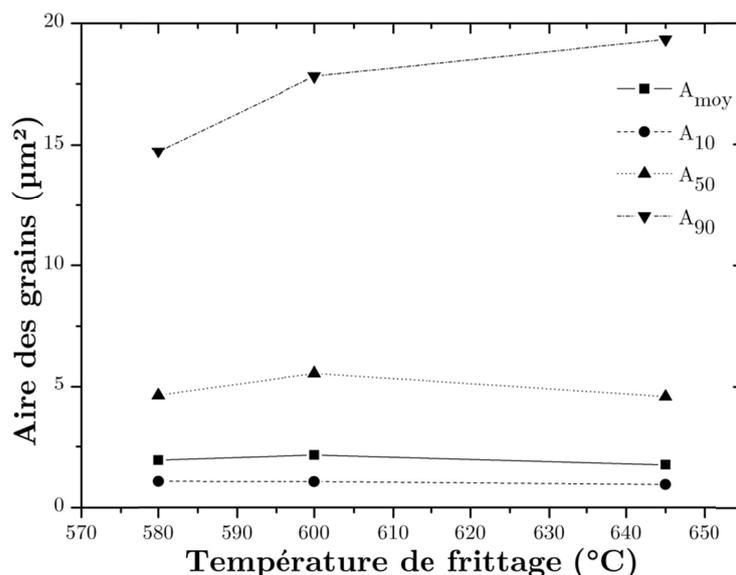


FIGURE III.16 - Variation des A_{moy} , A_{10} , A_{50} et A_{90} pour les composites frittés par HP à différentes températures.

Comme précédemment, l'aire moyenne reste proche de $2 \mu m^2$. La température de frittage n'a pas d'influence notable sur les aires A_{10} et A_{50} . En revanche, on constate une légère augmentation de l'aire A_{90} démontrant que les plus gros grains croissent lorsque la température de frittage augmente. L'augmentation de la température de frittage semble améliorer la diffusion entre les grains d'aluminium et génère une très faible croissance granulaire.

4.3.3. Effet de la température de frittage sur les joints de grains

Comme vu précédemment, la température de frittage a une légère incidence sur la taille de grains des composites. Cependant, la **figure III.15** met en évidence un changement d'aspect considérable des joints entre ces derniers lié à l'élévation de la température de frittage. Ainsi, dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution de l'interface Al-NTC et des interphases, connues pour jouer un rôle important dans le renforcement, en fonction de la température de frittage. Les échantillons présentés dans la suite sont des composites Al/0,5%NTC frittés par HP à deux températures différentes (580 et 645 °C). Le composite choisi pour cette étude a une teneur en NTC plus importante que le précédent pour faciliter les observations par MET.

i) Description du composite fritté à 580°C par HP

Les micrographies MET et MEB du composite Al/0,5%NTC fritté par HP à 580 °C sont regroupées en **figure III.17**. La micrographie MET, présentée en **figure III.17.a**, met en évidence la présence de quelques particules perpendiculaires aux joints de grains. Ces particules seront décrites dans la suite. Les NTC répartis autour des particules d'aluminium lors de l'élaboration de la poudre composite se retrouvent dans la majorité des joints de grains après frittage comme le montrent les **figures III.17.b et c**. Malgré la présence de quelques agglomérats de NTC, les NTC sont parfaitement dispersés et se retrouvent dans la majorité des

jointes entre les grains d'aluminium (**figure III.17.b**), ce qui prouve à nouveau l'efficacité du procédé d'élaboration décrit dans le chapitre précédent.

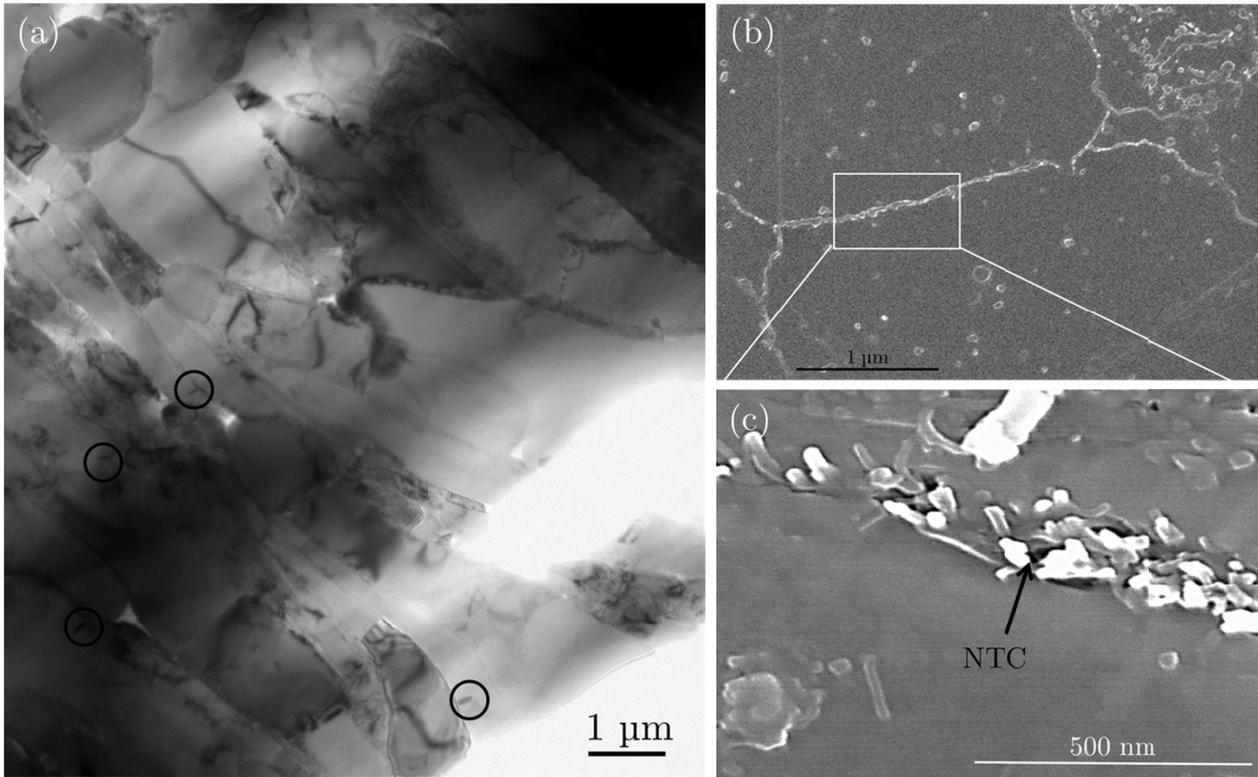


FIGURE III.17 - (a) Micrographie MET en champ clair de la microstructure et images MEB en électrons secondaires à (b) faible et (c) plus fort grandissement des joints de grains du composite Al/0,5%NTC fritté à 580°C par HP.

La **figure III.18** présente la micrographie MET et l'analyse chimique de l'interface Al-NTC dans le composite Al/0,5%NTC fritté par HP à 580 °C.

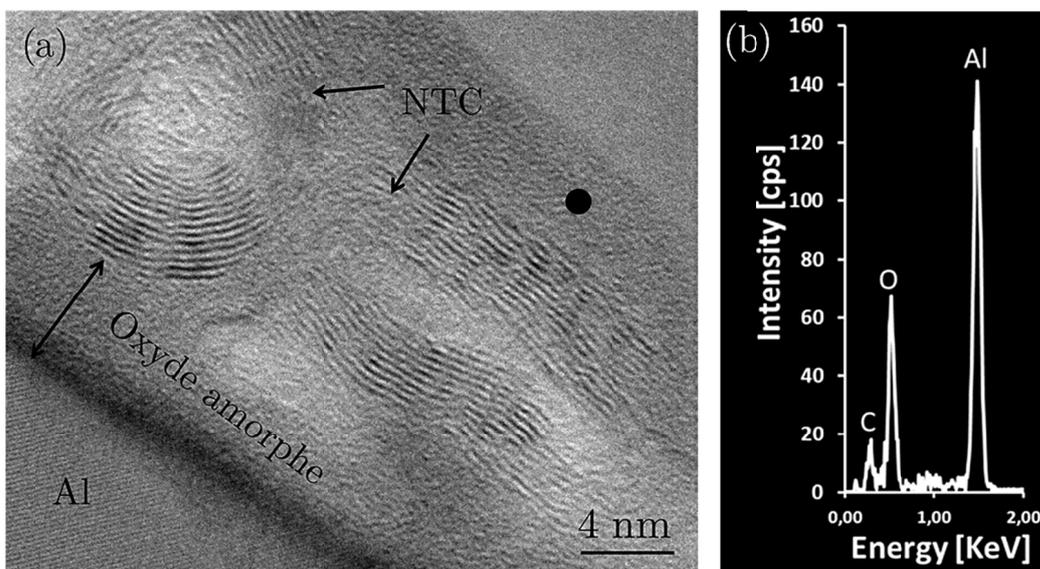


FIGURE III.18 : (a) Micrographie MET en champ clair de l'interface Al-NTC du composite Al/0,5%NTC fritté à 580 °C par HP et (b) analyse EDX de la couche d'oxyde amorphe.

La **figure III.18.a** met en évidence la présence d'une couche amorphe et continue de 5 nm d'épaisseur entre les NTC et la matrice d'aluminium. La micrographie démontre que les NTC ne sont pas dégradés au cours du frittage. De plus, d'après le spectre de microanalyse X, présenté en **figure III.18.b**, cette couche est essentiellement constituée d'aluminium et d'oxygène. Il s'agit donc de la couche d'oxyde native présente à la surface des particules d'aluminium. Il est important de noter que cette couche protectrice empêche le contact direct entre les NTC et la matrice d'aluminium.

Revenons désormais sur les particules perpendiculaires aux joints de particules révélées par la **figure III.17.a**. Leur analyse par MET est présentée sur la **figure III.19**. Ces particules cristallines, dont la longueur n'excède pas 250 nm et la largeur est d'environ 50 nm, croissent perpendiculairement aux joints de grains dans les grains d'aluminium. Le cliché de diffraction (**figure III.19.b**) indique qu'il s'agit de carbures d'aluminium (Al_4C_3) engendrés par la réaction entre l'aluminium et les NTC lors du frittage. De plus, les carbures d'aluminium formés sont stables de l'ambiante à 2160 °C d'après l'étude sur la stabilité menée par Qiu *et al.* [114] en accord avec le diagramme de phase simulé avec le logiciel *MTDATA* (**figure III.19.c**).

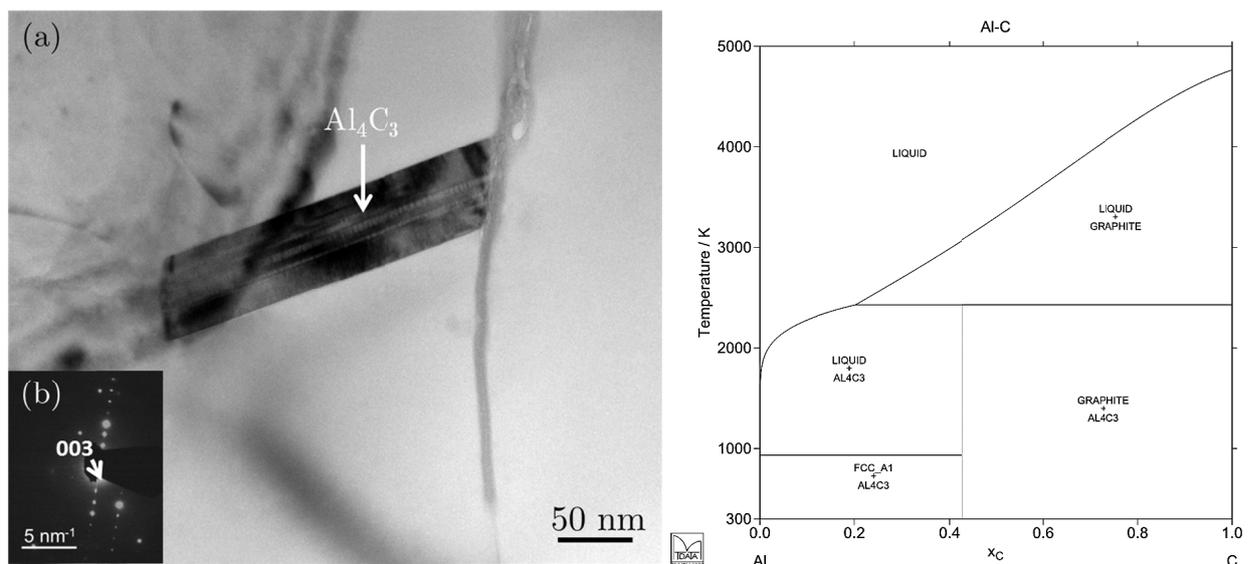


FIGURE III.19 - (a) Micrographie MET en champ clair du composite Al/0,5%NTC fritté à 580 °C par HP et (b) cliché de diffraction d'un carbure d'aluminium (Al_4C_3 , axe de zone [010]). (c) Diagramme de phase Al-C calculé avec le logiciel *MTDATA*.

Les joints de grains du composite Al/0,5%NTC fritté par HP à 580 °C sont, ainsi, constitués de NTC séparés des grains d'aluminium par une couche d'oxyde amorphe. Ils sont également « décorés » de quelques carbures d'aluminium.

ii) Description du composite fritté à 600°C

La **figure III.20** regroupe les micrographies MET des joints de grains d'un composite Al/0,5%NTC fritté par HP à 600 °C. Ce matériau se distingue du précédent (fritté par HP à 580 °C) par une augmentation de la quantité de carbures d'aluminium, indiqués par des flèches

noires sur la **figure III.20.a**. De plus, la taille, la forme et les dimensions des carbures d'aluminium présentés en **figure III.20.b** sont très semblables à ceux précédemment caractérisés (**figure III.19**).

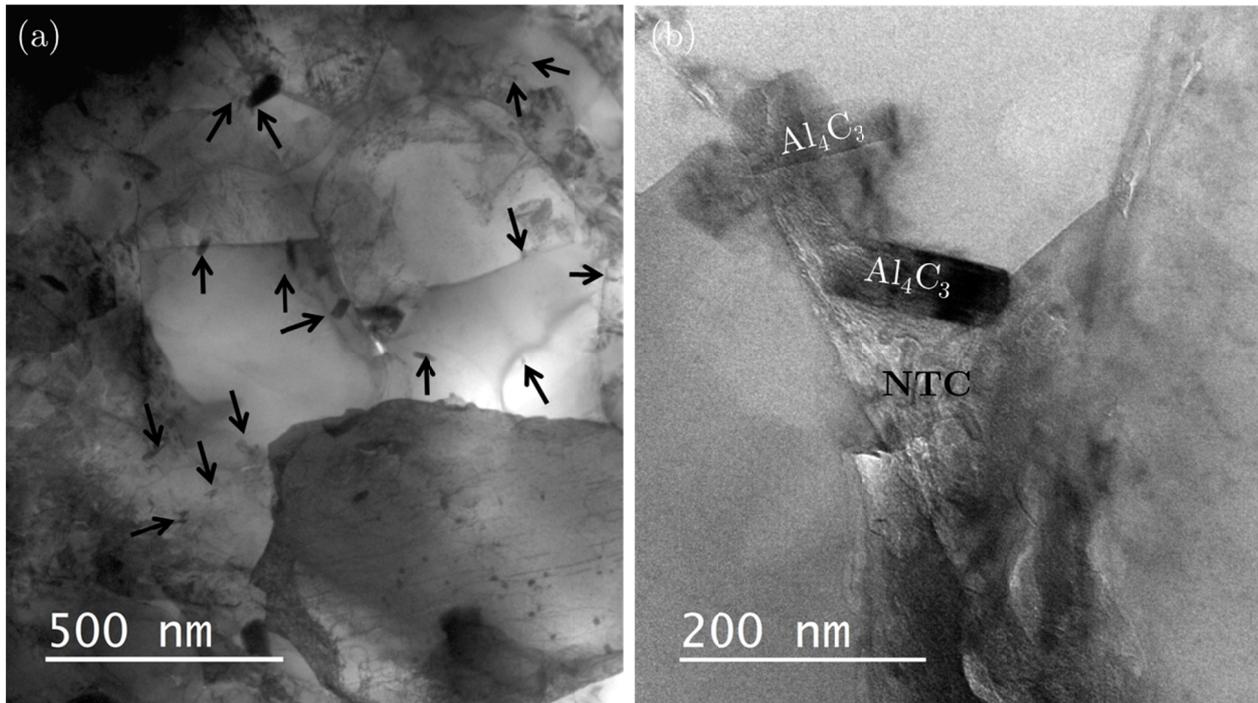


FIGURE III.20 - Micrographies MET en champ clair du composite Al/0,5%NTC fritté à 600 °C par HP : (a) de la microstructure, (b) de carbures d'aluminium.

iii) Description du composite fritté à 645°C

Les joints de grains du composite fritté à 645°C ont un aspect totalement différent, comme le montrent les micrographies MEB et MET regroupées sur la **figure III.21**. En effet, tout au long de ces joints de grains, on distingue de nombreuses particules (indiquées par des flèches blanches et noires sur la **figure III.21.a**) formées lors du frittage des composites Al/NTC. Les observations par MET, présentées en **figure III.21.b**, révèlent la présence de deux types de particules : de fines aiguilles, d'épaisseur inférieure à 10 nm et de longueur variable, orientées aléatoirement (flèches blanches) et de petits bâtonnets (cercle noir) orientés perpendiculairement aux joints de particules et semblables à ceux observés dans les échantillons frittés à 580°C et 600 °C. De plus, comme le montre la **figure III.21.c**, dans ce composite, seuls les NTC présents dans les agglomérats (flèches rouges) sont encore observables.

Les phases à l'interface Al-NTC, mises en évidence précédemment, sont analysées pour être identifiées et comprendre leur formation. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux bâtonnets perpendiculaires aux joints de particules dont l'analyse par MET est présentée en **figure III.22**. Le cliché de diffraction et la micrographie MET présentés en **figures III.22.b et c** révèlent que cette particule est un carbure d'aluminium (Al_4C_3) comme celles observées dans les échantillons étudiés précédemment.

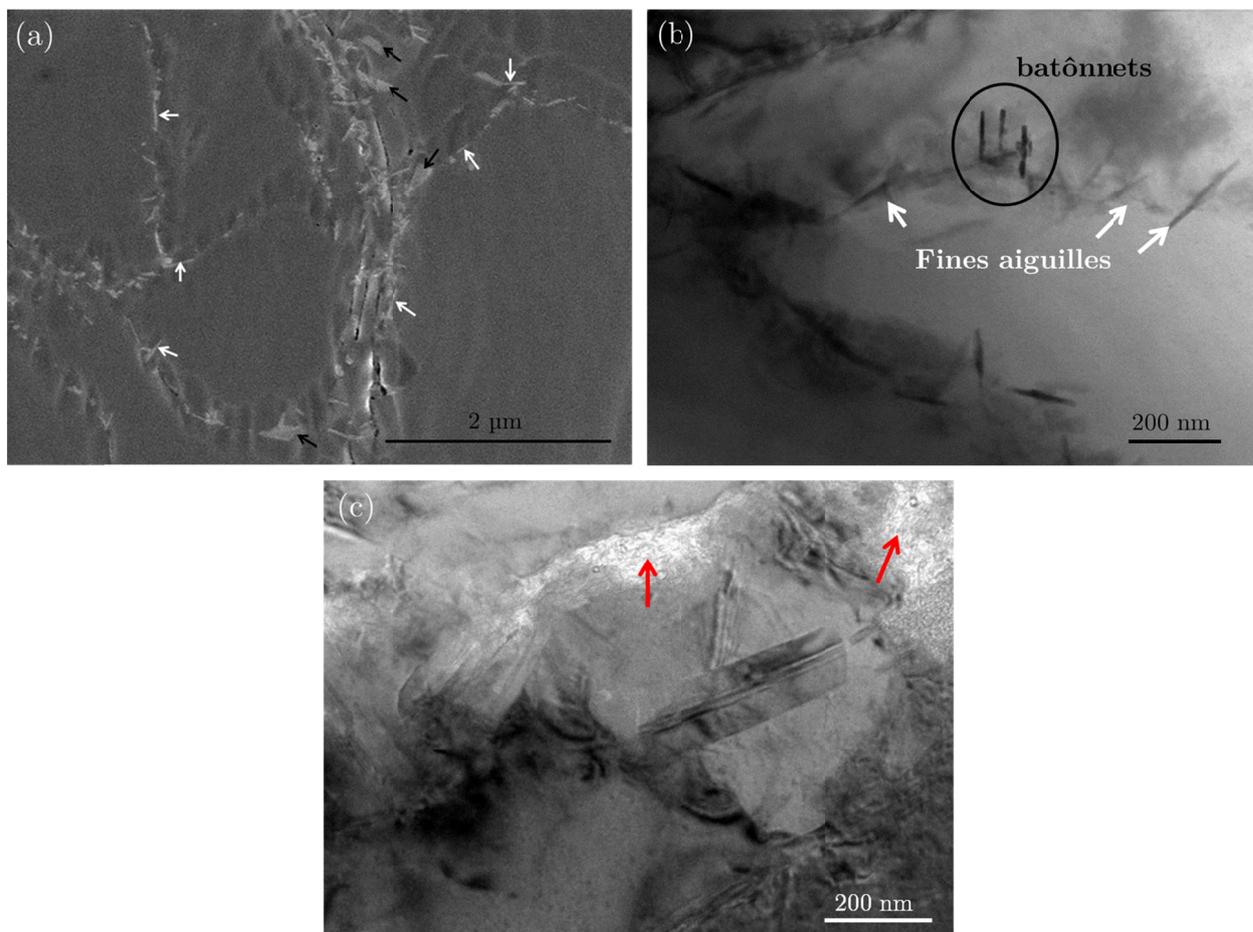


FIGURE III.21 - Micrographies (a) MEB et MET en champ clair des joints de grains, (b) sans NTC et (c) avec des agglomérats de NTC, du composite Al/0,5%NTC fritté par HP à 645 °C.

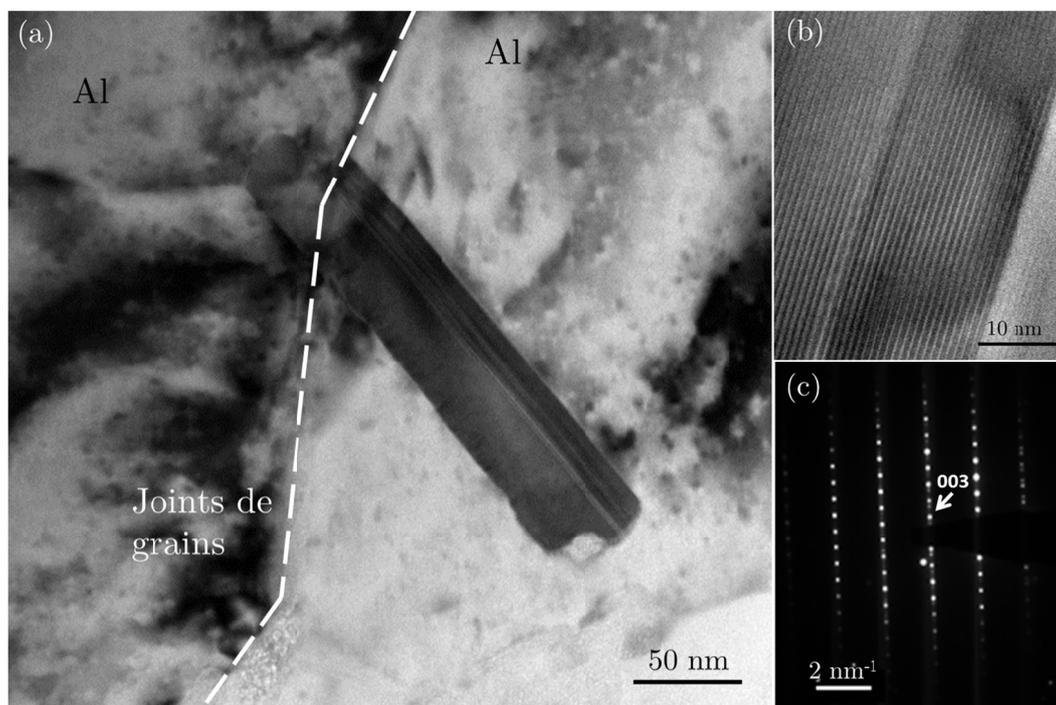


FIGURE III.22 - Micrographies MET en champ clair (a) d'un carbure d'aluminium (Al_4C_3 , axe de zone [010]) et (b) de ses plans réticulaires et (c) le cliché de diffraction qui lui est associé.

En ce qui concerne les fines aiguilles, elles sont caractérisées par le cliché MET et la cartographie en oxygène présentés en **figures III.23.a et b.**

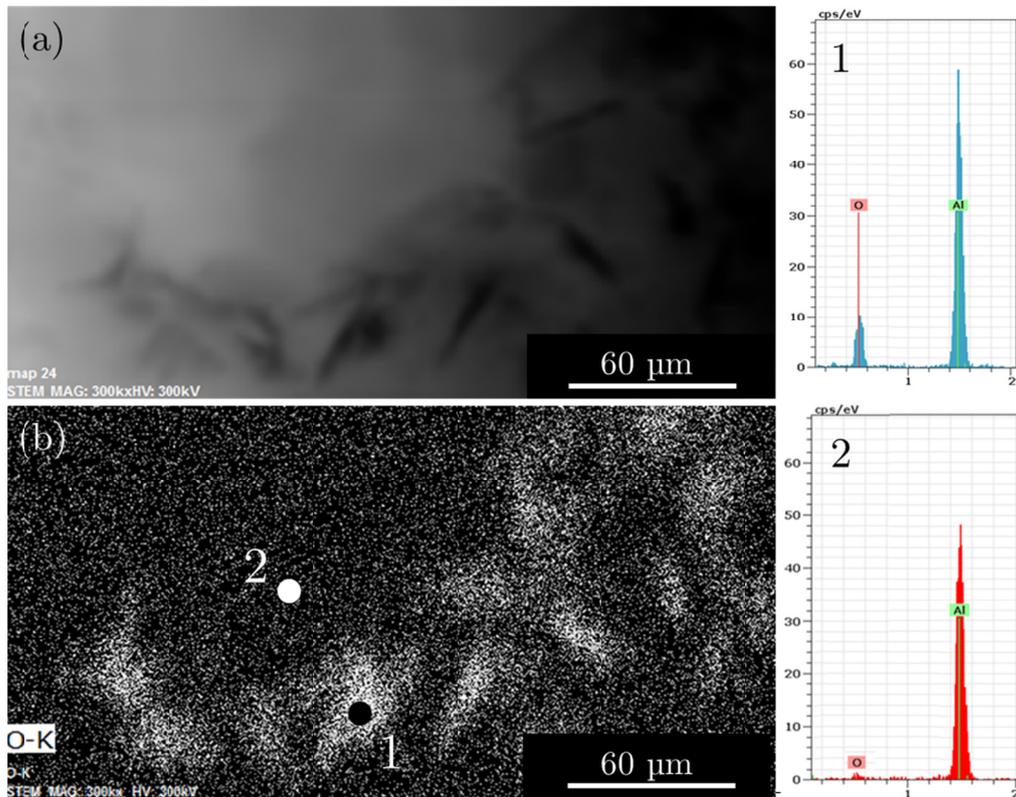


FIGURE III.23 - (a) micrographie STEM en champ clair et (b) cartographie EDS en oxygène d'un joint de particules.

La cartographie EDS et les spectres de la **figure III.23.b**, démontrent que ces particules sont constituées uniquement d'aluminium et d'oxygène. De plus, ces aiguilles sont cristallines et ont une épaisseur d'environ 5 nm. Il est donc fort probable que ces particules résultent de la cristallisation de la couche d'oxyde amorphe observée dans le composite fritté à 580°C. Il ne nous a pas été possible de réaliser de cliché de diffraction sur ces aiguilles en raison de leur finesse. Toutefois, Kwon *et al.* ont démontré que la couche d'oxyde amorphe cristallise en alumine- γ (γ -Al₂O₃) dans ces gammes de températures [86]. La forme de ces particules peut s'expliquer par la fissuration de la couche d'oxyde amorphe, présente autour des particules d'aluminium, due aux contraintes internes engendrées par le changement de phase ou la différence de coefficient de dilatation entre l'aluminium et l'alumine.

Dans le composite fritté par HP à 645 °C, les joints de grains sont constitués de bâtonnets de carbures d'aluminium qui leur sont perpendiculaires et de fines aiguilles d'alumine- γ orientées aléatoirement. De plus, la majorité des NTC ont réagi avec l'aluminium, à l'exception de ceux présents dans les agglomérats.

4.4. Impact de la durée et de la technique de frittage sur la microstructure des composites

La comparaison de la microstructure de deux échantillons Al/0,25%NTC frittés par HP (30 mn) et SPS (5 mn) à 600 °C a permis d'étudier l'effet de la durée et de la technique de frittage sur la microstructure des composites.

4.4.1. Effet de la durée et de la technique du frittage sur la densité et la forme des particules

Les densités des composites Al/0,25%NTC frittés à 600 °C par HP et SPS sont présentées en **figure III.24**.

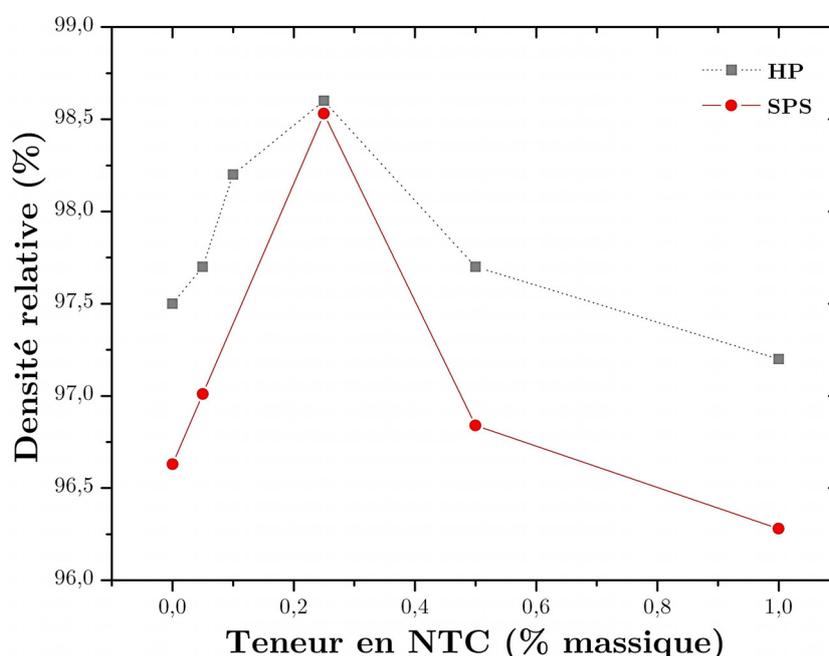


FIGURE III.24 - Evolution de la densité des matériaux frittés par SPS (600 °C, 5mn) et HP (600 °C, 30 mn) en fonction de la teneur en NTC.

L'évolution de la densité des échantillons frittés par SPS en fonction de la teneur en NTC est semblable à celle des échantillons frittés par HP. On constate une augmentation puis une diminution de la densité avec une valeur maximale pour un taux de 0,25% en masse de NTC.

Cette évolution en « cloche » a déjà été commentée précédemment (§4.2.1). Hormis pour ce taux, la densité des matériaux frittés par SPS est inférieure à celle des échantillons frittés par HP. La densification des métaux s'effectuant essentiellement par déformation plastique à haute température, il semble cohérent que ce soit le matériau qui a subi le plus long traitement à haute température (HP, 30 mn à 600 °C) qui soit le plus dense. D'autre part, le palier de déliantage appliqué en SPS (400 °C – 5 mn – Ar) s'est sans doute montré moins efficace que celui pratiqué en HP (400 °C – 30 mn – vide secondaire).

La **figure III.25** regroupe les micrographies de l'aluminium pur et des composites Al/NTC frittés par SPS (600°C, 5 mn).

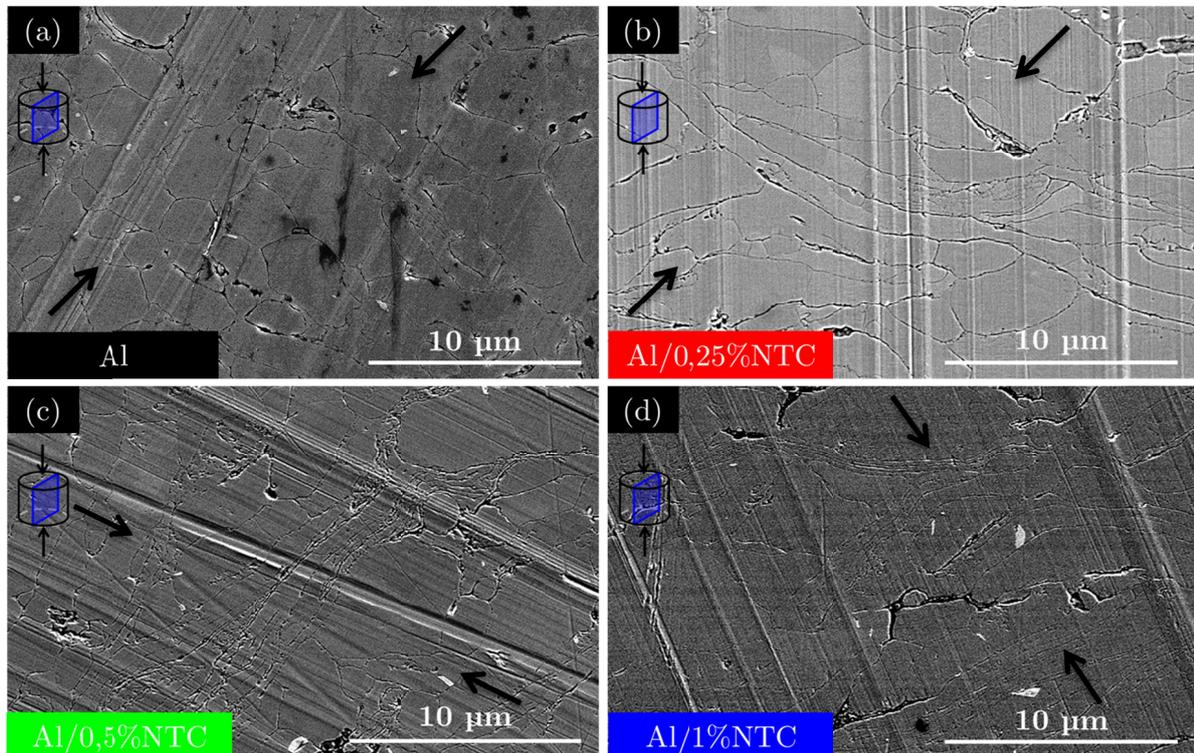


FIGURE III.25 - Micrographies MEB en électrons secondaire de (a) l'aluminium pur et des composites (b) Al/0,25%NTC, (c) Al/0,5%NTC et (d) Al/1%NTC frittés par SPS.

La morphologie des particules est très semblable à celle observée dans les matériaux frittés par HP. On constate, à nouveau, des particules arrondies ou allongées dont la quantité semble plus importante dans les composites.

4.4.2. Effet de la durée et de la technique du frittage sur la taille de particules

Parmi les matériaux frittés par SPS et caractérisés mécaniquement, nous verrons dans le chapitre suivant que le composite Al/0,25%NTC présente le meilleur comportement mécanique. Comme le montre le **tableau III.2**, les aires moyennes, A_{10} , A_{50} et A_{90} de ce composite ont été mesurées pour être comparées avec celles du même matériau fritté par HP à 580 °C et 600 °C.

Technique de frittage	Température (°C)	Aire des grains (μm^2)			
		A_{moy}	A_{10}	A_{50}	A_{90}
HP	580	1,94	1,07	4,64	14,74
HP	600	2,15	1,06	5,54	17,83
SPS	600	1,68	0,86	4,58	15,43

TABLEAU III.2 - Aire des particules des composites Al/0,25%NTC frittés par HP à 580 °C et 600 °C et par SPS à 600 °C.

La microstructure du composite fritté par SPS est plus fine que celle de l'échantillon fritté par HP puisque les aires déterminées (A_{moy} , A_{10} , A_{50} et A_{90}) sont toutes plus faibles dans le cas du

frittage SPS. La rapidité du cycle de frittage appliqué en SPS permet de limiter encore davantage la déjà faible croissance granulaire occasionnée par le long palier en température appliqué en HP.

4.4.3. Effet de la durée et de la technique de frittage sur les joints de grains

Des composites Al/0,5%NTC sont aussi frittés par SPS à 580 et 600°C afin de comparer les microstructures obtenues avec celle des échantillons frittés par HP. Nous n'avons pas fritté d'échantillons à 645 °C par SPS, puisqu'à cette température, il est possible que la température aux interfaces excède la température de fusion. Au cours de ce travail de thèse, les paramètres d'élaboration ont été rigoureusement choisis pour consolider les matériaux par frittage en phase solide.

i) Description du composite fritté à 580 °C

Les joints de grains d'un composite Al/0,5%NTC fritté à 580 °C par SPS, présentés en **figure III.26**, sont comparés à ceux observés précédemment dans l'échantillon fritté par HP à la même température (**figure III.17.a** et **figure III.18.a**). Même s'il est fort probable que la température aux interfaces soit différentes de celle programmé, la comparaison des composites frittés à 580 °C par HP et SPS a été menée afin d'étudier l'effet de la durée et de la technique de frittage sur l'interface Al-NTC.

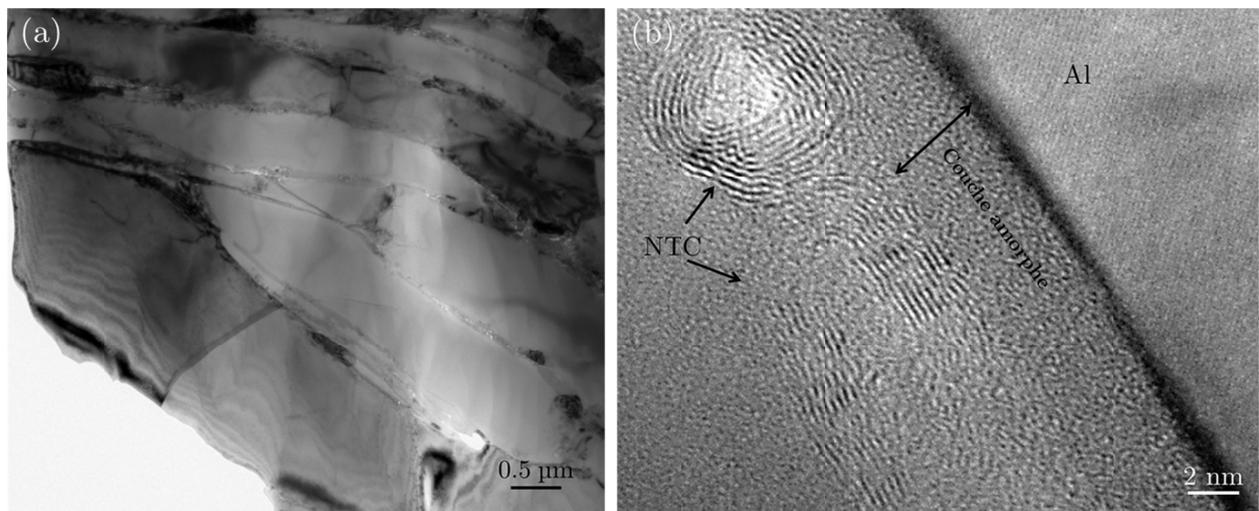


FIGURE III.26 - Micrographies MET (a) du composite Al/0,5%NTC fritté à 580 °C par SPS (faible grandissement) et (b) de l'interface Al-NTC (fort grandissement).

La micrographie MET, présentée en **figure III.26.a**, montre que les joints entre les grains d'aluminium dans le composite fritté par SPS sont dépourvus de particule cristallisée. La comparaison de cette image avec la **figure III.17.a** montre qu'aucun carbure d'aluminium (Al_4C_3) ne s'est formé lors du frittage SPS. Le chauffage rapide, autorisé par cette technique, permet d'éviter la réaction entre la matrice et les renforts. Hormis l'absence de carbure, l'interface Al-NTC est identique à celle de l'échantillon fritté par HP puisque l'on retrouve une couche d'oxyde amorphe entre les NTC et la matrice comme le montre la **figure III.26.b**.

L'épaisseur de la couche d'oxyde est semblable à celle observée dans l'échantillon fritté par HP malgré les différentes atmosphères (gaz et qualité du vide) utilisées lors des frittages.

ii) Description du composite fritté à 600 °C

La **figure III.27** présente les micrographies MET de l'échantillon Al/0,5%NTC fritté par SPS à 600 °C.

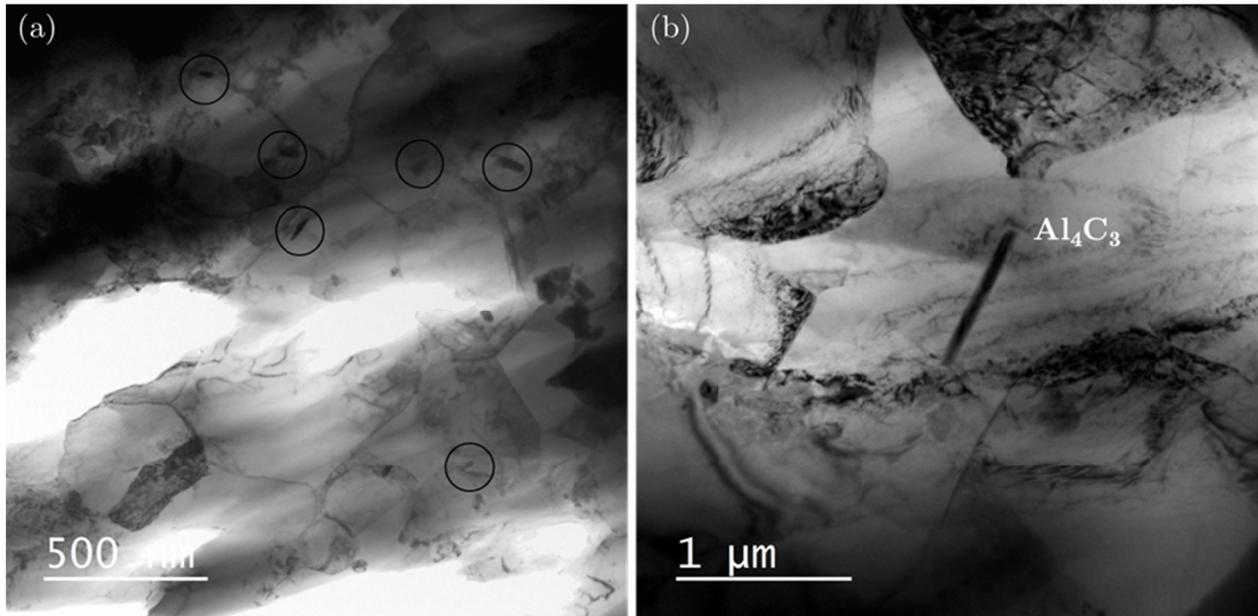


FIGURE III.27 - Micrographies MET (a) du composite Al/0,5%NTC fritté à 600 °C par SPS (faible grandissement) et (b) de carbures d'aluminium (fort grandissement).

La microstructure du composite Al/0,5%NTC fritté par SPS à 600 °C se distingue de celui fritté à 580 °C par la présence de quelques carbures d'aluminium, comme le montre la **figure III.27.a**. Ces particules, présentées en **figure III.27.b**, sont similaires à celles observées dans le composite Al/0,5%NTC fritté à 600°C par HP. Ainsi, la comparaison des **figures III.20** (HP) et **III.27** (SPS), met en évidence la similitude de l'interface Al/NTC et des interphases formées dans les composites frittés par HP et SPS à la même température. Lors de nos observations, nous avons remarqué que la quantité de carbures d'aluminium est moins importante dans le composite fritté par SPS que dans celui consolidé par HP.

4.5. Hypothèse d'un mécanisme de formation des carbures d'aluminium

Les analyses présentées précédemment soulignent les changements dans les joints de grains des composites Al/NTC engendrés par la hausse de la température. Ce paragraphe traite du rôle de la couche d'oxyde dans la formation des carbures d'aluminium.

4.5.1. *Observation in-situ de la croissance d'un carbure d'aluminium*

Au cours de cette étude, nous avons utilisé comme matériau initial un composite Al/0,5%NTC fritté par HP à 580 °C. Celui-ci est chauffé à 600°C pendant plus d'une heure

dans l'enceinte du MET par l'intermédiaire d'un porte-échantillon chauffant. La **figure III.28.a** présente le carbure d'aluminium suivi au cours du traitement thermique.

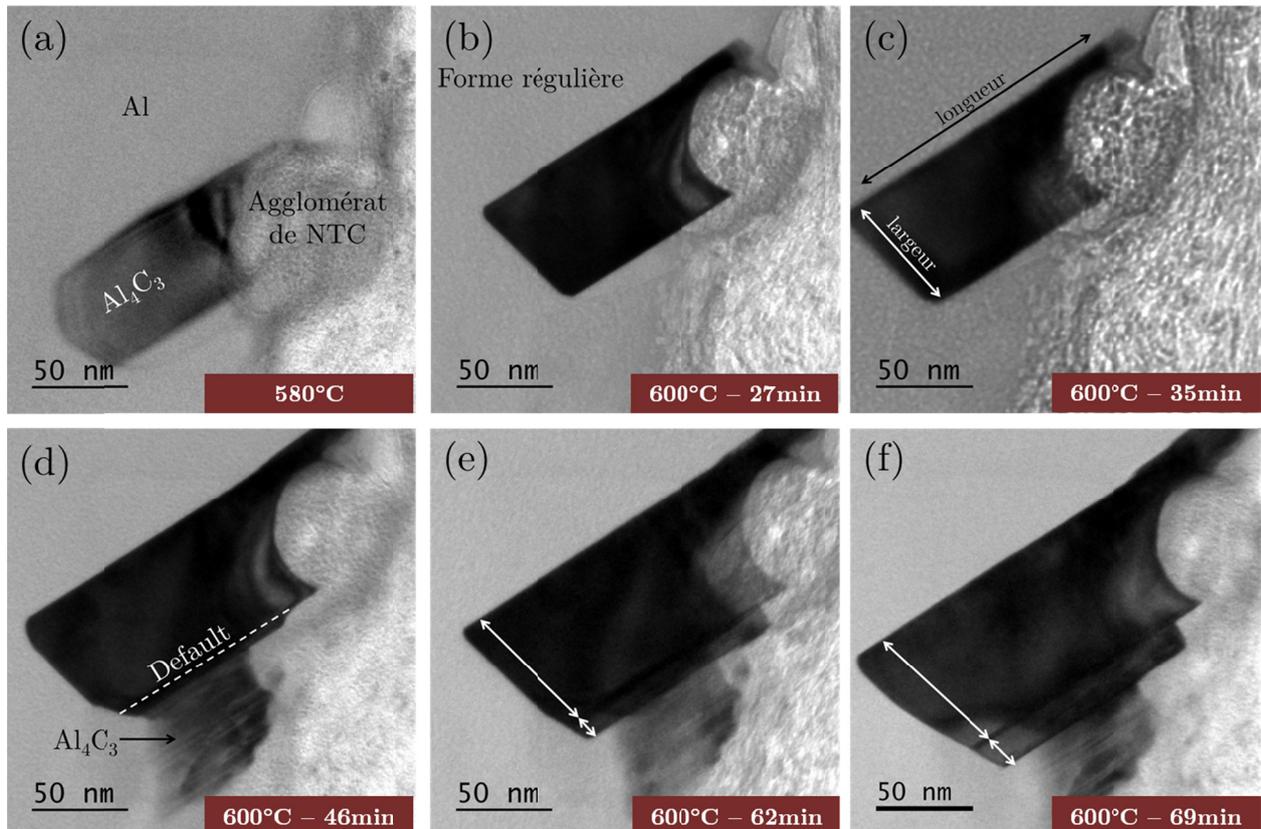


FIGURE III.28 - Observation *in-situ* de la croissance d'un carbure d'aluminium (Al_4C_3) au niveau d'un joint de grains.

Initialement, le carbure d'aluminium est un bâtonnet dont les bords ne sont pas réguliers. De plus, il croît perpendiculairement à un joint de grains constitué d'un agglomérat de NTC. Après 30 mn à 600°C, la forme du carbure devient plus régulière et sa taille augmente en longueur et en largeur. Cette croissance est associée à une diminution de la taille de l'agglomérat de NTC démontrant que le carbone réagissant avec l'aluminium provient bien des NTC. Il est aussi à noter que le bâtonnet croît dans la matrice indiquant ainsi que la croissance des carbures d'aluminium est régie par la migration des atomes du carbone vers l'aluminium.

4.5.2. Rôle de la couche d'oxyde sur la formation des carbures

La **figure III.29.a** présente la micrographie MET d'un joint de grains du composite Al/0,5%NTC fritté à 645°C par HP dans laquelle les NTC, la couche d'oxyde et un carbure d'aluminium (Al_4C_3) peuvent être observés.

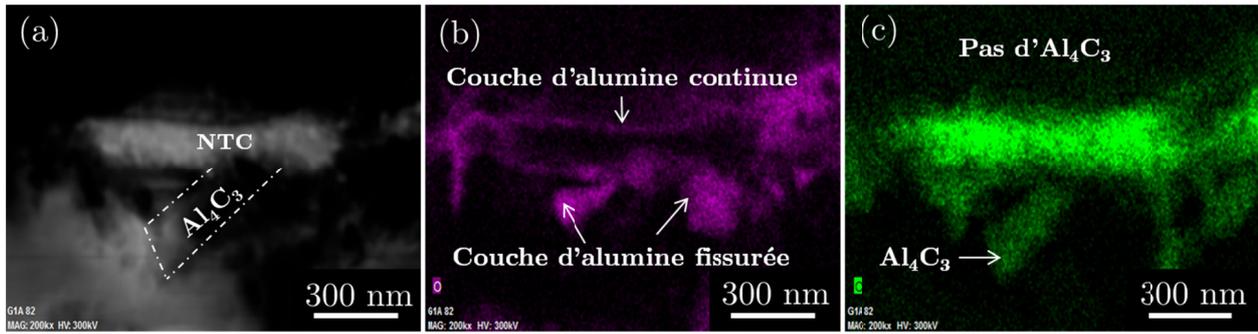


FIGURE III.29 - (a) Micrographie STEM en champ clair et cartographie EDS en (b) oxygène et (c) carbone d'un joint de particules.

La cartographie EDS en oxygène (**figure III.29.b**) de ce dernier montre que la couche d'alumine séparant le grain du haut et l'agglomérat de NTC est continue alors que celle du dessous semble fissurée. La cartographie EDS en carbone (**figure III.29.c**) de ce même joint de grains montre la présence d'un carbure d'aluminium (Al_4C_3) là où la couche d'alumine est fissurée.

L'hypothèse du mécanisme de formation des carbures d'aluminium suggéré en **figure III.30** résulte de l'association des cartographies EDS précédentes (**figures III.29.b et c**) et des résultats issus des études sur l'influence des différents paramètres de frittage sur la microstructure des composites Al/NTC.

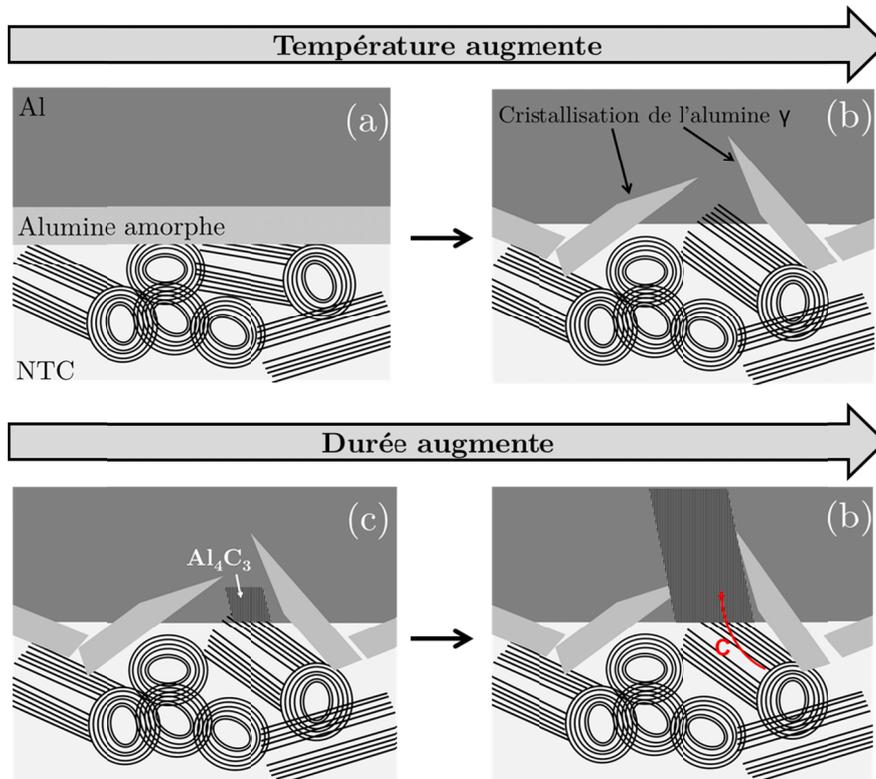
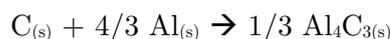


FIGURE III.30 - Mécanisme d'évolution des joints de grains au cours du frittage.

Initialement amorphe, la couche d'oxyde, présente à l'interface Al-NTC (**figure III.18.a**), empêche le contact et la réaction entre l'aluminium et les NTC. La présence de

quelques carbures d'aluminium (Al_4C_3) dans l'échantillon fritté à 580°C par HP, soulignée par la **figure III.17.a**, peut s'expliquer par la mise en contact de la matrice et des renforts sous l'effet de la pression appliquée lors du frittage. Lorsque la température de frittage augmente, cette couche amorphe cristallise en alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [86] et se fissure sous l'effet combiné de la pression appliquée et des contraintes internes générées par la transformation de phase ou la différence de coefficient de dilatation entre l'aluminium et l'alumine. De fines aiguilles d'alumine, orientées aléatoirement aux joints de grains, sont ainsi formées comme l'ont démontré les observations précédentes (**figures 21 a et b**). La fissuration de cette couche permet alors le contact entre la matrice et les renforts et, ainsi, la réaction entre ces derniers. Un bâtonnet de carbure d'aluminium (Al_4C_3) va alors être produit au point de contact (**figure III.30.c**) suivant l'équation chimique suivante :



Deng et al. ont d'ailleurs démontré, par le calcul de l'énergie libre des carbures d'aluminium, que cette réaction peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à la température de fusion de l'aluminium. Il croît alors perpendiculairement au joint de grains (**figure III.30.d**) par diffusion du carbone des NTC vers la matrice d'aluminium, d'après les observations in-situ présentées en **figure III.28**.

5. Synthèse

Une partie de l'étude menée dans ce chapitre porte sur l'évolution de la microstructure des matériaux frittés en fonction de la teneur en NTC. Le terme microstructure englobe, ici, la densité des composites, la morphologie des grains (taille et forme), les joints entre ces derniers ainsi que l'interface Al-NTC. Le **tableau III.3** regroupe les densités relatives et les différentes aires de grains des matériaux frittés à 600°C par HP.

Teneur en NTC (% mass.)	Densité relative (%)	Aire des grains (μm^2)			
		A_{moy}	A_{10}	A_{50}	A_{90}
0	97,5	1,95	1,06	6,98	23,52
0,05	97,7	-	-	-	-
0,1	98,2	-	-	-	-
0,25	98,6	2,15	1,06	6,21	18,06
0,5	97,7	1,92	0,89	4,19	14,85
1	97,2	1,75	0,88	4,48	12,48

TABLEAU III.3 – Evolution de la densité relative et des différentes aires de grains (A_{moy} , A_{10} , A_{50} , A_{90}) en fonction de la teneur en NTC.

Nous avons remarqué que les composites, excepté pour une teneur en NTC égale à 1% en masse, frittés à 600°C par HP sont plus denses que l'aluminium pur. De plus, la densité des composites Al/NTC varie en fonction de la teneur en NTC comme le montre le **tableau III.3**. Dans notre cas, elle atteint une valeur maximale pour un taux de 0,25% en masse de NTC. Au-delà de cette teneur, la densité diminue et devient même inférieure à celle de l'aluminium pour le composite Al/1%NTC. L'amélioration de la densification observée pour des taux croissants de NTC (jusqu'à 0,25% en masse) peut s'expliquer par l'amélioration de la compacité lors du frittage

sous charge du fait de la diminution de la granulométrie de la poudre composite. Au-delà de ce taux, la qualité de la dispersion des NTC autour des particules d'aluminium se dégrade et génère l'apparition de porosité. Ainsi, il existe une teneur en NTC optimale pour laquelle leur répartition est telle qu'elle permet de recouvrir chaque grain d'une « monocouche » de NTC. L'évolution de la densité relative et des différentes aires de grains de composites Al/0,5%NTC frittés par HP est aussi étudiée en fonction de la température de frittage, comme le montre le **tableau III.4**.

Température de frittage (°C)	Densité relative (%)	Aire des grains (μm^2)			
		A_{moy}	A_{10}	A_{50}	A_{90}
580	95,33	1,94	1,07	4,64	14,74
600	98,6	2,15	1,06	5,54	17,83
645	98,41	1,75	0,94	4,59	19,34

TABLEAU III.4 - Evolution de la densité relative et des différentes aires de grains (A_{moy} , A_{10} , A_{50} , A_{90}) de composites Al/0,5%NTC frittés par HP en fonction de la température de frittage.

La densité des composites augmente aussi avec la température de frittage. En effet, plus la température est élevée, plus la déformation des grains, à l'origine de la densification, se fait facilement.

Différentes observations microstructurales nous ont permis d'étudier la morphologie (taille et forme) des particules des matériaux frittés au cours de cette étude. La présence de NTC au sein de la poudre amplifie légèrement la déformation des particules d'aluminium lors du broyage en voie humide. Les traitements appliqués lors de la dispersion des NTC en voie humide engendrent la présence de quelques particules aplaties s'alignant sous l'effet de la pression autour de celles restées intactes. En ce qui concerne la taille de grains des composites Al/NTC, la teneur en NTC et la température de frittage ne sont pas sans incidence. Il est bien connu que l'addition de NTC à la poudre d'aluminium conduit à un affinement de sa granulométrie lors du broyage en voie sèche. Les travaux menés dans ce chapitre font le même constat pour les composites frittés à partir d'une poudre composite élaborée suivant le protocole d'élaboration développé au cours de cette thèse. Cet affinement se fait d'ailleurs au détriment des plus grosses particules dont l'aire est réduite lors du broyage en voie humide. En revanche, la taille de grains des composites frittés par HP se voit très légèrement augmentée lorsque la température de frittage augmente. Cette faible croissance granulaire engendrée par la hausse de la température de frittage se caractérise par une augmentation de l'aire des grains de surface plus importante.

Les joints de grains des composites Al/NTC sont le siège de la formation de nouvelles phases cristallines lorsque la température de frittage augmente. L'interface Al/NTC des composites frittés par HP à 580°C se caractérise par la présence de la couche d'oxyde amorphe entre la matrice et les renforts. Cette couche isolante empêche le contact direct entre l'aluminium et les NTC et inhibe la réaction entre ces derniers. Lorsque la température de frittage augmente, la couche d'oxyde cristallise en alumine- γ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) et se fissure sous l'effet des contraintes internes générées par la transformation de phase (*i.e.* la densité de l'oxyde d'aluminium amorphe est de $3,10 \text{ g/cm}^3$ et celle de l'alumine- γ est de $3,65 \text{ g/cm}^3$ [102]) et la

pression appliquée lors du frittage. La fissuration et la rupture de cette couche engendrent la formation de fines aiguilles d'alumine orientées aléatoirement. La mise en contact de la matrice et des renforts permet, ainsi, la réaction entre ces derniers. La réaction entre l'aluminium et les NTC aboutit à la formation de bâtonnets de carbure d'aluminium (Al_4C_3) au point de contact. Ces particules, orientées perpendiculairement aux joints de grains, croissent dans la matrice d'aluminium par diffusion du carbone provenant des NTC. Les dimensions du carbure sont directement liées à la durée de maintien et à la température de frittage. Il est ainsi possible de limiter la présence de carbures d'aluminium dans les composites Al/NTC en utilisant des techniques de frittage tels que le SPS qui limite la durée du frittage.

Chapitre IV

Etude des propriétés mécaniques des composites Al/NTC

Sommaire

1. Introduction	73
2. Méthodes de caractérisation mécanique	74
2.1. <i>Essai de Small Punch Test (SPT)</i>	74
2.2. <i>Essai de microindentation Vickers</i>	76
2.3. <i>Essai de traction</i>	76
3. Effet de l'état de dispersion des NTC sur le comportement en SPT des composites 77	
3.1. <i>Evolution de F_{max} et de L_{max} en fonction de l'état de dispersion des NTC</i>	77
3.2. <i>Evolution des faciès de rupture en fonction de l'état de dispersion des NTC</i>	78
4. Effet de la température de frittage sur le comportement en SPT des composites ...	79
4.1. <i>Evolution de F_{max} et de L_{max} en fonction de la température de frittage</i>	80
4.2. <i>Evolution des faciès de rupture en fonction de la température de frittage</i>	80
5. Effet de la teneur en NTC sur les propriétés mécaniques des composites	81
5.1. <i>Evolution de la microdureté Vickers et du module d'Young en fonction de la teneur en NTC</i>	82
5.2. <i>Evolution du comportement en SPT en fonction de la teneur en NTC</i>	83
5.3. <i>Evolution du comportement en traction en fonction de la teneur en NTC</i>	86
6. Synthèse et interprétation des résultats	88

1. Introduction

Les composites Al/NTC sont élaborés avec l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium telles que la dureté ou la contrainte à la rupture. A la suite des travaux menés sur l'élaboration et la consolidation de la poudre composite, nous nous intéressons au comportement mécanique des composites frittés. Dans le chapitre I, l'étude bibliographique a mis en évidence plusieurs paramètres influençant le renforcement mécanique des composites. Ainsi, l'évolution des propriétés mécaniques des composites Al/NTC en fonction de l'état de dispersion des NTC, de la température de frittage et de la teneur en NTC est étudiée grâce à des essais de Small Punch Test (SPT), de microindentation Vickers et de traction.

2. Méthodes de caractérisation mécanique

2.1. Essai de Small Punch Test (SPT)

2.1.1. *Principe de l'essai de SPT*

Le principe de l'essai de Small Punch Test (SPT) est décrit car il s'agit d'un essai non-conventionnel qui s'apparente à un essai d'emboutissage de petits échantillons. D'un point de vue pratique, le SPT est très attractif car il permet, de par sa mise en œuvre aisée et la simplicité de la géométrie des éprouvettes testées (**figure IV.1.a**), d'effectuer de nombreux essais très rapidement. Comme le montre la **figure IV.1.a**, un effort est appliqué, par l'intermédiaire d'une bille, sur une éprouvette posée sur un alésage et serrée entre deux mors. Durant l'essai, l'évolution de la force en fonction du déplacement de la traverse de la machine de traction est enregistrée. La courbe théorique obtenue par SPT lors de la caractérisation d'un matériau parfaitement ductile peut être divisée en six étapes comme le montre la **figure IV.1.b**.

La zone I, où la force est proportionnelle au déplacement, correspond à la déformation élastique en flexion. Au cours de cette étape, la surface de contact entre la bille et l'échantillon est très faible et la déformation est réversible jusqu'à que la force atteigne la charge limite du domaine élastique. La zone II correspond à une zone de transition entre les domaines élastique et plastique du matériau dans laquelle il se déforme de manière elastoplastique. La déformation plastique généralisée de l'échantillon, en zone III, ne se fait plus par flexion mais désormais par traction. Les contraintes (traction) les plus importantes se situent au niveau de la surface en contact avec le contour de la bille. L'amorçage de fissure, situé autour de la surface de contact entre la bille et l'échantillon, intervient en zone IV. Il s'accompagne généralement de la striction de l'échantillon juste avant la propagation et la coalescence des fissures. Après avoir atteint un maximum, noté F_{\max} , la force diminue avec le déplacement de la bille (zone V). La rupture totale de l'échantillon intervient en zone VI en formant une fissure circulaire, à la forme du dôme créé par la bille, dans le cas de matériaux ductiles, comme le montre la **figure IV.1.a**. Cette fissure est uniquement radiale dans le cas de matériaux fragiles (**figure IV.1.a**) [115,116]. Les résultats expérimentaux, présentés en **figure IV.1.b**, montrent que les courbes force-déplacement obtenues lors de la caractérisation des composites Al/NTC sont plus proches de la courbe théorique que celles obtenues pour l'aluminium pur. Le dépouillement des courbes expérimentales donne accès à la force maximale (F_{\max}) et au déplacement à la force maximale (L_{\max}) (**figure IV.1.b**). Ces deux grandeurs permettront la comparaison des échantillons entre eux.

2.1.2. *Conditions opératoires*

Cet essai est réalisé au moyen d'une machine de traction dont la vitesse de la traverse est fixée à 0,5 mm/min. La force est appliquée sur une bille en acier ($\varnothing=2,5\text{mm}$) directement en contact avec l'échantillon. Comme le montre la **figure IV.1.a**, les éprouvettes testées sont de forme carrée (8 ± 1 mm de côté) et d'épaisseur 500 ± 30 μm , polies avec du papier SiC (de 1200 à 2400). Les essais sont reproduits au minimum trois fois par échantillon.

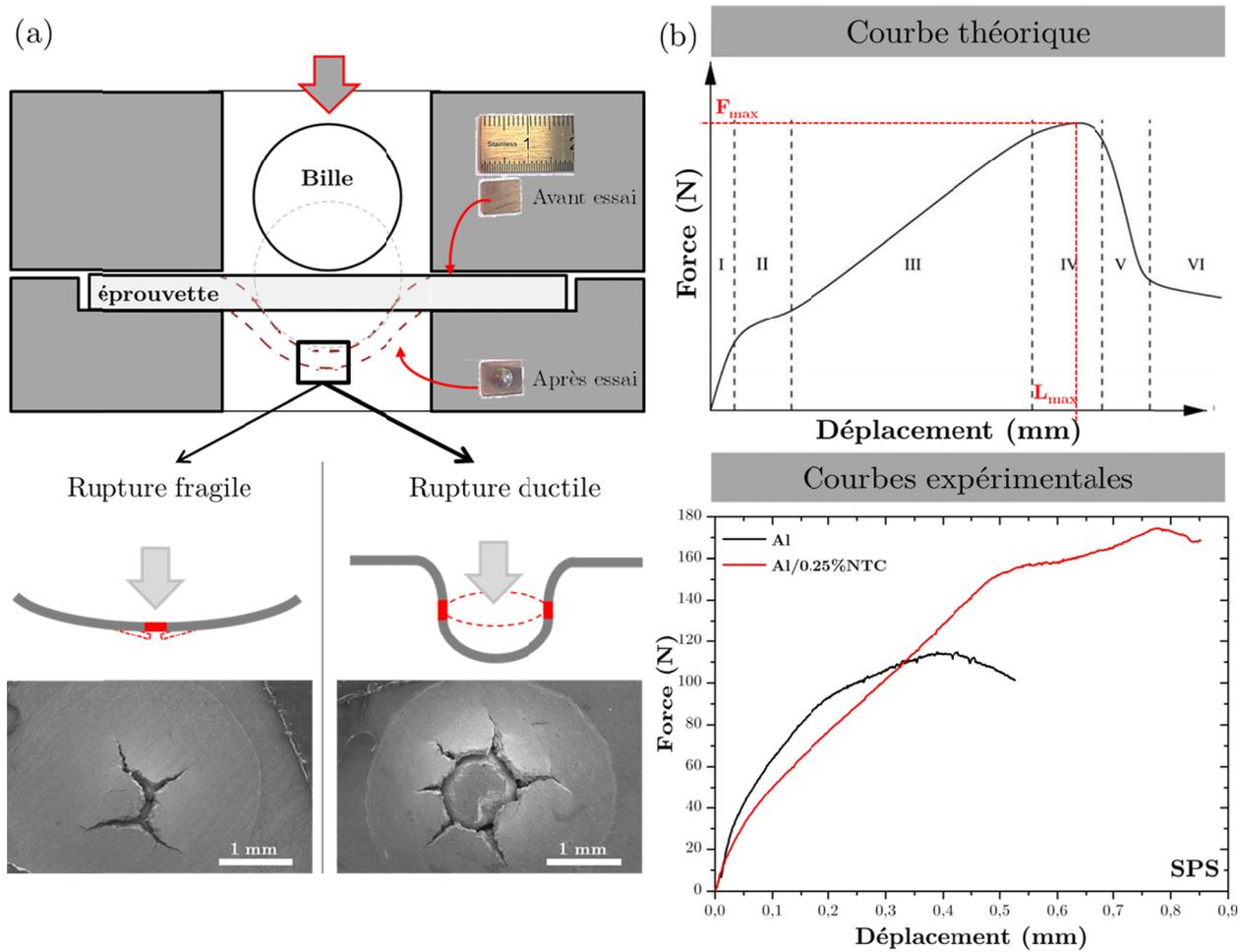


FIGURE IV.1 – (a) Schéma de principe du SPT avec faciès de rupture et (b) courbes Force-Déplacement théorique (pour un matériau ductile) et expérimentales obtenues par SPT.

2.2. Essai de microindentation Vickers (Hv)

La microdureté des composites Al/NTC est mesurée avec un microindenteur instrumenté de la marque *CSM Instruments*. Les charges appliquées durant l'essai sont très faibles et par conséquent la profondeur de l'empreinte l'est aussi. De plus, plusieurs charges ont été testées pour nous affranchir de l'*ISE* (indentation size effect). Cependant, devant la taille des empreintes, les irrégularités de surface prennent plus d'importance. Un polissage aussi parfait que possible des échantillons est donc indispensable à cet essai mécanique. Des éprouvettes parallélépipédiques sont découpées et enrobées dans une résine thermodurcissable (**figure IV.2.a**). La surface des éprouvettes est polie sur du papier abrasif (SiC) de granulométrie décroissante (1200 à 4000). La finition est réalisée avec un drap lubrifié à l'éthanol et recouvert de pâte diamantée de granulométrie allant de 6 μm à 0,25 μm . Le cycle de charge/décharge appliqué lors de l'essai est décrit en **figure IV.2.b**.

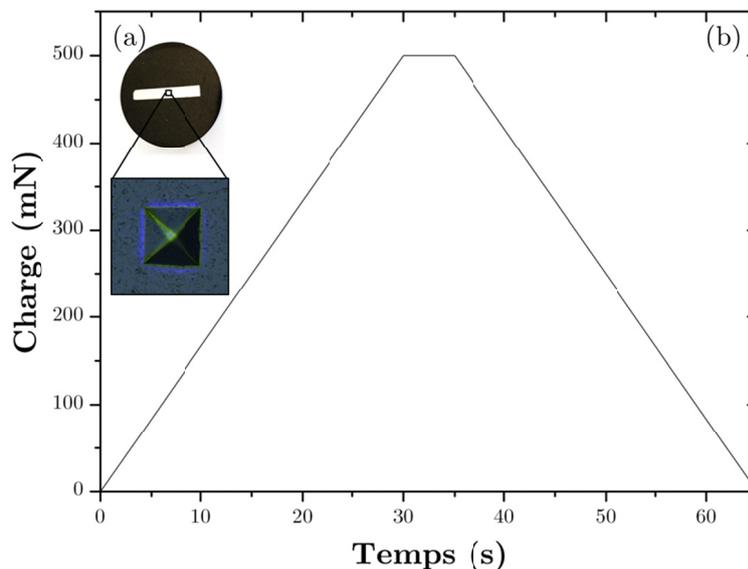


FIGURE IV.2 - (a) éprouvette enrobée pour les essais de microdureté Vickers et (b) cycle de charge/décharge appliqué.

Les paramètres utilisés sont les suivants : une charge appliquée de 500 mN, une vitesse de mise en charge et de décharge de 1000 mN/mn, un palier en charge de 5 s. La charge appliquée permet de faire une empreinte dont la diagonale, plus de 40 μm , est largement supérieure à la taille de grains. Les mesures sont faites au cœur de l'éprouvette et sont reproduites 25 fois pour obtenir une valeur moyenne de la dureté des matériaux et du module d'Young déterminés suivant le modèle d'Oliver et Pharr [117,118].

2.3. Essai de traction

Les composites Al/NTC sont également caractérisés par des essais de traction. Les dimensions des échantillons frittés (*cf chap III, § 2.1*) ne nous permettent pas de réaliser des essais de traction conventionnels. Les essais sont ainsi menés grâce à une micro-machine, modèle *DEBEN microtest 5kN* qui permet d'effectuer des tests en traction sur des éprouvettes de faibles dimensions : une platine de déplacement permet de solliciter l'échantillon alors qu'une cellule de

force restituée la valeur de la charge appliquée. La **figure IV.3** présente la forme et les dimensions des éprouvettes de traction utilisées pour caractériser nos matériaux. Les éprouvettes sont découpées par électroérosion dans les pastilles frittées.

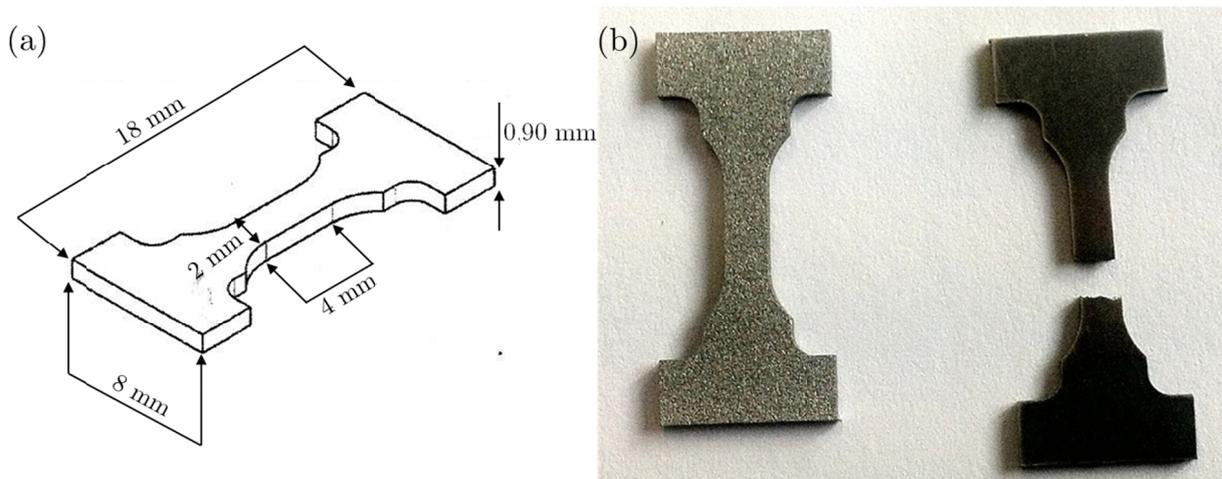


FIGURE IV.3 – (a) Représentation schématique et (b) photographies des éprouvettes de traction utilisées.

3. Effet de l'état de dispersion des NTC sur le comportement en SPT des composites

La dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium est l'un des principaux paramètres influençant le renforcement mécanique des composite Al/NTC. Lors du développement du protocole d'élaboration de la poudre composite, présenté dans le chapitre II, nous avons mis en évidence une amélioration de la dispersion des NTC à la suite de chacun des traitements appliqués lors de l'étape de désenchevêtrement des NTC. Dans cette partie, l'évolution des propriétés mécaniques sera donc étudiée en fonction de l'amélioration de la distribution des NTC dans les composites.

3.1. Evolution de F_{\max} et de L_{\max} en fonction de l'état de dispersion des NTC

Des composites Al/0,5%NTC ont été élaborés avec des NTC prélevés après chaque traitement (mise en suspension (noté S), oxydation (noté fHNO₃) et fonctionnalisation avec du SDS (noté sds)) appliqué durant l'étape de désenchevêtrement des NTC.

La **figure IV.4** présente l'évolution de la force maximale (F_{\max}) et du déplacement à la force maximale (L_{\max}) obtenue lors des essais de SPT de composites Al/0,5%NTC-S, Al/0,5%NTC-fHNO₃ et Al/0,5%NTC-sds frittés par HP à 600°C.

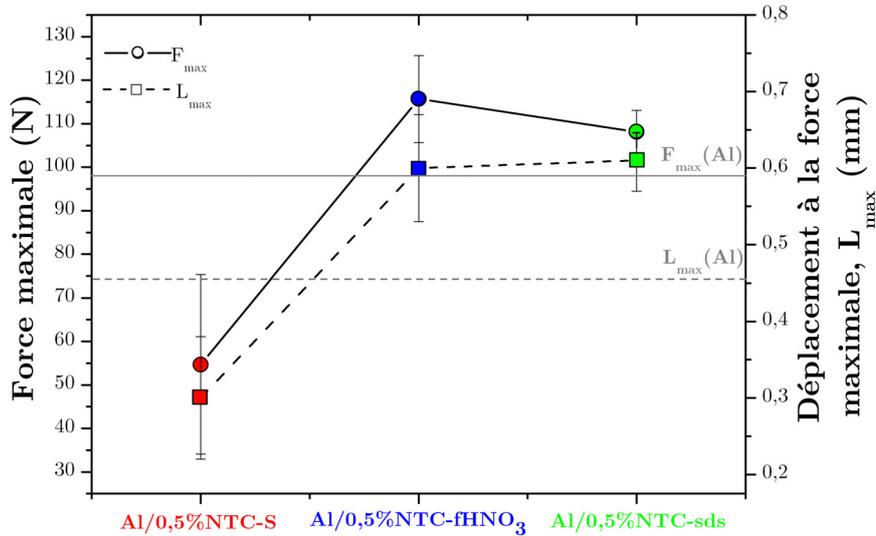


FIGURE IV.4 - Evolution de F_{max} et de L_{max} pour différents états de dispersion des NTC.

Les valeurs moyennes de L_{max} et F_{max} sont déterminées à partir de 5 essais de SPT par composite. Le composite Al/0,5%NTC-S présente les plus faibles valeurs. Elles sont multipliées par deux pour les échantillons Al/0,5%NTC-fHNO₃ et Al/0,5%NTC-sds dont les caractéristiques mécaniques sont très proches. Ces deux matériaux se distinguent principalement par la différence entre les écarts-types associés aux valeurs moyennes des grandeurs mesurées. En effet, les résultats obtenus pour le composite dont les NTC ont subi l'intégralité des traitements sont nettement moins dispersés. De plus, seules les valeurs de F_{max} et L_{max} obtenues pour le composites Al/0,5%NTC-S sont inférieures à celles de l'aluminium pur.

3.2. Evolution des faciès de rupture en fonction de l'état de dispersion des NTC

Les faciès de rupture des éprouvettes testées précédemment sont regroupés dans la **figure IV.5**. Les **figures IV.5.a, c et e** présentent les faciès de rupture à l'échelle macroscopique. Les fissures, majoritairement radiales, soulignent le comportement fragile des interfaces au sein des composites. La déformation des éprouvettes Al/0,5%NTC-fHNO₃ et Al/0,5%NTC-sds est davantage marquée en comparaison de celle de l'éprouvette Al/0,5%NTC-S. Ces observations sont en accord avec les résultats précédemment exposés (**figure IV.4**). Les **figures IV.5.b, d et f** regroupent les faciès de rupture à l'échelle microscopique. On remarque dans un premier temps que la rupture est principalement intergranulaire et favorisée par la présence de NTC agglomérés aux joints de grains. La géométrie des fissures ne nous permet pas d'observer les éprouvettes perpendiculairement au faciès de rupture. Néanmoins, la comparaison des trois micrographies démontre une augmentation de la déformation des grains d'aluminium et de la quantité de cupules dont les arêtes sont pointées par des flèches rouges. L'analyse de ces faciès nous permet aussi d'observer l'amélioration de la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium. En effet, le faciès de rupture du composite Al/0,5%NTC-S se caractérise par de larges zones sans NTC alors que pour les deux autres composites, la répartition est plus homogène. L'amélioration de la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium (*cf chap II, § 4.2.4*) permet d'améliorer l'allongement à la rupture des composites ainsi que la reproductibilité de leur comportement mécanique. Ces résultats démontrent

l'importance de la dispersion des NTC dans le comportement mécanique des composites Al/NTC.

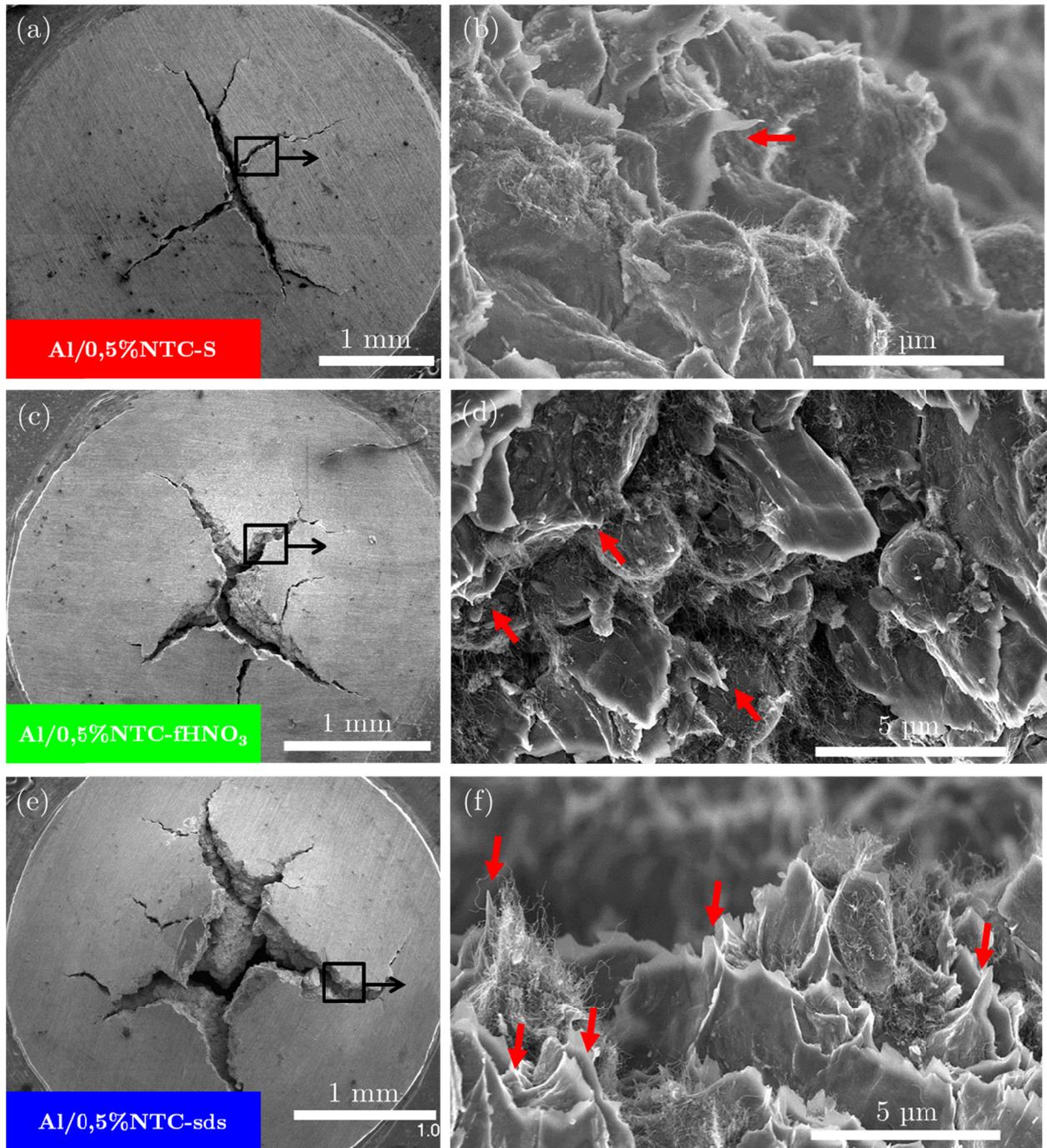


FIGURE IV.5 - Faciès de rupture des composites (a et b) Al/0,5%NTC-S, (c et d) Al/0,5%NTC-fHNO₃ et (e et f) Al/0,5%NTC-sds respectivement à l'échelle macroscopique et microscopique.

4. Effet de la température de frittage sur le comportement en SPT des composites

Il a été montré, dans le chapitre précédent, que la densité et l'interface Al-NTC évoluent avec la température de frittage. Ainsi, dans cette partie, des composites frittés à différentes

températures sont testés par SPT afin d'étudier l'effet des changements occasionnés par l'augmentation de la température de frittage sur le comportement mécanique des composites.

4.1. Evolution de F_{\max} et de L_{\max} en fonction de la température de frittage

La **figure IV.6** présente l'évolution de la force maximale (F_{\max}) et du déplacement à la force maximale (L_{\max}) obtenue lors des essais de SPT de composites Al/0,25%NTC frittés par HP à différentes températures.

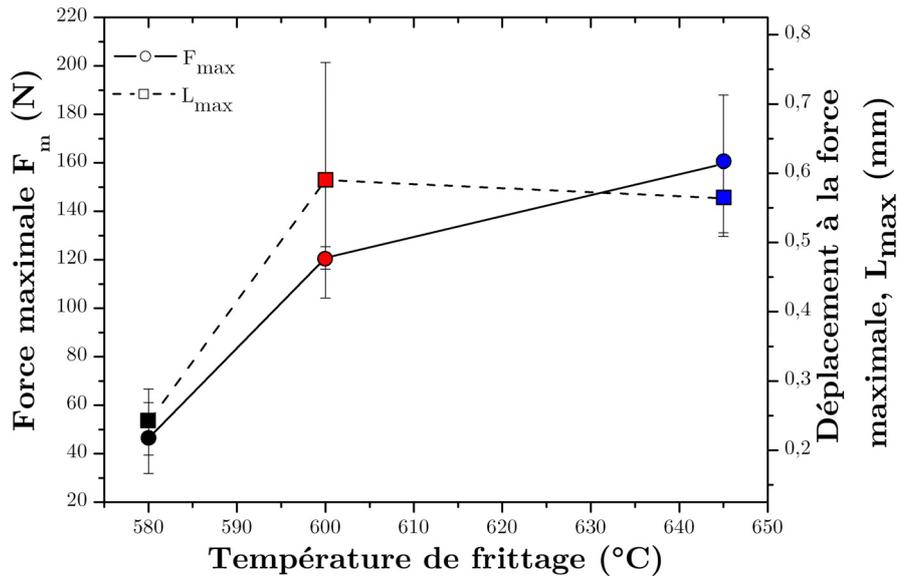


FIGURE IV.6 - Evolution de F_{\max} et de L_{\max} en fonction de la température de frittage pour un composite Al/0,25%NTC fritté par HP.

Les valeurs moyennes de L_{\max} et F_{\max} sont déterminées à partir de 3 essais de SPT par composite. F_{\max} augmente avec la température de frittage et est multiplié par ≈ 4 lorsque la température de frittage varie entre 580 et 645 °C. L_{\max} augmente aussi jusqu'à une température de frittage de 600° C puis n'évolue quasiment pas pour la température plus élevée (645 °C). Il est à noter que l'écart-type associé à la valeur moyenne de L_{\max} pour le composite fritté à 600 °C est très élevé témoignant d'un manque de reproductibilité des essais.

4.2. Evolution des faciès de rupture en fonction de la température de frittage

La **figure IV.7** présente les faciès de rupture des composites Al/0,25%NTC frittés par HP à différentes températures.

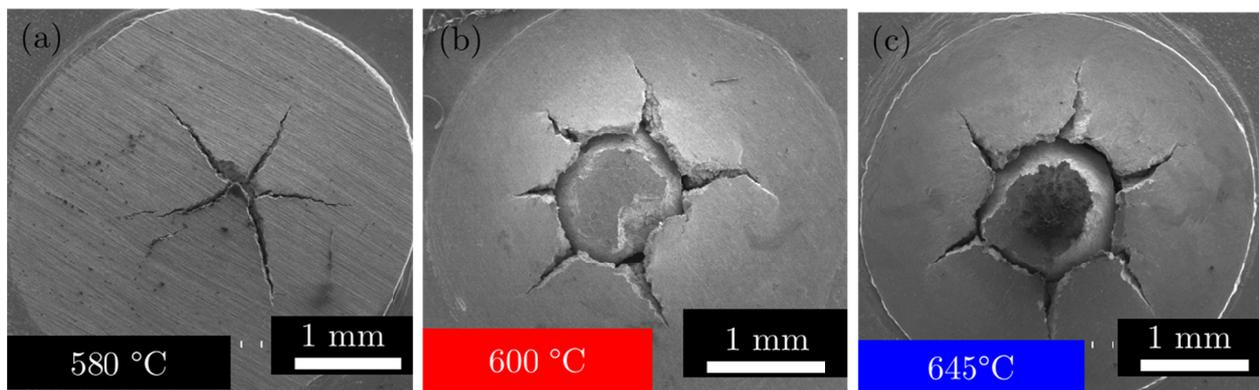


FIGURE IV.7 - Micrographies MEB en électrons secondaires des faciès de rupture des composites Al/0,25%NTC frittés par HP à (a) 580 °C, (b) 600 °C et (c) 645 °C.

Le faciès de rupture de l'échantillon fritté à 580 °C se caractérise par des fissures radiales témoignant de la fragilité des interfaces qui le constituent. En revanche, les composites frittés à 600 °C et 645 °C présentent une fissure circulaire entourée de fissures radiales plus fines. Cela démontre que les matériaux frittés à plus hautes températures se déforment plastiquement davantage avant de rompre. Ainsi, la différence de comportement mécanique en SPT entre les composites frittés à 580°C et 600°C peut s'expliquer par une amélioration de la cohésion intergranulaire. Néanmoins, la faible densité du composite fritté à 580 °C (95,3%) peut aussi être à l'origine de l'altération de son comportement mécanique. Par ailleurs, les différences observées entre les composites frittés à 600 °C et 645 °C sont plus difficile à expliquer en raison des nombreux paramètres microstructuraux à prendre en compte. En effet, il a été montré, dans le chapitre précédent, que l'augmentation de la température de frittage entraîne une meilleure densification des composites, la formation de particules de carbure d'aluminium (Al_4C_3) aux joints de grains ainsi que la cristallisation de la couche d'oxyde autour des particules d'aluminium (*cf chap III, § 5.2.3*). Il est difficile d'isoler la contribution de chacune de ces modifications dans le renforcement mécanique des composites. Il nous est donc impossible d'interpréter l'amélioration du comportement mécanique entre ces deux températures. Cependant, la formation massive de carbures d'aluminium est une preuve que l'augmentation de la température de frittage contribue à la diffusion interparticulaire et donc à la cohésion des matériaux frittés.

5. Effet de la teneur en NTC sur les propriétés mécaniques des composites

Comme l'a montré l'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre, certains travaux ont montré que l'augmentation de la teneur en NTC, entre 0 et 10 % en masse, induit une augmentation de la contrainte à la rupture, du module d'Young ou encore de la dureté (*cf chap I § 2.2*). En ce qui concerne cette étude, nous avons choisi d'étudier des faibles taux de NTC, jusqu'à 1% en masse. Ainsi, les propriétés mécaniques des composites contenant différentes teneurs en NTC, frittés à 600 °C par HP ou SPS, sont caractérisées par plusieurs essais mécaniques (microdureté Vickers, SPT et traction). Signalons que l'aluminium utilisé pour élaborer les éprouvettes de référence a subi exactement les mêmes traitements (dispersion en voie humide) que les poudres composites afin que l'état d'écrouissage des poudres soit

identique. Ces différentes expériences visent à comprendre l'évolution du comportement mécanique des composites Al/NTC en fonction de la teneur en NTC.

5.1. Evolution de la microdureté Vickers et du module d'Young en fonction de la teneur en NTC

5.1.1. Microdureté des matériaux frittés

La **figure IV.8** présente l'évolution de la dureté de composites, frittés à 600°C par HP (points noirs) ou SPS (point rouges), avec des teneurs en NTC variant de 0 à 1% en masse.

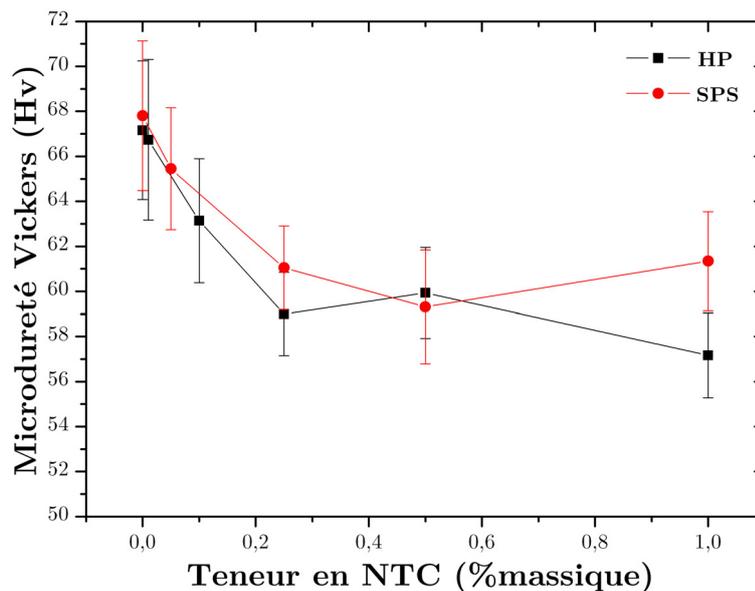


FIGURE IV.8 - Microdureté Vickers de l'aluminium pur et des composites frittés par HP (noir) et SPS (rouge) en fonction de la teneur en NTC.

Quelle que soit la technique de frittage utilisée, les composites Al/NTC sont moins durs que l'aluminium pur frittés au cours de cette étude. D'autre part, la microdureté des composites frittés par HP et SPS évolue de façon semblable en fonction de la teneur en NTC. En effet, l'apport des NTC dégrade très légèrement la microdureté. Cependant la diminution (moins de 10 Hv entre l'aluminium pur et le plus mou des composites) est relativement faible au vu de la dispersion des mesures. Cela peut être dû à la préparation de la surface des échantillons nécessaire aux essais de microindentation. En effet, on peut penser que la présence de NTC limite l'érouissage des composites lors du polissage. Ces résultats semblent indiquer que la sollicitation, appliquée lors de l'essai d'indentation, est essentiellement supportée par la matrice.

5.1.2. Module d'Young des matériaux frittés

Certains des matériaux frittés par HP seront caractérisés par des essais de traction. Les modules d'Young déterminés grâce à la machine de traction sont sous-estimés. Ils sont, de ce fait, mesurés par indentation et les valeurs obtenues sont utilisées pour corriger les courbes de

traction. La **figure IV.9** présente l'évolution du module d'Young des matériaux frittés par HP à 600°C en fonction de la teneur en NTC.

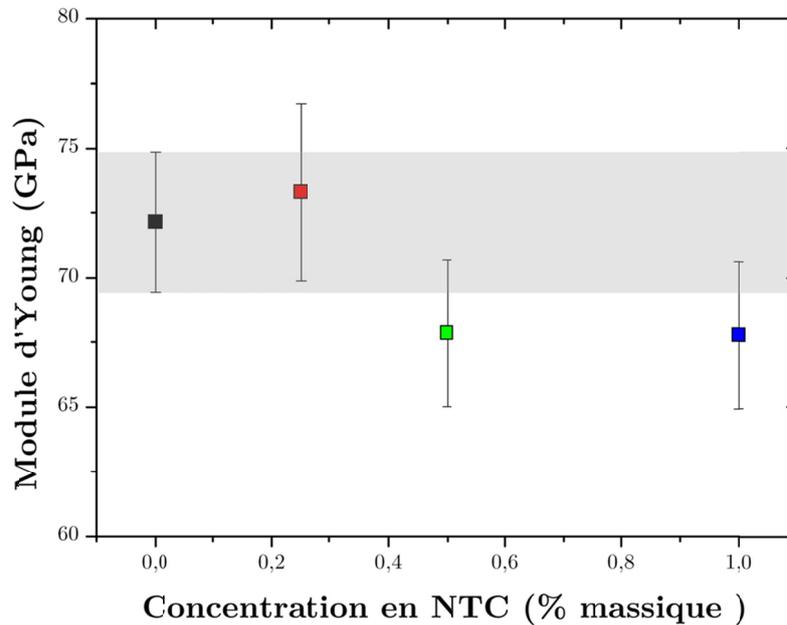


FIGURE IV.9 - Evolution du module d'Young de l'aluminium pur et des composites avec différentes teneurs en NTC frittés à 600 °C par HP.

Le module d'Young des matériaux frittés à 600 °C par HP évolue très peu. En effet, les variations observées sont du même ordre de grandeur que les écarts-types associés aux valeurs moyennes déterminées. Ces résultats indiquent que la sollicitation n'est supportée que par l'aluminium et qu'il n'y a pas de transfert de charge dans les composites frittés par HP. Ainsi, la valeur de module d'Young mesurée correspond à celle de la matrice en aluminium.

5.2. Evolution du comportement en SPT en fonction de la teneur en NTC

Les composites Al/NTC contenant différentes teneurs en NTC, frittés par HP ou SPS, sont évalués par SPT. Lors de cet essai, l'effet du taux en NTC pour des sollicitations différentes de celle appliquée en indentation, principalement de la flexion et de la traction, sera étudié.

5.2.1. Evolution de F_{max} et de L_{max} en fonction de la teneur en NTC

Les résultats obtenus à l'issue des essais de SPT sont présentés suivant la technique de frittage utilisée.

i. Frittage par HP

L'évolution de la force maximale (F_{max}) et du déplacement associé (L_{max}) pour les matériaux frittés par HP (600 °C, 30 mn) en fonction de la teneur en NTC est présentée sur la **figure IV.10**.

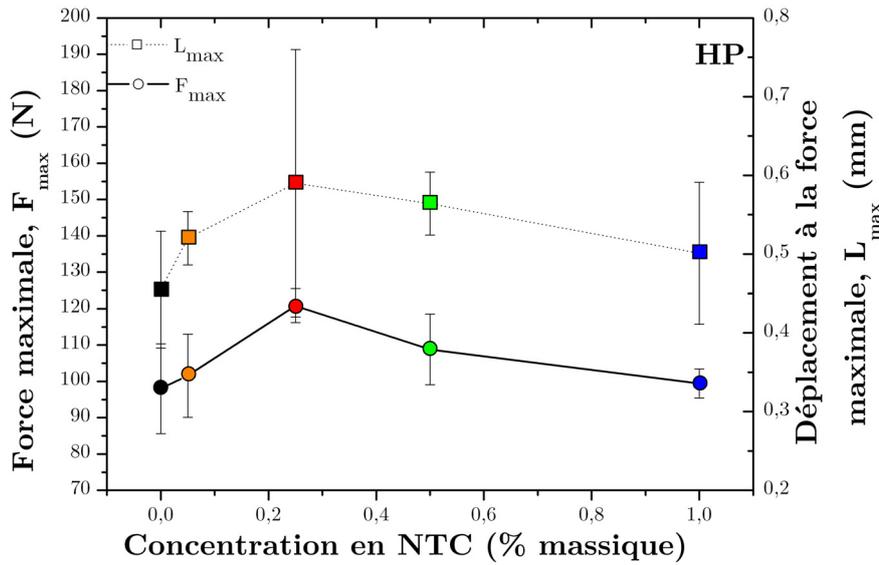


FIGURE IV.10 - Evolution de L_{max} et de F_{max} pour l'aluminium pur et les composites avec différentes teneurs en NTC frittés à 600 °C par HP.

La figure IV.10 révèle que L_{max} et F_{max} des matériaux frittés par HP évoluent peu en fonction de la teneur en NTC. On peut néanmoins observer une légère tendance. En effet, les deux grandeurs passent par un maximum pour une teneur en NTC de 0,25% en masse. Le composite Al/0,25%NTC a d'ailleurs déjà été mis en évidence précédemment, puisqu'il présente la densité la plus élevée.

ii. Frittage par SPS

L_{max} et F_{max} des matériaux frittés par SPS (600 °C, 5 mn) sont également déterminés pour des teneurs en NTC différentes, comme le montre la figure IV.11.

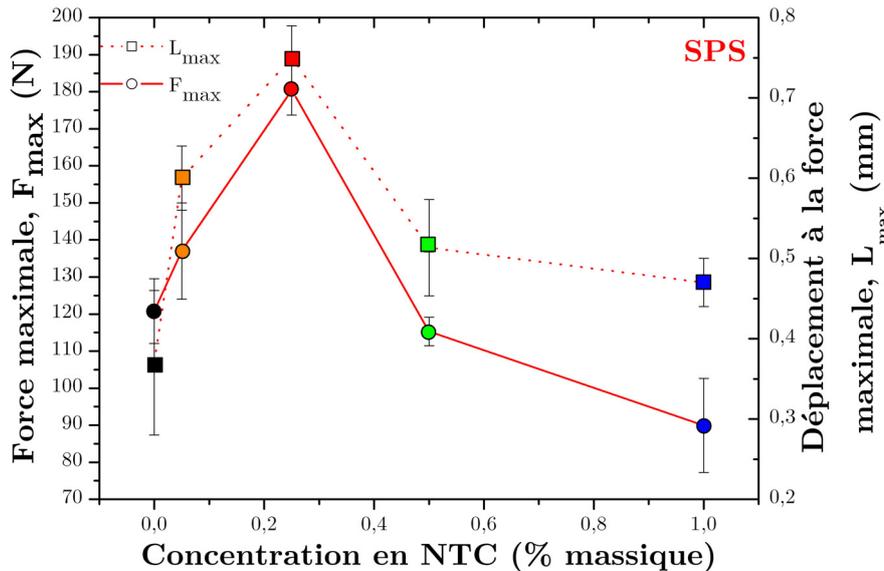


FIGURE IV.11 - Evolution de L_{max} et de F_{max} pour l'aluminium pur et les composites avec différentes teneurs en NTC frittés à 600 °C par SPS.

La tendance révélée dans le cas d'un frittage par HP est confirmée et accentuée pour les matériaux frittés par SPS, comme le montre la **figure IV.11**. L'évolution de F_{max} et L_{max} est cette fois-ci nettement supérieure aux écarts-types mesurés. En effet, certains des composites frittés par SPS présentent un net renforcement mécanique couplé à une augmentation de l'allongement par rapport à l'aluminium pur fritté dans les mêmes conditions. A nouveau, le composite Al/0,25%NTC se démarque des autres puisque les L_{max} et F_{max} de celui-ci sont augmentés de 50% par rapport à l'aluminium pur.

La comparaison des résultats obtenus à l'issue des essais de SPT pour les composites frittés par HP et par SPS permet de mettre en évidence l'importance du frittage dans le comportement mécanique des composites. Tout d'abord, les meilleurs comportements mécaniques sont observés pour un taux en NTC pour lequel la densité des composites est la plus élevée. De plus, la résistance mécanique des composites est nettement plus marquée dans le cas d'un frittage par SPS.

5.2.2. Evolution des faciès de rupture en fonction de la teneur en NTC

Les faciès de rupture des éprouvettes testées par SPT sont présentés dans la suite afin d'observer l'évolution du mode de déformation des composites en fonction de la teneur en NTC.

i. Frittage par HP

Les faciès de rupture de l'aluminium pur et des composites avec différentes teneurs en NTC frittés par HP (600 °C, 30 mn) sont présentés dans la **figure IV.12**.

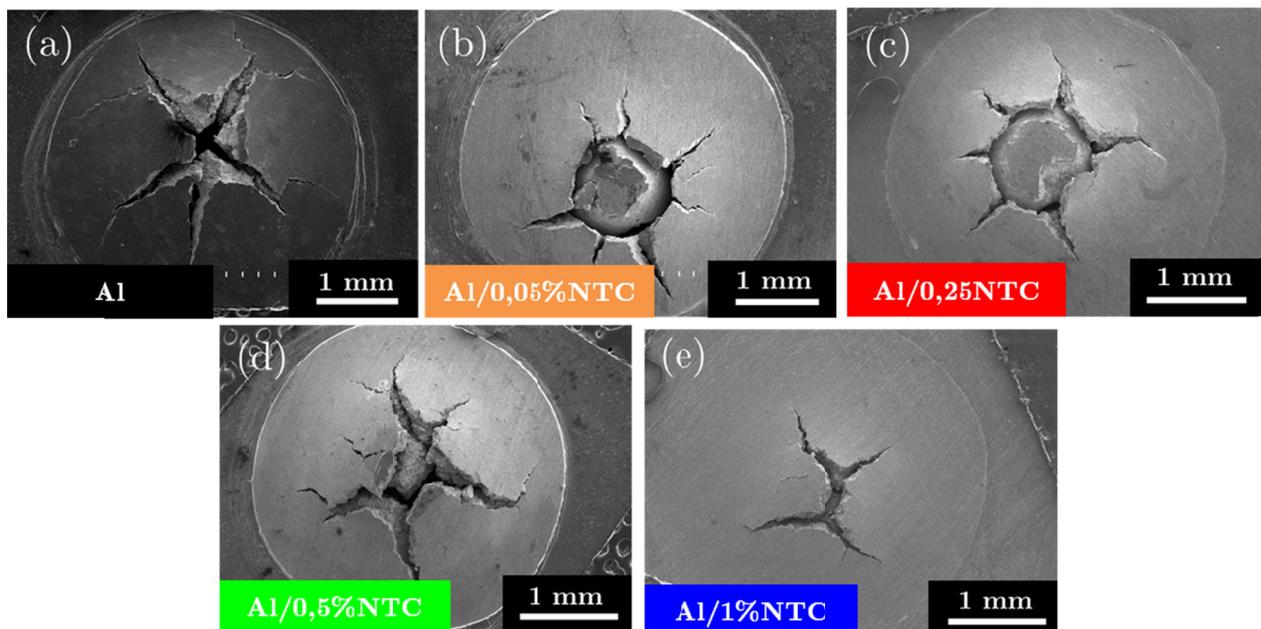


FIGURE IV.12 - Micrographies MEB en électrons secondaires des faciès de rupture de l'aluminium pur et des composites avec différentes teneurs en NTC frittés à 600 °C par HP.

Le faciès de l'éprouvette d'aluminium est caractérisé par de larges fissures radiales témoignant de la fragilité des interfaces qui le constituent. Le comportement en déformation des composites évolue en fonction du taux de NTC. En effet, les éprouvettes des composites avec les teneurs de 0,05% et 0,25% en masse de NTC présentent une fissure circulaire entourée de plusieurs petites fissures radiales. La **figure IV.12** montre que la ductilité des composites se dégrade lorsque la teneur en NTC devient supérieure ou égale à 0,5% en masse de NTC. Le faciès de rupture de ces derniers s'apparente alors à celui de l'aluminium pur.

ii. Frittage par SPS

La **figure IV.13** regroupe les faciès de rupture de l'aluminium pur et des différents composites frittés par SPS (600 °C, 5 mn).

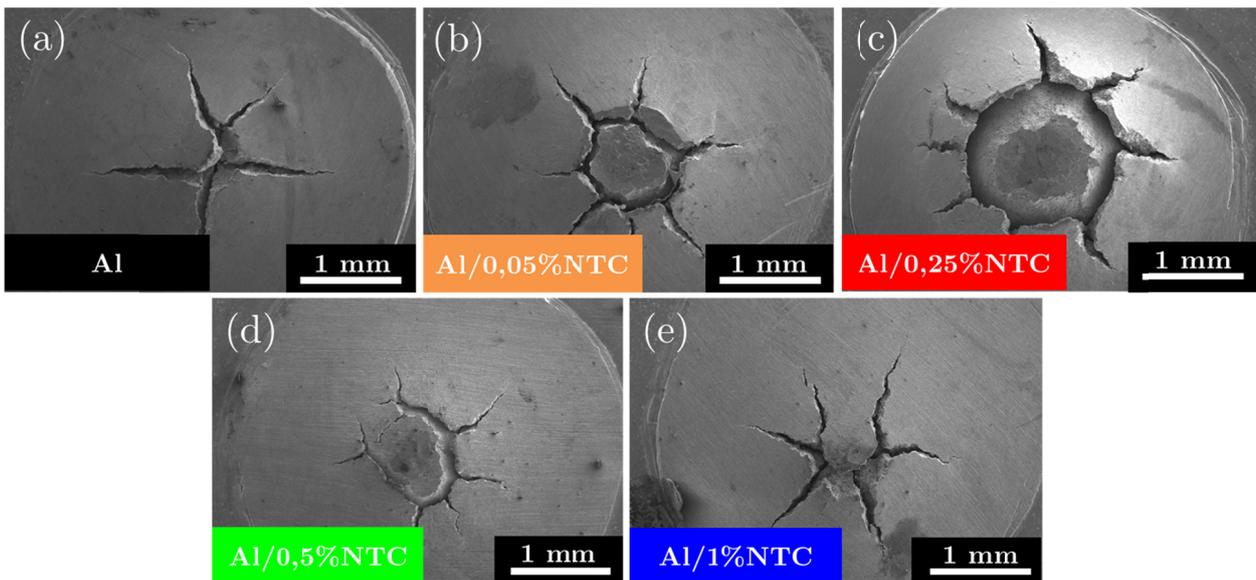


FIGURE IV.13 - micrographies MEB des faciès de rupture de l'aluminium pur et des composites avec différentes teneurs en NTC frittés à 600 °C par SPS.

Les micrographies MEB des éprouvettes frittées par SPS permettent de confirmer les observations précédentes. L'évolution des faciès de rupture des composites frittés par SPS est similaire à celle observée pour les composites frittés par HP. En effet, on retrouve un comportement plus ductile pour les composites Al/0,05%NTC et Al/0,25%NTC par rapport à l'aluminium et les autres composites. De plus, la comparaison des **figures IV.13.d et IV.12.d** démontre que le composite Al/0,5%NTC fritté par SPS est plus ductile que celui fritté par HP puisque le faciès de rupture de ce dernier présente une fissure semi-circulaire entourée de fissures radiales.

5.3. Evolution du comportement en traction en fonction de la teneur en NTC

Dans la littérature, les composites Al/NTC sont généralement caractérisés par des essais de traction. L'effet de la teneur en NTC sur le comportement en traction des composites frittés par HP est étudié dans cette partie.

5.3.1. Comportement général des composites en traction

Les courbes contrainte-déformation des composites avec différentes concentrations en NTC frittés à 600 °C par HP sont regroupées sur la **figure IV.14**.

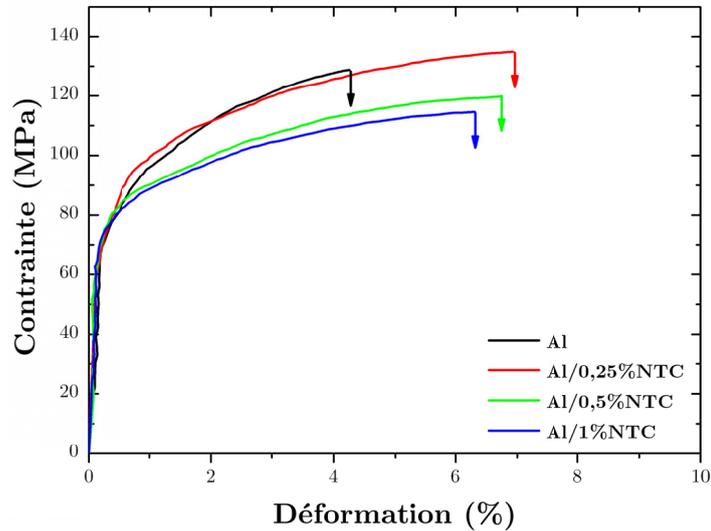


FIGURE IV.14 - Courbes contrainte-déformation des composites avec différents teneurs en NTC frittés à 600 °C par HP.

Ces courbes sont présentées pour illustrer le comportement général des composites par rapport à celui de l'aluminium pur. On distingue principalement une nette augmentation de la déformation des composites par rapport à celle de l'aluminium pur.

L'évolution des propriétés mécaniques (contrainte et élongation à la rupture) obtenues à partir des essais de traction en fonction de la teneur en NTC est présentée dans la **figure IV.15**.

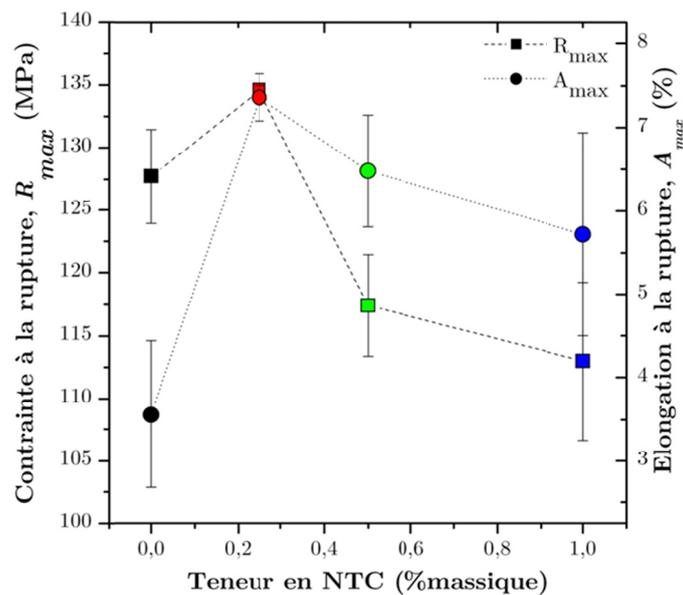


FIGURE IV.15 - Evolutions de la contrainte et de l'élongation à la rupture des matériaux frittés à 600°C par HP en fonction de la teneur en NTC.

La contrainte à la rupture et, de manière plus prononcée, l'allongement à la rupture sont nettement augmentés pour le composite Al/0,25%NTC (**figure IV.15**). Ces propriétés sont dégradées pour des teneurs supérieures (0,5 et 1 % en masse) et deviennent même plus faibles que celles de l'aluminium pur dans le cas de la contrainte à la rupture. Ces résultats, en accord avec ceux obtenus par SPT, confirment l'existence d'un taux optimal (0,25% en masse de NTC) pour lequel les propriétés mécaniques des composites Al/NTC sont le plus améliorées.

5.3.2. Evolution des faciès de rupture en fonction de la teneur en NTC

La **figure IV.16** (*page suivante*) présente les micrographies MEB des faciès de rupture de l'aluminium pur et des composites avec différents taux en NTC frittés à 600 °C par HP. Les micrographies présentées en **figures IV.16.a, c, e et g** présentent des faciès ductiles. Cependant, les composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC semblent s'être déformés davantage avant de rompre. En effet, les arêtes des cupules observées sur l'éprouvette de l'aluminium pur (**figure IV.16.b**) sont très courtes par rapport à celles des composites (**figure IV.16.d, f et h**). De plus, le faciès de rupture du composite Al/1%NTC présente une rugosité plus importantes (**figure IV.16.g**) que celle des autres échantillons. Cette rugosité est le signe que la rupture résulte de propagation de fissures qui ont pris naissance aux niveaux des porosités intergranulaires. Ces observations sont en accord avec les courbes présentées précédemment.

6. Synthèse et interprétation des résultats

Ce chapitre couvre l'étude de l'évolution du comportement mécanique des composites Al/NTC suivant différents paramètres tels que l'état de la dispersion des NTC, la température de frittage et la teneur en NTC. Les matériaux frittés par HP et SPS ont donc été caractérisés par l'intermédiaire d'essais d'indentation (microdureté Vickers), de SPT et de traction.

L'effet de la dispersion des NTC sur le comportement mécanique en SPT de composites frittés à 600 °C par HP est dans un premier temps étudié, comme le montre le **tableau IV.1**.

Echantillon	F_{\max} (N)	L_{\max} (mm)
Al/0,5%NTC-S	54,7 ± 20,6	0,30 ± 0,08
Al/0,5%NTC-fHNO ₃	115,7 ± 10,0	0,60 ± 0,07
Al/0,5%NTC-sds	108,1 ± 5,0	0,61 ± 0,04

TABLEAU IV.1 – F_{\max} et L_{\max} , déterminés par SPT pour des composites Al/0,5%NTC frittés par à 600°C par HP.

Il s'avère que l'amélioration de la répartition des NTC au sein de la matrice d'aluminium est très bénéfique au renforcement mécanique des composites Al/NTC. En effet, elle s'accompagne d'une nette augmentation des propriétés mécaniques (F_{\max} et L_{\max}) des composites et de la reproductibilité des résultats témoignant d'une amélioration de l'homogénéité microstructurale des composites. Ces résultats démontrent que la présence d'agglomérats de NTC est néfaste aux propriétés mécaniques puisqu'ils fragilisent les joints de grains et sont à l'origine de la rupture prématurée des composites Al/NTC.

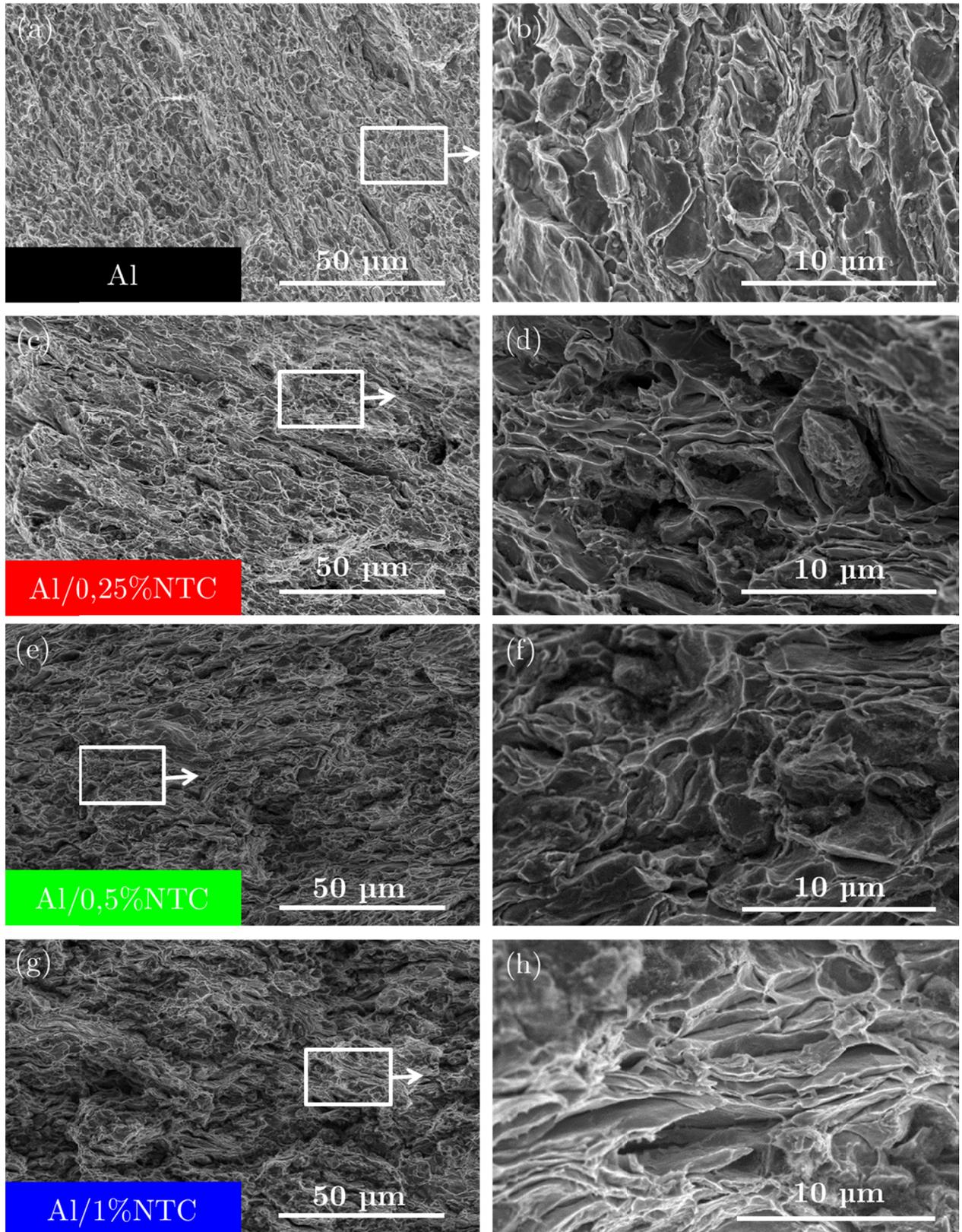


FIGURE IV.16 - Micrographies MEB en électrons secondaires des faciès de rupture de (a et b) l'aluminium pur et des composites (c et d) Al/0.25%NTC, (e et f) Al/0.5%NTC et (f et g) Al/1%NTC frittés à 600 °C par HP.

Le **tableau IV.2** regroupe les résultats d'essais de SPT de composites Al/0,25%NTC frittés par HP à différentes températures afin de déterminer l'effet de la température de frittage sur leur comportement mécanique.

Température (°C)	F_{max} (N)	L_{max} (mm)
580	46,44 ± 14,68	0,24 ± 0,05
600	120,80 ± 4,62	0,59 ± 0,17
645	159,54 ± 28,45	0,56 ± 0,06

TABLEAU IV.2 – F_{max} et L_{max} déterminés par SPT pour des composites Al/0,25%NTC frittés par HP à différentes températures.

Les essais mécaniques ont révélé une légère augmentation, mais notable, de la force maximale supportée par les composites lorsque la température de frittage augmente. Comme l'a montré le chapitre III, l'élévation de la température de frittage entraîne une augmentation de la densité des composites mais également d'importants changements au niveau des joints de grains. On peut alors penser que l'augmentation de la température de frittage s'accompagne d'une amélioration de la diffusion intergranulaire et par conséquent de la cohésion des matériaux frittés. D'autre part, les travaux menés au cours de cette thèse ne nous permettent pas de conclure sur l'effet des nouvelles phases cristallines (carbure d'aluminium et alumine) aux joints de grains. En effet, ces particules peuvent aussi jouer le rôle de renforts et améliorer ainsi le comportement mécanique des composites Al/NTC ou à l'inverse fragiliser le matériau.

Le dernier paramètre étudié est la teneur en NTC et notamment l'effet de celle-ci sur les propriétés mécaniques des composites Al/NTC. Nous avons pris soin d'utiliser une référence en aluminium pur frittée à partir d'une poudre ayant subi les mêmes traitements mécaniques que ceux appliqués lors de l'étape de dispersion des NTC en voie humide. Le **tableau IV.3** présente les microduretés Vickers et les modules d'Young moyens de composites avec différentes teneurs en NTC frittés par HP et SPS.

Teneur en NTC (% mass.)	Indentation instrumentée		
	Microdureté (Hv)		E (Gpa)
	HP	SPS	HP
0	67,16 ± 3,09	67,80 ± 3,33	72,15 ± 2,71
0,01	66,74 ± 3,57	-	-
0,05	-	65,45 ± 2,71	-
0,1	63,14 ± 2,75	-	-
0,25	59,00 ± 1,85	61,05 ± 1,86	73,31 ± 4,42
0,5	59,94 ± 2,02	59,31 ± 2,53	67,86 ± 2,84
1	57,17 ± 1,89	61,34 ± 2,20	67,78 ± 2,85

TABLEAU IV.3 – Microdureté Vickers et module d'Young moyen de composites Al/NTC avec différentes teneur en NTC frittés à 600°C par HP et SPS.

Les essais d'indentation n'ont pas mis en évidence d'effet de renforcement mécanique induit par les NTC. Les modules d'Young des composites déterminés par cet essai mécanique sont tous

semblables à celui de l'aluminium pur. Ces résultats nous laissent à penser que la sollicitation n'est supportée que par la matrice et qu'il n'y a pas de transfert de charge de la matrice vers les renforts.

En revanche, comme le montre le **tableau IV.4**, les essais de SPT et de traction ont mis en évidence l'existence d'une teneur en NTC pour laquelle le composite présente le meilleur comportement mécanique.

Teneur en NTC (% mass.)	Small Punch Test (SPT)				Essai de traction	
	F_{\max} (N)		L_{\max} (mm)		R_{\max} (Mpa)	A_{\max} (%)
	HP	SPS	HP	SPS	HP	
0	98,00 ±12,36	120,80 ±8,77	0,46 ±0,07	0,37 ±0,09	127,76 ±3,75	3,56 ±0,88
0,01	-	-	-	-	-	-
0,05	101,54 ±11,43	137,00 ±13,01	0,52 ±0,03	0,60 ±0,04	-	-
0,1	-	-	-	-	-	-
0,25	120,80 ±4,62	180,42 ±6,67	0,59 ±0,17	0,75 ±0,04	134,65 ±0,37	7,36 ±0,28
0,5	108,80 ±9,76	115,30 ±3,82	0,56 ±0,04	0,51 ±0,06	117,44 ±4,09	6,48 ±0,67
1	99,42 ±3,98	89,92 ±12,7	0,50 ±0,09	0,47 ±0,03	112,97 ±6,31	5,72 ±1,22

TABLEAU IV.4 – Résultats des essais de SPT (F_{\max} et L_{\max}) et de traction (R_{\max} et A_{\max}) pour des composites avec différentes teneurs en NTC frittés à 600°C par HP et SPS.

En effet, les propriétés mécaniques déterminées passent toutes par un maximum pour un taux en NTC de 0,25% en masse. Une telle évolution du comportement mécanique en fonction de la teneur en NTC a déjà été observée dans la littérature [28, 29, 33, 34].

On pourrait penser que cette amélioration n'est due qu'à la diminution de la taille de grains des composites mis en évidence dans le chapitre précédent. Cependant, les essais mécaniques mettent aussi en évidence une amélioration de l'allongement à la rupture des composites Al/NTC, ce qui ne peut être imputé à l'affinement de la microstructure. La **figure IV.17.a** illustre les hypothèses proposées pour expliquer ce résultat.

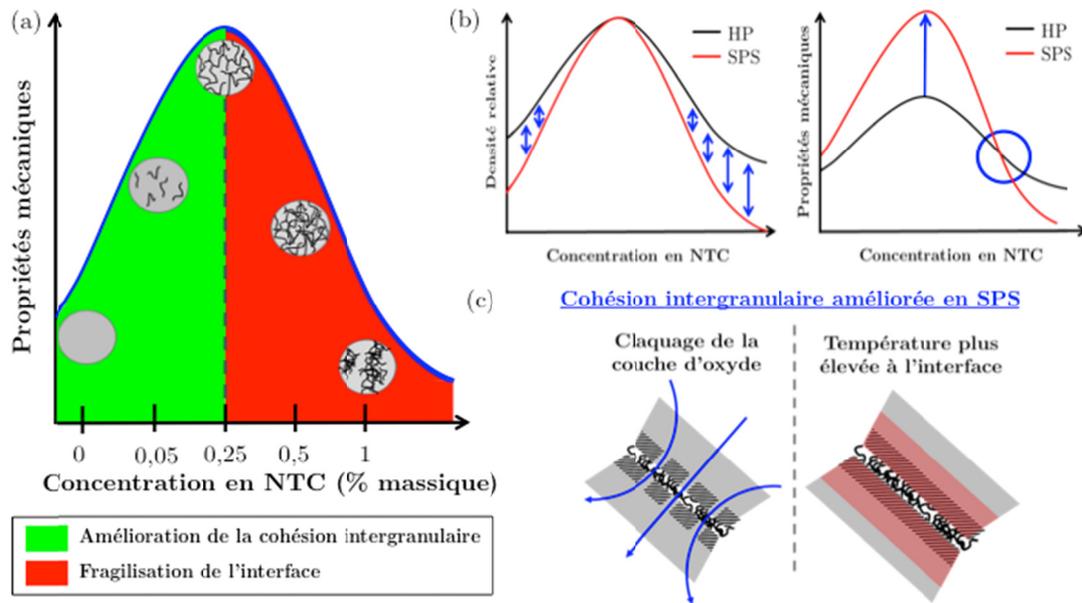


FIGURE IV.17 – hypothèses proposées pour expliquer (a) l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en NTC et (b) l'effet de la cohésion intergranulaire sur les propriétés mécaniques et (c) le renforcement mécanique des matériaux frittés par SPS.

La présence des NTC entraîne deux phénomènes antagonistes suivant la teneur ajoutée : l'amélioration de la cohésion des matériaux frittés et la fragilisation des interfaces. Pour les teneurs en NTC allant jusqu'à 0,25% en masse, les NTC jouent indirectement un rôle positif sur le comportement mécanique des composites. L'étude menée par Jeong *et al.* [119] met d'ailleurs en évidence l'effet des NTC sur l'oxydation des particules d'aluminium. Ainsi, les NTC permettraient de réduire la température de cristallisation de la couche d'oxyde amorphe et donc favoriseraient sa rupture, ce qui contribuerait à améliorer la cohésion intergranulaire des composites qui, comme le montre la **figure IV.17.b**, participe majoritairement au renforcement mécanique. En effet, pour des teneurs en NTC inférieures à 0,25% en masse, les composites frittés par SPS présentent des propriétés mécaniques supérieures à ceux frittés par HP alors que leur densité est plus faible. En revanche pour des teneurs plus élevées, les NTC partiellement sous forme d'agglomérats augmentent l'épaisseur des joints de grains et nuisent à la densification des composites. D'autre part, la **figure IV.17.b** montre que le renforcement mécanique observé pour les composites est nettement plus marqué dans le cas d'un frittage par SPS. A nouveau, cette différence peut s'expliquer par une amélioration de la cohésion intergranulaire. Deux hypothèses sont proposées dans la **figure IV.17.c** pour expliquer le meilleur comportement mécanique des matériaux frittés par SPS. Au cours du SPS, la température aux interfaces peut être nettement supérieure à celle programmée. Il a été montré précédemment que l'élévation de la température permet d'améliorer la cohésion entre les grains. De plus, la tension appliquée au cours de la consolidation est suffisante pour générer des micro-claquages de la couche d'oxyde isolante à la surface des grains d'aluminium. La rupture de cette couche, connue pour limiter le frittage de l'aluminium, contribue à améliorer la cohésion des matériaux frittés par SPS.

Ainsi, les NTC agissent indirectement sur l'augmentation de la force maximale en SPT et de la contrainte à la rupture en traction en améliorant la cohésion intergranulaire des composites.

De plus, les résultats des essais mécaniques ne mettent pas en évidence de transfert de charge entre la matrice et les renforts puisque les sollicitations semblent n'être supportées que par l'aluminium. Cependant les NTC présents aux joints de grains peuvent limiter la propagation de la déformation plastique d'un grain à l'autre. D'ailleurs la faible dimension des NTC devant celle des grains d'aluminium nous amène à penser que les composites Al/NTC s'apparentent davantage à des composites à renforts particuliers plutôt qu'à des composites à renforts fibreux. En effet, dans le cas de composites Al/NTC présentant une bonne cohésion intergranulaire, les NTC permettraient de bloquer la migration des dislocations d'un grain à l'autre. Par ailleurs, l'observation des faciès de rupture met aussi en évidence la contribution des NTC à l'augmentation de l'allongement avant la rupture des composites. En effet, la **figure IV.18** présente un NTC tendu entre deux grains. Les NTC apportent aussi une résistance supplémentaire, bien que minime, à la propagation des fissures intergranulaires et contribuent ainsi à l'amélioration du comportement mécanique des composites Al/NTC.

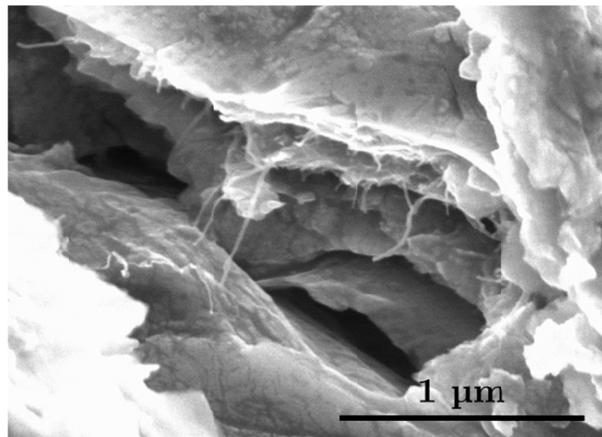


FIGURE IV.18 - micrographie MEB d'une fissure dans un composite Al/0,25%NTC.

Les composites frittés au cours de cette étude se caractérisent donc par une augmentation simultanée de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Quelques études ont fait le même constat [28, 30]. Néanmoins, ces résultats sont contraires à la majorité des travaux publiés dans la littérature pour lesquels les composites Al/NTC présentent une forte dégradation de l'allongement à la rupture [18, 29, 39]. Cependant, les détails concernant l'élaboration des échantillons d'aluminium pur utilisés comme référence ne sont pas toujours clairement définis. On peut alors se demander si les références ont bien été élaborées par métallurgie des poudres et si les poudres ont subi les mêmes traitements que ceux appliqués aux poudres composites. De plus, l'évolution des caractéristiques microstructurales telles que la taille de grains n'est souvent pas décrite. Or, la diminution de la taille de grains, fréquente dans le cas de traitements thermo-mécaniques (extrusion, laminage à chaud), entraîne la chute de l'allongement à la rupture. Il est ainsi difficile de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

Chapitre V

Tentative d'optimisation du renforcement mécanique des composites Al/NTC par le broyage de la poudre

Sommaire

1. Introduction	95
2. Partie expérimentale	96
2.1. <i>Broyage et frittage des poudres</i>	96
2.2. <i>Méthodes de caractérisation</i>	96
3. Effet du temps de broyage sur la morphologie des poudres	96
3.1. <i>Evolution de la morphologie des particules d'aluminium en fonction du temps de broyage</i>	96
3.2. <i>Evolution de la morphologie des NTC en fonction du temps de broyage</i>	98
3.3. <i>Localisation des NTC dans les poudres composites broyées</i>	100
4. Effet du temps de broyage sur la microstructure des composites	101
4.1. <i>Evolution de la densité en fonction du temps de broyage</i>	102
4.2. <i>Evolution de la morphologie des grains en fonction du temps de broyage</i>	102
5. Effet du temps de broyage sur les propriétés mécaniques des composites	106
5.1. <i>Evolution de la microdureté Vickers en fonction du temps de broyage</i>	106
5.2. <i>Evolution du comportement en SPT en fonction du temps de broyage</i>	106
6. Synthèse et interprétation des résultats	108

1. Introduction

Les travaux publiés dans la littérature montrent que le renforcement mécanique des composites Al/NTC est amplifié lorsque les poudres sont broyées longuement en voie sèche. Bradbury *et al.* ont élaboré, par métallurgie des poudres, un composite Al/1%NTC à partir d'une poudre broyée 20 h dont la dureté Vickers est augmentée de 33% par rapport à celle de l'aluminium broyé de la même façon [43]. De même, les travaux d'Esawi *et al.* et Pérez-Bustamante *et al.* présentent des composites Al/0,5%NTC frittés à partir d'une poudre broyée 5 h dont la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture sont respectivement augmentées de 41% et 20% par rapport à celles de l'aluminium pur [24, 28]. Le broyage s'accompagne généralement d'un affinement de la granulométrie de la poudre qui est intensifié par la présence des NTC [43]. Comme il a été souligné dans le premier chapitre, la diminution de la taille de grains des matériaux induit une amélioration de leurs propriétés mécaniques. Certains auteurs affirment que le renforcement mécanique des composites Al/NTC n'est pas dû qu'au seul affinement de la microstructure mais que les NTC, intégrés aux particules d'aluminium lors du broyage,

contribuent aussi à l'amélioration du comportement mécanique [43, 29]. Dans ce chapitre, l'effet du temps de broyage sur la microstructure et les propriétés mécaniques des composites est étudié afin de distinguer la contribution de l'affinement de la microstructure de celui des NTC dans le renforcement mécanique des composites Al/NTC.

2. Partie expérimentale

2.1. Broyage et frittage des poudres

Au cours de cette étude, les poudres d'aluminium pur et composites (Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC) élaborées suivant le protocole de dispersion en voie humide, développé dans le chapitre II, sont utilisées comme matière première. Ces poudres sont broyées en voie sèche à l'aide d'un broyeur planétaire pendant des durées différentes (1 h, 3 h, 5 h, 10 h et 20 h). Les conditions opératoires sont similaires à celles appliquées lors de la dispersion en voie sèche des NTC décrites dans le chapitre II. Les poudres sont chargées dans un bol contenant 30 billes en acier INOX (6 avec un $\varnothing = 20$ mm et 24 avec un $\varnothing = 10$ mm), soit un ratio bille : poudre de 18:1. Le broyage est effectué avec une vitesse de rotation du bol de 250 tr/min et la durée du broyage est divisée en périodes de 30 min séparées par des pauses de 15 min. Cette précaution est prise pour limiter l'élévation de la température dans le bol. De plus, la poudre composite est broyée avec 2% en masse d'acide stéarique utilisé comme lubrifiant. Les poudres broyées sont ensuite consolidées par HP à 600°C (30 mn et 80 MPa) suivant le cycle de frittage présenté dans le chapitre III.

2.2. Méthodes de caractérisation

La poudre et la microstructure des matériaux frittés (aluminium pur de référence et les composites Al/NTC) sont analysées par MEB (le modèle est décrit dans le chapitre III, *cf chap. III, § 2.3.1*). La taille de grains des matériaux frittés est déterminée suivant la méthode d'analyse d'images précédemment utilisée. De même, les propriétés mécaniques sont caractérisées par microindentation Vickers et Small Punch Test (SPT) dont les descriptions sont présentées dans le chapitre précédent (*cf chap. IV, § 2.1 et 2.2*).

3. Effet du temps de broyage sur la morphologie de la poudre

L'étude bibliographique, présentée dans le chapitre I, a fait état de l'effet du broyage en voie sèche sur la dispersion des NTC au sein de la poudre d'aluminium. Dans cette étude, il sera question de l'effet de la durée du broyage sur la morphologie des poudres.

3.1. Evolution de la morphologie des particules d'aluminium en fonction du temps de broyage

La **figure V.1** présente l'évolution de la morphologie des poudres composites d'aluminium pur en fonction de la durée du broyage. Seules les micrographies MEB de la poudre Al/0,5%NTC sont présentées car l'observation des NTC y est plus aisée.

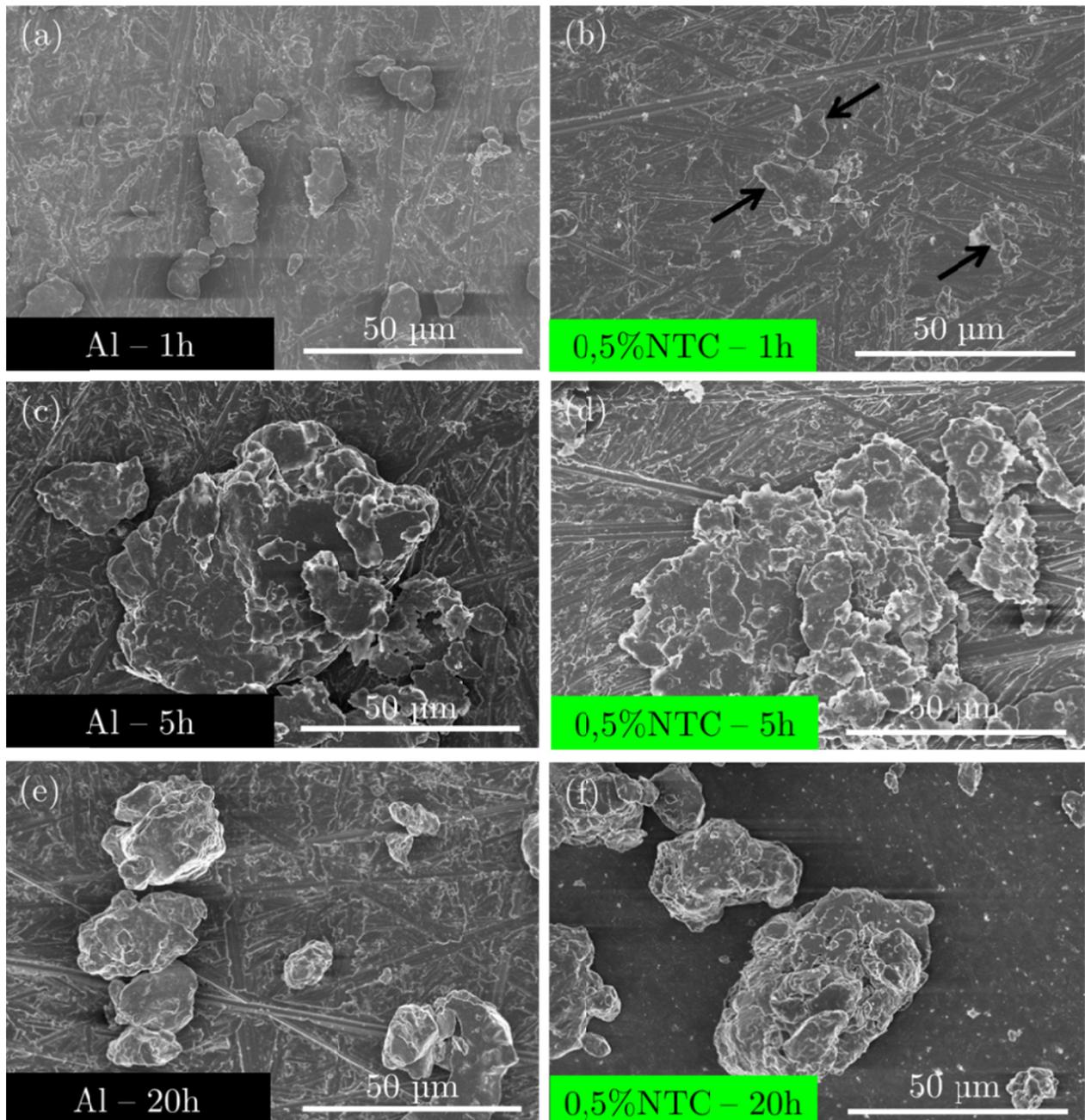


FIGURE V.1 - Micrographies MEB en électrons secondaires des poudres d'aluminium pur et des poudres composites Al/0,5%NTC broyées pendant (a et b) 1 h, (c et d) 3 h et (e et f) 20 h.

Les poudres, contenant ou non des NTC, évoluent de manière similaire. Après 1h de broyage, la forme des particules d'aluminium est légèrement altérée et on distingue la présence de quelques agglomérats d'une taille inférieure à 25 µm (**figures V.1.a et b**). Pour mémoire, la poudre d'aluminium est initialement constituée de particules de taille inférieure à 10 µm. A la suite d'un broyage de 5 h, les particules d'aluminium sont aplaties sous forme de flocons et s'agglomèrent. La taille des agglomérats formés excèdent alors 50 µm comme le montrent les **figures V.1.c et d**. Les poudres broyées 20 h se présentent aussi sous la forme d'agglomérats mais de taille plus faible, environ 25 µm pour l'aluminium pur et inférieure à 50 µm pour la poudre Al/0,5%NTC (**figures V.1.d et e**). Ainsi, les particules d'aluminium sont, dans un premier temps, aplaties sous l'impact des billes avant de s'agglomérer, par soudage froid. La

taille des agglomérats augmente alors jusqu'à une certaine durée au-delà de laquelle leur taille diminue.

3.2. Evolution de la morphologie des NTC en fonction du temps de broyage

L'évolution de la morphologie des NTC est suivie par MEB comme le montre la **figure V.2** regroupant les micrographies de la poudre Al/0,5%NTC. Signalons que les micrographies MEB présentées n'ont pas toutes été réalisées au même grandissement.

Les **figures V.2.a et b** présentent la poudre élaborée suivant le protocole développé dans le chapitre I. Cette poudre n'a pas subi de broyage à sec supplémentaire. Les NTC, répartis au sein de la poudre d'aluminium, ont une longueur comprise entre 1 μm et 2 μm et un diamètre d'environ 10 nm. Après 1 h de broyage, les NTC conservent leur structure tubulaire et sont très légèrement raccourcis comme le montrent les **figures V.2.c et d**. L'augmentation de la durée du broyage entraîne la réduction de la longueur des NTC. Après 5 h et 10 h de broyage, seuls des NTC (flèches noires) de longueur inférieure à 300 nm sont encore visibles comme le montrent les **figures V.2.e, f, g et h**. De plus, pour une durée de broyage de 10 h, la quantité de ces fragments de NTC est considérablement réduite et leur observation devient difficile. Après 20 h de broyage, les NTC ne sont plus visibles à la surface des particules d'aluminium (**figure V.2.i et j**). Dans la littérature, de nombreux auteurs supposent que les NTC sont intégrés dans les particules d'aluminium [40, 34], ce qui rendrait leur observation en MEB impossible.

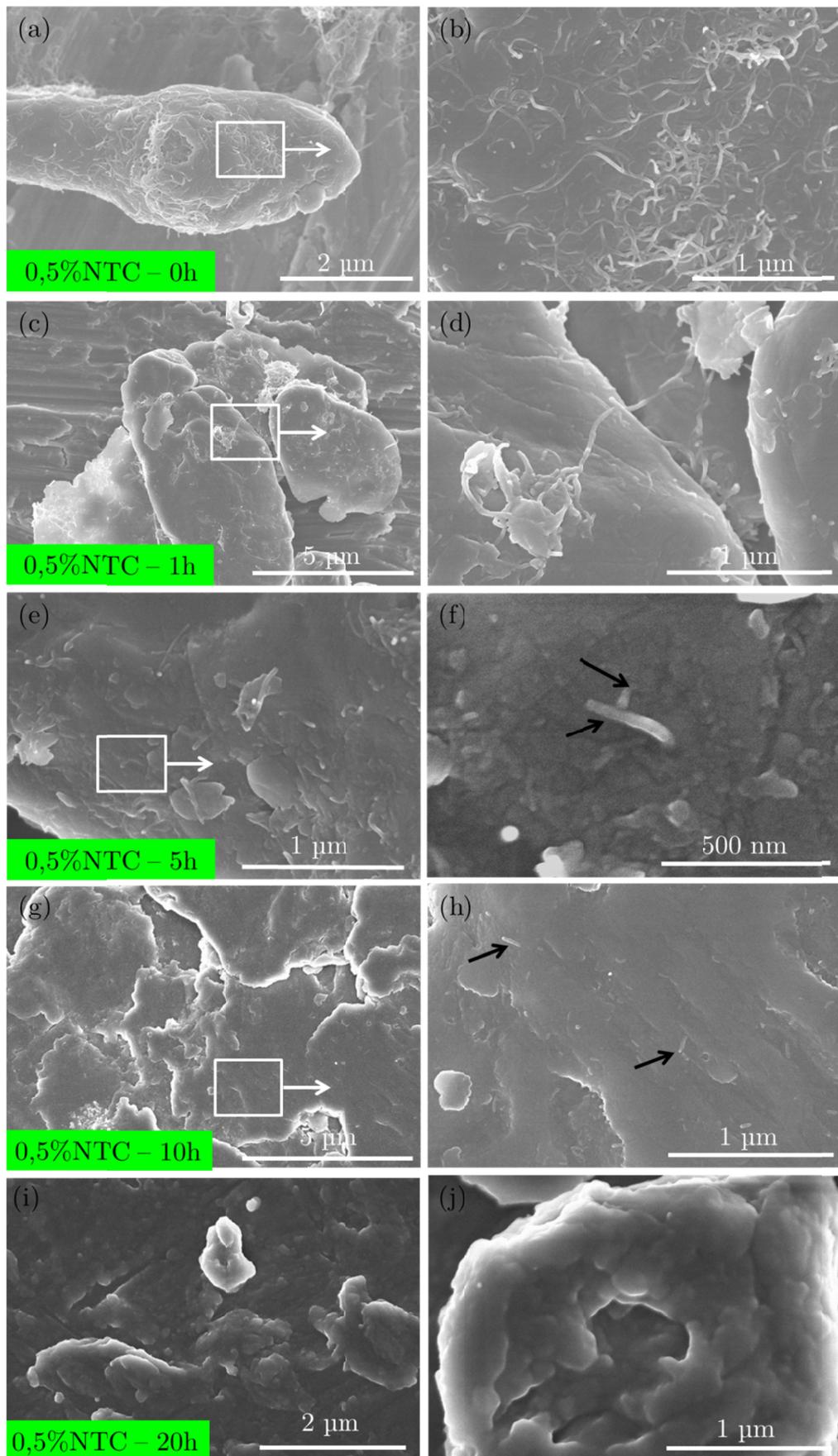


FIGURE V.2 - Micrographies MEB en électrons secondaires des NTC contenus dans la poudre composite Al/0,5%NTC (a et b) avant broyage et après un broyage de (c et d) 1 h, (e et f) 5 h, (g et h) 10 h et (i et j) 20 h.

La **figure V.3** regroupe des micrographies MET de la poudre composite Al/0,5%NTC broyée pendant 10 h.

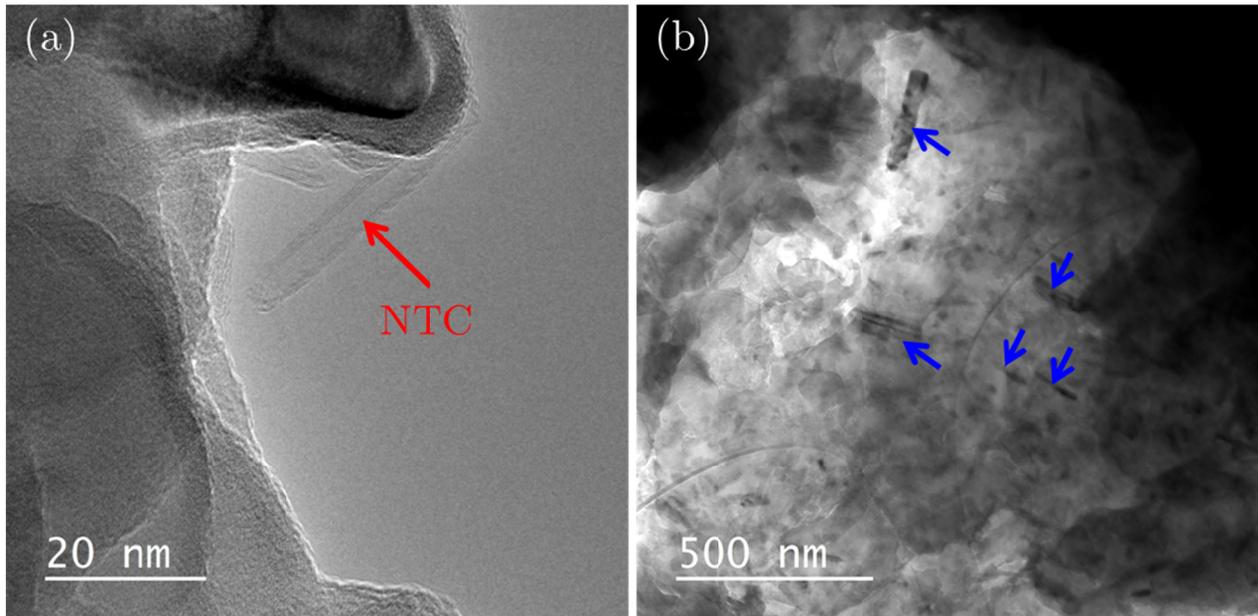


FIGURE V.3 - Micrographies MET en champ clair (a) d'un NTC et (b) de carbures d'aluminium dans la poudre composite Al/0,5%NTC broyée 10h.

Nous avons eu beaucoup de difficulté à observer des NTC au sein de la poudre composite broyée 10 h tant leur nombre est faible. La **figure V.3.a** présente un NTC de moins de 50 nm constitué de très peu de feuillets. Pour rappel, les NTC initiaux ont une longueur de 1,5 μm et un diamètre externe de 10 nm. De plus, comme le montre la **figure V.3.b**, de nombreux carbures d'aluminium (flèches bleues) sont présents au sein de la poudre. Ces carbures se sont formés lors du broyage. Ceci indique que la température atteinte par la poudre composite lors du broyage a permis la réaction entre l'aluminium et les NTC. De plus, comme le montre la **figure V.3.a**, ces observations sont en contradiction avec l'hypothèse de l'intégration des NTC dans les particules d'aluminium et démontrent au contraire que ces derniers sont très fortement détruits par le broyage et tendent à réagir avec l'aluminium pour former des carbures. En effet, les NTC très endommagés présentent une forte réactivité [64, 93].

3.3. Localisation des NTC dans les poudres composites broyées

Comme le montre la **figure V.4**, les matériaux frittés par HP (600 °C, 30 mn) à partir de poudres composites Al/NTC broyées 3 h et 10 h sont observés par MET pour déterminer si les NTC restants sont répartis aux joints de grains ou directement incorporés dans les grains. Les **figures V.4.a et b** montrent que les NTC ne sont pas incorporés dans les grains d'Al au cours du broyage. A la différence du composite fritté à partir de poudre broyée 3h, il est très difficile d'observer les NTC aux joints de grains après 10 h de broyage. En revanche, de nombreux carbures d'aluminium ont été observés dans les deux composites, comme le montrent les **figures V.4.c et d**. Pour les deux matériaux, ces interphases croissent uniquement perpendiculairement aux joints de grains confirmant que les NTC y sont localisés. De plus, les dimensions de ces carbures d'aluminium diffèrent d'un composite à l'autre. Les bâtonnets formés

dans le composite fritté à partir d'une poudre broyée 10 h sont nettement plus courts. Il n'y a donc pas d'incorporation de NTC dans la matrice d'aluminium mais réaction entre les NTC et l'aluminium pour former des carbures aux joints de grains.

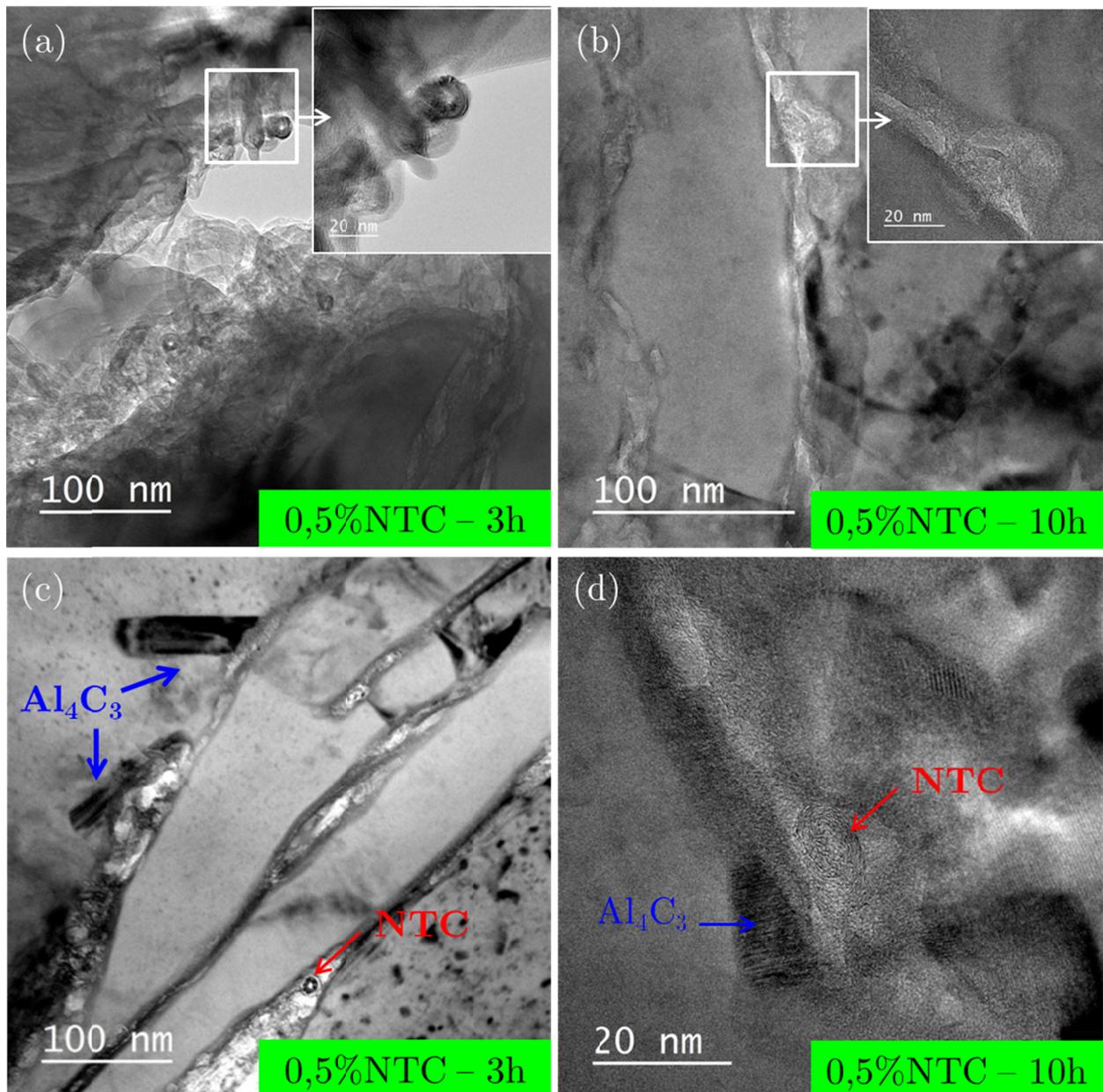


FIGURE V.4 - Micrographies MET en champ clair des composites Al/0,5%NTC frittés par HP (600°C, 30 mn) à partir de poudres broyées (a et c) 3h et (b et d) 10 h.

4. Effet du temps de broyage sur la microstructure des composites

Au vu des modifications observées dans les poudres composites et celle d'aluminium pur lors du broyage, il est nécessaire d'étudier la microstructure des matériaux frittés. Ainsi, l'évolution de la densité et de la morphologie des grains (taille et forme) des matériaux frittés par HP à 600 °C en fonction du temps de broyage est étudiée dans cette partie.

4.1. Evolution de la densité en fonction du temps de broyage

La **figure V.5** présente l'évolution de la densité relative des composites (Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC) et de l'aluminium frittés par HP à 600 °C. Les densités regroupées sur cette figure sont déterminées suivant la méthode d'Archimède.

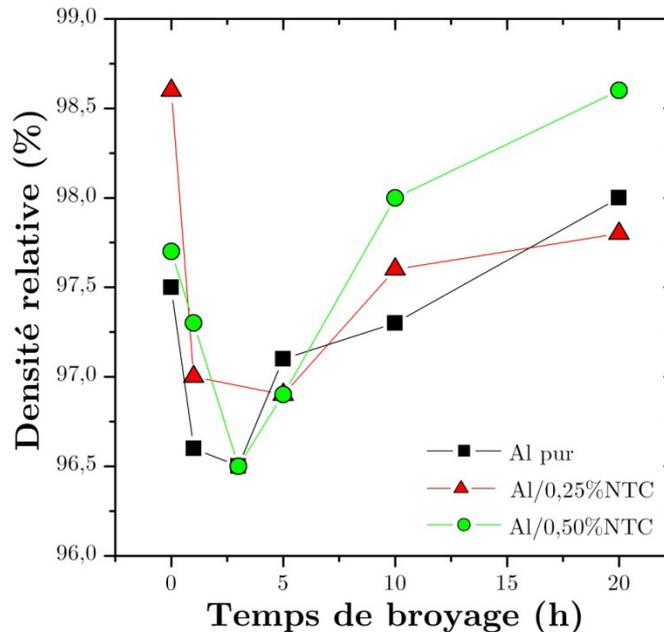


FIGURE V.5 - Evolution de la densité relative de l'aluminium pur et des composite Al/0,5%NTC et Al/0,25%NTC en fonction du temps de broyage des poudres.

Initialement, le composite Al/0,25%NTC est le plus dense (98,6%) et l'aluminium pur est le plus poreux (97,5%). Les densités relatives des matériaux varient de manière identique avec l'augmentation de la durée du broyage. En effet, elles diminuent pour des temps de broyage inférieurs à 5 h (3 h pour le composite Al/0,25%NTC) avant d'augmenter avec la durée du broyage. Après 20 h de broyage, le composite Al/0,5%NTC présente la densité la plus élevée (98,6%) et le composite Al/0,25%NTC est le moins dense (97,8%). La déformation et l'agglomération des particules d'aluminium, mises en évidence précédemment, coïncident avec la diminution de la densité des matériaux frittés. Pour des durées de broyage comprises entre 1 h et 5h, les agglomérats formés ne sont certainement pas denses. En effet, il se pourrait que du gaz (Argon) soit enfermé dans les agglomérats sous l'effet du soudage froid des particules. Lorsque la durée de broyage augmente, les agglomérats sont cassés et les gaz occlus sont libérés, ce qui explique l'augmentation de la densité observée pour les matériaux frittés à partir de poudres broyées plus de 5 h.

4.2. Evolution de la morphologie des grains en fonction du temps de broyage

La morphologie des grains des matériaux frittés est analysée par MEB afin d'étudier l'influence du temps de broyage sur la disposition, la forme et la taille des grains.

4.2.1. Evolution de la forme des grains en fonction du temps de broyage

Les micrographies MEB de la **figure V.6** présentent les microstructures des échantillons d'aluminium pur frittés à partir de poudres broyées pendant des durées différentes.

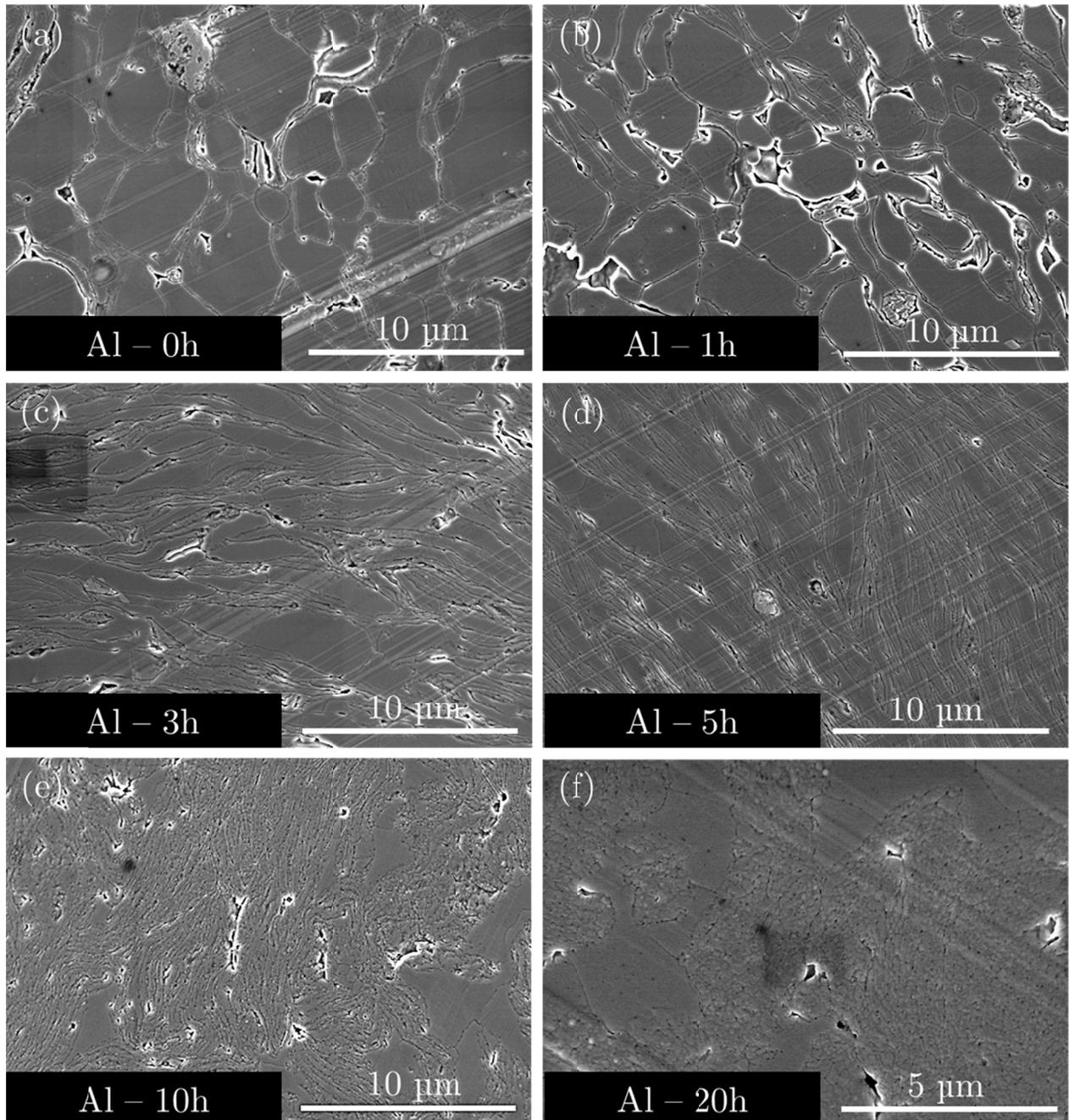


FIGURE V.6 – Micrographies MEB en électrons secondaires de la microstructure de l'aluminium pur élaboré à partir de poudres broyées pendant (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h, (e) 10 h et (f) 20 h.

Les micrographies des composites ne sont pas présentées car, comme pour les poudres, la forme des grains varie de la même manière que celle des grains de l'aluminium pur. Les **figures V.6.a et b** confirment la préservation de la morphologie de la poudre après 1 h de broyage. En outre, la comparaison de ces deux micrographies met en évidence une augmentation de la quantité et de la taille des pores en accord avec la diminution de la densité relative observée précédemment.

Les microstructures des échantillons frittés à partir des poudres broyées 3 h et 5 h sont caractérisées par l'alignement de leurs joints de grains (**figures V.6.c et d**). En effet, les particules d'aluminium, aplaties sous forme de flocons d'épaisseurs différentes, s'alignent lors de la compaction avant frittage. De plus, l'épaisseur des flocons diminue lorsque le temps de broyage augmente. Les **figures V.4.f et g** présentent des microstructures bimodales constituées de grains nanométriques (taille inférieure à 100 nm) répartis autour de grains micrométriques (taille inférieure à 5 μm). De plus, comme l'a montré la **figure V.5**, l'échantillon présenté en **figure V.6.f** apparaît plus dense que les autres mais présente, néanmoins, quelques pores.

La **figure V.7** présente les microstructures à plus fort grossissement de l'aluminium pur fritté à partir de poudres broyées pendant 5h (b) et 10h (a).

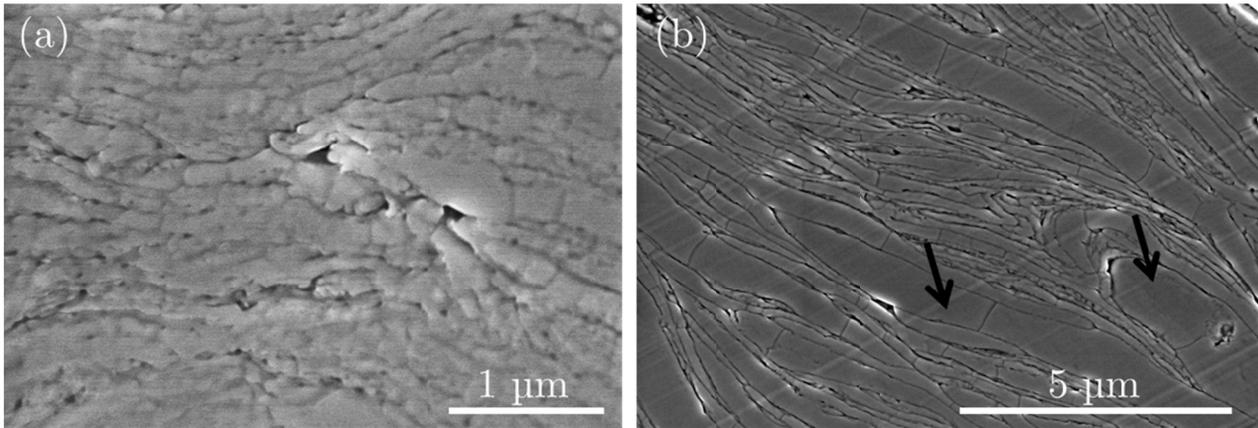


FIGURE V.7 – Micrographie MEB en électrons secondaires de la microstructure de l'aluminium pur élaboré à partir de poudres broyées pendant (a) 10 h et (b) 5 h à plus fort grossissement.

La formation de carbures durant le broyage indique que la température peut atteindre des valeurs élevées. Ainsi, l'affinement microstructurale visible sur la **figure V.7.a** est compatible avec une recristallisation dynamique lors du broyage, du fait des fortes déformations et des températures élevées. De plus, l'alignement des grains nanométriques correspond à la forme des flocons d'aluminium observés dans les échantillons frittés à partir de poudre broyée moins longtemps. D'autre part, en ce qui concerne les gros grains, comme le montre la **figure V.5.b** (flèches noires), la microstructure de l'échantillon d'aluminium pur élaboré à partir d'une poudre broyée pendant 5h se caractérise aussi par la présence de gros grains peu déformés de taille semblable à ceux observés dans les échantillons élaborés à partir de poudres broyées 10 h ou 20 h. Deux hypothèses peuvent être émises quant à la présence de ces gros grains : soit il s'agit de grains peu altérés par le broyage qui n'ont donc pas recristallisé, soit comme le suggère l'étude microstructurale présentée dans le chapitre précédent qui montre une légère croissance granulaire lors du frittage par HP, ces grains résultent d'une croissance anormale du fait de l'importante hétérogénéité de la microstructure et de la réactivité exacerbées des grains nanométriques. Ainsi, pour des durées inférieures à 5 h, le broyage en voie sèche est à l'origine d'une augmentation de la porosité des matériaux frittés. Pour des durées de broyage plus longues, la densité des matériaux augmente mais le broyage conduit à des microstructures hétérogènes.

4.2.2. Evolution de la taille de grains en fonction du temps de broyage

L'observation de la microstructure des composites (Al/0,5%NTC et Al/0,25%NTC) et de l'aluminium pur (**figure V.6**), nous a permis d'étudier l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps de broyage. Les matériaux frittés à partir de poudres broyées pendant plus de 10 h ne sont pas étudiés dans cette partie, puisque la technique d'analyse d'images utilisée est difficilement applicable dans le cas de grains nanométriques. De plus, il n'est pas judicieux de caractériser une microstructure bimodale par une taille moyenne de grains. La **figure V.8** présente l'évolution de la taille moyenne des grains des matériaux frittés pour différentes durées de broyage (0 h, 1 h, 3 h et 5 h).

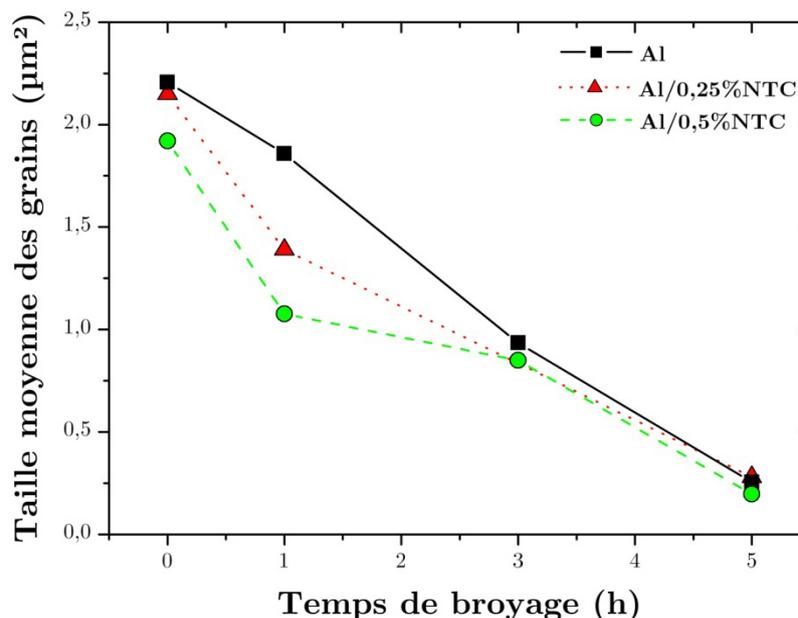


FIGURE V.8 - Evolution de la taille moyenne de grains de l'aluminium pur et des composites Al/0,5%NTC et Al/0,25%NTC en fonction du temps de broyage des poudres.

Comme il a été vu, la microstructure des trois matériaux s'affine lorsque la durée du broyage augmente. Avant broyage, la granulométrie de la poudre d'aluminium est la plus élevée devant celle du composite Al/0,25%NTC suivie de celle du composite Al/0,5%NTC. Il faut rappeler que ces poudres ont déjà subi un broyage en voie humide lors de l'élaboration. L'étude microstructurale, menée dans le chapitre III, a démontré que l'augmentation de la teneur en NTC intensifie l'affinement de la poudre composite lors du broyage. Cet ordre est respecté jusqu'à ce que le temps de broyage atteigne 3 h. De plus, l'écart entre les tailles moyennes de grains est amplifié après 1 h de broyage. Au-delà de 3 h de broyage, les tailles moyennes de grains des matériaux deviennent similaires. Cela peut s'expliquer par l'endommagement des NTC constaté précédemment. Il semblerait donc, dans notre cas, que l'affinement de la microstructure engendré par la présence des NTC ne soit plus significatif pour une durée de broyage supérieure ou égale à 3 h.

5. Effet du temps de broyage sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'aluminium pur et des composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC élaborés à partir de poudres broyées pendant différentes durées sont étudiées par l'intermédiaire d'essais de microindentation Vickers et de SPT.

5.1. Evolution de la microdureté Vickers en fonction du temps de broyage

Les microduretés Vickers des matériaux frittés à partir de poudres broyées pendant des durées croissantes sont présentées sur la **figure V.9**.

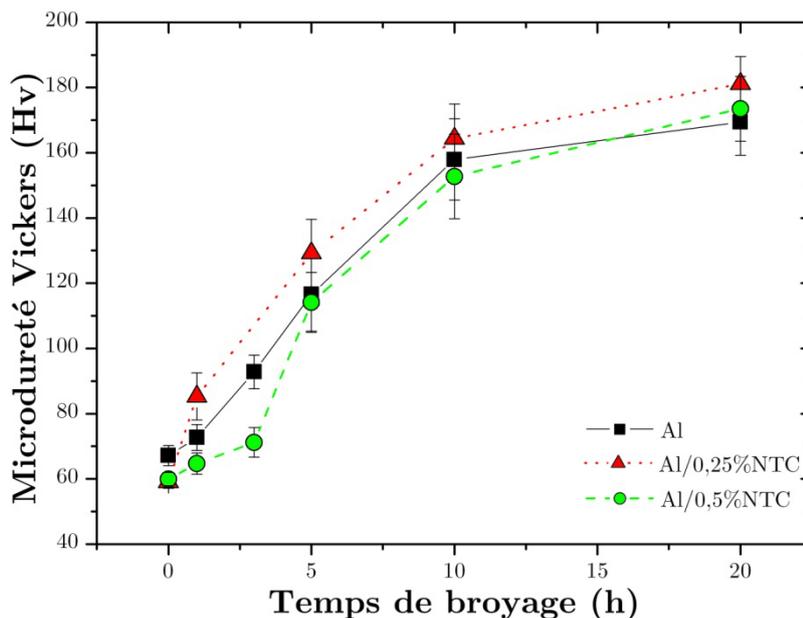


FIGURE V.9 - Evolution de la microdureté Vickers de l'aluminium pur et des composites Al/0,5%NTC et Al/0,25%NTC en fonction du temps de broyage des poudres.

Quel que soit le matériau, la valeur de la dureté augmente fortement pour des temps de broyage inférieurs à 10 h puis croît plus faiblement entre 10 h et 20 h de broyage. Après 20 h de broyage, les duretés mesurées sont multipliées par ≈ 3 par rapport à celle des matériaux frittés à partir de poudres non broyées. Comme il a été vu précédemment, les essais de microindentation ne permettent pas de mettre en évidence la contribution des NTC dans le renforcement mécanique puisque les valeurs de dureté des trois matériaux sont similaires quelle que soit la durée du broyage appliquée. Néanmoins, la **figure V.9** démontre que la microdureté Vickers est très sensible au temps de broyage.

5.2. Evolution du comportement en SPT en fonction du temps de broyage

Les changements de comportement en SPT pour l'aluminium pur et les composites élaborés à partir de poudres broyées pendant des temps différents sont quantifiés en étudiant l'influence du temps de broyage sur les valeurs de F_{\max} et de L_{\max} déterminées pour les matériaux frittés.

5.2.1. Evolution de F_{max} en fonction du temps de broyage

La **figure V.10** regroupe les forces maximales en SPT (F_{max}) en fonction du temps de broyage pour les trois matériaux frittés.

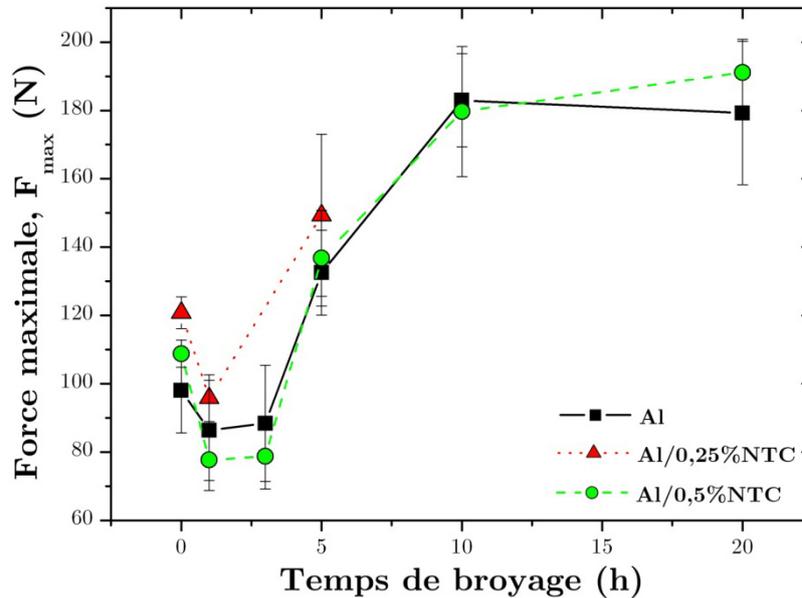


FIGURE V.10 - Evolution de F_{max} pour l'aluminium pur et les composites Al/0,5%NTC et Al/0,25%NTC en fonction du temps de broyage des poudres.

Avant broyage, comme l'a montré le chapitre précédent, la force maximale supportée par le composite Al/0,25%NTC est la plus élevée devant celle de l'aluminium pur et du composite Al/0,5%NTC. L'évolution des valeurs de F_{max} pour les trois matériaux en fonction du temps de broyage est semblable. En effet, F_{max} diminue fortement et atteint des valeurs minimales pour 1 h et 3h de broyage avant d'augmenter considérablement avec le temps de broyage. Les valeurs de F_{max} pour les composites frittés à partir de poudres broyées 5 h sont supérieures à celle de l'aluminium pur. De plus, à partir de 5 h de broyage, les valeurs de F_{max} des trois matériaux augmentent avec le temps de broyage et deviennent supérieures à celles des matériaux élaborés à partir de poudres non broyées. Pour les faibles temps de broyage, la diminution des valeurs de F_{max} des trois matériaux coïncide exactement avec la dégradation de densité présentée sur la **figure V.5**. Ainsi, pour des temps de broyage allant jusqu'à 3h, la porosité induite par le broyage nuit fortement à la force maximale supportée par les matériaux avant de rompre. Pour des durées de broyage supérieures ou égales à 5 h, l'augmentation de F_{max} pour les trois matériaux peut s'expliquer à la fois par l'amélioration de la densité et l'affinement de la microstructure. En effet, la comparaison des valeurs de F_{max} pour les matériaux frittés à partir de poudres broyées ou non confirme l'effet considérable de l'affinement de la microstructure sur le renforcement mécanique des matériaux.

5.2.2. Evolution de L_{max} en fonction du temps de broyage

De la même manière que pour F_{max} , les déplacements à la force maximale (L_{max}) des matériaux frittés à partir des poudres broyées pendant des durées différentes sont regroupés sur la figure V.11.

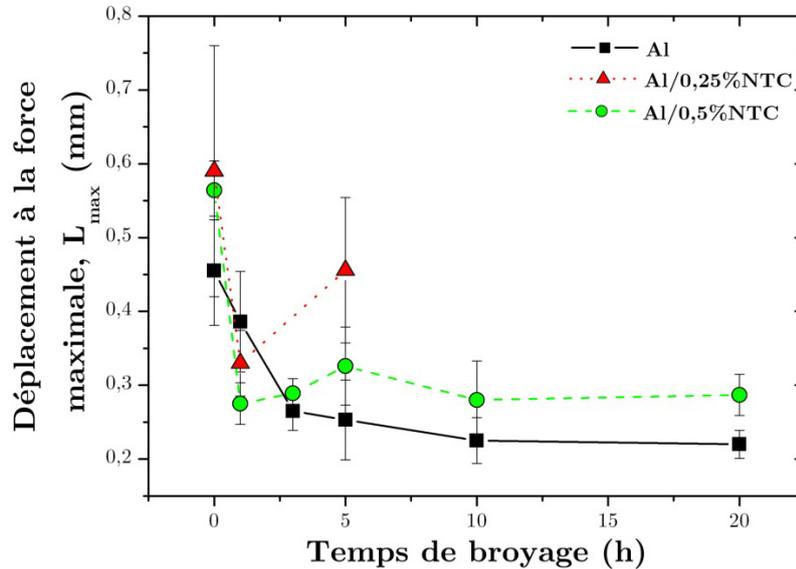


FIGURE V.11 - Evolution de L_{max} pour l'aluminium pur et les composites Al/0,5%NTC et Al/0,25%NTC en fonction du temps de broyage des poudres.

L'augmentation de la durée du broyage des poudres nuit à L_{max} pour l'aluminium pur et les composites. Après 1 h de broyage, le déplacement à la force maximale des matériaux est considérablement réduit. En effet, les valeurs de L_{max} des matériaux frittés à partir de poudres non broyées sont nettement supérieures à celles des matériaux élaborés à partir de poudres broyées. Dans le cas de l'aluminium pur, L_{max} diminue avec le temps de broyage. En revanche, après 5 h de broyage, les valeurs de L_{max} des composites augmentent légèrement avec la durée du broyage. De plus, les composites présentent des valeurs de L_{max} plus élevées que celles de l'aluminium pur. Ainsi, la dégradation de la densité et l'affinement de la microstructure participent simultanément à la diminution du déplacement à la rupture.

6. Synthèse et interprétation des résultats

Dans ce chapitre, l'influence du broyage des poudres sur les propriétés mécaniques des composites est étudiée afin de distinguer la contribution de l'affinement de la microstructure de celle des NTC sur le renforcement mécanique des composites Al/NTC. Pour cela, les comportements mécaniques de l'aluminium pur et des composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC élaborés à partir de poudres broyées en voie sèche pendant des durées différentes sont caractérisés par microindentation Vickers et SPT.

L'observation par MEB des poudres après différents temps de broyages a mis en évidence les modifications apportées aux particules d'aluminium et la dégradation des NTC. Avec ou sans NTC, la morphologie de la poudre évolue de manière similaire lors du broyage. En effet, dans un

premier temps, les particules d'aluminium sont déformées sous forme de flocons et s'agglomèrent. La taille de ces agglomérats augmente puis diminue lorsque la durée de broyage augmente. En ce qui concerne les NTC, le broyage altère considérablement leur structure. Leur longueur diminue fortement avec la durée du broyage. A partir de 10 h, seuls des fragments de NTC d'une longueur inférieure à 300 nm sont encore visibles. De plus, de nombreux carbures d'aluminium se sont formés lors du broyage du fait de l'élévation de la température et de la réactivité accrue des NTC endommagés. Au-delà de 20 h de broyage, les NTC ne sont plus visibles et seuls des carbures sont observés.

Il est évident que les modifications apportées aux poudres ont des répercussions sur la microstructure des matériaux frittés. Le phénomène de déformation/agglomération des particules d'aluminium, observé pour les premières heures de broyage (jusqu'à 3 h), est à l'origine de la forte dégradation de la densité des matériaux frittés. En effet, le soudage froid des flocons d'aluminium entraîne l'emprisonnement de gaz au sein des agglomérats formés. Pour des durées de broyage supérieures à 5 h, les agglomérats sont cassés et les gaz occlus sont libérés expliquant ainsi l'augmentation de la densité des matériaux dont la microstructure est constituée de flocons d'aluminium, d'épaisseurs différentes, empilés.

En outre, le broyage des poudres engendre un affinement de la microstructure des matériaux frittés, comme le montre le **tableau V.1** rassemblant les aires moyenne de grains de l'aluminium pur et des composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC élaborés à partir de poudres broyées pendant différentes durées.

Teneur en NTC (% mass.)	Durée de broyage (h)	A_{moy} des grains (μm^2)
0	0	2,21
	1	1,86
	3	0,94
	5	0,26
0,25	0	2,15
	1	1,39
	3	-
	5	0,28
0,5	0	1,92
	3	1,08
	1	0,85
	5	0,2

TABLEAU V.1 - Aires moyennes de grain de l'aluminium pur et des composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC frittés à partir de poudres broyées pendant différentes durées.

En effet, la taille de grains des matériaux diminue lorsque la durée du broyage augmente. D'ailleurs, pour des temps de broyage inférieurs à 1 h, la présence des NTC amplifie l'affinement de la microstructure de sorte que l'aire moyenne de grains des composites est plus faible que celle de l'aluminium pur. Cependant, à partir de 3 h de broyage, la dégradation des NTC est

telle qu'ils n'ont plus d'effet sur la taille de grains. Les matériaux frittés à partir de poudres broyées plus de 10 h, se caractérisent par une microstructure bimodale constituée de grains microscopiques entourés de grains nanométriques. D'après les observations MEB, il semblerait que les flocons d'aluminium, fortement écroûs, recristallisent en grains nanométriques lors du broyage. Au cours de la recristallisation, les nouveaux joints de grains sont formés au sein même des flocons d'aluminium et sont ainsi dépourvus de NTC. En ce qui concerne les plus gros grains, deux hypothèses sont proposées. Leur taille et leur forme, très similaires à celles des grains constituant la microstructure des matériaux avant broyage, nous laissent penser qu'il s'agit de particules d'aluminium non altérées par le broyage. D'autre part, dans le chapitre III, une légère croissance granulaire a été observée dans les composites frittés par HP. Il est donc aussi possible que la présence de ces gros grains résulte d'une croissance anormale du fait de l'importante hétérogénéité de la microstructure et de la réactivité des grains nanométriques.

Une partie de l'étude porte d'ailleurs sur l'effet du broyage des poudres sur le renforcement mécanique des composites Al/NTC frittés à 600 °C par HP. Le **tableau V.2** regroupe les résultats obtenus par microindentation et SPT.

Teneur en NTC (% mass.)	Durée de broyage (h)	Small Punch Test (SPT)		Indentation instrumentée microdureté (Hv)
		F_{\max} (N)	L_{\max} (mm)	
0	0	98,00 ±12,36	0,46 ±0,07	66,16 ±3,09
	1	86,38 ±14,70	0,39 ±0,07	72,69 ±4,02
	3	88,41 ±17,00	0,27 ±0,03	92,78 ±5,19
	5	132,50 ±12,42	0,25 ±0,05	116,58 ±11,24
	10	182,99 ±13,61	0,23 ±0,03	157,92 ±12,432
	20	179,25 ±20,96	0,22 ±0,02	169,34 ±10,182
0,25	0	120,80 ±4,62	0,59 ±0,17	59,00 ±1,65
	1	95,8 ±6,84	0,33 ±0,04	85,27 ±7,23
	3	-	-	-
	5	149,32 ±23,71	0,46 ±0,1	129,20 ±10,43
	10	-	-	164,33 ±10,64
	20	-	-	181,15 ±8,31
0,5	0	108,80 ±3,98	0,56 ±0,04	59,94 ±2,02
	3	77,68 ±8,9	0,28 ±0,03	64,68 ±3,29
	1	78,76 ±9,56	0,29 ±0,02	71,19 ±4,52
	5	136,76 ±14,01	0,33 ±0,05	114,12 ±9,18
	10	179,72 ±19,04	0,28 ±0,05	152,71 ±12,96
	20	191,11 ±9,72	0,29 ±0,03	173,49 ±9,92

TABLEAU V.2 – Propriétés mécaniques déterminées par SPT et microindentation instrumentée de l'aluminium pur et des composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC frittés à partir de poudres broyées pendant différentes durées.

Les valeurs de microdureté de l'aluminium pur et des composites sont très proches et augmentent de manière similaire lorsque la durée de broyage augmente. Cela démontre que seul l'affinement de la microstructure intervient dans l'amélioration de la microdureté. En ce qui concerne les propriétés mécaniques déterminées par SPT, l'évolution des valeurs de F_{\max} en fonction du temps de broyage coïncide parfaitement avec l'évolution de la densité. La porosité générée lors des cinq premières heures de broyage nuit considérablement aux propriétés mécaniques des matériaux. L'amélioration de la densité, observée pour des durées de broyage supérieures à 5 h, et l'affinement de la microstructure agissent conjointement pour augmenter les valeurs de F_{\max} . De plus, le broyage de la poudre altère considérablement l'allongement à la rupture des matériaux. Les études menées dans les chapitres précédents soulignent la présence d'alumine aux joints de grains et suggèrent une faible cohésion intergranulaire dans les composites frittés à 600 °C par HP. On peut ainsi penser que la déformation ne se propage pas entre les grains et qu'elle ne dépend, donc, que de la ductilité intrinsèque des grains de la matrice. La diminution des valeurs de L_{\max} peut ainsi être liée à l'affinement de la microstructure puisque des gros grains se déforment davantage que les petits. D'autre part, les valeurs de L_{\max} pour les composites frittés à partir de poudres broyées plus de 5 h, sont plus élevées que celles de l'aluminium. Il est fort probable que les NTC, même très détériorés, permettent toujours d'améliorer le frittage des composites et la cohésion entre les grains.

Afin de dissocier la contribution de l'affinement de la microstructure de celle des NTC dans le renforcement mécanique des composites Al/NTC, l'évolution des grandeurs mécaniques mesurées est tracée en fonction de l'inverse de l'aire moyenne des grains (**figure V.12**, page suivante). Signalons que cette figure n'intègre pas les résultats obtenus pour les échantillons frittés à partir de poudres broyées 10 h et 20 h. En effet, la faible taille de grains et la microstructure bimodale qui les caractérisent ne nous permettent pas de déterminer une taille moyenne. Il en est de même pour les propriétés mécaniques de l'aluminium pur et des composites élaborés à partir de poudres non broyées et donc exempts des défauts induits par le broyage en voie sèche. Comme le montrent les **figures V.12.a et c**, l'évolution des valeurs de F_{\max} et microdureté pour l'aluminium pur et les composites en fonction de la taille des grains est similaire. Cela démontre que l'apport des NTC au renforcement mécanique des composite Al/NTC est moindre devant celui engendré par l'affinement de la microstructure. Ces résultats sont en accord avec l'étude menée par bradbury *et al.* concernant l'effet de la taille de grains des composites sur la dureté. Les auteurs affirment que l'affinement de la microstructure contribue à 70-80% au renforcement mécanique des composites Al/NTC [43]. En revanche, la **figure V.12.b** met en évidence la contribution des NTC dans l'amélioration de l'allongement à la rupture des composites. En effet, contrairement à l'aluminium pur, L_{\max} pour les composites frittés à partir de poudres broyées augmente avec la durée de broyage. De plus, le composite Al/0,25%NTC présente à nouveau les meilleures propriétés mécaniques confirmant l'existence d'un taux en NTC optimal. Cependant, l'importance de l'écart-type associé à la valeur moyenne de L_{\max} souligne l'hétérogénéité des microstructures induite par le broyage.

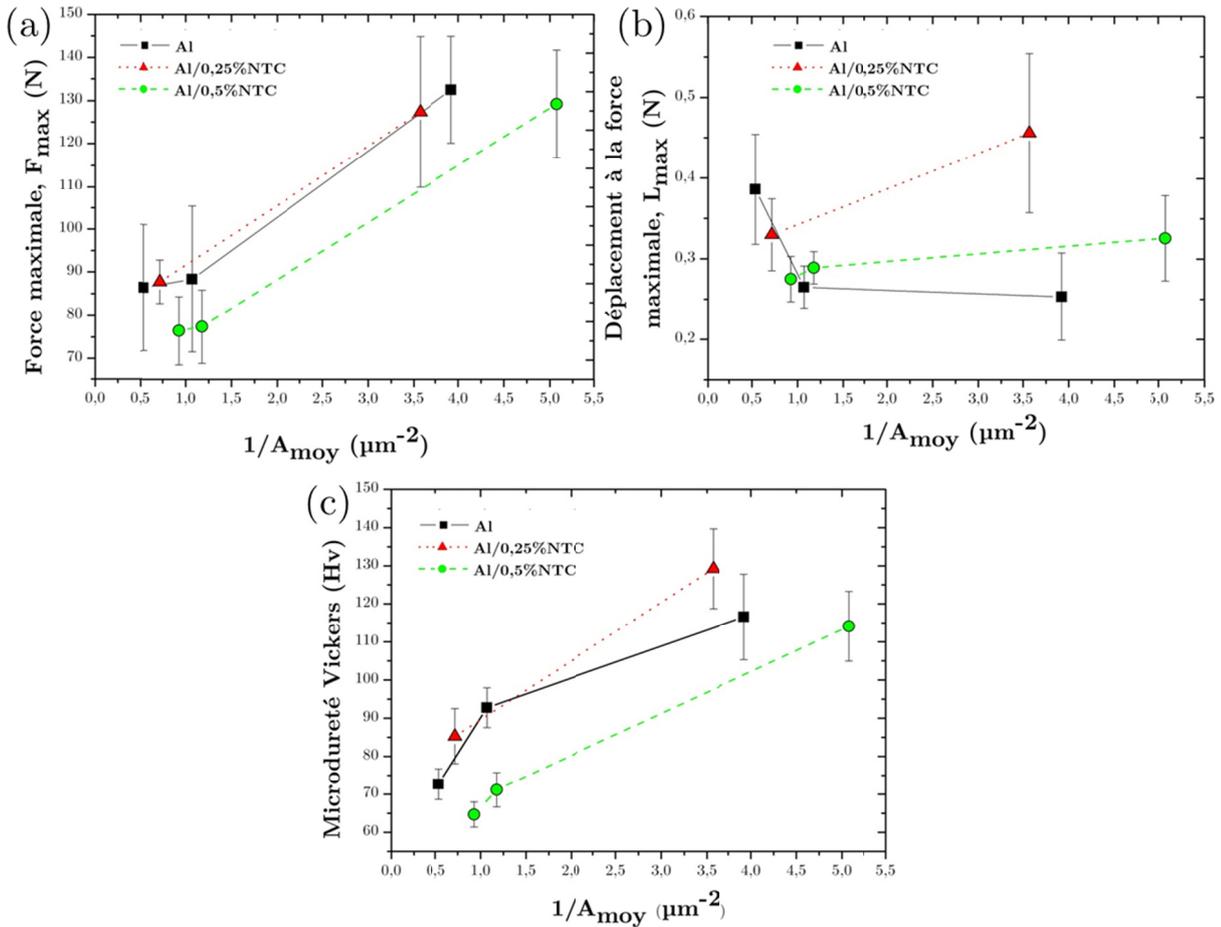


FIGURE V.12 : Evolution de (a) F_{max} , (b) L_{max} et (c) de la microdureté Vickers de l'aluminium pur et des composites Al/0,25%NTC et Al/0,5%NTC en fonction de la taille moyenne de grains.

Ainsi, l'affinement de la microstructure, induit par le broyage en voie sèche, est majoritairement responsable de l'augmentation de la microdureté et de la force maximale supportée par les matériaux avant de rompre. Les NTC agissent donc indirectement sur le renforcement mécanique des composites puisqu'ils ont un effet bénéfique sur la diminution de la granulométrie de la poudre lors du broyage. Cependant, le broyage des poudres entraîne la dégradation des NTC et la formation d'agglomérats poreux de flocons d'aluminium. Cette porosité se retrouve dans les composites frittés qui se caractérisent, pour des temps de broyage longs, par des microstructures hétérogènes et des joints de grains dépourvus de NTC. Le broyage à sec n'est donc pas la meilleure voie pour optimiser les propriétés mécaniques des composites Al/NTC. Néanmoins, les résultats de cette étude nous laissent penser que l'utilisation d'une poudre d'aluminium plus fine est un moyen d'optimiser le renforcement mécanique. La réduction de la granulométrie de la poudre d'aluminium permettrait d'affiner la microstructure des composites frittés sans les désagréments causés par le broyage. En effet, des NTC non dégradés seraient alors répartis sur l'ensemble des joints de grains, contrairement à ceux formés par recristallisation dans les composites frittés à partir de poudres broyées. Cependant, il serait nécessaire de réajuster le taux optimal en NTC déterminé dans ce travail de thèse. En effet, si l'on considère que cette teneur en NTC dépend de la surface des particules d'aluminium à recouvrir, alors la réduction de la granulométrie devrait entraîner une augmentation de cette teneur.

Chapitre VI

Discussion

Ce chapitre a pour but de proposer une synthèse des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse et de confronter ces derniers à ceux publiés dans la littérature. La compréhension des relations entre les paramètres d'élaboration et les propriétés mécaniques finales du matériau passe nécessairement par l'analyse fine de l'évolution de la microstructure lors du procédé d'élaboration. En effet, c'est bien la microstructure, au sens large du terme (densité, taille de grains, interphases, cohésion, localisation et morphologie des renforts), qui induira, ou non, un éventuel renforcement du composite.

D'après de nombreuses études, la répartition homogène des NTC aux joints de grains de l'aluminium est une condition *sine qua non* du renforcement mécanique des composites Al/NTC [12, 33]. C'est pourquoi, nous avons pris soin de mettre en place un protocole d'élaboration de la poudre composite Al/NTC constitué de deux étapes : le désenchevêtrement des NTC puis leur dispersion au sein de la matrice d'aluminium. Ce protocole, qui associe des traitements chimiques et mécaniques ayant fait leurs preuves dans la littérature [31, 50, 53, 65, 66, 102, 103, 107] a permis d'obtenir une poudre présentant une répartition homogène des NTC aux joints de grains de l'aluminium. De plus, de nombreuses caractérisations nous ont permis de nous assurer que l'intégrité des NTC avait été préservée lors de ce procédé.

La consolidation de la poudre est une étape déterminante dans le renforcement mécanique des composites Al/NTC puisqu'elle détermine en grande partie la microstructure finale du matériau. Parmi les techniques de frittage utilisées en métallurgie des poudres, le Spark Plasma Sintering (SPS) et le pressage à chaud (HP) sont les plus répandues dans la littérature [26, 27, 43, 83, 84, 87, 120]. La comparaison des microstructures des matériaux consolidés par ces deux méthodes a permis l'étude de l'effet de la température, de la durée ainsi que de la technique de frittage sur la microstructure, à savoir la morphologie et la taille des grains, la densité, l'interface Al-NTC et les interphases formées.

La taille de grains a été rigoureusement étudiée en fonction de différents paramètres tels que la teneur en NTC, la température et la durée du frittage. Il a été démontré que l'augmentation de la teneur en NTC génère un affinement de la taille des grains des composites Al/NTC frittés par HP. Lors de la dispersion des NTC dans la poudre d'aluminium par broyage en voie humide, Les NTC contribuent à la réduction de la granulométrie de la poudre. Ce phénomène a été observé dans le cas de l'ajout de particules de taille micrométrique ou nanométrique au cours du broyage de particules d'aluminium au cours de broyage [121]. Cet affinement est d'ailleurs d'autant plus important que la teneur en renforts est élevée [43]. De plus, même si les processus de diffusion sont fortement entravés par la présence d'une couche

d'oxyde aux joints de grains, une légère augmentation de la taille de grains est observée lorsque la température et la durée de frittage augmentent respectivement de 580 °C à 645 °C et de 30 min en HP et 5 min en SPS.

La densité des matériaux frittés augmente puis diminue en passant par une valeur maximale de la teneur en NTC (0,25% en masse). Cette évolution résulte de deux phénomènes antagonistes : l'amélioration de la compacité du compact pulvérulent et la dégradation de la qualité de la dispersion des NTC qui intervient à partir d'un certain taux. En effet, la réduction de la granulométrie de la poudre composite induite par l'ajout de NTC permet un meilleur réarrangement des particules lors de la mise sous pression pendant le frittage. En revanche, au-delà d'une teneur en NTC supérieure à 0,25% en masse, la présence d'agglomérat de NTC entraîne une augmentation de la porosité. Cette valeur optimale de la teneur en NTC est vraisemblablement liée à la surface disponible de joints de grains et donc à la taille des particules de la poudre de départ. Ainsi, pour une poudre de départ plus fine, ce taux optimal devrait être supérieur à 0,25 % en masse.

Le frittage des métaux se faisant essentiellement par déformation plastique des grains, la température mais également la durée du traitement thermique influencent grandement la densité des matériaux élaborés. Ainsi, plus la température est élevée plus le matériau fritté est dense. De même, les matériaux frittés en HP (30 min de palier) présentent des densités supérieures à ceux frittés par SPS (5 min de palier).

Lors de l'étude microstructurale, nous avons mis en évidence des profondes modifications de l'interface Al-NTC suivant les conditions de frittage. Il a été ainsi montré que la couche d'oxyde, au cœur de l'interface Al-NTC, gouverne la formation des interphases. Plusieurs observations en MET de composites Al/NTC frittés par HP à 580°C, 600°C et 645°C, nous ont permis de comprendre le rôle de la couche d'oxyde dans la formation d'interphases aux joints de grains. Initialement amorphe, la couche d'oxyde empêche le contact direct entre l'aluminium et les NTC. Cette couche d'oxyde est d'ailleurs connue pour limiter le frittage de l'aluminium. Lorsque la température de frittage atteint 645 °C, de fines aiguilles d'alumine cristallisée (Al_2O_3 - γ , d'après la littérature [93]) orientées aléatoirement le long des joints de grains sont observées. En effet, Hasani *et al.* ont étudié les mécanismes d'oxydation de particules d'aluminium pur [99] et montrent que la cristallisation de la couche d'oxyde s'accompagne de sa fissuration. De plus, la pression appliquée lors du frittage contribue alors à rompre la continuité de la couche d'oxyde et peut expliquer l'orientation aléatoire des aiguilles d'alumine. La rupture de cette couche permet la mise en contact de la matrice et des renforts. La réaction entre l'aluminium et les NTC entraîne alors la production de bâtonnets de carbures d'aluminium (Al_4C_3) perpendiculaires aux joints de particules. Les observations in-situ, présentées dans ce manuscrit, montrent clairement que la croissance de cette interphase résulte de la diffusion du carbone des NTC vers l'aluminium, comme l'a observé Aylor *et al.* dans le cadre de la corrosion par piqûre de composite Aluminium/graphite [122]. Cette diffusion qui permet ainsi la croissance des carbures au sein des grains d'aluminium se produit si la durée du palier de frittage et la température appliquée le permettent. Nous avons ainsi constaté que le frittage en SPS permet de limiter la croissance des carbures grâce à l'application de durée de palier brèves et de rampes

de chauffe élevées. L'utilisation de températures de frittage plus élevées permet une meilleure densification des composites Al/NTC mais modifie grandement le système en entraînant la formation de nouvelles interphases et en faisant disparaître une partie des NTC [93]. La disparition des NTC se fait donc par réaction de ces derniers avec l'aluminium et non par la transformation des NTC en carbures d'aluminium comme proposé par Kwon et al. [40].

Dans la littérature, le renforcement mécanique observé dans les composites Al/CNT est attribué principalement à un mécanisme de transfert de charge de la matrice vers les renforts [22, 58]. Ce type de mécanisme, à l'œuvre dans les composites à fibres longues consiste à faire supporter par les renforts l'essentiel de la sollicitation mécanique [1]. Les propriétés mécaniques de tels composites sont classiquement décrites par des lois de mélange [123]. Ainsi, le comportement élastique caractérisé par le module d'Young, mais également le comportement plastique (quantifié par la limite d'élasticité et la dureté, par exemple) sont améliorés par l'ajout de renforts [1, 124, 125, 126]. L'interface entre les renforts et la matrice, et en particulier l'adhésion entre ces deux composants, joue évidemment un rôle primordial [124]. D'un point de vue structural, ce type de matériau est constitué de fibres ou d'un réseau percolé et réticulé dont les dimensions sont grandes devant les domaines se déformant plastiquement. L'analyse de la microstructure et des propriétés mécaniques des matériaux étudiés ici tend à montrer que l'amélioration des propriétés mécaniques observée n'est pas due à un mécanisme de transfert de charge au sens classique des composites.

D'un point de vue structural, les composites élaborés ici sont sous forme de grains de quelques micromètres de diamètre recouverts d'un réseau souple non réticulé de NTC de longueur ne dépassant pas 2-3 μm . Cette configuration matrice/renforts ne semble pas propice à un renforcement par transfert de charge. En effet, lors de la mise sous contrainte du matériau, les grains vont pouvoir se déformer plastiquement. Le durcissement résultant de cette déformation plastique va ensuite engendrer la sollicitation des interfaces entre les domaines déformés, c'est-à-dire les joints de grains. Ainsi, c'est de la cohésion intergranulaire que va dépendre la résistance à la rupture du matériau. Les résultats mécaniques obtenus dans le cadre de cette thèse semblent aller dans ce sens. Ainsi, l'évolution du module d'Young mais également de la microdureté en fonction du taux de NTC ne montre pas d'augmentation notable. Ainsi, ces caractéristiques mécaniques restent proches de celles de l'aluminium pur, ce qui va l'encontre d'un mécanisme de transfert de charge. La caractérisation par SPT, bien que ne nous permettant pas d'obtenir d'informations quantitatives à comparer avec la littérature, a néanmoins permis de mettre en évidence des évolutions en terme de résistance mécanique, d'allongement à la rupture. Cette caractérisation nous a également permis d'obtenir des informations sur le comportement des interfaces (joints de grains) en fonction de différents paramètres d'élaboration. Ainsi, il apparait nettement une amélioration de la résistance et de l'allongement à la rupture du composite lorsque le taux de NTC augmente jusqu'à 0,25%. On observe, pour des taux en NTC supérieurs, une diminution des propriétés mécaniques. Cette tendance a déjà été reportée dans la littérature [28, 29, 30, 127]. L'amélioration du comportement mécanique est corrélée avec une augmentation de la ductilité du composite déduite des faciès de rupture de SPT. Cet accroissement des propriétés mécaniques, accompagné par l'augmentation de ductilité, est également observé, et même amplifié, par l'emploi du SPS

comme technique de frittage. L'augmentation conjointe de la résistance et de l'allongement à la rupture indiquent que ce comportement est lié à l'amélioration de la cohésion intergranulaire. Ceci est corroboré par l'observation des faciès de rupture qui montrent bien une augmentation de la déformation des grains avant rupture du fait de joints de grains plus tenaces. Nous mettons ainsi en évidence l'effet bénéfique des NTC sur la cohésion intergranulaire. En effet, même si les mécanismes qui permettent cette augmentation ne sont pas connus, il semble évident que la présence de NTC au sein de joints de grains lors du frittage induit un gain de cohésion. La dégradation des propriétés mécaniques observées au-delà de 0,25 % en masse de NTC est directement liée à la baisse de densité liée à la présence d'agglomérats de NTC aux joints de grains. Concernant l'effet du SPS, il constitue une preuve supplémentaire que l'amélioration de la cohésion intergranulaire est impérative en vue d'un renforcement mécanique. En effet, cette technique se révèle très intéressante pour le frittage de tels matériaux car elle permet une augmentation de la cohésion intergranulaire, du fait des phénomènes interfaciaux qu'elle engendre (élévation locale de température, micro-claquage de la couche d'alumine) sans avoir recours à des temps de palier longs qui pourraient nuire à l'intégrité des NTC (formation de carbures).

De nombreux articles mettent en avant les bénéfices de traitements additionnels sur les propriétés mécaniques des composites Al/CNT. Il peut s'agir de pré-traitement comme le broyage à sec de la poudre composite pendant des temps longs avant le frittage [128] mais aussi de post-traitements comme le laminage ou l'extrusion à chaud après frittage [12, 27, 42, 129]. Ces différents traitements ont pour but d'améliorer la densité et la cohésion interfaciale mais également selon certains auteurs d'intégrer les NTC dans les grains d'aluminium [16, 19, 40, 62, 77, 82, 130].

Nous avons choisi, dans ce travail, d'étudier l'effet d'un broyage à sec de longue durée sur les propriétés mécaniques des composites Al/CNT. L'évolution de la microdureté et de la résistance à la rupture avec le temps de broyage est sans équivoque. Ces grandeurs augmentent de façon marquée avec le temps de broyage alors que l'allongement à la rupture, quant à lui, décroît de manière significative. Le broyage à sec est un traitement assez énergique qui n'est pas sans conséquence pour la matrice métallique [62, 131]. En effet, l'analyse des microstructures des matériaux frittés à partir des poudres broyées a mis en évidence, outre la présence de porosité induite par le broyage pour les temps les plus courts, la réduction très importante de la taille de grains avec le temps de broyage [29, 132]. Ainsi, se pose la question du poids relatif de la contribution de la taille de grains et de celle des NTC sur l'accroissement des propriétés mécaniques constatées. Des analyses microscopiques ont mis en évidence l'effet du broyage sur les NTC. Il apparaît clairement que les NTC s'endommagent au fur et à mesure que le broyage s'effectue [64, 133]. De plus nous avons constaté que ceux-ci réagissent au cours du broyage avec l'aluminium pour former des carbures d'aluminium, ce qui rend leur incorporation dans les grains d'aluminium très peu probable. Ainsi, il semble évident que les propriétés mécaniques améliorées du composite résultent principalement de la réduction importante de la taille de grains. Cependant, en amplifiant l'affinement de taille de grains lors du broyage, les NTC jouent un rôle indirect sur le renforcement mécanique.

Les composites élaborés et étudiés dans le cadre de cette thèse ne semblent donc pas présenter, du fait même de leur structure, un comportement mécanique de type «transfert de charge ». Cependant, les NTC répartis aux joints de grains apportent leur contribution au comportement mécanique des composites. En effet, ils permettent un affinement de la microstructure et contribuent à améliorer la cohésion intergranulaire lors du frittage. De plus, leur présence aux joints de grains, à condition d'une bonne cohésion interfaciale, permet d'augmenter la ténacité intergranulaire et de retarder ainsi la rupture du matériau.

Conclusion générale et Perspectives

Les objectifs de cette étude étaient l'élaboration par métallurgie des poudres de composites à matrice d'aluminium renforcée par des NTC et leur caractérisations microstructurales et mécaniques. Ce travail s'est articulé autour de trois axes qui correspondent aux principaux paramètres influençant le renforcement dans les composites Al/NTC :

- La qualité de la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium ;
- La microstructure des composites frittés ;
- La teneur en NTC.

Une synthèse des résultats obtenus à l'issue des différentes études menées autour de ces paramètres est présentée dans la suite.

La dispersion des NTC autour des particules d'aluminium nécessite qu'une attention particulière soit portée à l'élaboration de la poudre composite. Des méthodes de dispersion des NTC disponibles dans la littérature ont, ainsi, été associées dans ce travail de thèse pour développer un protocole d'élaboration de la poudre composite afin de répartir uniformément les NTC autour des particules d'aluminium. Il est divisé en deux étapes successives : le désenchevêtrement des NTC et leur dispersion en voie humide au sein de la matrice d'aluminium.

Les NTC, connus pour leur tendance à l'agglomération, subissent une combinaison de traitements chimiques et mécaniques pour les désenchevêtrer. La surface des NTC est ainsi modifiée par greffage de fonctions chimiques (acides carboxylique, -COOH) facilitant l'adsorption d'un surfactant (SDS) très utilisé pour disperser les NTC en milieux aqueux. L'association du traitement aux ultrasons et des forces de répulsion générées par la fonctionnalisation précédente permet d'isoler les NTC les uns des autres. Le rôle du désenchevêtrement préalable des NTC, mis en évidence dans le chapitre II, est de réduire considérablement la taille et la quantité d'agglomérats de NTC.

La dispersion en voie humide a été préférée au broyage en voie sèche car elle permet de limiter le ré-enchevêtrement des NTC, la déformation des particules d'aluminium et la dégradation des NTC. Une poudre composite, dont les particules d'aluminium sont uniformément recouvertes de NTC, a ainsi été élaborée par l'intermédiaire d'une succession de traitements mécaniques en voie humide (homogénéisation, ultrasons et broyage).

La densité, la taille de grains et l'interface Al-NTC sont les principaux paramètres microstructuraux influençant le renforcement mécanique des composites Al/NTC. L'évolution de

ces paramètres en fonction des conditions de frittage (température, durée et technique de frittage) et de la teneur en NTC a été étudiée.

L'étude de l'évolution de la densité des matériaux frittés en fonction de la teneur en NTC a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique des NTC sur la densification. La présence de NTC dans la poudre lors du broyage entraîne une diminution de la granulométrie ce qui permet d'améliorer la compacité du cru avant frittage. Cependant, la présence en trop grande quantité engendre de la porosité. Dans notre cas, le composite avec une teneur de 0,25% en masse de NTC a présenté la meilleure densité.

En outre, la température de frittage influe considérablement sur la densité des composites Al/NTC. L'augmentation de la température de frittage favorise la déformation des grains et donc la densification du matériau. L'amélioration de la densité s'accompagne d'une légère croissance granulaire lors du frittage HP. Cette croissance est inhibée en SPS en raison de la brièveté du cycle de frittage utilisé.

Enfin, les joints de grains sont le siège de la formation de nouvelles phases cristallines lorsque la température de frittage augmente. La couche d'oxyde, amorphe dans les composites frittés par HP à 580 °C, empêche le contact direct entre la matrice et les renforts et inhibe les réactions entre ces derniers. Nous avons montré, pour des températures de frittage plus élevées, que cette couche d'oxyde se cristallise et se fissure. De fines aiguilles d'alumine (Al_2O_3) sont alors formées le long des joints de grains et la mise en contact de la matrice d'aluminium et des NTC aboutit à la formation de bâtonnets de carbure d'aluminium (Al_4C_3) qui croissent perpendiculairement au joint de grains. Cette réaction, contrôlée par la cinétique de diffusion, est limitée au cours d'un frittage SPS en raison de la rapidité de celui-ci.

La dispersion des NTC, la microstructure des composites frittés et la teneur en NTC influencent simultanément le comportement mécanique des composites Al/NTC. L'étude des propriétés mécaniques des composites frittés a permis d'isoler la contribution de chacun de ces paramètres dans le renforcement mécanique.

Tout d'abord, L'amélioration de l'état de dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium est très bénéfique au renforcement mécanique des composites. En effet, elle s'accompagne d'une nette augmentation des propriétés mécaniques en SPT et d'une meilleure reproductibilité des résultats témoignant d'une amélioration de l'homogénéité microstructurale des composites.

L'impact de la température de frittage sur les propriétés mécaniques des composites a été étudié. Les essais mécaniques révèlent une amélioration notable de la force maximale supportée par les composites frittés par HP lorsque la température de frittage augmente. Cependant, l'élévation de la température de frittage entraîne de nombreuses modifications microstructurales. Il est ainsi difficile d'interpréter cette augmentation des propriétés mécaniques.

Les composites frittés par SPS présentent un renforcement mécanique nettement plus marqué que celui des composites frittés par HP. Nous pensons que des processus locaux engendrés par le champ électrique au joint de grains (température plus élevée, claquage diélectrique... ?) conduisent à augmenter les processus de diffusion et donc améliorent la cohésion au niveau de ces joints de grains nouvellement créés. Ces observations démontrent ainsi l'importance du frittage sur les propriétés mécaniques des composites Al/NTC et confirment le renforcement mécanique induit par l'amélioration de la cohésion entre les grains des matériaux frittés.

Enfin, l'évolution des propriétés mécaniques des composites en fonction de la teneur en NTC a été caractérisée par SPT et des essais de traction. Les résultats de ces essais mettent en évidence l'existence d'un taux en NTC optimal pour lequel le composite présente le meilleur comportement mécanique. Cette teneur, 0,25 % en masse de NTC, a déjà été mise en évidence précédemment puisqu'elle correspond au taux en NTC du composite le plus dense. Cela indique que les NTC agissent indirectement sur l'augmentation de la force maximale en SPT ou de la contrainte à la rupture en traction, en améliorant la cohésion intergranulaire des composites Al/NTC lors du frittage. En ce qui concerne le rôle direct des NTC, ils apportent une résistance supplémentaire à la propagation des fissures intergranulaires et contribuent à augmenter l'allongement à la rupture des composites Al/NTC par rapport à l'aluminium pur fritté dans les mêmes conditions.

Le broyage en voie sèche, fréquemment utilisé dans la littérature, permet d'optimiser le renforcement des composites Al/NTC. En effet, la granulométrie des poudres broyées diminue avec le temps de broyage. De plus, cette réduction est amplifiée en présence de NTC. Cependant, l'affinement de la microstructure des composites s'accompagne, pour des temps de broyage supérieurs à 5 h, d'une forte dégradation des NTC et d'une formation de carbures d'aluminium. Les résultats des essais mécaniques démontrent que l'affinement de la microstructure est majoritairement responsable de l'augmentation de la microdureté et de la force maximale à la rupture ainsi que de la dégradation de l'allongement à la rupture des matériaux. Les NTC participent, quant à eux, indirectement à l'amélioration de ces propriétés mécaniques. En effet, même fortement dégradés, les NTC contribuent à améliorer le frittage des composites et donc la cohésion entre les grains. De plus, ils ont un effet bénéfique sur la diminution de la granulométrie de la poudre lors du broyage.

Les propriétés mécaniques mesurées dans les composites élaborés au cours de ce travail mettent en évidence un renforcement mécanique pour une teneur de 0,25 % en masse de NTC dans le cas d'un frittage SPS. Cependant, les performances restent inférieures à celles présentées dans de nombreuses études publiées. Plusieurs raisons peuvent être évoquées. La taille des grains d'aluminium choisie ici est très supérieure à celles des NTC, ce qui rend difficile le transfert de charge. De plus, la densité de nos matériaux n'atteint jamais 100 % de la densité théorique, la porosité résiduelle agit alors comme un agent fragilisant. Enfin, la forte réactivité du système carbone – aluminium interdit l'emploi de très hautes températures pourtant nécessaires au frittage rendu difficile par la présence de la couche d'oxyde en surface des grains d'aluminium.

Ainsi, afin d'améliorer les propriétés mécaniques des composites Al/NTC, nous pouvons envisager les perspectives suivantes :

- Réduire la granulométrie de la poudre d'aluminium initiale et adapter la teneur en NTC afin de diminuer l'écart de dimension entre la matrice et le renfort et permettre ainsi un transfert de charge plus efficace. De plus, cela permettrait également de tirer profit de l'affinement de la microstructure.
- Réaliser des post-traitements de type laminage à chaud, extrusion à chaud ou toute autre déformation à chaud afin d'améliorer la densité. Cela permettrait également d'orienter et d'affiner la microstructure.
- La compréhension des mécanismes de frittage par SPS dans des systèmes conducteur/isolant devrait nous permettre d'optimiser le frittage par cette technique et donc d'améliorer la cohésion au sein de notre matériau. Parallèlement, une caractérisation fine de l'interface NTC/ Al_2O_3 devrait permettre de mieux appréhender le renforcement par les NTC.
- Enfin, il serait bon de caractériser le rôle des carbures d'aluminium (Al_4C_3) sur les propriétés mécaniques des composites Al/NTC. En effet, rien ne démontre leur rôle supposé néfaste, et nous avons vu qu'il est facile de les faire croître perpendiculairement au joint de grains.

Références

bibliographiques

- [1] Dermarkar S., **Matériaux composites à matrice métallique**. Techniques de l'ingénieur, m250, (1990).
- [2] Reboul M., **Corrosion des alliages d'aluminium**. Techniques de l'ingénieur, cor325, (2005).
- [3] Vargel C., **Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages**. *Techniques de l'ingénieur*, m4661, (2005).
- [4] **Les caractéristiques de l'acier**. *Techniques de l'ingénieur*, tba1044, (2004).
- [5] Arnaud D., Barbey J., Biais R., Fargette B., Naudot, P., **Propriétés du cuivre et de ses alliages**. *Techniques de l'ingénieur*, m4640, (1985).
- [6] Develay R., **Aluminium non allié**. *Techniques de l'ingénieur*, m443, (1989).
- [7] Park B.G., **Material characterisation and mechanical properties of Al₂O₃-Al metal matrix composites**. *Journal of materials science*, 36, 2417–2426, (2001).
- [8] Yan C., Lifeng W., Jianyue R., **Multi-functional SiC/Al Composites for Aerospace Applications**. *Chinese Journal of Aeronautics*, 21(6), 578–584, (2008).
[DOI:10.1016/S1000-9361\(08\)60177-6](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(08)60177-6)
- [9] Topcu I., Gulsoy H.O., Kadioglu N., Gulluoglu, A.N., **Processing and mechanical properties of B₄C reinforced Al matrix composites**. *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1-2), 516–521, (2009).
[DOI:10.1016/j.jallcom.2009.04.065](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.065)
- [10] Iijima S., **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, 354, 56-58, (1991).
[DOI:10.1038/354056a0](https://doi.org/10.1038/354056a0)
- [11] Garrido E., **Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques**. 195 p. *Thèse : Physico-chimie de la matière condensée : Bordeaux : 2010 ; n°4134*.

- [12] Xu C.L., Wei B.Q., Ma R.Z., Liang J., Ma X.K., Wu D.H., **Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties.** *Carbon*, 37(5), 855–858, (1999).
[DOI:10.1016/S0008-6223\(98\)00285-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00285-1)
- [13] Bakshi S.R., Agarwal A., **An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites.** *Carbon*, 49(2), 533–544, (2011).
[DOI:10.1016/j.carbon.2010.09.054](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.054)
- [14] Demczyk B., Wang Y., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl a, Ritchie R., **Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes.** *Materials Science and Engineering: A*, 334(1-2), 173–178, (2002).
[DOI:10.1016/S0921-5093\(01\)01807-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01807-X)
- [15] Guhadós G., Wan W., Sun X., Hutter J.L., **Simultaneous measurement of Young’s and shear moduli of multiwalled carbon nanotubes using atomic force microscopy.** *Journal of Applied Physics*, 101(3), (2007).
[DOI:10.1063/1.2433125](https://doi.org/10.1063/1.2433125)
- [16] Small J.P., Shi L., Kim P., **Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes.** *Solid State Communications*, 127(2), 181–186, (2003).
[DOI:10.1016/S0038-1098\(03\)00341-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00341-7)
- [17] Wang S., Liang Z., Connet P., Liao Y.H., Wang B., Zhang C., **Effect of Nanotubes functionalization on the coefficient of thermal expansion of nanocomposites,** *Advanced Functionnal Materials*, 17, 87–92, (2007).
[DOI:10.1002/adfm.200600760](https://doi.org/10.1002/adfm.200600760)
- [18] Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemo H.F., Thio T., **Electrical conductivity of individual carbon nanotubes.** *Nature*, 382, 54–56, (1996).
[DOI:10.1038/382054a0](https://doi.org/10.1038/382054a0)
- [19] Kuzumaki T., Miyazawa K., Ichinose H., Ito k., **Processing of carbon nanotube reinforced aluminium composite.** *Journal of Materials Research*, 13, 2445–2449, (1998).
- [20] George R., Kashyap K., Rahul R., Yamdagni S., **Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites.** *Scripta Materialia*, 53(10), 1159–1163, (2005).
[DOI:10.1016/j.scriptamat.2005.07.022](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.022)
- [21] He C., Zhao N., Shi C., Du X., Li J., Li H., Cui Q., **An Approach to Obtaining Homogeneously Dispersed Carbon Nanotubes in Al Powders for Preparing Reinforced Al-Matrix Composites.** *Advanced Materials*, 19(8), 1128–1132, (2007).
[DOI:10.1002/adma.200601381](https://doi.org/10.1002/adma.200601381)

-
- [22] Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li, A.B., **Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites.** *Materials Science and Engineering: A*, 444(1-2), 138–145, (2007).
[DOI:10.1016/j.msea.2006.08.057](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.057)
- [23] Yuuki J., Kwon H., Kawasaki A., Magario A., Noguchi T., Beppu J., Seki M., **Fabrication of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite by Powder Extrusion Process.** *Journal of Materials forum*, 534–536, 889–892, (2007).
- [24] Esawi A.M.K., El Borady M.A., **Carbon nanotube-reinforced aluminium strips.** *Composites Science and Technology*, 68(2), 486–492, (2008).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2007.06.030](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.030)
- [25] Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A., Gawad, A.A., Borah P. **Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube–aluminum composites.** *Materials Science and Engineering: A*, 508(1-2), 167–173, (2009).
[DOI:10.1016/j.msea.2009.01.002](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.002)
- [26] Liao J., Tan M.J., Sridhar I., **Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites.** *Materials & Design*, 31, 96–100, (2010).
[DOI:10.1016/j.matdes.2009.10.022](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.10.022)
- [27] Kwon H., Estili M., Takagi K., Miyazaki T., Kawasaki A., **Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites.** *Carbon*, 47(3), 570–577, (2009).
[DOI:10.1016/j.carbon.2008.10.041](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.041)
- [28] Pérez-bustamante R., Gomezeparza C., Estradaguel I., Mikiyoshida M., Liceajimenez L., Perezgarcia S., Martinezsanchez R., **Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling.** *Materials Science and Engineering: A*, 502(1-2), 159–163, (2009).
[DOI:10.1016/j.msea.2008.10.047](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.10.047)
- [29] Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H., **Grain size effect on the strengthening behavior of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes.** *Composites Science and Technology*, 71(15), 1699–1705, (2011).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2011.07.013](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.07.013)
- [30] He C.N., Zhao N.Q., Shi C.S., Song S.Z., **Mechanical properties and microstructures of carbon nanotube-reinforced Al matrix composite fabricated by in situ chemical vapor deposition.** *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2), 258–262, (2009).
[DOI:10.1016/j.jallcom.2009.07.099](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.099)

- [31] Sridhar I., Narayanan, K.R., **Processing and characterization of MWCNT reinforced aluminum matrix composites.** *Journal of Materials Science*, 44(7), 1750–1756, (2009).
[DOI:10.1007/s10853-009-3290-5](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3290-5)
- [32] Morsi K., Esawi A.M.K., Lanka S., Sayed A., Taher M., **Spark plasma extrusion (SPE) of ball-milled aluminum and carbon nanotube reinforced aluminum composite powders.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(2), 322–326, (2010).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2009.09.028](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.028)
- [33] Liao J., Tan, M.J., **Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use.** *Powder Technology*, 208(1), 42–48, (2011).
[DOI:10.1016/j.powtec.2010.12.001](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.12.001)
- [34] Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed, A., Taher M., Lanka S., **Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites.** *Composites Science and Technology*, 70(16), 2237–2241, (2010).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2010.05.004](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.004)
- [35] Esawi, A.M.K., Morsi K., Sayed A., Taher M., Lanka S., **The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(3), 234–243, (2011).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2010.11.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.11.008)
- [36] Singhal S.K., Pasricha R., Teotia S., Kumar G., Mathur, R.B., **Fabrication and characterization of Al-matrix composites reinforced with amino-functionalized carbon nanotubes.** *Composites Science and Technology*, 72(1), 103–111, (2011).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2011.10.007](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.007)
- [37] Cao L., Li Z., Fan G., Jiang L., Zhang D., Moon W.J., Kim Y.S., **The growth of carbon nanotubes in aluminum powders by the catalytic pyrolysis of polyethylene glycol.** *Carbon*, 50(3), 1057–1062, (2012).
[DOI:10.1016/j.carbon.2011.10.011](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.011)
- [38] Jiang L., Li Z., Fan G., Cao L., Zhang D., **The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution.** *Carbon*, 50(5), 1993–1998, (2012).
[DOI:10.1016/j.carbon.2011.12.057](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.057)
- [39] Singhal S.K., Pasricha R., Jangra M., Chahal R., Teotia S., Mathur, R.B., **Carbon nanotubes: Amino functionalization and its application in the fabrication of Al-matrix composites.** *Powder Technology*, 215–216, 254–263, (2012).
[DOI:10.1016/j.powtec.2011.10.013](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.013)

-
- [40] Kwon H., Leparoux M., **Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials.** *Nanotechnology*, 23(41), (2012).
[DOI:10.1088/0957-4484/23/41/415701](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/41/415701)
- [41] Shin S.E., Bae D.H., **Strengthening behavior of chopped multi-walled carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites.** *Materials Characterization*, 83, 170–177, (2013).
[DOI:10.1016/j.matchar.2013.05.018](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.05.018)
- [42] Ram H.R.A., Koppad P.G., Kashyap K.T., **Nanoindentation studies on MWCNT/aluminum alloy 6061 nanocomposites.** *Materials Science and Engineering: A*, 559, 920–923, (2013).
[DOI:10.1016/j.msea.2012.08.143](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.143)
- [43] Bradbury C.R., Gomon J.K., Kollo L., Kwon H., Leparoux M., **Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites.** *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 362–367, (2014).
[DOI:10.1016/j.jallcom.2013.09.142](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.142)
- [44] Bakshi S.R., Singh V., Balani K., McCartney D.G., Seal S., Agarwal A., **Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying.** *Surface and Coatings Technology*, 202(21), 5162–5169. (2008). [DOI:10.1016/j.surfcoat.2008.05.042](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.042)
- [45] Li Z., Jiang L., Fan G., Xu Y., Zhang D., Chen Z., Humphries S, **High volume fraction and uniform dispersion of carbon nanotubes in aluminium powders.** *Micro & Nano Letters*, 5(6), 379. (2010)
[Doi:10.1049/mnl.2010.0158](https://doi.org/10.1049/mnl.2010.0158)
- [46] Grujicic M., Cao G., Rao A. M., Tritt T.M., Nayak S., **UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes.** *Applied Surface Science*, 214(1-4), 289–303, (2003).
[DOI:10.1016/S0169-4332\(03\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00361-1)
- [47] Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Galiotis C., **Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes.** *Carbon*, 46(6), 833–840, (2008).
[DOI:10.1016/j.carbon.2008.02.012](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012)
- [48] Tsang S.C., Harris P.J.F., Green M.L.H., **Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide,** *Nature* 362, 520–522, (1993).
[DOI:10.1038/362520a0](https://doi.org/10.1038/362520a0)
- [49] Felten A, Bittencourt C., Pireaux, J.J., **Gold clusters on oxygen plasma functionalized carbon nanotubes: XPS and TEM studies.** *Nanotechnology*, 17(8), 1954–1959, (2006).

[DOI:10.1088/0957-4484/17/8/026](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/8/026)

- [50] Bower C., Kleinhammes A., Wu Y., Zhou O., **Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid.** *Chemical Physics Letters*, 288(2-4), 481-486, (1998).
[DOI:10.1016/S0009-2614\(98\)00278-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00278-4)
- [51] Rakov E.G., **The chemistry and application of carbon nanotubes.** *Russian Chemical Reviews*, 70(10), 827-863, (2001).
[DOI:10.1070/RC2001v070n10ABEH000660](https://doi.org/10.1070/RC2001v070n10ABEH000660)
- [52] Vaisman L., Wagner H.D., Marom G., **The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes.** *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130(2006), 37-46, (2006).
[DOI:10.1016/j.cis.2006.11.007](https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007)
- [53] O'Connell M.J., Bachilo S.H., Huffman, C.B., Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Rialon K.L., Boul P.J., Noon W.H., Kittrell C., Ma J., Hauge R.H., Weisman R.B., Smalley R.E., **Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes.** *Science*, Volume 297, Issue 5581, 593-596, (2002).
[DOI: 10.1126/science.1072631](https://doi.org/10.1126/science.1072631)
- [54] Wang H., Zhou W., Ho D.L., Winey K.I., Fischer J.E., Glinka C.J., Hobbie E.K., **Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: A small angle neutron scattering study.** *Nano Letters*, Volume 4, Issue 9, 1789-1793, (2004).
[DOI:10.1021/nl048969z](https://doi.org/10.1021/nl048969z)
- [55] Rausch J., Zhuang R.C., Mäder E., **Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(9), 1038-1046, (2010).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2010.03.007](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.007)
- [56] Vergne B., **Mise en forme de composite NanoTube de Carbone/Alumine et modélisation de leur conductivité thermique.** 177 p. *Thèse : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface : Limoge : 2007 ; n°142007.*
- [57] Nagasawa S., Yudasaka M., Hirahara K., **Effect of oxidation on single wall carbon nanotubes.** *Chemical Physics Letters*, 328, 374-380, (2000).
[DOI: 10.1016/S0009-2614\(00\)00960-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00960-X)
- [58] Noguchi T., Magario A., Fukazawa S., Shimizu S., Beppu J., Seki M., **Carbon Nanotube/Aluminium Composites with Uniform Dispersion.** *Materials Transactions*, 45(2), 602-604, (2004).
[DOI:10.2320/matertrans.45.602](https://doi.org/10.2320/matertrans.45.602)

-
- [59] Tang J., Fan G., Li Z., Li X., Xu R., Li Y., Churyukanova M., **Synthesis of carbon nanotube/aluminium composite powders by polymer pyrolysis chemical vapor deposition.** *Carbon*, 55, 202–208, (2013).
[DOI:10.1016/j.carbon.2012.12.027](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.027)
- [60] Choi H.J., Lee S.M., Bae D.H., **Wear characteristic of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes.** *Wear*, 270(1-2), 12–18, (2010).
[DOI:10.1016/j.wear.2010.08.024](https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.024)
- [61] Nayan N., Murty S.V.S.N., Sharma S.C., Kumar K.S., Sinha P.P., **Calorimetric study on mechanically milled aluminum and multiwall carbon nanotube composites.** *Materials Characterization*, 62(11), 1087–1093, (2011).
[DOI:10.1016/j.matchar.2011.07.017](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.017)
- [62] Pérez-bustamante R., Estradaguel I., Antunez-flores W., Mikiyoshida M., Ferreira P., Martinez-sanchez R., **Novel Al-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes.** *Journal of Alloys and Compounds*, 450(1-2), 323–326, (2008).
[DOI:10.1016/j.jallcom.2006.10.146](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.146)
- [63] Liu Z. Y., Xiao B.L., Wang W.G., Ma Z.Y., **Singly dispersed carbon nanotube/aluminum composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing.** *Carbon*, 50(5), 1843–1852, (2012).
[DOI:10.1016/j.carbon.2011.12.034](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.034)
- [64] Choi H.J., Shin J.H., Bae, D.H., **The effect of milling conditions on microstructures and mechanical properties of Al/MWCNT composites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(7), 1061–1072, (2012).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2012.02.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.008)
- [65] Morsi K., Esawi, A.M.K., **Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)–CNT composite powders.** *Journal of Materials Science*, 42(13), 4954–4959, (2007).
[DOI:10.1007/s10853-006-0699-y](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0699-y)
- [66] Poirier D., Gauvin R., Drew R.A.L., **Structural characterization of a mechanically milled carbon nanotube/aluminum mixture.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(9), 1482–1489, (2009).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2009.05.025](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.05.025)
- [67] Javadi A.H., Mirdamadi S., Faghihisani M.A., Shakhesi S., Soltani R., **Fabrication of well-dispersed, multiwalled carbon nanotubes-reinforced aluminum matrix composites.** *New Carbon Materials*, 27(3), 161–165, (2012).
[DOI:10.1016/S1872-5805\(12\)60010-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60010-9)

- [66] Al-Qutub A.M., Khalil A., Saheb N., Hakeem A.S., **Wear and friction behavior of Al6061 alloy reinforced with carbon nanotubes.** *Wear*, 297(1-2), 752–761, (2013).
[DOI:10.1016/j.wear.2012.10.006](https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.006)
- [67] Bakshi S.R., Singh V., Balani K., McCartney D.G., Seal S., Agarwal A. **Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying.** *Surface and Coatings Technology*, 202(21), 5162–5169, (2008).
[DOI:10.1016/j.surfcoat.2008.05.042](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.042)
- [68] Nouri N., Ziaei-Rad S., Adibi S., Karimzadeh F., **Fabrication and mechanical property prediction of carbon nanotube reinforced Aluminum nanocomposites.** *Materials & Design*, 34, 1–14, (2012).
[DOI:10.1016/j.matdes.2011.07.047](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.047)
- [69] Wu Y., Kim G.Y., **Carbon nanotube reinforced aluminum composite fabricated by semi-solid powder processing.** *Journal of Materials Processing Technology*, 211(8), 1341–1347, (2011).
[DOI:10.1016/j.jmatprotec.2011.03.007](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.03.007)
- [70] Choi H. J., Bae D.H., **Creep properties of aluminum-based composite containing multi-walled carbon nanotubes.** *Scripta Materialia*, 65(3), 194–197, (2011).
[DOI:10.1016/j.scriptamat.2011.03.038](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.038)
- [71] Li Q., Rottmair C.A., Singer R.F., **CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and by high pressure die casting.** *Composites Science and Technology*, 70(16), 2242–2247, (2010).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2010.05.024](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.024)
- [72] Uozumi H., Kobayashi K., Nakanishi K., Matsunaga, T., Shinozaki K., Sakamoto H., Yoshida M., **Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting.** *Materials Science and Engineering: A*, 495(1-2), 282–287, (2008).
[DOI:10.1016/j.msea.2007.11.088](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.088)
- [73] Zhou S., Zhang X., Ding Z., Min C., Xu G., Zhu W., **Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 301–306, (2007).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2006.04.004](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.04.004)
- [74] Laha T., Agarwal A., McKechnie T., Seal, S., **Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite.** *Materials Science and Engineering: A*, 381(1-2), 249–258, (2004).
[DOI:10.1016/j.msea.2004.04.014](https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.014)

-
- [75] Kang K., Bae G., Kim B., Lee C., **Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube reinforced Al composite coatings fabricated by high velocity oxygen fuel spraying.** *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20), 4060–4067, (2012).
[DOI:10.1016/j.surfcoat.2012.03.090](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.090)
- [76] Izadi H., Gerlich A.P., **Distribution and stability of carbon nanotubes during multi-pass friction stir processing of carbon nanotube/aluminum composites.** *Carbon*, 50(12), 4744–4749, (2012).
[DOI:10.1016/j.carbon.2012.06.012](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.012)
- [77] Liu Z.Y., Xiao B.L., Wang W.G., Ma Z.Y., **Elevated temperature tensile properties and thermal expansion of CNT/2009Al composites.** *Composites Science and Technology*, 72(15), 1826–1833, (2012).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2012.07.021](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.07.021)
- [78] Liu Q., Ke L., Liu F., Huang C., Xing L., **Microstructure and mechanical property of multi-walled carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites fabricated by friction stir processing.** *Materials & Design*, 45, 343–348, (2013).
[DOI:10.1016/j.matdes.2012.08.036](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.036)
- [79] Liu Z.Y., Xiao B.L., Wang W.G., Ma Z.Y., **Analysis of carbon nanotube shortening and composite strengthening in carbon nanotube/aluminum composites fabricated by multi-pass friction stir processing.** *Carbon*, 69, 264–274, (2014).
[DOI:10.1016/j.carbon.2013.12.025](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.025)
- [80] Tokunaga T., Kaneko K., Horita Z., **Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion.** *Materials Science and Engineering: A*, 490(1-2), 300–304, (2008).
[DOI:10.1016/j.msea.2008.02.022](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.022)
- [81] Salimi S., Izadi H., Gerlich, A.P., **Fabrication of an aluminum–carbon nanotube metal matrix composite by accumulative roll-bonding.** *Journal of Materials Science*, 46(2), 409–415, (2010).
[DOI:10.1007/s10853-010-4855-z](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4855-z)
- [82] Lahiri D., Bakshi S.R., Keshri A.K., Liu Y., Agarwal A., **Dual strengthening mechanisms induced by carbon nanotubes in roll bonded aluminum composites.** *Materials Science and Engineering: A*, 523(1-2), 263–270, (2009).
[DOI:10.1016/j.msea.2009.06.006](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.006)
- [83] Wu Y., Kim G.Y., Russell A. M. **Effects of mechanical alloying on an Al6061–CNT composite fabricated by semi-solid powder processing,** *Materials Science and Engineering: A*, 538, 164–172. (2012).
[DOI:10.1016/j.msea.2012.01.025](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.025)

- [84] Deng C., Xuexi Z., Dezun W., **Chemical stability of carbon nanotubes in the 2024Al matrix.** *Materials Letters*, 61(3), 904–907, (2007).
[DOI:10.1016/j.matlet.2006.06.010](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.010)
- [85] Lumley R.N., Sercombe T.B., Schaffer G.B., **Surface Oxide and the Role of Magnesium during the Sintering of Aluminum.** *Metallurgical and materials transactions A*, 30(2), 457–463, (1999).
[DOI:10.1007/s11661-999-0335-y](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0335-y)
- [86] Pérez-Bustamante R., Pérez-Bustamante F., Estrada-Guel I., Licea-Jiménez L., Miki-Yoshida M., & Martínez-Sánchez R., **Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al2024 composites produced by mechanical alloying.** *Materials Characterization*, 75, 13–19, (2013).
[DOI:10.1016/j.matchar.2012.09.005](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.09.005)
- [87] Xu C.L., Wei B.Q., Ma R.Z., Liang J., Ma X.K., Wu, D.H., **Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties.** *Carbon*, 37(5), 855–858, (1999).
[DOI:10.1016/S0008-6223\(98\)00285-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00285-1)
- [88] Kwon H., Park D.H., Silvain, J.F., Kawasaki, A., **Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials.** *Composites Science and Technology*, 70(3), 546–550, (2010).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2009.11.025](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.025)
- [89] Morsi K., Esawi A.M.K., Borah P., Lanka S., Sayed A., **Characterization and Spark Plasma Sintering of Mechanically Milled Aluminum-Carbon Nanotube (CNT) Composite Powders.** *Journal of Composite Materials*, 44(16), 1991–2003, (2010).
[DOI:10.1177/0021998310361990](https://doi.org/10.1177/0021998310361990)
- [90] Estournes C., **Mise en forme de matériaux par frittage flash,** *Techniques de l'ingénieur*, In56, 2006.
- [91] Choi H., Kwon G., Lee G., Bae, D., **Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites.** *Scripta Materialia*, 59(3), 360–363, (2008).
[DOI:10.1016/j.scriptamat.2008.04.006](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.04.006)
- [92] Kwon H., Kawasaki A, **Effect of Spark Plasma Sintering in Fabricating Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composite Materials.** *Advances in composite materials for medicine and nanotechnology, chapitre 15.* (2011).
[DOI: 10.5772/14326](https://doi.org/10.5772/14326)

-
- [93] Kwon H., Takamichi M., Kawasaki A., Leparoux M., **Investigation of the interfacial phases formed between carbon nanotubes and aluminum in a bulk material.** *Materials Chemistry and Physics*, 1–7, (2013).
[DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.12.062](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.062)
- [94] Ci L., Ryu Z., Jin-Phillipp N.Y., Rühle M., **Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum.** *Acta Materialia*, 54(20), 5367–5375, (2006).
[DOI:10.1016/j.actamat.2006.06.031](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.031)
- [95] Aylor D.M., Moran P.J., **Effect of Reinforcement on the Pitting Behavior of Aluminum-Base Metal Matrix Composites.** *Journal Electrochemical Society*, volume 132, issue 6, 1277–1281, (1985).
[DOI: 10.1149/1.2114101J](https://doi.org/10.1149/1.2114101J)
- [96] Turnbull. A., **Review of corrosion studies on aluminium metal matrix composites.** *British Corrosion Journal*, 27, 1, 27–35, (1992).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1179/000705992798268864](http://dx.doi.org/10.1179/000705992798268864)
- [97] Kendall E.G., **Composite Materials**, Metal Matrix Composites, *Kreider K.G ed., Academic Press, Vol. 4, 319-99, (1974).*
- [98] Trunov M.A., Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E.L., **Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders.** *Combustion and Flame*, 140(4), 310–318, (2005).
[DOI:10.1016/j.combustflame.2004.10.010](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.010)
- [99] Hasani S., Panjepour M., Shamanian M., **The Oxidation Mechanism of Pure Aluminum Powder Particles.** *Oxidation of Metals*, 78(3-4), 179–195, (2012).
[DOI:10.1007/s11085-012-9299-1](https://doi.org/10.1007/s11085-012-9299-1)
- [100] Payan S., **comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d’alliage d’aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module.** *Thèse : Physico-chimie de la matière condensée : Bordeaux : 2001 ; n°2420.*
- [101] Vidal-Sétif M.H., Lancin M., Marhic C., Valle R., Rabinovitch M. **On the role of brittle interfacial phases on the mechanical properties of carbon fibre reinforced Al-based matrix composites,** *Materials Science and engineering A272*, 321–333. (1999).
[DOI: 10.1016/S0921-5093\(99\)00487-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00487-6)
- [102] Neubauer E., Kitzmantel M., Hulman M., Angerer P., **Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes.** *Composites Science and Technology*, 70(16), 2228–2236, (2010).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2010.09.003](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.09.003)

- [103] Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H., Gemming T., Büchner B., Rütteli M.H., **Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2), 138–142, (2010).
[DOI:10.1016/j.jcis.2010.01.081](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.081)
- [104] Delhaes P., Couzi M., Trinquescoste M., Dentzer J., Hamidou H., Vix-Guterl, C., **A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes.** *Carbon*, 44(14), 3005–3013, (2006).
[DOI:10.1016/j.carbon.2006.05.021](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.021)
- [105] Barrau S., **Elaboration et étude du comportement électrique et mécanique de composites nanotubes de carbone-polyépoxy.** *Thèse : Physique des polymères : Toulouse : 2004.*
- [106] Gerber I., Oubenali M., Bacsá R., Durand J., Gonçalves A., Pereira M.F.R., Serp P., **Theoretical and experimental studies on the carbon-nanotube surface oxidation by nitric acid: interplay between functionalization and vacancy enlargement.** *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 17(41), 11467–77, (2011).
[DOI:10.1002/chem.201101438](https://doi.org/10.1002/chem.201101438)
- [107] Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K., Sharma A.L., Kaur I., Bharadwaj L.M., **Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), 421–8, (2008).
[DOI:10.1016/j.jcis.2008.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015)
- [108] Tasis D., Tagmatarchis N., Georgakilas V., Prato M., **Soluble carbon nanotubes.** *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 9(17), 4000–8, (2003).
[DOI:10.1002/chem.200304800](https://doi.org/10.1002/chem.200304800)
- [109] Kim K.T., Cha S.I, Hong S. H., Hong S.H., **Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites.** *Materials Science and Engineering: A*, 430(1-2), 27–33, (2006).
[DOI:10.1016/j.msea.2006.04.085](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.085)
- [110] Goh C.S., Wei J., Lee L.C., Gupta M., **Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes.** *Materials Science and Engineering: A*, 423(1-2), 153–156, (2006).
[DOI:10.1016/j.msea.2005.10.071](https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.071)
- [111] Chu K., Jia C., Li W., Wang, P., **Mechanical and electrical properties of carbon-nanotube-reinforced Cu-Ti alloy matrix composites.** *Physica Status Solidi (a)*, 210(3), 594–599, (2013).
[DOI:10.1002/pssa.201228549](https://doi.org/10.1002/pssa.201228549)

-
- [112] Yamamoto G., Omori M., Hashida T., Kimura H., **A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties.** *Nanotechnology*, 19(31), (2008).
[DOI:10.1088/0957-4484/19/31/315708](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/31/315708)
- [113] Ramond. L., **Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents.** *Thèse : Molécules et Matières Condensée : Lille : 2001.*
- [114] Qiu C., Metselaar R., **Solubility of carbon in liquid Al and stability of Al₄C₃.** *Journal of alloys and compounds* 216, 55–60, (1994).
[DOI: 10.1016/0925-8388\(94\)91042-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)91042-1)
- [115] Abendroth M., Kuna M. **Determination of deformation and failure properties of ductile materials by means of the small punch test and neural networks.** *Computational Materials Science*, 28(3-4), 633–644, (2003).
[DOI:10.1016/j.commatsci.2003.08.031](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2003.08.031)
- [116] Hamdane O., **Etude des mécanismes de plasticité et d'endommagement de l'acier martensitique T91 en présence de sodium liquide.** *Thèse : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement : Lille : 2012 ; n°40970.*
- [117] Oliver W. C., Pharr G.M., **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.** *Journal of Materials Research*, 19(01), 3–20, (2011).
[DOI:10.1557/jmr.2004.19.1.3](https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3)
- [118] Chicot D., Mercier D., Roudet F., Silva K., Staia M. H., Lesage J, **Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, 27(4), 1905–1911, (2007).
[DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.011)
- [119] Jeong H.Y., So K.P., Bae J.J., Chae S.H., Ly T.H., Kim T.H., Lee Y.H. , **Tailoring oxidation of Al particles morphologically controlled by carbon nanotubes.** *Energy*, 55, 1143–1151. (2013)
[Doi:10.1016/j.energy.2013.04.039](https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.039)
- [120] Boesl B., Lahiri D., Behdad S., Agarwal A. **Direct observation of carbon nanotube induced strengthening in aluminum composite via in situ tensile tests,** *Carbon*, 69, 79–85, (2014).
[DOI:10.1016/j.carbon.2013.11.061](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.061)

- [121] Hesabi Z. R., Simchi A., Reihani S.M.S., **Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites**, *Materials Science and Engineering: A*, 428(1-2), 159–168, (2006).
[DOI:10.1016/j.msea.2006.04.116](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.116)
- [122] Aylor M.D., Moran P.J., **Effect of reinforcement on the pitting behavior of aluminum-base metal matrix composites**, *Journal of Electrochemical Society, Electrochemical science and technology*, 132, (6), 1277-1281, (1985).
- [123] Friend C., **The effect of matrix properties on reinforcement in short alumina fibre-aluminium metal matrix composites**, *Journal of Materials Science*, 22, 3005–3010, (1987).
- [124] Chou T.W., Kelly A., Okurat, A., **Fibre-reinforced metal-matrix composite**, *composites*, 16(3), (1985).
- [125] Schulte K., Minoshima K., **Damage mechanisms under tensile and fatigue loading of continuous fibre-reinforced metal-matrix composites**. *Composites*, 24(3), 197–208, (1993).
[DOI:10.1016/0010-4361\(93\)90164-4](https://doi.org/10.1016/0010-4361(93)90164-4)
- [126] Clyne T.W., Bader M.G., Cappleman G.R., Hubert P.A., **The use of a δ -alumina fibre for metal-matrix composites**, *Journal of materials science*, 20, 85-96, (1985).
- [127] Esawi A.M.K., El Borady M.A., **Carbon nanotube-reinforced aluminium strips**, *Composites Science and Technology*, 68(2), 486–492. (2008).
[DOI:10.1016/j.compscitech.2007.06.030](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.030)
- [128] Jiang L., Fan G., Li Z., Kai X., Zhang D., Chen Z., Yeung W.Y., **An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder**, *Carbon*, 49(6), 1965–1971, (2011).
[DOI:10.1016/j.carbon.2011.01.021](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.021)
- [129] Pérez-Bustamante R., Estrada-Guel I., Amézaga-Madrid P., Miki-Yoshida M., Herrera-Ramírez J.M., Martínez-Sánchez R., **Microstructural characterization of Al-MWCNT composites produced by mechanical milling and hot extrusion**, *Journal of Alloys and Compounds*, 495(2), 399–402, (2010).
[DOI:10.1016/j.jallcom.2009.10.099](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.099)
- [130] Pérez-Bustamante R., González-Ibarra M.J., González-Cantú J., Estrada-Guel I., Herrera-Ramírez, J.M., Miki-Yoshida M., Martínez-Sánchez R. (2012). **AA2024–CNTs composites by milling process after T6-temper condition**, *Journal of Alloys and Compounds*, 536, 17–20.
[DOI:10.1016/j.jallcom.2011.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.001)

-
- [131] Liu Z.Y., Xu S.J., Xiao B.L., Xue P., Wang W.G., Ma Z.Y., **Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(12), 2161–2168, (2012).
[DOI:10.1016/j.compositesa.2012.07.026](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.07.026)
- [132] Choi, H. J., Min, B. H., Shin, J. H., & Bae, D. H. (2011). **Strengthening in nanostructured 2024 aluminum alloy and its composites containing carbon nanotubes.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(10), 1438–1444.
[DOI:10.1016/j.compositesa.2011.06.008](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.06.008)
- [133] Hassan M.T.Z., Esawi A.M.K., Metwalli, S., **Effect of carbon nanotube damage on the mechanical properties of aluminium–carbon nanotube composites.** *Journal of Alloys and Compounds*, 607, 215–222, (2014).
[DOI:10.1016/j.jallcom.2014.03.174](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.174)

Elaboration et caractérisation de composites Aluminium/Nanotubes de carbone obtenus par métallurgie des poudres.

La métallurgie des poudres permet d'élaborer des pièces à des températures inférieures à la température de fusion et d'obtenir des composites ayant des propriétés remarquables. Ainsi, la faible densité de l'aluminium associée à l'excellente résistance mécanique des nanotubes de carbone (NTC) font des composites Al/NTC des matériaux prometteurs pour divers domaines tels que l'aéronautique ou l'automobile. Cependant, l'obtention de propriétés mécaniques améliorées passe par le contrôle de la microstructure et en particulier des joints de grains. Ainsi, l'absence de porosité et la répartition uniforme des nanotubes de carbone entre les grains sont des conditions nécessaires au renforcement. Un protocole permettant la désagglomération des nanotubes puis leur dispersion au sein d'une poudre d'aluminium a été établi. Sa remarquable efficacité a été caractérisée par microscopie et son impact sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés vérifié. Le frittage des poudres a été effectué par deux méthodes : pressage à chaud et frittage flash. L'étude approfondie des joints de grains a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de frittage (temps, température, technique) sur la réactivité du système Al-NTC. Ainsi, un mécanisme de formation des cristaux de carbure d'aluminium faisant intervenir la cristallisation puis la rupture de la couche d'oxyde en surface des grains d'aluminium est proposé. Enfin, différents paramètres tels que la teneur en NTC, la technique et les conditions de frittage utilisées et l'emploi du broyage comme prétraitement des poudres composites ont été mis en relation avec l'amélioration de la résistance mécanique de l'aluminium constatée.

Synthesis and characterization of Aluminium/Carbon nanotubes composites produced by powder metallurgy routes.

Powder metallurgy routes allow the synthesis below the melting temperature of composites with notable properties. Due to the combination of the aluminum (Al) low density and the excellent mechanical properties of carbon nanotubes (CNT), Al/CNT composites might be promising materials for various fields such as aerospace and automotive. However, the improvement of mechanical properties requires the control of the microstructure and especially of grain boundaries. Indeed, high density and uniform distribution of carbon nanotubes in the matrix are necessary conditions for mechanical strengthening. A protocol was developed in order to ensure the nanotubes disentanglement and dispersion within the aluminum powder. Its high efficiency was characterized by microscopy technics and its impact on the composites mechanical properties was highlighted. The powders are sintered by two methods: hot pressing and spark plasma sintering. The study of grain boundaries highlights the influence of sintering parameters (time, temperature, technique) on the Al-CNT system reactivity. Thus, an aluminum carbides formation mechanism involving crystallization and cracking of the oxide layer at the aluminum grains surface is proposed. Finally, various parameters such as the CNT content, sintering conditions and techniques used and the prior ball milling of the composite powders are related to the improvement of the aluminum mechanical strength.