

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre: .....  
Série: .....

***THESE***

*Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences  
Physique*

*Spécialité : Sciences des Matériaux  
Option : Métallurgie*

**THÈME**

***Influence des traitements thermiques sur les propriétés  
mécaniques des alliages d'Al sous forme des tôles et des rubans***

**PAR**

**SAADALLAH SOROR**

**Soutenue le ...../...../2018**

Devant le Jury :

Président :	A. BOUBERTAKH	Prof.	Univ. Constantine 1
Rapporteur :	S. HAMAMDA	Prof.	Univ. Constantine 1
Examineurs	M. ZAABAT	Prof.	Univ. Larbi Ben M'hidi(Oum, El Bouaghi)
	K.LATROUS	Prof.	Univ. Constantine 3

# Remerciements

*En premier lieu, je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience de mener ce travail à terme.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire « Thermodynamiques et Traitements de surfaces des Matériaux » du département de physique de la faculté des sciences exactes de l'université Frères Mentouri Constantine 1.*

*J'aime tout d'abord remercier mon encadreur Monsieur S. Hamamda, professeur au département de physique faculté des sciences exactes de l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir appris être au moins bonne élève et plus autonome tout au long de ce travail de recherche. Je veux exprimer ma gratitude pour son attention, sa lecture méticuleuse du manuscrit.*

*Je remercie également Monsieur A. Boubertakfi, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour son soutien, conseils et encouragements et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.*

*J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail; notamment Monsieur M. ZAABAT, professeur à l'université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi) et Monsieur K. Latrous, professeur à l'université Constantine 3.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier toute l'équipe du laboratoire " Thermodynamiques et Traitements de surfaces des Matériaux ".(Imad, Abdelmalek, Sofiane, Mounir, Mohamed, Hichem, Sabah et Wasila).*

*Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui m'ont aidée, Mr Jarri (père et fils), Mr Foughali, Mr Karaali , Mr Boukheit et à tous les ingénieurs qui m'ont accueillis chaleureusement.*

*Enfin, je remercie également Madame Othmani Laila, Mr Bekkouché, Fouzia et Halima pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements.*

*A tous qui m'ont aidé, je vous présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.*

*Merci*



# Dédicaces

*Ce travail est dédié à :*

## *Mes très chers parents*

*Leur présence et encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fait. J'espère pouvoir un jour vous rendre tout se que vous m'avez apporté. Votre courage sera toujours un exemple pour moi.*

## *A mon époux*

*Pour son soutien indéfectible et son enthousiasme.*

## *A ma fille Ranime et mes fils Ahmed Abd el Rahmane et Moustafa Elhadi*

*je dédie ce travail dont le grand plaisir leur revient en premier lieu pour leurs conseils, aides et encouragements.*

## *Mes chers frères et sœurs*

*qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.  
Merci de votre soutien permanent*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Merci* 

## Remerciements

## Dédicaces

## Liste des figures

## Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I :Aluminium et ses alliages

I.1.Introduction de la 1 <sup>ère</sup> partie.....	7
I.2. Aluminium.....	7
I.3.Principales caractéristiques de l'aluminium.....	8
I.3.1. propriétés.....	8
I.3.2. Domaines d'application.....	10
I.4. Etat métallurgiques.....	13
I.5.Alliages d'aluminium.....	15
I.5.1.Alliages de fonderie.....	15
I.5.2.Alliages corroyés ou forgés.....	17
I.5.3.Alliages préparés par solidification rapide.....	19
I.5.3.a) Certaines Techniques de refroidissement rapide.....	20
I.5.3.a.1. production des alliages par simple roue .....	20
I.5.3.a.2. production des alliages par double roue technique.....	21
I.5.3.a.3. atomisation à gaz inerte.....	

## Sommaire

---

	23
I.6. Alliages Al Mg Si.....	25
I.6.1. Diagrammes d'équilibres des systèmes Al-Mg, Al-Si et Al-Mg-Si.....	26
I.7. Séquences de précipitation dans les alliages Al Mg Si.....	29
1.7.1 Alliages Al-Mg-Si sans cuivre.....	29
1.7.2 Alliages Al-Mg-Si avec excès de silicium.....	30
I.7.3 Alliages Al-Mg-Si contenant du cuivre.....	30
1.7.3-a. Faible teneur du cuivre.....	30
1.7.3-b forte teneur du cuivre.....	31
I.7.4 Alliages Al-Mg-Si contenant du cuivre avec excès de silicium.....	31
1.7.4.a faible teneur de Cu.....	31
1.7.4.b. forte teneur de Cu.....	31
I.8. Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si.....	32
I.8.a. Effet de la maturation au cours de stockage.....	32
I.8.b. Formation de la phase durcissant $\beta''$ .....	34
I.8.c. Formation de la Phase semi-cohérente $\beta'$ .....	37
I.8.d. Formation de Phase d'équilibre $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ .....	37

## Chapitre II : Phénomène de précipitation

II-1-Introduction.....	39
II.2. Transformations de phases .....	40
II.3. Transformation avec réaction.....	40

## Sommaire

---

II.3.1.Types de précipités métastable .....	41
II-3-1.a. La précipitation discontinue.....	41
II.3.1.b. La précipitation continue .....	41
II.4.Les transformations liquide-solide (Aspect thermodynamique).....	42
II.4 .1.Germination.....	43
II.4.1.a. Germination homogène.....	43
II.4.1.b .Germination hétérogène.....	45
II.4.2. Croissance des précipités.....	46
II.4.3.coalescences des précipités.....	46
II-5 Rôle des défauts cristallins dans la précipitation.....	47
II.5.1. Rôle des dislocations dans la précipitation.....	47
II.5.2. Rôle des joints de grains.....	48
II.5.3. Rôle des lacunes.....	48
II.6.La morphologie des précipitée.....	49
II.6.1. Précipités cohérents .....	49
II.6.2. Précipités semi cohérents.....	49
II.6.3. Précipités incohérents.....	49

## **Chapitre III : Les nanotubes de carbone**

III.1.introduction.....	51
III.2.les différentes formes traditionnelles du carbone.....	51

## Sommaire

---

III.2.1. Le Diamant.....	52
III.2.2. Le graphite.....	53
III.2.3.les autre types de carbone dans la nature.....	54
III.3.les nouvelles formes de carbone.....	54
III.3.1.les fullerènes.....	54
III.3.2.les nanotube mono-feuilles(NTCS).....	55
III.3.3.les nanotube multi-feuillets(NTCM).....	55
III.4. l'intérêt de formes de nanotube de carbone .....	57
III.5.Historique.....	57
III.6.propriétés des nanotubes de carbone.....	71
III.6.1. Propriétés mécanique.....	72
III.6.2. Propriétés électriques.....	74
III.6.3. Propriétés thermiques.....	75
III.6.4. Propriétés optique.....	76
III.6.5. Propriétés d'émission de champ.....	77
III.7. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone.....	77
III.7.1. Arc électrique.....	77
III.7.2. Ablation laser.....	78
III.7.3. Méthode du dépôt chimique en phase vapeur.....	79
III.8. Les différentes méthodes de purification des nanotubes de carbone.....	81
III.9. Certains applications des nanotubes.....	83
III.9.1. Dans le domaine électronique.....	83
III.9.2. Dans le domaine mécanique.....	85
III.9.3. Dans le domaine de la médecine.....	87

## **Chapitre IV: Matériaux étudiés et méthodes expérimentales**

## Sommaire

---

IV.1. Matériaux étudiés.....	89
IV.2. Techniques de caractérisation.....	90
IV.2.1. Microscopie optique.....	91
IV.2.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	92
IV.2.3 : L'analyse par diffraction de rayons X.....	93
IV.2.4 : Dilatométrie.....	94
IV.2.5. Analyse thermogravimétrique.....	96
IV.2.6. Micro dureté.....	96
IV.2.7. Spectroscopie Raman.....	99
IV.2.8. Spectroscopie infrarouge.....	101

### **Chapitre V : Résultats et discussion**

V.1. Etude dilatométrique.....	105
V.1.1. Comportement dilatométrique des Tôles à l'état brut et l'état pressé suivant trois direction X, Y et Z.....	105
V.1.1.a. Etat brut.....	105
V.1.1.b. Etat pressé.....	108
V.1.2. Comportement dilatométrique en fonction des tôles à l'état brut.....	111
V.1.2.a. Comportement suivant la direction X.....	111
V.1.2.b. Comportement suivant la direction Y.....	112
V.1.2.c. Comportement suivant la direction Z.....	113
V.1.3. Comportement dilatométrique en fonction des tôles à l'état pressé.....	114
V.1.3.a. Comportement suivant la direction X.....	114
V.1.3.b. Comportement suivant la direction Y.....	115
V.1.3.c. Comportement suivant la direction Z.....	116
V.1.4. Comportement dilatométrique en fonction de l'état brut et pressé.....	117
V.1.4.a. Comportement dilatométrique de Tôle 3 suivant X, Y et Z.....	117

## Sommaire

---

V.1.4.b. Comportement dilatométrique de Tôle 4 suivant X, Y et Z.....	120
V.1.4.c. Comportement dilatométrique de Tôle 5 suivant X, Y et Z.....	123
V.1.4.d. Comportement dilatométrique de Tôle 4 suivant X, Y et Z.....	125
V.2. Etude par la diffraction des rayons X.....	127
V.2.1. Cas des tôles à l'état brut.....	127
V.2.2. Cas des tôles à l'état homogénéisé.....	127
V.2.3. Cas des tôles à l'état pressé.....	128
V.2.4. Cas de la tôle 1 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.....	129
V.2.5. Cas de la tôle 2 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.....	130
V.2.6. Cas de la tôle 3 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.....	130
V.2.7. Cas de la tôle 4 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.....	131
V.3. Etude des matériaux par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)....	132
V.3.1. Cas de l'état brut.....	132
V.3.2. Cas de l'état homogénéisé .....	135
V.3.3. Cas de l'état pressé.....	137
V.4. Essais de microdureté.....	139
V.5. Etude métallographique des matériaux étudiés.....	140
V.6. Etude dilatométrique des rubans à base d'aluminium.....	141
V.6.a. Cas du nanocomposite contenant 0.1% NTCM.....	141
V.6.b. Cas du nanocomposite contenant 1% NTCM.....	144
V.7. Etude par diffraction des rayons X de Al + 1%NTCM .....	146
V.8. Etude calorimétrique de Al + 1%NTCM.....	147
V.9. Etude thermogravimétrique du nanomatériau .....	148

## Sommaire

---

V.10. Etude spectroscopique des nanomatériaux.....	149
V.10.1. Spectroscopie Raman.....	149
V.10.2. Spectroscopie infrarouge.....	150
Conclusion générale.....	152
Références .....	155

## *Liste des figures*

---

<b>Figure I.1 :</b> Tôles utilisées dans l'industrie automobile.	<b>12</b>
<b>Figure I.2:</b> Evolution des caractéristiques mécaniques de l'alliage 5005.	<b>19</b>
<b>Figure I.3:</b> Schéma représentatif de l'appareil de simple roue technique.	<b>21</b>
<b>Figure I.4:</b> Schéma représentatif de la technique double roue melt spinning.	<b>22</b>
<b>Figure I.5:</b> Traitement thermique.	<b>24</b>
<b>Figure I.6:</b> Diagramme de phases du système binaire Al-Mg.	<b>26</b>
<b>Figure I.7 :</b> Diagramme de phases du système binaire Al-Si.	<b>27</b>
<b>Figure I.8:</b> Section isotherme à 300°C du système Al-Mg-Si.	<b>27</b>
<b>Figure I.9:</b> Séquences de précipitation et transitions de phases rapportées pour les alliages de la série 6000.	<b>30</b>
<b>Figure I.10 :</b> Zones G P dans un alliage Al-Mg <sub>2</sub> Si (aiguilles le long [100] Al).	<b>34</b>
<b>Figure I.11 :</b> Phase β'' obtenue par MET à haute résolution, la direction du faisceau électronique est parallèle à [001]Al.	<b>36</b>
<b>Figure I.12:</b> Précipité β'' construit selon le modèle Andersen.	<b>36</b>
<b>Figure I.13 :</b> Précipitation de la phase β' d'un alliage Al-Mg-Si.	<b>37</b>
<b>Figure I.14 :</b> Précipitation de la phase β(Mg <sub>2</sub> Si) d'un alliage Al-Mg-Si et le modèle de sa structure.	<b>38</b>
<b>Figure II.1 :</b> (a) Solution solide de substitution et (b) d'insertion.	<b>39</b>
<b>Figure II.2:</b> Illustration schématique des deux types de réactions de Précipitation.	<b>42</b>
<b>Figure II.3 :</b> Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG en fonction du rayon r de ce germe.	<b>45</b>

## *Liste des figures*

---

<b>Figure II.4 :</b> Germination sur un joint de grain.	<b>46</b>
<b>Figure II.5:</b> Représentation schématique des trois types de précipités	<b>50</b>
<b>Figure. III.1.</b> Structure du diamant.	<b>52</b>
<b>Figure III.2 .</b> Structure du graphite hexagonal.	<b>53</b>
<b>Figure III.3.</b> Nanotube de carbone mono feuillet NTCS.	<b>55</b>
<b>Figure III.4:</b> La morphologie de nanotubes de carbone multicouches.	<b>56</b>
<b>Figure III.5:</b> Nanotubes de carbone en microscopie électronique à Transmission.	<b>56</b>
<b>Figure III.6:</b> Représentation de la structure du C60.	<b>58</b>
<b>Figure III.7:</b> Structure d'un nanotube de carbone.	<b>60</b>
<b>Figure III.8:</b> Représentation de la structure atomique d'un nanotube de Carbone: (a) de type armchair et (b) de type zigzag.	<b>61</b>
<b>Figure III.9:</b> Construction d'un nanotube de carbone mono paroi obtenue en enroulant un graphène sur lui-même.	<b>62</b>
<b>Figure III.10:</b> Les différentes structures géométriques du nanotube de carbone.	<b>63</b>
<b>Figure III.11:</b> Schéma de la méthode de synthèse de NTC par arc électrique.	<b>78</b>
<b>Figure III.12:</b> Représentations schématiques du procédé d'ablation laser.	<b>79</b>
<b>Figure III.13:</b> (a) Image MET à faible grossissement de NTCM rempli in situ de par décomposition catalytique du ferrocène à 1000°C.	<b>80</b>
<b>Figure III.14:</b> Un Nano-transistor.	<b>83</b>
<b>Figure III.15:</b> Ecran plat de la société Samsung.	<b>84</b>
<b>Figure III.16:</b> Nano-Ram.	<b>85</b>
<b>Figure III.17:</b> Un nanotube multifeuillet.	<b>86</b>
<b>Figure IV.1.2:</b> Microscope optique de type ZIESS.	<b>91</b>

## *Liste des figures*

---

<b>Figure IV.2.2 :</b> L'appareil de DSC de type Jupiter Netzsch STA 449 F3.	<b>93</b>
<b>Figure IV.2.3 :</b> Le diffractomètre de type Philips X Pert pro.	<b>94</b>
<b>Figure IV.2.4:</b> Dilatomètre de type DIL 402C NETZSCH4.	<b>96</b>
<b>Figure IV.2.6 :</b> HvS-1000 Z-Digital Micro Vickers microduromètre.	<b>98</b>
<b>Figure IV.2.7.a :</b> Illustration du mécanisme de diffusion Raman.	<b>100</b>
<b>Figure IV.2.7.b :</b> Le spectromètre RAMAN Bruker Senterra.	<b>100</b>
<b>Figure IV.2.8.a :</b> Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	<b>101</b>
<b>Figure IV.2.8.b :</b> Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes Transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.	<b>103</b>
<b>Figure .IV.2.8.c:</b> Schéma de l'interféromètre de Michelson.	<b>104</b>
<b>Figure V.1:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 1 à l'état brut.	<b>105</b>
<b>Figure V.2 :</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 2 à l'état brut.	<b>106</b>
<b>Figure V.3 :</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 3 à l'état brut.	<b>107</b>
<b>Figure V.4:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 4 à l'état brut.	<b>108</b>
<b>Figure V.5:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de La température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 1 à l'état pressé.	<b>108</b>
<b>Figure V.6:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 2 à l'état pressé.	<b>109</b>
<b>Figure V.7:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 3 à l'état pressé.	

## *Liste des figures*

---

	<b>110</b>
<b>Figure V.8:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 4 à l'état pressé.	<b>111</b>
<b>Figure V.9:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction X des quatre tôles à l'état brut.	<b>112</b>
<b>Figure V.10:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction Y des quatre tôles à l'état brut.	<b>113</b>
<b>Figure V.11:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction Z des quatre tôles à l'état brut.	<b>114</b>
<b>Figure V.12:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction X des quatre tôles à l'état pressé.	<b>115</b>
<b>Figure V.13:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction Y des quatre tôles à l'état pressé.	<b>116</b>
<b>Figure V.14:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z des quatre tôles à l'état pressé.	<b>117</b>
<b>Figure V.15:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 1 aux états brut et pressé.	<b>118</b>
<b>Figure V.16:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 1 aux états brut et pressé.	<b>119</b>
<b>Figure V.17:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 1 aux états brut et pressé.	<b>120</b>
<b>Figure V.18:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 2 aux états brut et pressé.	<b>121</b>

## *Liste des figures*

---

<b>Figure V.19:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 2 aux états brut et pressé.	<b>121</b>
<b>Figure V.20:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 2 aux états brut et pressé.	<b>122</b>
<b>Figure V.21:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 3 aux états brut et pressé.	<b>123</b>
<b>Figure V.22:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 3 aux états brut et pressé.	<b>124</b>
<b>Figure V.23:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 3 aux états brut et pressé.	<b>124</b>
<b>Figure V.24:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 4 aux états brut et pressé.	<b>125</b>
<b>Figure V.25:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 4 aux états brut et pressé.	<b>126</b>
<b>Figure V.26:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 4 aux états brut et pressé.	<b>126</b>
<b>Figure V.27:</b> Diffractogrammes des rayons X des quatre alliages à l'état réception.	<b>127</b>
<b>Figure V.28:</b> Diffractogrammes des rayons X des quatre alliages après l'homogénéisation à 540°C pendant 90 min et la trempe à l'eau froide	<b>128</b>
<b>Figure V.29:</b> Diffractogrammes des rayons X des quatre alliages à l'état pressé	<b>129</b>
<b>Figure V.30:</b> Diffractogrammes des rayons X de la tôle 1 aux l'état brut, homogénéise et pressé.	<b>129</b>

## *Liste des figures*

---

<b>Figure V.31:</b> Diffractogrammes des rayons X de la tôle 2 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.	<b>130</b>
<b>Figure V.32:</b> Diffractogrammes des rayons X de la tôle 3 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.	<b>131</b>
<b>Figure V.33:</b> Diffractogrammes des rayons X de la tôle 4 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.	<b>131</b>
<b>Figure V.34:</b> Courbe de DSC de la tôle 1 à l'état brut.	<b>132</b>
<b>Figure V.35:</b> Courbe de DSC de la tôle 2 à l'état brut.	<b>133</b>
<b>Figure V.36:</b> Courbe de DSC de la tôle 3 à l'état brut.	<b>134</b>
<b>Figure V.37:</b> Courbe de DSC de la tôle 4 à l'état brut.	<b>135</b>
<b>Figure V.38:</b> Courbe de DSC de la tôle 1 à l'état homogénéisé.	<b>136</b>
<b>Figure V.39:</b> Courbe de DSC de la tôle 2 à l'état homogénéisé.	<b>136</b>
<b>Figure V.40:</b> Courbe de DSC de la tôle 3 à l'état homogénéisé.	<b>137</b>
<b>Figure V.41:</b> Courbe de DSC de la tôle 4 à l'état homogénéisé.	<b>137</b>
<b>Figure V.42:</b> Courbe de DSC de la tôle 1 à l'état pressé .	<b>139</b>
<b>Figure V.43:</b> Courbe de DSC de la tôle 2 à l'état pressé .	<b>139</b>
<b>Figure V.44:</b> Courbe de DSC de la tôle 3 à l'état pressé .	<b>139</b>
<b>Figure V.45:</b> Courbe de DSC de la tôle 4 à l'état pressé .	<b>139</b>
<b>Figure V.46:</b> Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés à l'état de réception (état brut	<b>141</b>
<b>Figure V.47:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température du nanomatériau Al+ 0.1% NTCM mesuré selon les trois directions X, Y et Z et celui de l'aluminium pur.	<b>142</b>
<b>Figure V.48:</b> Variations relatives des élongations du nanocomposite Al+0.1%NTCM selon les trois directions X,Y et Z	<b>143</b>
<b>Figure V.49:</b> Coefficient de dilatation thermique suivant la direction	

## *Liste des figures*

---

perpendiculaire au plan de laminage du nanocomposites Al+1%NTCM.	<b>145</b>
<b>Figure V.50:</b> Variation relative de l'élongation $\Delta L/L$ du nanomatériau Al+1%NTCM.	<b>146</b>
<b>Figure V.51:</b> Diffractogrammes des rayons X du nanocomposites Al+1%NTCM et de l'aluminium pur.	<b>147</b>
<b>Figure V.52:</b> Calorimétrie différentielle à balayage de l'aluminium pur et du NanocompositeAl+1%NTCM.	<b>147</b>
<b>Figure V.53:</b> Thermogravimétrie de l'aluminium pur et du nanocomposite Al+1%NTCM.	<b>148</b>
<b>Figure V.54:</b> Spectre Raman des deux échantillons des nanomatériaux.	<b>149</b>
<b>Figure V.55:</b> Spectre infrarouge de l'aluminium pur et du nanocomposites Al+1%NTCM.	<b>150</b>

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau I.1 :</b> Propriétés mécaniques de certains alliages d'aluminium.....	<b>9</b>
<b>Tableau I.2 :</b> Les principales applications de l'aluminium.....	<b>11</b>
<b>Tableau I.3 :</b> les normes européennes pour certains alliages d'aluminium....	<b>14</b>
<b>Tableau I.4 :</b> Signification du premier chiffre de la désignation.....	<b>16</b>
<b>Tableau I.5 :</b> Désignation des principales séries des alliages d'aluminium.....	<b>18</b>
<b>Tableau I.6 :</b> Les caractéristiques mécaniques d'une tôle 5005 en fonction de l'écroutissage.....	<b>19</b>
<b>Tableau I.7 :</b> Composition chimique de certains alliages commerciaux de la série 6XXX.....	<b>26</b>
<b>Tableau III.1:</b> Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone simples et multiparois .....	<b>73</b>
<b>Tableau III.2:</b> Résistivités et conductivités électriques de quelques matériaux à 300 k.....	<b>75</b>
<b>Tableau III.3:</b> Comparaison de la conductivité thermique des nanotubes de carbone à 300 K avec celle d'autres matériaux.....	<b>76</b>
<b>Tableau IV.1:</b> Composition chimiques (% massique)des alliages Etudiés	<b>89</b>
<b>Tableaux IV.2.8 :</b> Les trois régions du spectre électromagnétique dans le domaine Infrarouge .....	<b>102</b>
<b>Tableau V.1.</b> Représente les valeurs de la microdureté des quatre tôles brut, homogénéisé et pressé.....	<b>140</b>
<b>Tableau V.2 :</b> Coefficients de dilatation thermique des alliages d'aluminium obtenus par les différentes méthodes d'élaboration.....	<b>142</b>

# Introduction

# Générale

### **Introduction générale**

Conscients des dangers qui guettent la planète terre et son avenir, les scientifiques et à leur tête les chercheurs de différentes disciplines ne se contentent pas de tirer l'alarme en interpellant les politiques et la société sur les graves conséquences désastreuses encourues si de meilleures démarches à suivre et de solutions adéquates ne sont pas prises d'urgence pour atténuer les dégâts qui ont déjà abimé la planète.

Agissant en conséquence pour la sauvegarde de notre planète, nos chercheurs, en plus des campagnes de sensibilisation tenues régulièrement afin de mieux éclairer l'opinion mondiale sur l'ampleur du phénomène, ne cessent d'aller plus loin dans la recherche et l'innovation pour trouver de nouveaux procédés, de nouvelles associations, de produits accessibles à bon nombre de pays, de techniques moins coûteuses permettant l'élaboration de matériaux ayant un ratio socio-économique avantageux et utilisés dans des milieux agressifs, corrosifs et où les températures sont élevées. Il était plus que nécessaire donc, de s'orienter dans un premier temps vers une recherche appliquée pour substituer des matériaux lourds, coûteux, minimisant la pollution de l'air et sonore dans les meilleurs délais et pour un proche futur. Ainsi, la motivation scientifique, aujourd'hui, représente un relai entre plusieurs disciplines, servant d'intermédiaire- ou mieux- de jonction entre la physique et la mécanique.

Parmi les matériaux qui ont obtenu une forte demande dans plusieurs domaines, nous pouvons citer l'aluminium. Pourquoi cet intérêt pour l'aluminium?

L'aluminium a toujours suscité un intérêt spécial pour les études scientifiques. De par ses caractéristiques positives, il est devenu une matière essentielle dans l'industrie du XX<sup>e</sup> siècle. On le désignait au départ par l'alumine, extraite de la bauxite par le procédé Bayer, consistant à broyer la bauxite, puis l'attaquer à chaud par la soude. On obtient une liqueur qui après séparation des oxydes de fer et de silicium est envoyée dans des décomposeurs pour précipiter l'alumine. Ce procédé a été mis au point et amélioré par le chimiste français Sainte-Claire Deville, sous la forme d'un lingot par voie chimique. Ensuite, vers 1886 se sont le français (Paul Héroult) et l'américain (Charles Martin Hall) qui découvraient l'oxyde d'alumine ou l'alumine. Cet oxyde se dissout dans la cryolite et peut être décomposé par électrolyse, donnant ainsi un métal brut en fusion ou primaire.

En 1887, le chimiste autrichien Karl Joseph Bayer fait breveter un procédé de transformation.

Bien que l'aluminium soit un métal très répandu sur la terre, où il est le troisième élément après l'oxygène et le silicium, très ductile, malléable, il a une faible densité et des propriétés très réduites. En améliorant ses propriétés par l'ajout d'autres éléments qui influent sur la microstructure en dispersant les atomes des éléments d'addition, on obtient ainsi les alliages conventionnels.

Depuis le développement récent des alliages d'aluminium performants, l'utilisation de ce métal n'a cessé de croître (transport, bâtiment, énergie, sport, emballage...), à tel point qu'il occupe la seconde place des métaux les plus utilisés après le fer. Les alliages d'aluminium, en plus d'être légers, peuvent en effet présenter d'excellentes caractéristiques mécaniques ainsi qu'une résistance à la corrosion nettement meilleure que celle des aciers. Il existe huit familles d'alliages d'aluminium préparés par la méthode conventionnelle. Ils se divisent en deux groupes bien distincts selon leur mode de durcissement.

Le durcissement par précipitation le plus courant des systèmes d'alliages d'aluminium est basé sur les éléments tels que le cuivre, le zinc, le silicium, le lithium et le magnésium qui ont respectivement plus de solubilité solide maximale dans la matrice  $\alpha$ -aluminium.

Avec le temps, de nouvelles techniques ont été introduites de façon à améliorer les propriétés physiques. Parmi ces techniques, on trouve les méthodes de refroidissement rapides, qui ont été largement utilisées comme un moyen efficace pour augmenter la solubilité des éléments d'addition, d'affiner et d'améliorer l'homogénéité des microstructures, en vue d'améliorer la tenue mécanique des produits obtenus. Ces alliages d'aluminium solidifiés rapidement ont été produits par différentes voies de solidification ; DCC, DRMS, SRMS ; pour donner de nouvelles associations de matériaux.

Nous observons que le rôle du refroidissement rapide est d'améliorer les propriétés mécaniques, dilatométriques [benabdoun et al 2007, boubertakh a 2002, saadallah 2007].

Ayant largement utilisé ces matériaux, nous constatons que les pays développés, ont demandé toujours des matériaux légers qui peuvent remplacer des matériaux lourds et coûteux comme le carbone et des machines de plus en plus performantes et plus économiques.

Les nouvelles technologies naissantes et celles en pratiques déjà, les méthodes et les appareils d'investigation sont toujours plus performants, poussant les limites de la recherche encore plus loin. Les besoins écologiques et la protection de l'environnement ou des fois la simple curiosité scientifique pousse les scientifiques à aller toujours de l'avant dans la recherche et l'innovation pour trouver de nouveaux procédés et de nouveaux matériaux plus rentables, encore plus pratiques, de plus grandes durées de vie, travaillant

dans des conditions encore plus agressives telles que des contraintes encore plus grandes, des milieux corrosifs, des chaleurs excessives.

La question qui se pose ici est la suivante : qu'est-ce que le carbone ?

Le carbone est un élément très peu abondant dans l'écorce terrestre. Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes. Ainsi le carbone est un élément absolument nécessaire à l'existence des êtres vivants (échange constant de carbone " $\text{CO}_2$ " avec le milieu extérieur, composé de l'ADN et avec plusieurs formes allotropiques qui peuvent être listées en fonction de leur hybridation.

Depuis les années 90, l'intérêt pour le monde nanométrique ne cesse de croître, par exemple: l'augmentation de l'influence des dispositifs électroniques qui intéressent beaucoup les industriels. C'est dans ce cadre que sont apparus les nanotubes de carbone.

Le nom a été largement accepté maintenant. Les nanotubes de carbone ont attiré beaucoup de chercheurs dans un large éventail de domaines, du milieu universitaire à l'industrie, non seulement en raison de leur caractère unique par rapport aux matériaux conventionnels, mais aussi parce qu'ils constituent des matériaux prometteurs pour les nanotechnologies.

Qu'est ce qu'un nanotube de carbone ?

Ils ont été découverts par hasard en juin 1991, par S.Iijima. Un matériau extrêmement fin comme une aiguille a été observé lors de l'examen de matériaux au carbone au microscope électronique. Peu de temps après, il a été prouvé que le matériau avait une structure en graphite et que ses détails étaient divulgués, appelant ces matériaux "nanotubes de carbone" car ils ont une structure tubulaire de feuilles d'atomes de carbone (Un nanotube de carbone mono-paroi) [1], avec une épaisseur réduite en moins de quelques nanomètres.

Mais la résolution de l'appareil ne permettait pas de déterminer la disposition des graphènes par rapport à l'axe d'élongation. Avec l'augmentation constante de la résolution du TEM [2], la topologie des nanotubes de carbone multiparois (NTCM) est apparue dans sa diversité. Tous ces NTCM sont préparés par « dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyse ».

Il a été crédité de la première impression visuelle des tubes d'atomes qui roulent et couverts de molécules de fullerène par de nombreux scientifiques dans le domaine. Certains affirment que sa découverte n'a tout simplement pas été prise très au sérieux à ce moment-

là parce que la science ne savait pas comment cette découverte pourrait avoir un impact sur la recherche scientifique.

La découverte des nanotubes à paroi unique appelés Buckytubes en 1993 par Iijima et Donald Bethune a aidé la communauté scientifique à prendre davantage conscience, non seulement du potentiel de la recherche sur les nanotubes, mais aussi de l'utilisation et de l'existence des fullerènes. Avec cette information, la découverte complète des nanotubes de carbone a été réalisée et Iijima et Bethune ont finalement été crédités de leur découverte dans leur intégralité. La nanotechnologie russe a indépendamment découvert la même déclaration visuelle. Elles étaient juste un peu plus tardives dans leur annonce et dans l'impact potentiel de cette découverte.

La poursuite de la recherche a révélé beaucoup de choses sur les nanotubes et leur place dans la découverte scientifique. La recherche a indiqué qu'il existe trois types fondamentaux de nanotubes (zigzag, fauteuil et chiral) ainsi que des nanotubes à paroi simple et multiparois.

Cette première observation des nanotubes de carbone a mis en évidence la forme multifeuillets des nanotubes. Un nanotube multifeuillets est constitué de plusieurs nanotubes mono-paroi imbriqués les uns dans les autres à la manière de "poupées russes" espacés d'une distance de 3,4 Å. Une autre forme de nanostructure de carbone, appelée nano cornet de carbone (CNH : carbone nanohorns), a également été synthétisée par Iijima en 1999 [3] et présente des propriétés proches de celles des nanotubes de carbone.

Donc plusieurs méthodes de synthèse sont apparues. Les premiers nanotubes de carbone observés par S. Iijima ont été produits en créant un arc électrique entre deux électrodes de graphite auxquels ont été ajoutés des catalyseurs métalliques [1]. Un dépôt de nanotubes de carbone se forme alors au niveau de la cathode. A l'heure actuelle, les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés par ablation laser d'une cible de graphite à laquelle ont été ajoutés des catalyseurs métalliques [4], par dépôt chimique en phase vapeur [5].

Les nanotubes à parois multiples ont déjà fait leur apparition dans des applications pratiques comme la création de raquettes de tennis plus résistantes que l'acier mais ultra légères. Ces nanotubes sont également responsables de la création d'un écran solaire et d'autres produits de soins de la peau qui sont clairs ou pouvant être mélangés dans la peau sans laisser de résidu, ainsi que la création de vêtements de protection contre les UV. Les nanotubes de carbone ont également été étudiés dans d'autres domaines de physique. On

peut citer notamment les travaux sur la conductivité thermique des NTC telle que leur valeur comprise entre  $1750-5800\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$  à température ambiante.

Alors que les nano technologistes continuent de faire des recherches sur les nanotubes. Il y a toujours une course à la découverte de quelque chose de nouveau dans la science. Les chercheurs, s'intéressant à l'infiniment petit et l'apparition de nouveaux appareils d'investigation plus performants, ont carrément donné naissance à des domaines de recherche tout a fait nouveaux tels que la nanotechnologie qui s'intéresse aux matériaux à l'échelle nanométrique.

Ainsi, avec l'avènement de la nanotechnologie de nouveaux matériaux (nanomatériaux) ou nanocomposites avec des propriétés intéressantes ont été élaborés. Les nanocomposites offrent la possibilité d'insertion des éléments nanométriques dans diverses matrices (métallique, polymère ou organique) et leur utilisation dans différents domaines sont à l'origine du progrès industriel et du perfectionnement des propriétés des machines utilisées actuellement.

Cette thèse est consacrée à l'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium sous forme des tôles et des rubans.

Le premier objectif est l'étude de l'influence du pressage sur le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température en le comparant avec l'état brut. Pour cela, nous avons pris quatre séries de tôles contenant les mêmes éléments d'addition. Mais leur concentration sont différentes. A partir de chaque tôle, nous avons découpé trois échantillons selon X, Y et Z.

X correspond à la direction parallèle à la direction de laminage.

Y correspond à la direction perpendiculaire à la direction de laminage.

Z correspond à la direction perpendiculaire au plan de laminage.

Le deuxième objectif est l'étude de l'effet de l'introduction des nanotubes de carbone dans la matrice pur  $\alpha$ -aluminium sur les propriétés de l'aluminium contenant 0.1et 1% de nanotubes de carbone multi parois.

Pour réaliser ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été nécessaires pour mener à bien cette étude. Un calorimètre de type Jupiter Netzsch STA 449F3, qui atteint une température maximale de  $1200^{\circ}\text{C}$ , un dilatomètre du type DIL 402C NETZSCH4, dont la

gamme de température est de:25°C à 1600°C, un microscope optique OLYMPUS BX51M, un microduromètre semi automatisé du type ZWICK B3212002, un diffractomètre à poudre automatisé du type Siemens D8 Advance, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge.

En plus de cette introduction, le manuscrit de la présente thèse est conçu de la manière suivante:

Le premier chapitre est consacré à la description des caractéristiques de l'aluminium et l'étude des alliages d'aluminium. Le deuxième chapitre est réservé à l'évidence sur les phénomènes des précipitations. Le chapitre III est l'étude des généralités sur les nanotubes de carbone (Historique, type des NTC, propriétés générales des NTC, méthodes de synthèses des NTC, les applications et enfin les différentes méthodes de purification des NTC. Le chapitre IV représente la préparation des échantillons étudiés, ainsi que la description des appareils de caractérisation utilisés pour la réalisation de ce travail. Le dernier chapitre expose les résultats expérimentaux accompagnés d'interprétations.

Nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les résultats et leur interprétation.

# **Chapitre I**

## **Aluminium et ses alliages**

## **I.1.Introduction**

Nous nous sommes intéressés à l'aluminium parce qu'il est présent dans la nature. Son utilisation dans les différents secteurs de l'industrie a montré son importance.

Les éléments d'addition dans les alliages d'aluminium ont prouvé l'allègement de ce dernier. Donc une protection environnementale est certaine. D'après les travaux publiés jusqu'à nos jours, plusieurs équipes de chercheurs continuent à étudier le rôle de l'aluminium et ses composants dans la vie de tous les jours. D'abord, nous allons examiner en premier lieu l'aluminium et ses alliages. En commençant à partir des caractéristiques principales, leurs propriétés et nous essayons de revoir l'état métallurgique. Ensuite nous nous intéresserons aux tôles à base d'aluminium pour connaître leur désignation et ensuite, nous allons voir la sélection des différents alliages (sans durcissement structurel et alliages à durcissement structurel). Nous terminerons, enfin, par les propriétés mécaniques, les traitements thermiques et l'utilisation de ces alliages dans l'industrie.

## **I.2. Aluminium**

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant et le troisième constituant de l'écorce terrestre après l'oxygène et le silicium. Il est toujours combiné à d'autres éléments sous forme de sels et d'oxydes. L'aluminium non allié, extrait généralement de la bauxite, ne présente que peu d'intérêt industriel à cause de ses faibles propriétés mécaniques. C'est un matériau extrêmement ductile avec une résistance mécanique très médiocre. Cependant, l'intérêt provoqué par sa faible densité, ses bonnes conductivités thermiques et électriques et sa bonne résistance à la corrosion a conduit les métallurgistes à développer des alliages à base d'aluminium plus résistants. Cet élément métallique est très malléable de structure du type cubique à faces centrées (CFC). La première apparition de l'aluminium immédiatement sous forme d'un lingot date depuis 1854. La découverte du procédé d'électrolyse de l'aluminium par Paul Héroult (France) et Charles Martin Hall (USA), en 1886, favorise l'obtention de l'aluminium et facilite leur développement en vue de son utilisation dans certains domaines de l'industrie (aviation, automobile, marine).

Miller et al. [6] ont fait un projet de monocoque en aluminium de ALCAN et FORD. Le résultat obtenu montre que l'aluminium dispose de qualités de légèreté et de résistance à la corrosion.

### I.3.Principales caractéristiques de l'aluminium

#### I.3.1 propriétés

L'aluminium est le second matériau utilisé après les aciers [7].

L'aluminium est un métal léger très souple et peut être usiné avec des outils simples. La demande pour des produits en aluminium ou intégrant de l'aluminium dans leur composition augmente. On l'a appelé le métal " magique " ou le métal " miraculeux " en raison de ses propriétés chimiques et physiques, ainsi que pour la large gamme de caractéristiques mécaniques que l'on peut obtenir avec les alliages d'aluminium.

En bref sur l'aluminium :

- **Légèreté** : L'aluminium est un métal très léger dont la masse volumique (la densité spécifique) est de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ . Cette propriété est particulièrement intéressante dans le domaine de transports.
- **Résistance mécanique** : La résistance de l'alliage d'aluminium est adaptée à l'application requise.
- **paramètre de maille** :  $0.405\text{nm}$  à  $298\text{K}$
- **la conductibilité thermique et électrique élevées à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ )**  $\lambda=217.6 \text{ w.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $p = 2,63\mu\Omega \text{ cm}$ .
- **Résistance à la corrosion** : L'aluminium génère naturellement une couche d'oxyde qui le protège de la corrosion. La bonne résistance à la corrosion de l'aluminium fait aussi partie des propriétés attractives, déterminantes en milieu marin et apprécié dans de nombreuses applications [8-10].
- **Ductilité** : la grande ductilité même à basses températures. on peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique. La déformation plastique (durant le refroidissement, lors de la coulée ou bien lors d'un traitement thermique), les atomes se réorganisent.
- **Recyclabilité** : L'aluminium est recyclable à 100% sans dégradation de ses propriétés. **Imperméabilité, effet barrière** : Même à très faible épaisseur, une feuille d'aluminium est totalement imperméable et ne laisse passer ni lumière, ni micro-organismes, ni odeurs. De plus le métal lui-même ne libère ni odeur

ni goût, ce qui en fait un élément de choix pour l'emballage alimentaire ou pharmaceutique.

- **Propriétés réfléchissantes :** L'aluminium possède un pouvoir réfléchissant élevé de la lumière ainsi que de la chaleur ce qui, ajouté à son faible poids, en fait un matériau idéal pour les réflecteurs dans les matériels d'éclairage.
- **Coefficient de rigidité :** Le coefficient de rigidité par unité de masse est pratiquement égal à celui de l'acier.
- **faible limite élastique: Env.10**

La résistance mécanique typique des alliages d'aluminium généralement utilisés en construction navale est donnée dans le tableau I.1.

Alliage de base	Limite élastique (Fy)	Limite ultime (Fu)
<b>5052</b>	215	260
<b>5086</b>	130	270
<b>5083</b>	230	315
<b>6061</b>	275	310

**Tableau I.1:** Propriétés mécaniques de certains alliages d'aluminium [11].

- **Fort allongement à la rupture (tôles minces, feuilles, papier) et charge de rupture 80 à 100 M Pa.**
- **Point de fusion :** L'aluminium a une température de fusion relativement basse, d'environ 660°. Il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie.
- **le coefficient de dilatation moyen entre 10 et 100 °C est estimé entre  $23 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  et  $25 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .**

En raison de ses propriétés, l'aluminium est utilisé dans de nombreuses applications.

**I.3.2 Domaines d'application**

Les alliages d'aluminium sont utilisés pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'aéronautique que dans celui de l'industrie automobile. Il est aussi utilisé dans l'industrie électrique et, ce grâce à sa bonne conductibilité (67.7 %) que celle du cuivre. Donc l'utilisation de l'aluminium est surtout motivée par sa faible masse volumique, en comparaison avec celles de l'acier et du cuivre. Il est important de noter que ce matériau moule bien. Il est très utilisé dans les domaines suivants : Transport (25 %), secteur du bâtiment (21%), emballage (21%). On peut citer les boîtes de boisson, câbles électriques de transport (9%) et de distribution extérieure.

Sur la base des propriétés de cet élément, il est possible d'obtenir des économies de poids substantielles lorsque la structure est conçue avec de l'aluminium (tableau I.2).

**Tableau I.2 : Les principales applications de l'aluminium [12-14].**

Tableau 1 – Exemples d'applications de l'aluminium et de ses alliages			
Applications	Principaux critères de choix des utilisateurs	Alliages usuels retenus par les utilisateurs	Remarques
Chaudronnerie, tôlerie	Mise en forme Soudage	1200, 1100, 1050A 3105, 3003, 3004 5049, 5052, 5454 5754, 5086, 5083 6082, 6061	
Applications mécaniques	Caractéristiques mécaniques Usinabilité	2618A, 2024, 2017A, 2014, 2214, 2030, 2011 5086, 5083 6005A, 6082, 6061, 6012, 6262, 7075, 7049A, Fortal	Les 2030, 2011, 6012 et 6262 sont des alliages pour le décolletage
Plasturgie	Caractéristiques mécaniques Usinabilité Conductivité thermique	2017A 5083 6061 7075 Fortal, Alumold	
Construction aéronautique et spatiale	Légèreté Caractéristiques mécaniques Mise en forme Usinage Aptitude aux traitements de surface Tenue à la corrosion	2618A, 2024, 2014 2214, 2219 7020, 7075, 7175, 7475, 7050, 7010	
Automobile	Mise en forme Caractéristiques mécaniques Aspect après peinture Tenue à la corrosion	5251, 5754, 5182 5083 6060, 6005A, 6106 6082, 6016	Pour les échangeurs brasés : 3003 et 3005 plaqués
Véhicules industriels	Mise en forme Assemblage (soudage) Fonctionnalités des demi-produits Esthétique Tenue à la corrosion	3003, 3004 5052, 5454, 5754, 5086, 5083 6005A, 6082	En bandes larges : 3003, 5052, 5754 En tôles relief : 3003, 5052, 5754, 5086
Construction navale	Mise en forme Soudage Tenue à la corrosion	5754, 5086, 5383, 5083, 6005A, 6082	Tôles relief en 5086
Bâtiment	Mise en forme Assemblage Aptitude à l'anodisation, au laquage Tenue à la corrosion	1050A 3105, 3003, 3005, 5005, 5052 6060, 6005A, 6106	Bandes prélaquées : 1050A, 3105, 3003, 3005, 5052 Bandes préanodisées : 5005
Luminaire, décoration	Aspect de surface Aptitude aux traitements de surface	1199, 1198, 1095 1090, 1085, 1080 5005, 5657	Il s'agit de « Qualités spéciales »
Équipement du territoire, mobilier urbain	Mise en forme Assemblage (soudage) Fonctionnalités sur demi-produits Esthétique Tenue à la corrosion	3003 5052, 5086, 5083 6005A, 6082, 6060, 6106	En tôles relief : 3003, 5754, 5086
Échangeurs thermiques	Conductivité thermique Mise en forme Assemblage (brasage) Tenue à la corrosion	1050A, 1100, 3003, 3005, 6060, 6063, 8011	Pour les échangeurs brasés : 3003 et 3005 plaqués
Conducteurs électriques	Résistivité électrique	1050A, 1350, 1370 6101	
Emballage	Légèreté Mise en forme Aptitude à la décoration Effet barrière Compatibilité alimentaire	1200 3000 3104, 3004 5052, 5154A, 5182	
Articles culinaires	Emboutissabilité Aptitude aux traitements de surface	1050A, 3003, 3004 4006, 4007, 5052, 5754	Les 4006 et 4007 sont des alliages pour émaillage
Fil	Caractéristiques mécaniques Tenue à la corrosion	5051, 5052, 5754, 5056 6101	Fil soudage 4043 5754, 5356, 5183

La quantité utilisée par véhicule, selon Alcan, est actuellement de l'ordre de 160 kg d'aluminium et 300 kg à l'horizon 2020. Le principal client de l'aluminium (pays occidentaux) est maintenant le secteur des transports (9 Mt, 30%), devant celui de

l'emballage. Les constructeurs de véhicules considèrent que la substitution de l'acier par l'aluminium n'est compétitive que lorsqu'elle permet un gain de poids de plus de 30%. Par exemple, un bloc moteur en aluminium est 25% plus léger qu'un bloc en fonte, bien qu'il faille davantage d'aluminium pour égaler les mêmes qualités que la fonte (des bulles de gaz résiduelles peuvent se dilater avec la chaleur et briser l'alliage). La substitution concerne maintenant des pièces embouties. Les pièces deviennent également plus élaborées : pièces profilées déjà prêtes à l'emploi, tôles avec traitements de surface, etc. (figure I.1).



**Figure I.1** : Tôles utilisées dans l'industrie automobile [15].

L'utilisation massive de l'aluminium devrait à terme permettre de faire baisser de 1300 kg (en 2000) à une tonne le poids moyen des véhicules.

Le formage à chaud des alliages d'aluminium induit des allongements importants, complexes à gérer. En fait, les constructeurs testent et mettent au point leurs nouveaux alliages aluminium et procédés sur des modèles haut de gamme avant de les décliner sur des segments de grande série. Ainsi, même les traitements thermiques finaux, comme la

cuisson des peintures à 170°C, induits par dilatation sur des pièces embouties simples comme les pavillons, des contraintes importantes sur les jointures avec la caisse acier [15].

#### **I.4. Etat métallurgique**

Les propriétés des métaux décrochent de leur composition chimique, mais également de leur historique thermomécanique.

Lorsque l'on cite un matériau, il est imposant de signaler le traitement thermomécanique qu'il a subi; cela compose son état métallurgique. Un fournisseur doit indiquer l'état métallurgique du matériau qu'il envoie (état de livraison).

L'état 0 (zéro) désigne un matériau ayant subi un refroidissement lent (refroidissement en moule, ou bien recuit) et aucune déformation plastique.

Le type de traitement dépend de l'alliage concerné. Il existe en fait plusieurs normes pour indiquer cet état et les états métallurgiques des alliages d'aluminium pour corroyage. Les désignations des alliages d'aluminium sont indiquées dans la norme européenne EN 515 (aluminium et alliages d'aluminium, produits corroyés, désignation des états métallurgiques), tableau I.3.

<b>Normes européennes (CEN)</b>	<b>liste non exhaustive</b>
<b>EN 485-1</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Tôles, bandes et tôles épaisses - partie 1 Conditions techniques de contrôle et de livraison.
<b>EN 485-2</b>	Aluminium et alliage d'aluminium - produits corroyés - Désignation des états métallurgiques.
<b>EN 515</b>	Aluminium et alliage d'aluminium - produits corroyés - Désignation des états métallurgiques
<b>EN 573-1</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des

	produits corroyés - parti 1 : système de désignation numérique.
<b>EN 573-2</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - parti 2 : Système de désignation fondé sur les symboles chimiques.
<b>EN 573-3</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - parti 3 : Composition chimique.
<b>EN 573-4</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - parti 1 : Forme des produits.
<b>EN 755-1</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Barres, tubes et profilés filés : Partie 1 - Conditions techniques de contrôle et de livraison.
<b>EN 755-2</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - Barres, tubes et profilés filés : Partie 2 - Caractéristiques mécaniques.
<b>EN 12258-1</b>	Aluminium et alliages d'aluminium - termes et définitions.

**Tableau I.3** : les normes européennes pour certains alliages d'aluminium.

**I.5. Alliages d'aluminium**

Les combinaisons uniques des propriétés de l'aluminium et de ses alliages font de l'aluminium l'un des matériaux métalliques les plus polyvalents, économiques et attrayants pour une vaste gamme d'utilisations, de la feuille d'emballage souple et hautement ductile aux applications techniques les plus exigeantes. Les alliages d'aluminium se classent au deuxième rang après les aciers utilisés comme matériaux de construction.

Il est pratique de diviser les alliages d'aluminium conventionnelle en deux grandes catégories : les compositions forgées et les compositions coulées.

**I.5.1. Alliages de fonderie ou coulées**

Les alliages de fonderie contiennent généralement une plus grande proportion d'éléments d'alliage que les alliages de corroyage. L'ajout des éléments d'alliages, tels que le silicium, le magnésium ou le cuivre se fait en fonction de nombreux facteurs propres à la fonderie (coulabilité, fluidité, résistance à la déchirure à chaud, l'étanchéité à la pression, le retrait de refroidissement) [16].

Les alliages d'aluminium de fonderie ont des systèmes de classification différents [17].

**Système à quatre chiffres de désignation des alliages de fonderie**

Dans le système international, il n'y a pas de désignation des alliages de fonderie comme il y en a un pour les alliages corroyés.

**Le premier chiffre**

Le premier des quatre chiffres représente le groupe auquel l'alliage appartient. Ainsi, le second indique que cet alliage fait partie de la famille dont le principal élément d'alliage est le cuivre. On remarque que la série 6XXX n'est pas utilisée. Elle reste disponible aux futurs développements. Le tableau (I.4) présente les familles d'alliages par rapport à l'élément d'addition le plus important.

Chiffre	Signification
1	Désigne les alliages d'aluminium dont le pourcentage en aluminium est de l'ordre de à 99,00%
2	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le cuivre
3	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le silicium, suivi du cuivre ou du magnésium
4	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le silicium
5	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le magnésium
7	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le zinc
8	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est l'étain
9	Désigne les autres alliages d'aluminium

**Tableau I.4 :** Signification du premier chiffre de la désignation.

**Deuxième et troisième chiffre**

Dans la famille 1XXX, le deuxième et le troisième chiffre indiquent le pourcentage en aluminium au-delà de 99 %. Par exemple, l'alliage 1700, développé principalement pour la fabrication de rotors électriques de petits diamètres, contient au moins 99,70 % d'aluminium dans sa composition. Dans les autres familles, les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> chiffres n'ont aucune signification particulière et servent seulement à identifier les différents alliages dans leur groupe.

## Quatrième chiffre

Pour toutes les familles d'alliages de fonderie du tableau I.4, la décimale représente la forme de l'alliage. Le « 0 » indique qu'il s'agit d'une pièce coulée; le « 1 » qu'il s'agit d'un lingot, mais dont les limites de composition chimique se rapprochent de la pièce coulée, donc probablement de métal recyclé. Finalement, le « 2 » indique qu'il s'agit d'alliage sous forme de lingot d'aluminium primaire.

## **I.5.2. Alliages corroyés ou forgés**

Les alliages d'aluminium pour corroyage sont des alliages à base d'aluminium destinés pour la majorité à être transformés par des techniques de forge (laminage, filage, matriçage, forge, etc.).

Les alliages d'aluminium pour corroyage sont des alliages à base d'aluminium appliquer pour la majorité à être transformés par des techniques de forge (laminage, filage, matriçage, forge, etc.). Les alliages industriels sont obtenus par introduction des éléments d'addition rentrant en solution solide et formant des précipités qui entraînent des compositions d'alliages de plus en plus complexes. En effet, on peut considérer que ces alliages comportent une addition principale déterminante pour les propriétés de résistance mécanique (résistance à la traction, etc.) et des additions secondaires en teneurs plus faibles qui ont une action spécifique [18, 19].

✓ On distingue deux types d'alliages :

- Premièrement, les alliages à durcissement par traitement thermique (séries 2000-4000-6000-7000), c'est-à-dire en premier lieu vient la mise en solution à 500°C, une trempe, une maturation et un revenu:

Aluminium et cuivre ou (Au), « duralumin »/ Aluminium et zinc ou (AZ), « zicral »/

Aluminium, magnésium et silicium ou (almasilicium) » ;

- Deuxièmement, les alliages ne durcissant pas par traitement thermique (séries:1000-3000-5000) :

Aluminium et silicium (AS « silicium » dont l'Alpax /Aluminium et magnésium ou « AG », dural inox »

- ✓ On utilise une désignation numérique accompagner éventuellement par une désignation symbolique. La désignation commence par ENAW (W pour wrought = forgé), par exemple: ENAW-2017A [AlCu<sub>4</sub>MgSi]. On peut dire que la désignation des alliages d'aluminium s'effectue suivant un système de 4 chiffres [20].

Le premier chiffre indique l'élément d'alliage principal (tableau I -5) [21].

Série	Désignation	Élément d'alliage principal	Phase principale présente dans l'alliage
<b>Série 1000</b>	1XXX	99 % d'aluminium au minimum	-
<b>Série 2000</b>	2XXX	Cuivre (Cu)	Al <sub>2</sub> Cu - Al <sub>2</sub> CuMg
<b>Série 3000</b>	3XXX	Manganèse (Mn)	Al <sub>6</sub> Mn
<b>Série 4000</b>	4XXX	Silicium (Si)	-
<b>Série 5000</b>	5XXX	Magnésium (Mg)	Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>
<b>Série 6000</b>	6XXX	Magnésium (Mg) et Silicium (Si)	Mg <sub>2</sub> Si
<b>Série 7000</b>	7XXX	Zinc (Zn)	MgZn <sub>2</sub>
<b>Série 8000</b>	8XXX	Autres éléments	-
<b>Série 9000</b>	/	Non utilisé	-

**Tableau I.5 :** Désignation des principales séries des alliages d'aluminium

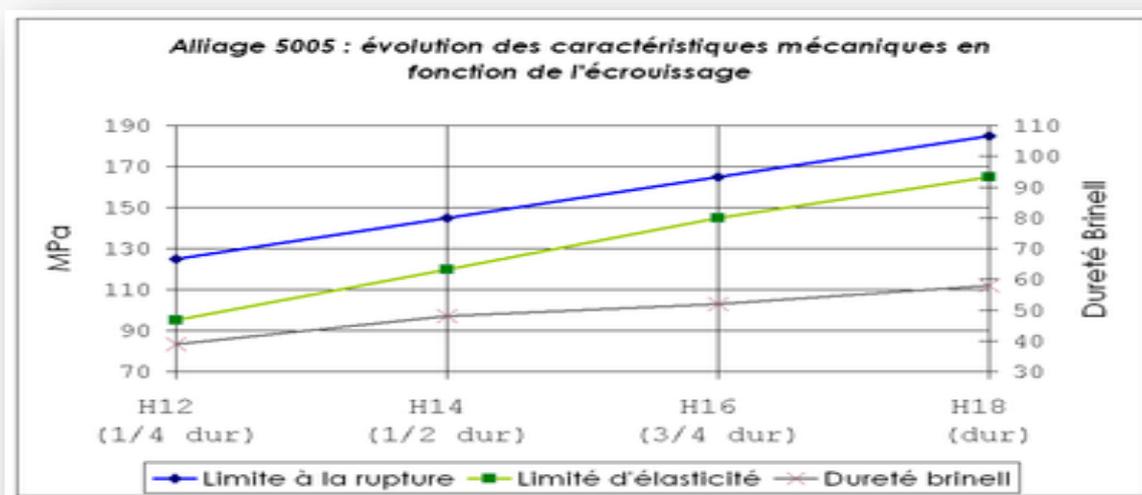
Le deuxième chiffre dénote une variante de l'alliage initial. Souvent, il s'agit d'une fourchette plus petite pour un ou plusieurs éléments de l'alliage. Exemple la teneur en fer des alliages 7075 (maximum 0,50 %) et 7175 (maximum 0,20 %).

Le troisième et le quatrième chiffre sont des numéros d'ordre et servent à identifier l'alliage. La seule exception est la série 1000, ces deux chiffres indiquent le pourcentage d'aluminium.

Par exemple, l'évolution des caractéristiques d'une tôle 5005 en fonction de l'écrouissage et de son d'épaisseur 1,5 à 3,0 mm. (Tableau I.6 et figure I.2).

État	Limite à la rupture (MPa)	Limite élastique (MPa)	Allongement à la rupture(%)	Dureté Brinell
<b>H12</b>	125	95	4	39
<b>H14</b>	145	120	2	48
<b>H16</b>	165	145	3	52
<b>H18</b>	185	165	2	58

**Tableau I.6:** Les caractéristiques mécaniques d'une tôle 5005 en fonction de l'écrouissage [22].



**Figure I.2:** Evolution des caractéristiques mécaniques de l'alliage 5005[22] .

**I.5.3. Alliages d'aluminium préparés par solidification rapide**

Les techniques de refroidissement rapide ont été largement utilisés comme un moyen efficace pour augmenter la solubilité de certains éléments d'addition, d'affiner et

d'améliorer l'homogénéité microstructurale, en vue d'améliorer la tenue mécanique des produits obtenus.

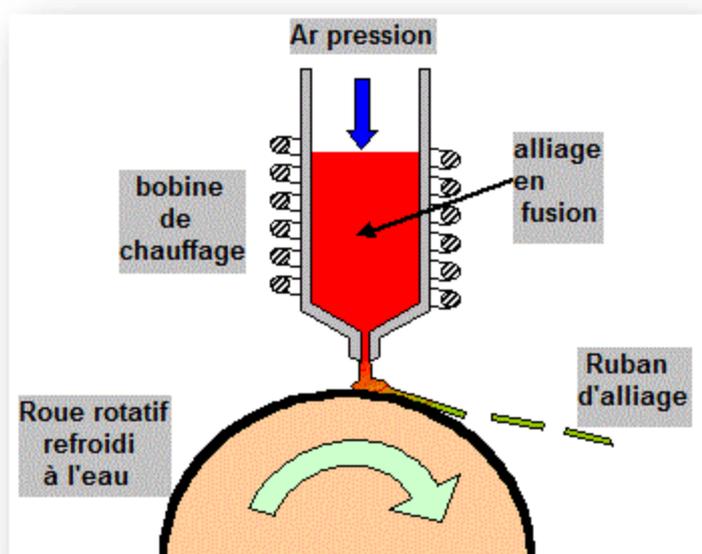
La solubilité solide maximale limite suggère qu'une augmentation de la solubilité solide pourrait être obtenue par solidification rapide. Les alliages d'aluminium solidifié rapidement peuvent être classés en trois groupes : les alliages résistant à la corrosion et haute résistance, de faible densité avec une rigidité élevée et des alliages stables à haute température. Les alliages du premier groupe contiennent un ou plusieurs éléments ayant une solubilité maximale supérieure à 2%at. Ce type d'alliage est habituellement préparé par atomisation. Les alliages du second groupe sont à base de lithium avec d'autres éléments tels que le cuivre, le magnésium et le zirconium. Enfin, les alliages du troisième groupe sont constitués de deux ou plusieurs éléments insolubles, tels que les métaux de transition et les éléments des terres rares [23].

### **I.5.3.a. certaines techniques de refroidissement rapide**

Les alliages d'aluminium solidifiés rapidement ont été produits par différentes voies de solidification rapide : filature à unique rouleau à chaud, et atomisation de gaz inerte. La feuille hachée a été consolidée par extrusion, telle que la feuille hachée qui a été initialement produite par filage par fusion, puis écrasée facilement par le processus de consolidation. Les produits tels que les poudres et les feuilles hachées ont été frittées. La technique de filage rouleau fusion a été utilisée pour produire une feuille [23].

#### **I.5.3.a.1. Production des alliages par simple roue**

La technique de solidification rapide de simple roue (melt spinning) est bien établie et qui permet de fabriquer une variété d'alliages métalliques, y compris les alliages d'aluminium. En raison de la facilité relative de la construction d'un appareil de melt spinning qui utilise le matériau à l'état fondu, un grand nombre d'alliages d'aluminium contenant les éléments de transition ont été produits par cette dernière technique. Cette technique est décrite en détail dans l'article [24]. La figure I.3 montre une illustration schématique de l'équipement de base. Typiquement, une charge d'alliage est fondue dans la buse de quartz, puis le métal fondu est éjecté sur une roue tournante par une pression du gaz inerte [23].



**Figure I.3** : Schéma représentatif de l'appareil de simple roue technique [25].

#### **I.5.3.a.2. Production des alliages par la technique des doubles roues**

Des tôles d'alliages d'aluminium ont été produites en utilisant la technique de refroidissement rapide par double roue. Cette technique consiste à faire fondre un alliage dans un creuset et à éjecter un courant de l'alliage fondu entre une paire de rouleaux tournant en sens inverse [26]. Une représentation schématique de l'appareil est illustré dans la figure I.4.

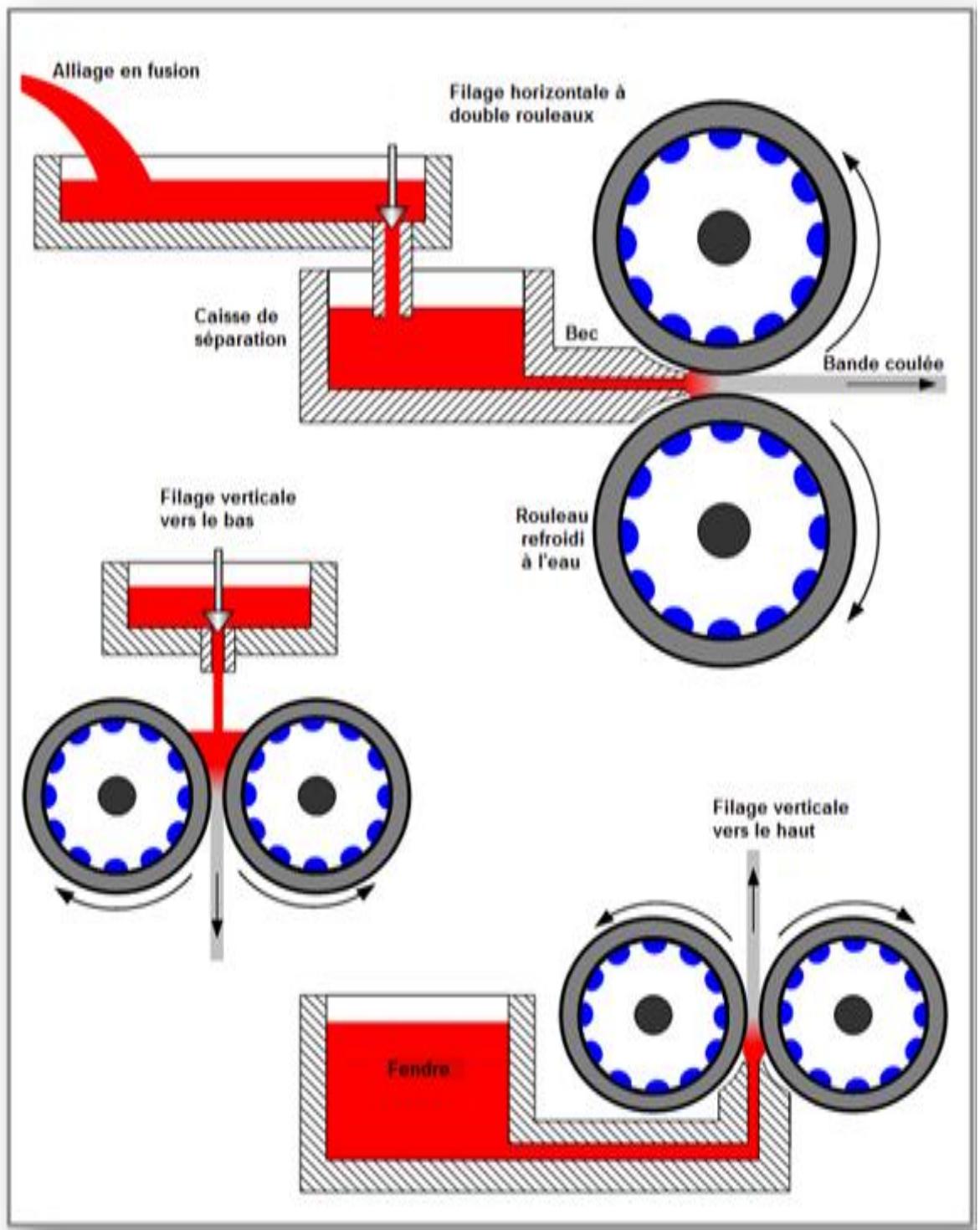


Figure I.4 : Schéma représentatif de la technique double roue melt spinning [27].

**I.5.3.a.3. Atomisation à gaz inerte**

La poudre d'alliages d'aluminium a été produite par atomisation dans un environnement à gaz inerte. Le principe de cette technique de refroidissement rapide à gaz est simple [28]. Il consiste à éjecter un flux continu de métal liquide qui sera décomposé en gouttelettes par un jet de gaz inerte. Cependant, les produits obtenus par cette méthode de refroidissement rapide sont, généralement, sous forme de poudres. Les rubans obtenus par melt-spinning ainsi que les poudres obtenus par atomisation ne peuvent pas être utilisés pour des applications structurales directement.

La plupart des techniques de solidification rapides impliquent une trempe d'un matériau fondu, qui se traduit par un degré élevé de sursaturation de la solution solide obtenue. Cette technique peut augmenter la solubilité solide des éléments de transition dans la matrice  $\alpha$ -aluminium, qui peut former des dispersoïdes stables à haute température et par conséquent l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages d'aluminium contenant ces éléments.

**✓ Rôle des éléments d'addition dans l'aluminium**

L'action d'un élément d'addition sur les propriétés de l'aluminium dépend bien évidemment de sa nature et de la quantité ajoutée. Mais, pour certains d'entre eux, leur influence sur les propriétés de l'alliage peut aussi dépendre de la présence d'un, ou plusieurs, autre(s) élément(s), parce qu'ils peuvent former des composés intermétalliques entre eux. Par exemple, les plages de concentration imposées aux éléments constitutifs de l'alliage selon l'invention s'expliquent par les raisons suivantes:

- Si : améliore les propriétés mécaniques, la résistance à l'abrasion, corrosion, très bonne aptitude à l'anodisation [29,30].
- Mg : améliore les propriétés mécaniques par la formation des précipités métastables en présence de Si, l'aptitude à la déformation, la soudabilité et la résistance à la corrosion [30].
- Cu: améliore fortement les caractéristiques mécaniques en précipitant notamment les zones GP et réduit la résistance à la corrosion, l'aptitude à la déformation, au soudage. [31].
- Zn : associé au magnésium et parfois au cuivre, il améliore très fortement les caractéristiques mécaniques et l'usinabilité.

- Mn et Cr améliorent les propriétés mécaniques de la matrice par l'affinement des grains, qui favorisent la déformation plastique, néfaste à l'anodisation. [29-32].
- Zr et Ti affinent la microstructure et améliorent les propriétés mécaniques

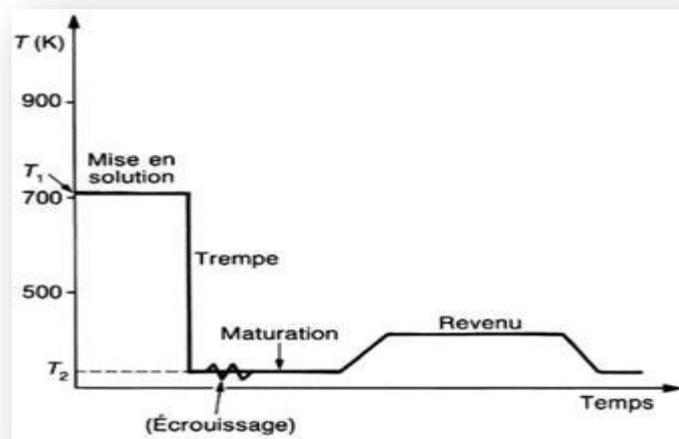
✓ **Traitements thermiques des alliages d'aluminium**

D'une façon générale, le traitement thermique fait référence à toutes les opérations de chauffage et de refroidissement faites dans le but de changer les caractéristiques mécaniques et la microstructure d'un matériau ou les tensions résiduelles dans une pièce. Pour les alliages d'aluminium, le terme traitement thermique est surtout utilisé pour les opérations visant à augmenter les propriétés mécaniques des alliages de corroyage et de moulage dits « à durcissement structural ».

Ce traitement est classé en trois principales catégories: homogénéisation, adoucissement et durcissement structural [33].

➤ **\*Traitement d'homogénéisation**

Il consiste en un maintien prolongé (6 à 48h) à une température, la plus élevée possible afin de modifier la structure de l'alliage permettant de faciliter sa mise en œuvre ou améliorer ses propriétés mécaniques. Selon les alliages, il favorise la dissolution des phases métalliques en excès, l'homogénéisation des concentrations et la coalescence. Le domaine de température d'homogénéisation s'étend à peu près de 430 à 490°C dans le cas des alliages d'aluminium [34] (Figure I.5).



**Figure I.5:** Traitement thermique

➤ **Traitement d'adoucissement.**

L'objectif est de conférer à un alliage donné écroui la plus faible limite d'élasticité tout en lui rendant ses propriétés et les meilleures capacités de déformation. Il y a trois possibilités:

- Restauration: adoucissement partiel par réchauffage à une température modérée (250 °C) permettant une réorganisation des dislocations.
- Recristallisation: adoucissement complet par chauffage à température plus élevée permettant la formation de nouveaux grains.
- Coalescence: durcissement structural par grossissement de précipités au détriment d'autres particules fines [33].

➤ **\*Traitement de durcissement structural (trempe + Revenu ou Maturation)**

Certains alliages d'aluminium tels que Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, issus de fonderies ou de forgeage, peuvent être durcis, après une mise en solution puis une trempe à l'eau. L'alliage se trouve dans son état le plus doux (trempe fraîche) permettant le redressage, la conformation, le cintrage et/ou l'emboutissage. Cet état peut être maintenu par une conservation à une température inférieure à la température ambiante. Le durcissement est obtenu après un revenu ou une maturation. La qualité du traitement réside dans la qualité de préparation de la charge, la précision des températures, le respect d'un temps de transfert entre four de mise en solution et le bac de trempe et enfin une vitesse de refroidissement supérieure à la vitesse critique de trempe. Le choix du milieu de refroidissement est déterminé par les exigences géométriques des pièces [33].

### **I.6. les alliages Al Mg Si**

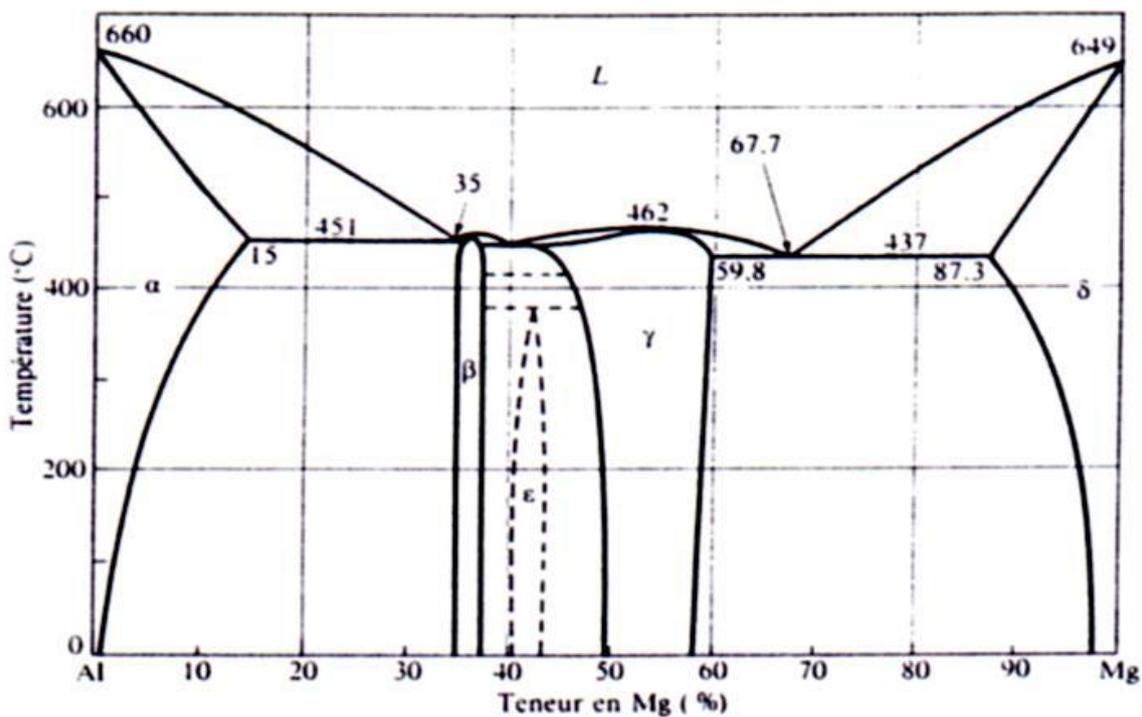
Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude du phénomène de précipitation et de recristallisation des solutions solides sursaturées dans le cas de la série 6XXX. L'ajout d'éléments d'addition dans l'aluminium pur et avec des traitements thermiques convenables provoquent la formation d'un certain nombre de phases dans la matrice  $\alpha$ -aluminium. Il faut noter aussi que ce type d'alliage est généralement plus résistant, mais aussi moins ductile que l'aluminium pur. On note l'existence de plusieurs familles d'alliages d'aluminium qui diffèrent par leurs éléments d'addition (tableau I.7).

Grade	Si, %	Mg, %	Fe, %	Mn, %	Cu, %
6160	0.3-0.6	0.35-0.6	0.1	0.05	0.2
6463	0.2-0.6	0.45-0.9	0.15	0.20	0.05
6005	0.6-0.9	0.4-0.6	0.35	0.1	0.1
6105	0.6-1.0	0.45-0.8	0.35	0.10	0.10

**Tableau I.7:** Composition chimique de certains alliages commerciaux de la série 6XXX [35].

**I.6.1. Diagrammes d'équilibres des systèmes Al-Mg, Al-Si et Al-Mg-Si**

La Figure I.6 illustre le diagramme d'équilibre du système binaire Al-Mg.



**Figure I.6:** Diagramme de phases du système binaire Al-Mg [36].

La figure I illustre le diagramme d'équilibre du système binaire Al-Si

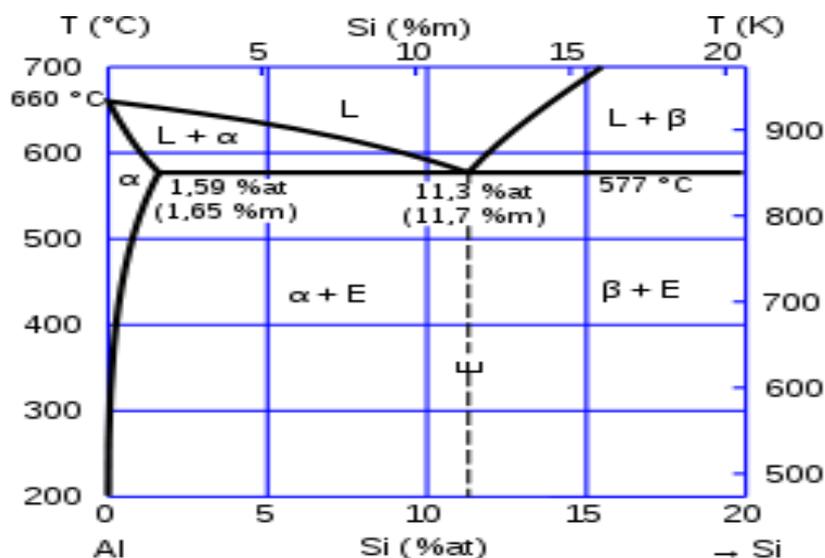


Figure I.7 : Diagramme de phases du système binaire Al-Si [36].

La figure I.8 illustre le diagramme d'équilibre isotherme à 300°C du système ternaire Al-Mg-Si.

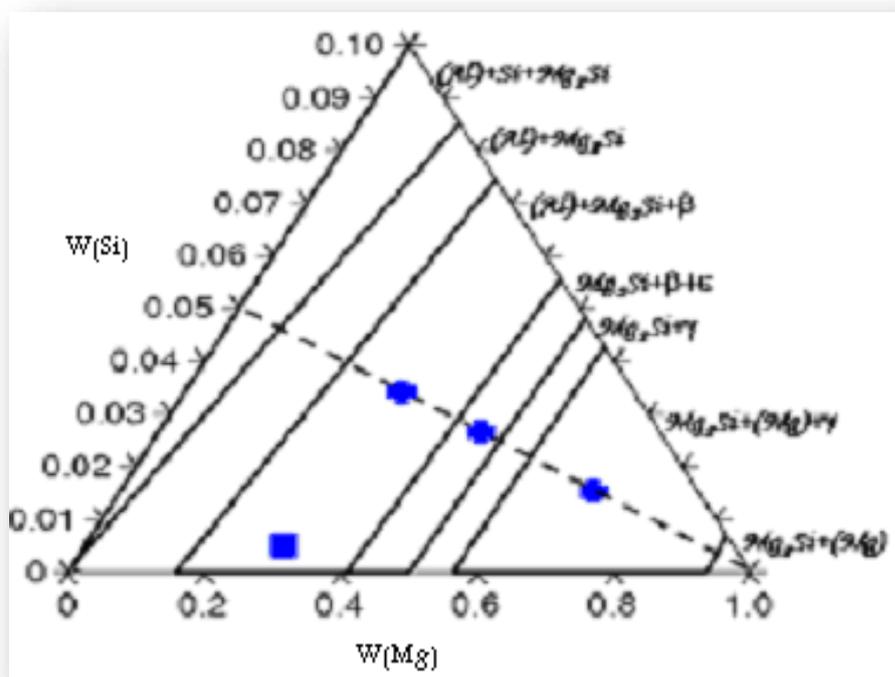


Figure I.8: Section isotherme à 300°C du système Al-Mg-Si[37].

Les alliages Al-Mg-Si, possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Le problème rencontré dans ces alliages est qu'ils subissent des changements des propriétés mécaniques lors de la période de stockage à la température ambiante (maturation), d'où l'intérêt scientifique et industriel de cette étude. D'autre part, la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural de ces alliages. Il est connu que le durcissement des alliages d'aluminium par précipitation dépend de la compréhension de la séquence de précipitation et de son influence sur leurs propriétés mécaniques. Un alliage est constitué d'un nombre de phases solides distinctes. Chaque phase est définie comme une partie structurellement homogène du système qui est séparée des autres parties par une ligne de démarcation physique définie. Toute phase a sa propre structure et ses propriétés associées. Lorsque deux éléments sont mélangés, le matériau résultant peut être un alliage à une phase ou à plusieurs phases. L'alliage formé dépend de la solubilité d'un des éléments dans l'autre. Ceci est gouverné par la nature cristalline des éléments et par leur taille relative. Cette série 6000 présente une très bonne aptitude à la déformation (filage, matriçage spécialement) et à la mise en forme à froid à l'état recuit. Leurs caractéristiques mécaniques sont moyennes et sont inférieures à celles des alliages 2000 et 7000. Ces caractéristiques peuvent être améliorées par addition de silicium qui favorise la formation des précurseurs de la phase d'équilibre  $Mg_2Si$ . Présentant une excellente résistance à la corrosion notamment atmosphérique, ils se soudent très bien (à l'arc ou brasage). Ces alliages peuvent être divisés en deux groupes [38].

- Le premier groupe dont les compositions sont plus chargées en magnésium et silicium (alliages 6061 et 6062), utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...), ainsi qu'en aéronautique (liaisons électriques, boîtiers électroniques embarqués...). Les caractéristiques physiques de ces deux alliages sont énumérées respectivement: la masse volumique est de  $2.77g/cm^3$  et  $2.71g/cm^3$ , le coefficient de dilatation linéique (0 à  $100^\circ C$ ) est de  $23,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$  et  $23,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ , et enfin limite à la rupture  $R_m$  est de 150MPa et 300MPa.
- La deuxième catégorie, moins chargée en silicium, aura des caractéristiques mécaniques plus faibles par conséquent. C'est le cas de l'alliage 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage. Cet alliage est utilisé en décoration, en ameublement et en menuiserie métallique.

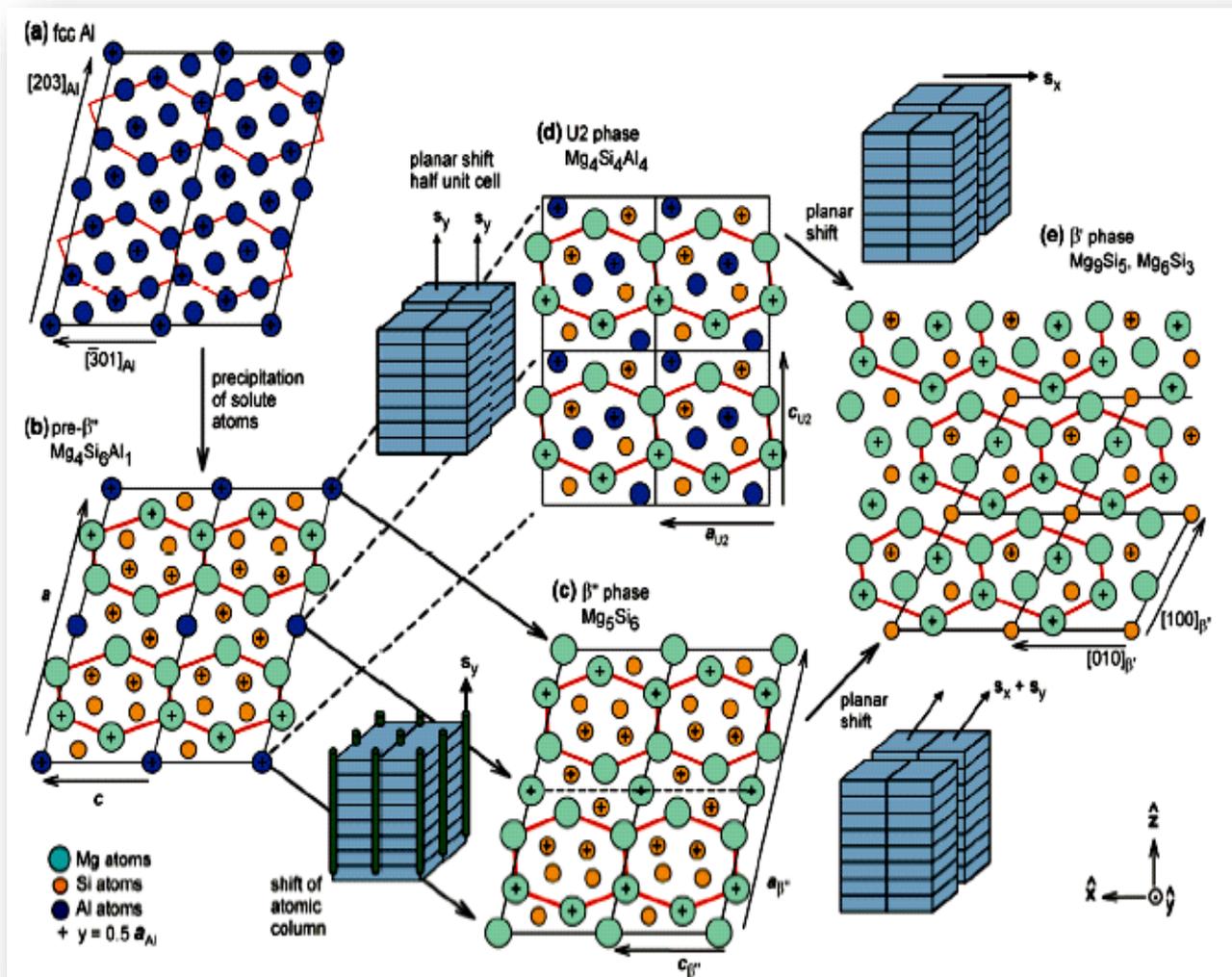
Il faut également noter l'existence de l'alliage 6101 (*Almelec*), qui a été énormément utilisé pour ses aptitudes de conducteur électrique.

### **I.7. Séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si**

#### **1.7.1 Alliages Al-Mg-Si sans cuivre**

La cinétique de précipitation des alliages sans cuivre a été étudiée au cours du cycle de chauffage depuis la température ambiante jusqu'à la température d'homogénéisation par différentes techniques de caractérisation [39-42]. La figure I-9 montre la séquence de la précipitation de la série 6000. Immédiatement après l'homogénéisation et trempe, les séquences proposées pour différentes compositions sont :

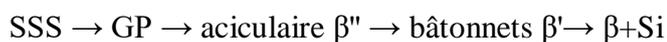
**SSS → GP → aciculaire  $\beta''$  → bâtonnets  $\beta'$  →  $\beta$**



**Figure I.9:** Séquences de précipitation et transitions de phases rapportées pour les alliages de la série 6000 [43].

### 1.7.2 Alliages Al-Mg-Si avec excès de silicium

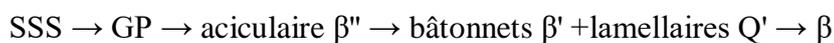
La séquence de précipitation de ce type d'alliage est:



### 1.7.3 Alliages Al-Mg-Si contenant du cuivre

#### 1.7.3-a. Faible teneur du cuivre

La séquence de précipitation de ce type d'alliage est la suivante:



Expérimentalement, l'étude de la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) a été faite par d'autres auteurs [44]. Par exemple, la diffraction électronique a montré l'existence de phases métastables, cohérentes avec la matrice  $\alpha$ -aluminium.

Les perspectives d'application de ces alliages dans l'industrie automobile ont mené au rapport des compositions des alliages ternaires et quaternaires à différents teneurs de Cu et avec un décalage de préférence aux compositions excessives en silicium (au-dessus de la stœchiométrie de  $Mg_2Si$ )[45].

### **1.7.3-b forte teneur de cuivre**

La séquence de précipitation de ce type d'alliage est comme suit :

SSS  $\rightarrow$  GP  $\rightarrow$  aciculaire  $\beta''$   $\rightarrow$  lamellaire Q'  $\rightarrow$  lamellaire Q+ $\beta$

### **1.7.4 Alliages Al-Mg-Si contenant du cuivre avec excès de silicium**

#### **1.7.4-a faible teneur de Cu**

La séquence de précipitation de l'alliage contenant une faible teneur de Cu (0.07 % Pd), avec excès de Si est :

SSS  $\rightarrow$  GP  $\rightarrow$  aciculaire  $\beta''$   $\rightarrow$  bâtonnets  $\beta'$  + lamellaire Q'  $\rightarrow$   $\beta$ +Si [46].

#### **1.7.4-b forte teneur de Cu**

La séquence de précipitation de l'alliage contenant une forte teneur de Cu (0.91% Pd) avec excès de silicium est :

SSS  $\rightarrow$  GP  $\rightarrow$  aciculaire  $\beta''$   $\rightarrow$  lamellaire Q'  $\rightarrow$  lamellaire Q+ $\beta$  +Si [47].

On remarque que dans les alliages Al Mg Si contenant du cuivre est à l'origine de la formation d'autres phases telles que Q' et Q.

#### **❖ 1a phase Q'**

Généralement, le cuivre est toujours présent dans les alliages Al-Mg-Si. Lorsqu'il est ajouté, il améliore les propriétés mécaniques des alliages 6xxx en affinant leur état de précipitation et en augmentant leur durcissement après revenu[48].

Certains auteurs [49], ont montré que Cu induit la formation des précipités lamellaires Q et de son précurseur Q'. La phase métastable dans les alliages Al-Mg-Si-Cu est le précurseur de la phase stable Q ( $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ ).

**❖ La Phase d'équilibre Q-Al<sub>5</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>**

La phase Q est la phase stable dans le cas des alliages Al-Mg-Si-(Cu). Elle est connue comme Q [50], W,  $\lambda$  ou h [51, 52]. Sa structure a été déterminée par rayons X. Elle est hexagonale (groupe p6) avec les paramètres du réseau cristallin  $a=1.03932$  nm et  $c=0.40173$ nm.

**I.8.Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si**

D'après une synthèse bibliographique sur l'aspect cristallographique et la morphologie des différentes phases formées dans ce système, on a trouvé que la séquence de précipitation habituellement acceptée pour les alliages Al-Mg-Si [53-55], est la suivante (figure I-8) :

**(SSS) → Amas de solutés et /ou zones GP →  $\beta''$  ( sous forme d'aiguilles) →  $\beta'$ ( sous forme de bâtonnets) →  $\beta$  (Mg<sub>2</sub>Si) sous forme de plaquettes**[56-58] .

Le passage de l'état de solution solide sursaturée jusqu'à l'état d'équilibre s'effectue par la précipitation et la dissolution de précipités métastables  $\beta''$  et  $\beta'$  avant d'atteindre le précipité d'équilibre  $\beta$  (Mg<sub>2</sub>Si).

**a/ Effet de la maturation au cours de stockage**

Au cours du stockage d'un alliage d'aluminium à durcissement structural à la température ambiante après une trempe, la solution solide sursaturée se trouve en état métastable. Au cours de la maturation, l'alliage durcit progressivement, spontanément la solution solide se décompose pour donner naissance à la formation, à partir de la matrice, de germes stables de petits amas d'atomes de soluté (zones de Guinier-Preston), en très grande densité (de l'ordre de  $10^{17}$  à  $10^{18}$  /cm<sup>3</sup>) [59], dont la taille est supposée comprise entre 1 et 5 nm de diamètre. L'observation à la microscopie électronique en transmission conventionnelle d'objet de telle taille est rendue presque impossible par les valeurs très proches des facteurs de diffusion électronique de l'aluminium, du magnésium et du silicium [60]. Des récents travaux utilisant des techniques de caractérisation mieux adaptées à l'étude à l'échelle atomique, telle la sonde atomique, ont été menés par différents auteurs [55-63]. Ces amas d'atomes sont toujours situés aux nœuds du réseau de la matrice d'aluminium et sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichi en atomes de soluté.

A cette étape, ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques [64]. Ils contiennent en majorité des atomes d'aluminium en plus des atomes de Mg et/ou Si. Ils sont orientés selon les directions  $[100]_{Al}$ , figure I.4. Ils sont d'abord désordonnés puis organisés en alternance de couches d'atomes de silicium entourés de deux couches d'atomes de magnésium. Gueuser[60] rapporte que lorsque l'on parlera d'amas homo-atomiques, il s'agira d'amas enrichis en un seul type de soluté en plus des atomes de solvant et non pas d'objets contenant 100% du soluté en question.

Edwards et al. [61] ont détecté à la fois des amas de Mg, des amas de Si et des hétéro-amas contenant Mg et Si caractérisés par l'apparition d'un large pic à basse température dans les diagrammes de (DSC). En revanche, les travaux des auteurs [62, 63], affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des homo-amas de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à la température ambiante et/ou un pré-revenu à une température inférieure à 100° C verraient la formation d'amas de Si, puis de Co-amas Mg-Si. Les deux équipes sont cependant d'accord pour affirmer que les Co-amas formés pendant le pré-revenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase  $\beta''$  qui leur fait suite dans la séquence de précipitation.

Vau mousse et al. [65], qui ont étudié des alliages de la série 6000, sont parvenus à la même conclusion à l'aide d'une technique d'identification d'amas. Ils affirment qu'un alliage brut trempé contient déjà des amas de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit d'homo ou d'hétéro-amas. Leur méthode inclut le choix d'un nombre d'atomes minimal pour la définition d'un amas. L'efficacité de détection d'un amas paraît cependant limitée.

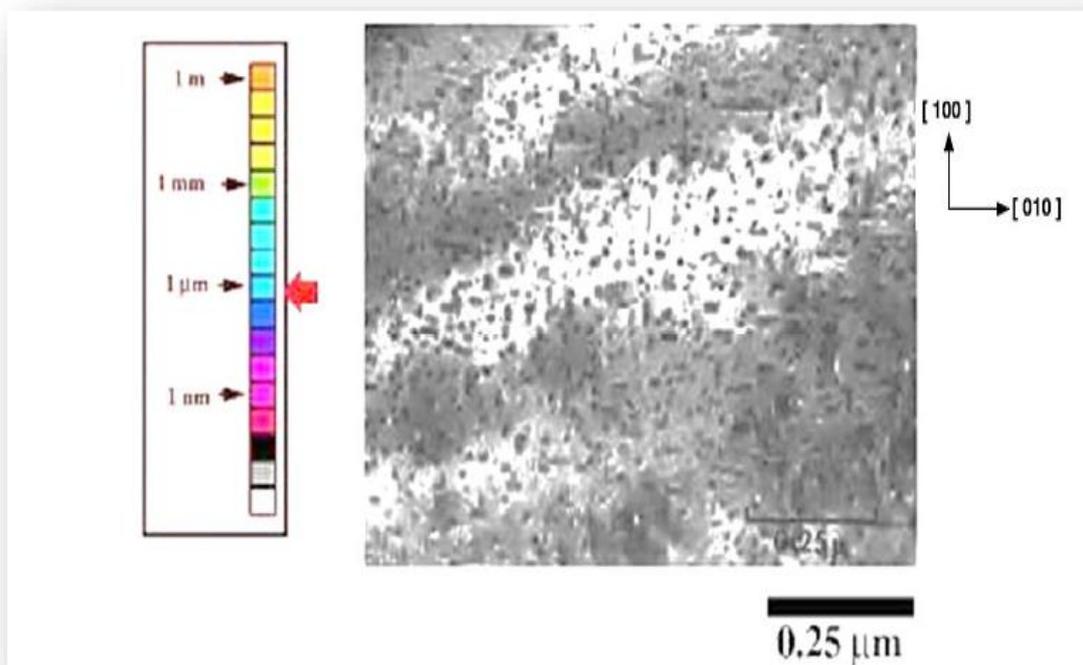


Figure I.10 : Zones G P dans un alliage Al-Mg<sub>2</sub>Si (aiguilles le long [100] Al) [66].

#### b/ Formation de la Phase durcissant $\beta''$

Cette phase métastable qui est cohérente avec la matrice est appelée  $\beta''$ . Elle conserve une morphologie similaire à celle des amas de soluté (zones GP)[64], en se formant ainsi en aiguilles aux dépens de ces précurseurs qui sont des amas contenant autant de Mg que de Si, s'étendant le long des directions  $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ . En effet, il y a longtemps qu'elle était considérée dans la littérature comme zones GP (zone GP-II), car elle donne lieu dans un cliché de diffraction électronique à des traînées diffuses perpendiculaires aux directions  $[001]^*$  du réseau réciproque de la matrice  $\alpha$ -aluminium. Ces traînées étaient interprétées de la même façon que pour les zones GP formées dans les alliages Al-Cu comme étant la trace de zones iso structurales très fines [65]. La dénomination de la phase métastable par  $\beta''$  et sa structure ont été initialement présentées par Shchegoleva [67], suite à une étude par diffraction des rayons X d'un alliage Al-Mg-Si. L'auteur a montré que la structure de  $\beta''$  est du type monoclinique, avec les paramètres de la maille  $a = b = 0.616 \text{ nm}$ ,  $c = 0.71 \text{ nm}$  et  $\beta = 82^\circ$ . Selon les travaux menés par les auteurs [68-71], cette phase cohérente est responsable de la microstructure correspondante au pic de micro-dureté dans les alliages industriels Al-Mg-Si (Cu) à faible teneur de cuivre. De nombreuses études ont proposé des

structures cristallines plus ou moins concordantes [72,73]. L'utilisation du microscope à transmission à haute résolution a apporté des images montrant les colonnes atomiques au cœur de ces précipités (figures I-11, I-12). Les structures ainsi proposées pour la phase  $\beta''$  sont présentées comme suit :

-monoclinique bc avec les paramètres  $a=1.534$  nm,  $c=0.689$  nm,  $b=0.405$ nm,  $\beta=106^\circ$ [67]

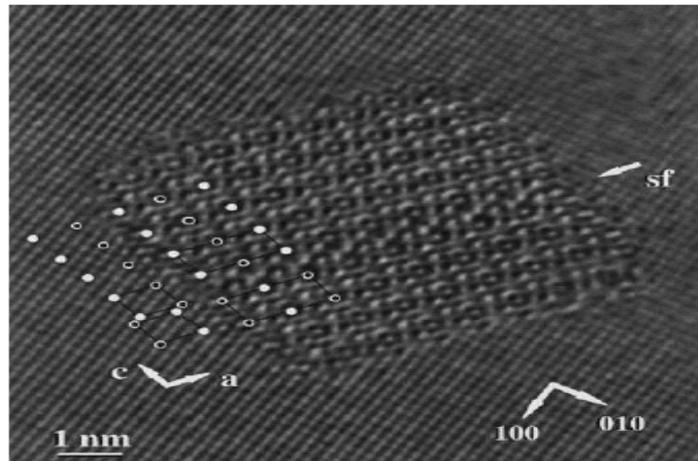
- Monoclinique avec les paramètres  $a = 0.30$  nm,  $c = 0.33$  nm,  $b = 0.40$  nm,  $\beta=71^\circ$ [72]

-monoclinique (C2/m) avec les paramètres  $a=1.516$ nm,  $c=0.674$  nm,  $b=0.405$ nm,  $\beta = 105.3^\circ$ [73]

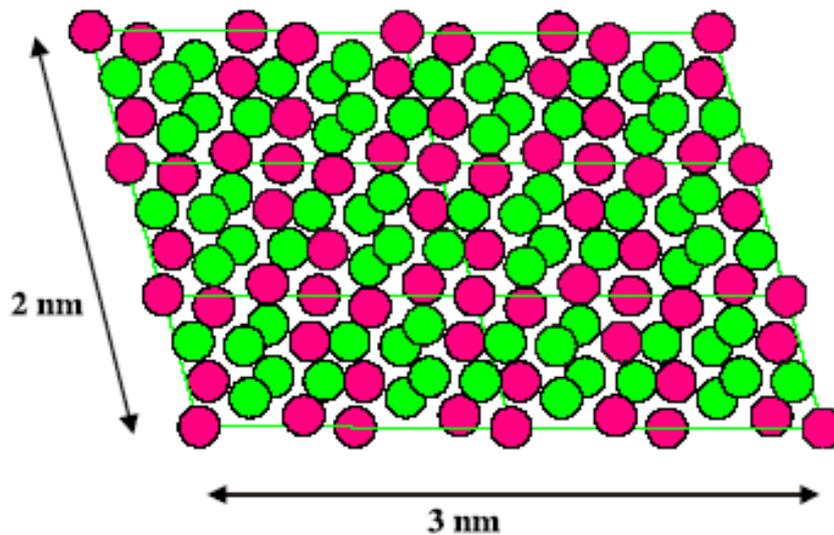
-monoclinique (P2/m) avec les paramètres  $a = 0,770$  nm,  $b = 0,670$  nm,  $c = 0,203$  nm et  $\gamma=75^\circ$  [67].

Un groupe de chercheurs [74] a beaucoup travaillé sur l'extraction du motif complet des précipités et ils ont publié une étude résolvant entièrement la structure de  $\beta''$ . Une cellule élémentaire contenant deux fois le motif  $Mg_5Si_6$  pour une structure  $C_2/m$ , à base centrée et de paramètres de maille  $a = 1,516$ nm,  $b = 0,405$ nm,  $c = 0,674$ nm et  $\beta=105,3^\circ$ . Selon Andersen [73], le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  des précipités est donc égale à  $\frac{5}{6}$  et les précipités ne sont pas supposés contenir de l'aluminium. L'argument principal de l'exclusion des atomes d'aluminium est la distance interatomique calculée dans la structure difficilement acceptable pour des atomes d'aluminium. D'autres études publiées par le même groupe [75,76] ont nuancé ce résultat en affirmant qu'une certaine quantité d'aluminium était probablement présente dans les précipités aux premiers stades de développement, en substitution des atomes de Mg. On aurait donc un rapport  $\frac{Mg}{Si} < \frac{5}{6}$ , mais qui tendrait vers cette valeur au cours du revenu. Un résultat particulièrement marquant ressortant de toutes les études concernant ces précipités en sonde atomique est que le rapport  $\frac{Mg}{Si} < 2$  (rapport stœchiométrique correspondant à la phase stable  $Mg_2Si$ ) [64, 73, 77]. Ces rapports sont compris entre 1 et 1,7. Tandis que Matsuda [60] a trouvé ce rapport égal à 0,17. Ces rapports semblent dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage. Car, ce rapport est de l'ordre de 1,7 pour des alliages Al- $Mg_2Si$  et autour de 1 dans des alliages en excès de Si. Les dimensions des précipités observés sont peut-être responsables des écarts

à la stœchiométrie. En effet, la microstructure correspondante au pic de dureté montre des précipités dont les dimensions sont de l'ordre de 2 nm [74, 78].



**Figure I-11** : Phase  $\beta''$  obtenue par MET à haute résolution, la direction du faisceau électronique est parallèle à  $[001]_{Al}$  [74].



● Atomes d'aluminium      ● Atomes de magnésium

**Figure I.12:** Précipité  $\beta''$  construit selon le modèle Andersen [74], dimensions similaires à ceux présents du pic de dureté. Le rapport  $Mg/Si=0,95$  (distinct de la stœchiométrie  $5/6$  déduite de la formule chimique).

**c/ Formation de la Phase semi-cohérente  $\beta'$** 

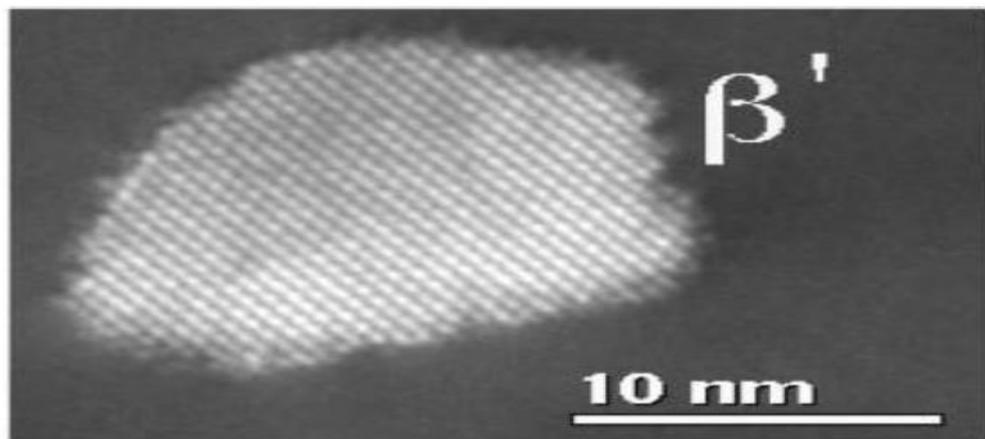
Cette phase intermédiaire a un rapport  $\frac{Mg}{Si}$  plus faible que celui de la phase d'équilibre.

Les rapports  $\frac{Mg}{Si}$  trouvés dans la littérature sont essentiellement identiques à ceux mesurés pour la phase  $\beta'$  (entre 1 et 1,7 selon les alliages) [73, 77]. Elle précipite sous la forme de bâtonnets mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. La structure de cette dernière a été bien déterminée par la diffraction électronique (figure I-13). Les résultats suivants sont proposés par les auteurs [73, 78]. Il s'agit d'une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 0,705\text{nm}, c = 0,405\text{nm}, \frac{Mg}{Si} = 1.73 \text{ [79]}$$

$$a = b = 0,407\text{nm}, c = 0,405 \text{ nm}, \frac{Mg}{Si} = 1.54 \text{ [73]}$$

Les aiguilles de  $\beta''$ , les bâtonnets de  $\beta'$  sont semi-cohérents avec la matrice  $\alpha$ -aluminium le long de leur grand axe. Une étude récente menée par Anderson [80], propose la stœchiométrie suivante  $Mg_{18}Si_{10}$ . De récents travaux (Cayron et Buffat [81]; Anderson et al. [80]), de microscopie électronique à transmission à haute résolution ont montré que cette phase pouvait coexister avec  $\beta''$  dans un même précipité.

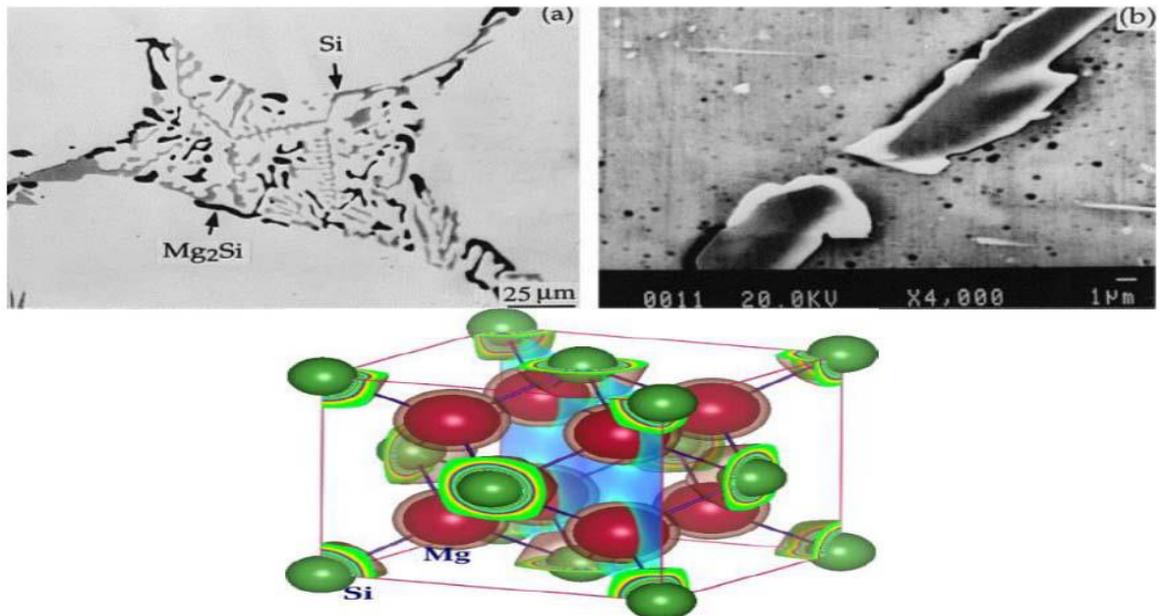


**Figure I.13** : Précipitation de la phase  $\beta'$  d'un alliage Al-Mg-Si [84].

**d / Formation de Phase d'équilibre  $\beta(Mg_2Si)$** 

Il est bien convenu que la nucléation de cette phase se fait après dissolution de la phase intermédiaire  $\beta'$  et ne correspond pas à la transformation de cette dernière. Ceci est peut-

être argumenté par le fait que ces deux phases ont des structures cristallographiques entièrement différentes [82]. Ce précipité apparaît sous forme de plaquettes carrées d'épaisseur proche d'une dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Sa structure est cubique à face centrée ordonnée, du type  $\text{CaF}_2$ , avec un paramètre de maille  $a = 0,639\text{nm}$  [61]. Cette phase est incohérente avec la matrice  $\alpha$ -aluminium, mais conserve toutefois des relations d'orientations :  $(001) \beta // (001)\text{Al}$  et  $[110] \beta // [100]\text{Al}$  [65]. Récemment, Van Huis [83] rapporte les diverses phases de précipités et les transitions de phases qui se produisent pendant la séquence de précipitation dans les alliages Al Mg Si-(Cu) (figure I-14). Les structures sont schématisées sur une grille cartésienne conformément aux rapports d'orientation en vigueur. La normale sur le plan du paramètre du réseau est cohérente avec le réseau de la matrice Al ( $y = [010]\text{Al} = 4,05 \text{ \AA}$ ). Des hexagones renfermant des atomes Mg peuvent être distingués presque dans toutes les structures. Chaque hexagone reforme un parallélogramme constitué de quatre atomes.



**Figure I.14** : Précipitation de la phase  $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$  d'un alliage Al-Mg-Si et le modèle de sa structure [84].

# **Chapitre II**

## **Phénomène de précipitation**

## II.1 Introduction

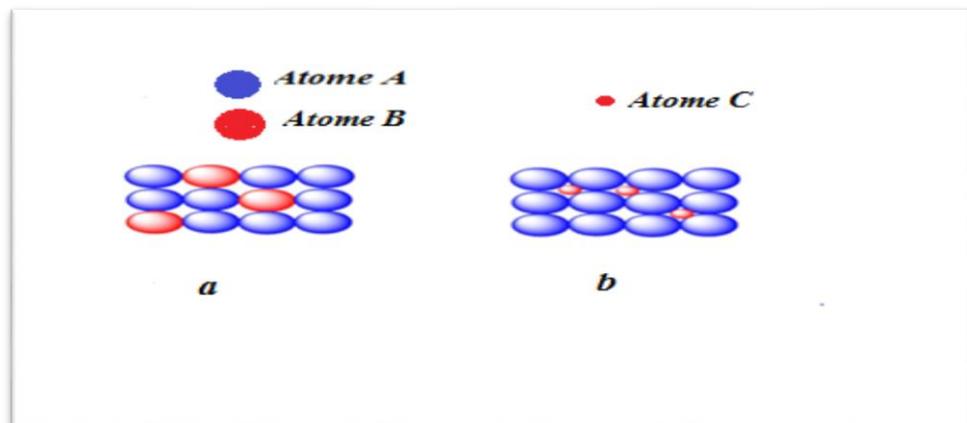
Que ce soit dans le domaine des alliages métalliques ou les applications métalliques industrielles, il existe de nombreux phénomènes métallurgiques tels que les mécanismes de solidification des alliages, les transformations de phases, la réaction de précipitation, la recristallisation, et de nombreux procédés de fabrication les traitements thermiques, les traitements de surfaces, l'industrie de la poudre et la couverture métallique ainsi que la cinétique de diffusion.

La diffusion des atomes se fait sous l'influence du gradient du potentiel chimique et du gradient de la concentration.

La mobilité des atomes au niveau du cristallin est en partie expliquée par un certain nombre de mécanismes de diffusion.

Le réseau cristallin d'un métal est formé d'atomes de la matrice mère et certains atomes étrangers (impuretés, éléments d'alliage), soit en substitution, soit en insertion. Dans la plupart des solutions solides métalliques, la solubilité limite dépend de la température. Il y a deux types de solutions solides: solution solide de substitution et solution solide d'insertion. (fig. II-1).

- La solution solide en substitution, les atomes A (matrice) et B (élément d'addition) sont répartis aléatoirement sur les nœuds d'un même réseau cristallin.
- La solution solide en insertion, l'atome C répartition aléatoirement dans les sites entre les entités A et B ou A et A.



**Figure II.1** : (a) Solution solide de substitution et (b) d'insertion.

## II.2. Transformations de phases

Il existe deux types de transformations de phases :

- les transformations par diffusion: elles mettent en jeu le mouvement lent d'atomes (ou de lacunes) sur de longues distances (supérieures à la distance interatomique),
- les transformations sans diffusion: elles mettent en jeu le déplacement brusque et de faible amplitude d'atomes (inférieure à la distance interatomique).

Le phénomène de cristallisation des alliages métalliques et les nombreuses lois qui régissent la formation de leurs structures sont matérialisés d'une manière très suggestive par les diagrammes d'équilibre. Ces diagrammes indiquent la composition des phases et la structure de l'alliage en fonction de la température et de la concentration [85]. Les diagrammes d'équilibre sont construits à partir des conditions d'équilibre ou des conditions assez proches de celles-ci.

## II.3. Transformation avec réaction

Les différentes transformations avec réaction impliquent les transformations solides- solide et solide –liquide [86]. Il y a une réaction de précipitation.

### ➤ Réaction de précipitation

Le principe de la réaction de précipitation est connu depuis longtemps. Il en résulte qu'un alliage, dont l'état d'équilibre correspond à un système monophasé à une température donnée, peut devenir biphasé à des températures plus basses [87]. Le processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases, est habituellement désigné par le terme de précipitation. Pour déclencher une réaction de précipitation, il faut effectuer les deux étapes suivantes :

- Un traitement d'homogénéisation ou de mise en solution à une température  $T_1$  qui permet de dissoudre les précipités présents pour éliminer toute ségrégation dans l'alliage pour arriver à un état monophasé et homogène.
- Une trempe pour obtenir une seule phase hors équilibre, dite solution solide sursaturée puisqu'elle contient plus de soluté que la solution solide d'équilibre.

Ce processus donne des états différents avec différentes propriétés physiques. Il a un grand intérêt pour le processus de durcissement.

L'amélioration continue des caractéristiques physiques et mécaniques spécifiques [88] des alliages à durcissement structural engendre une augmentation croissante de leur application dans de nombreux domaines comme l'industrie des transports, l'industrie mécanique, etc.[89].

### **II.3.1. Types de précipités métastables**

De la littérature qui concerne la structure des phases métastables précipitant dans les alliages Al-Mg-Si, fait ressortir que les mécanismes de précipitation à l'échelle atomique demande à être développer. Le retour à l'équilibre peut s'effectuer de deux façons : discontinue (précipitation hétérogène) et continue (précipitation homogène)[90].

#### **II-3-1.a la précipitation discontinue**

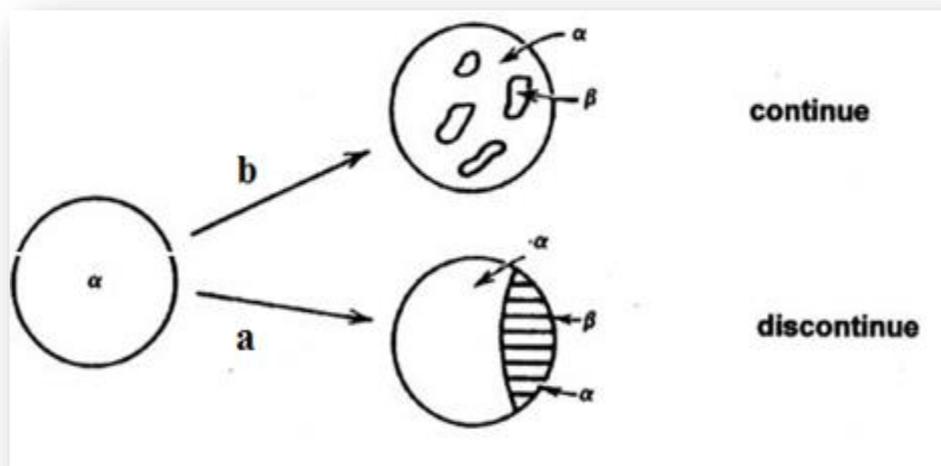
Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites (figure 2); parfois, on confond la précipitation hétérogène et la précipitation discontinue qui n'en est en fait qu'un cas particulier [91]. En général, le phénomène de précipitation consiste en la décomposition d'une solution solide sursaturée en un mélange de deux phases de composition différente [92], dont l'une a une structure proche de la phase initiale et l'autre est généralement dispersée à l'intérieur de celle-ci (matrice) appelée précipité. La précipitation est dite discontinue (Figure II.2.a) lorsqu'au cours de la transformation, il y a coexistence de deux régions: la première où la transformation est complète, tandis que l'autre où la solution solide est encore sursaturée. La transformation commence en général sur les joints de grains en développant des cellules qui contiennent des précipités sous forme de lamelles. Lors de cette précipitation, le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs différentes [91], l'un correspondant à la solution solide encore sursaturée et l'autre à la solution solide d'équilibre.

#### **II.3.1.b. Précipitation continue**

La précipitation continue est une transformation pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère (matrice) diminue continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette précipitation conduit donc, au moins dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté. Cependant, ces précipités n'ont pas tous, dans des conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition. En effet, les relations cristallographiques entre la phase mère et le produit de la précipitation déterminent les énergies associées à l'interface et l'énergie élastique emmagasinée dans la matrice.

La précipitation continue (Figure II.2.b) résulte des mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés. Une des caractéristiques de la transformation continue est la variation continue du paramètre du réseau de la phase mère durant le vieillissement [92]. La précipitation continue est caractérisée par une croissance relativement lente des cristaux. On observe alors un seul paramètre du réseau dont l'évolution sera continue. Parfois la précipitation continue apparaît principalement dans les joints de grains et les plans de glissement.

De fait, pratiquement toute précipitation en milieu solide est hétérogène. La germination se fait presque toujours sur des défauts du réseau cristallin, défauts ponctuels (lacunes), linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grains, interfaces de précipités existants). Par la suite nous appellerons par convention précipitation homogène, la précipitation qui ne garde pas de trace des défauts sur lesquels elle a germé [93].



**Figure II.2:** Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [94].

#### II.4. Les transformations liquide-solide (Aspect thermodynamique)

La solidification a une grande importance pratique, parmi les changements d'état et les transformations de phases. Un changement de phase peut être considéré comme le passage d'un arrangement d'atomes d'enthalpie libre initial  $G_i$  à un autre arrangement d'atomes ayant l'enthalpie finale  $G_f$ .

La transformation est possible lorsque  $G_f - G_i = \Delta G < 0$ , où  $\Delta G$  représente l'énergie motrice de la transformation à une température donnée  $T$ .

En effet, la plupart des alliages sont élaborés à partir de l'état liquide. L'obtention d'un matériau solide à partir de l'état liquide se fait par solidification.

Selon la théorie classique de Gibbs [95], la précipitation d'une seconde phase à partir d'une solution solide sursaturée s'effectue en deux étapes: la formation d'un germe (germination) qui amorce la précipitation suivie d'une croissance et ensuite la formation du précipité.

### **II.4 .1. Germination**

#### **II-4.1.a. Germination homogène**

La germination dans les solides est un processus relativement difficile et très lent par lequel une nouvelle phase commence à se former au sein d'une phase mère. Elle se manifeste par l'apparition de germes due à la diffusion des atomes du soluté qui se regroupent [96].

Pour qu'il y ait germination homogène, il faudrait qu'un élément de petit volume de la phase mère soit structurellement, chimiquement et énergétiquement identique à n'importe quel autre élément de cette phase. Le processus de germination homogène implique la formation d'une interface. La formation d'un précipité à partir d'une solution solide sursaturée correspond à une diminution de l'énergie libre. Cette variation de l'énergie libre nécessaire pour la formation d'un germe est donnée par l'expression:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_d \text{ (II.1)}$$

Où :

$\Delta G_v \leq 0$  : Variation d'enthalpie libre volumique (Energie libre volumique);

$\Delta G_s \geq 0$  : Variation d'enthalpie libre superficielle (Energie libre de surface);

$\Delta G_d \geq 0$  : Variation d'enthalpie de déformation (Energie élastique des distorsions des réseaux).

Les deux premiers termes sont profondément liés aux dimensions du germe (constituant des barrières thermodynamiques à la germination). Tandis que le terme  $\Delta G_d$  est généralement négligeable en première approximation vu sa faible contribution au premier stade de la germination où le germe est de très petite taille.

Dans le cas d'un germe sphérique de rayon  $r$  [97,98], l'expression précédente devient:

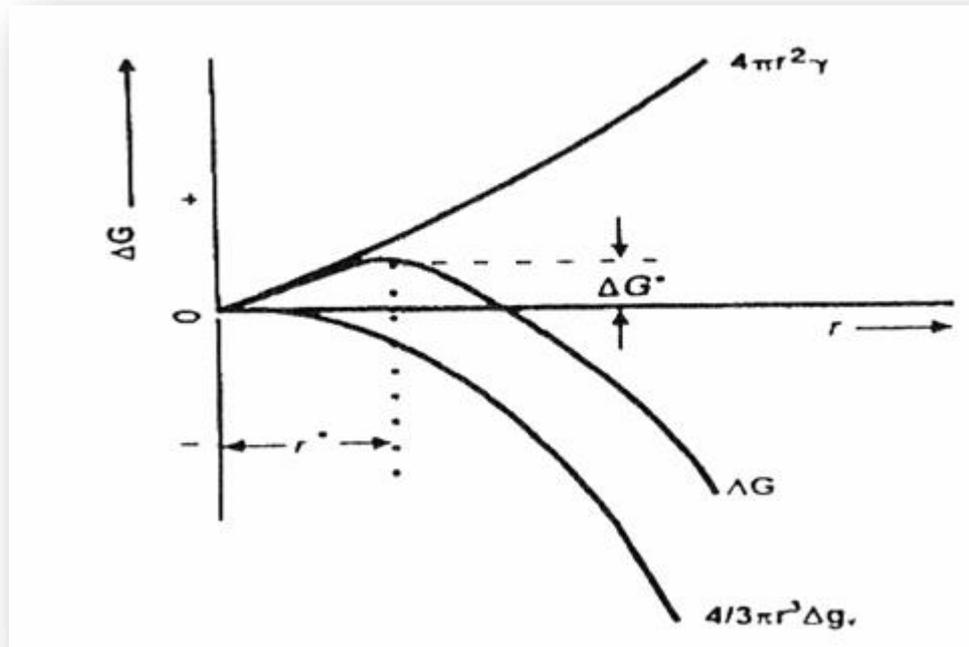
$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad (\text{II.2})$$

Il faut noter que le terme de l'énergie élastique a pour effet de réduire la force motrice effective de la transformation. Cette dernière est négative (pour que le terme  $\Delta G_s$  reste inférieur à  $\Delta G_v$ , si non, il ne peut y avoir de germination, car  $\Delta G$  serait toujours positive) et sa variation est en  $r^3$ , tandis que le terme dû à l'interface est positif et sa variation est en  $r^2$ . Cela veut dire qu'au début, il y a prédominance de l'énergie d'interface qui laisse place par la suite à une prédominance de la force motrice. Donc l'énergie libre totale est nulle pour  $r=0$ , et augmente avec  $r$  pour atteindre un maximum. Ensuite, elle diminue pour s'annuler et prendre des valeurs négatives. Le maximum de la courbe est atteint.

Pour les valeurs critiques suivantes :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad \text{Et} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (\text{II.3})$$

Ce rayon critique du germe correspond à une valeur de  $r$  au-dessus de laquelle, en grandissant par capture d'autres atomes, l'énergie libre diminue et en dessous l'apport d'atomes augmentera l'énergie. En d'autres termes, lorsque  $r \geq r^*$  le germe sera stable et croîtra. Dans le cas contraire, il sera instable et disparaîtra, c'est-à-dire un accroissement de la stabilité du germe, schématisé dans la figure II.3 [99].



**Figure II.3** : Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique  $\Delta G$  en fonction du rayon  $r$  de ce germe [100].

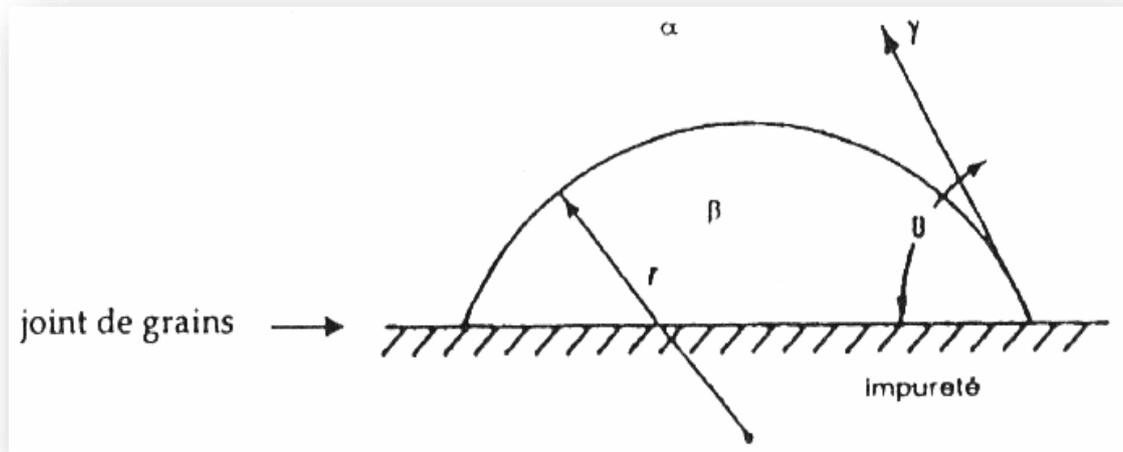
#### II.4.1.b. Germination hétérogène

La germination s'opère en fonction des régions. Lorsqu'il y a deux distinctes l'une transformée et l'autre non, elle se fait sur les hétérogénéités de la phase mère, qui abaissent l'enthalpie libre de formation du germe, en réduisant l'énergie superficielle et/ou l'énergie de déformation. En réalité, la germination hétérogène s'effectue généralement sur les défauts (lacunes, joints de grains, dislocations... etc.) qui constituent des sites privilégiés pour la germination et la précipitation de façon générale. Dans le cas d'un joint de grain, l'enthalpie libre de formation d'un germe est liée à celle de la formation d'un germe sphérique de même rayon dans la matrice par l'expression [101]:

$$\Delta G_j = \Delta G_m (2 - \cos \theta + \cos 3\theta) \quad (\text{II.4})$$

Où  $\theta$  est l'angle d'équilibre de tension superficielle, représenté schématiquement dans la figure I.4 [100].

Les deux germes sont donc critiques pour une même valeur du rayon, mais l'enthalpie libre du germe critique est beaucoup plus faible dans le joint que dans la matrice. Cette différence d'enthalpies libres de formation des germes fait que la germination hétérogène démarre bien avant la germination homogène.



**Figure II.4** : Germination sur un joint de grain [100].

#### II.4.2. Croissance des précipités

Dans la solution solide, les germes se forment et se décomposent suivant leur taille. Ceux ayant atteint le rayon critique vont croître grâce à l'adjonction d'atomes à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes de la phase mère vers la phase en stade de développement.

Dans la croissance par diffusion d'une phase dans un système binaire, il faut considérer non seulement le transfert des atomes à travers l'interface, mais aussi la redistribution des deux espèces d'atomes, puisque la phase en développement a une composition différente de celle de la phase mère [102]. La même chose se réalise pour un système ternaire. La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers ou éloignés de l'interface par diffusion (croissance commandée par la diffusion dans la phase mère) et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface (croissance commandée par la traversée de l'interface).

#### II.4.3. Coalescences des précipités

A la fin de la croissance, concernant les proportions de phases dans un alliage polyphasé, on observe simultanément que les gros précipités continuent à croître au détriment des plus

petits qui finissent par disparaître. Lorsqu'un système contenant une phase dispersée et maintenue à une température relativement élevée, le nombre de particules de la phase dispersée décroît, tandis que la taille moyenne des particules augmente. Pendant cette coalescence, les grosses particules croissent au détriment de plus petites particules, car le système tend à réduire son énergie libre globale en diminuant la surface totale des interfaces. Ce phénomène est expliqué comme suit : au voisinage des particules plus dispersées (plus fines), la concentration des atomes de soluté est plus grande, alors que dans les volumes adhérent aux particules grosses, cette concentration est faible.

La différence de concentration fait que les atomes de soluté diffusent depuis la surface de séparation des particules fines vers la surface de séparation des grosses particules et les atomes du composant de base, de la particule grosse à la particule fine. Une telle distribution des composants de diffusion fait que près des gros cristaux de la seconde phase dans la solution solide  $\alpha$  devient sursaturée, ce qui conduit à leur croissance. Par contre, au voisinage des particules plus dispersées, la solution solide devient non saturée et les particules se dissolvent, c'est le phénomène de coalescence.

### **II-5 Rôle des défauts cristallins dans la précipitation**

En réalité, tout cristal présente des défauts par rapport au modèle idéal, le premier étant la surface extérieure de ce cristal. Cet amendement de la surface extérieure est dû au fait que les atomes au bord du cristal ne subissent pas les mêmes forces que les atomes au centre de la maille cristalline et du cristal lui-même, menant une déformation de la surface extérieure du cristal par rapport au modèle parfait. Ce sont les défauts cristallins qui sont à l'origine de certaines propriétés intéressantes de la matière, telles que la déformation plastique, la résistance à la rupture, la conductivité électronique et la couleur.

Ces défauts jouent notamment des rôles importants. Premièrement dans le renforcement mécanique des alliages par durcissement structural et deuxièmement dans la cinétique de précipitation des phases secondaires. En plus, d'autres rôles à assurer, ceux-ci constituent des sites préférentiels de germination, accélérant en général la précipitation.

#### **II-5-1 Rôle des dislocations dans la précipitation**

En science des matériaux, une dislocation est un défaut linéaire équivalent à une discontinuité dans l'arrangement de la structure cristalline. Une dislocation peut être vue seulement comme une déformation élémentaire "quantique" au sein d'un cristal avec un

champ de contraintes à longue distance. Ce sont elles en bougeant, diffusent la déformation plastique. Elles permettent ainsi la mise en forme des pièces métalliques et sont responsables de leur ductilité. Les déformations du réseau cristallin qu'elles provoquent, sont à l'origine de la dispersion des atomes. Elles peuvent ainsi piéger des défauts autour d'elles (nuage de Cottrell).

Dans la précipitation et surtout dans un modèle soluté-dislocation, l'énergie d'interaction diminue quand celui-ci se place au voisinage de la région tendue de la dislocation. Les atomes de soluté ont tendance à se regrouper près de la ligne de dislocation en formant des atmosphères riches en soluté. Ces endroits favorisent donc la germination de la nouvelle phase. Cette dernière va croître par la suite par adjonction d'autres atomes de soluté. Comme mentionné auparavant, les dislocations favorisent la précipitation en accélérant sa cinétique.

En résumé, les dislocations favorisent la précipitation et accélèrent sa cinétique. Disposant d'un des sites privilégiés pour la germination hétérogène, un germe qui se forme sur une dislocation peut libérer une partie de l'énergie élastique associée au champ de déformation de cette dislocation. En plus, la diffusion des solutés est plus rapide le long des dislocations que dans le cristal massif. Les précipités ayant germé sur celles-ci ont un taux de croissance supérieur à celui des précipités homogènes. De ces deux effets combinés résultent une précipitation plus précoce et une taille plus grande.

### **II.5.2 Rôle des joints de grains**

Les joints de grains offrent des sites privilégiés pour la germination et accélèrent la cinétique de précipitation. Dans la précipitation, les joints de grains constituent des régions perturbées. D'une part la germination est ici plus aisée, car ces sites peuvent potentiellement libérer de l'énergie lors de la germination et d'autre part la diffusion de soluté est nettement plus rapide que dans le matériau massif, permettant une croissance plus rapide des précipités germés. Autrement dit, l'énergie de germination dans de telles régions est plus faible que dans la matrice, tout comme les dislocations.

### **II.5.3 Rôle des lacunes**

Dans une solution solide sursaturée obtenue après homogénéisation et trempe, les lacunes jouent un rôle important dans le processus de précipitation. On doit avoir la formation de deux types d'amas:

- Un regroupement des atomes appelé zones GP.
- Un regroupement de lacunes auront tendance à disparaître vers les différents puits.

Ainsi, la formation des zones G.P dans les alliages d'aluminium est généralement reliée à la présence d'une sursaturation de lacunes due à la trempe (Federighi 1958, Federighi T et al 1962, Girifalco et al 1965 cités par Deschamps [103]. En général les lacunes sont présentes avec une concentration appréciable.

## II.6. Morphologie des précipités

La différence entre le réseau cristallin de la matrice et celui du précipité provoque un changement de volume qui a pour conséquence une déformation élastique dans l'une ou l'autre. En plus, elle fait apparaître une interface entre le précipité et la matrice, de telle sorte que la différence entre les énergies de liaison atomique dans les deux milieux à cet endroit est appelée énergie d'interface. L'énergie de déformation et l'énergie d'interface jouent un rôle important sur les différents types d'interfaces existants entre la phase mère et le précipité. D'après Hornbogen [104], il existe trois formes de précipités, représentés schématiquement dans la figure II.5.[105].

### II.6.1. Précipités cohérents

Dans le cas de précipités cohérents, le plan d'atomes constituant l'interface entre le précipité et la matrice est commun aux deux phases (figure II.5.a). Il existe une continuité géométrique du réseau cristallographique, puisque la précipitation est contrôlée par un processus de diffusion qui consiste essentiellement en un simple échange d'atomes, d'où l'obtention de précipités fins.

### II.6.2. Précipités semi-cohérents

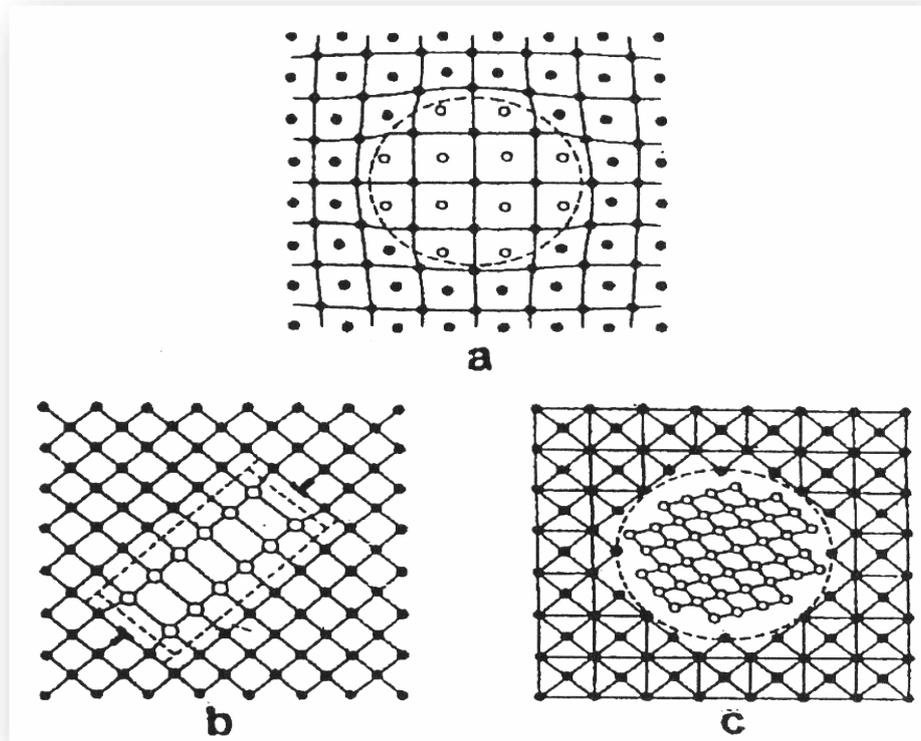
Lors de la croissance, les grains atteignant la taille critique  $c.a.d$

l'énergie de déformation devient supérieure à l'énergie d'interface peuvent être à l'origine. d'une insertion de défauts du type dislocations détruisant ainsi la continuité du réseau. La précipitation est semi-cohérente (figure II.5.b).

### II.6.3. Précipités incohérents

Le plus important ici c'est l'écart à la cohérence. En effet, au cours de la croissance du précipité, les dislocations continuent leur introduction progressive jusqu'à la perte totale de la continuité du réseau au niveau de l'interface. Il n'existe aucune relation d'orientation

cristallographique particulière entre le réseau de la matrice et celui du précipité. Donc le précipité devient incohérent (figure II.5.c).



**Figure II.5:** Représentation schématique des trois types de précipités [105].

- a- précipités cohérents
- b- précipités semi-cohérents
- c- précipités incohérents

# **Chapitre III**

## **Les nanotubes de carbone**

### **III.1.Introduction**

Généralement, la question relative à la taille des particules composant un matériau s'est posée depuis plusieurs décennies. Dans le domaine de la recherche scientifique, plus on pousse vers le plus petit et plus on change les caractéristiques. Les besoins écologiques et la protection de l'environnement ou par la simple curiosité du savoir poussent les scientifiques à aller toujours de l'avant dans la recherche et l'innovation pour trouver de nouveaux procédés et de nouveaux matériaux plus rentables. Dans l'ensemble, le monde a fait une grande découverte concernant des matériaux de plus en plus petits; ayant de nouvelles propriétés souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique. C'est le domaine des nanosciences et des nanotechnologies. Une partie de cette thèse a été consacrée à l'étude du nanocomposite Al+NTCM pour vérifier l'importance de l'addition de nanoparticules (dans notre cas se sont les nanotubes de carbone multiparois) dans l'aluminium et le comparer ensuite aux alliages d'aluminium classiques et ceux obtenus par les différentes méthodes de refroidissements rapides. De cette étude comparative, nous obtiendrons et tirerons les résultats escomptés afin de mieux cerner les perspectives et de parvenir à de meilleures propriétés. Les deux termes nanosciences et nanotechnologies ont été définis par la Royal Society et la Royal Academy of Engineering dans un document de juillet 2004 : « Nanoscience and nanotechnology : opportunities and uncertainties ». Les deux termes sont un ensemble de connaissances, de technologies et de phénomènes courants communs à beaucoup de disciplines scientifiques traditionnelles: chimie, physique, sciences des matériaux, technologie, biosciences, médecine...etc. Cela peut représenter une étape majeure dans le développement industriel du XXIe siècle[106].

Le but de ce chapitre est basé sur le rôle essentiel des nanotubes de carbone multiparois dont le pourcentage est 0.1 et 1%NTCM sur les propriétés thermodynamiques et structurales de l'aluminium, élément encore indispensable dans divers domaines industriels et en particulier le transport.

### **III.2 Les différentes formes traditionnelles du carbone**

A l'état naturel, le carbone existe sous deux formes cristallines, le graphite et le diamant. Sa configuration électronique dans l'état fondamental est :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il possède 6 électrons dont 4 dans la couche de valence; ce qui lui permet de former diverses structures à l'état solide et peut former des liaisons simples, doubles et triples [107]. L'hybridation

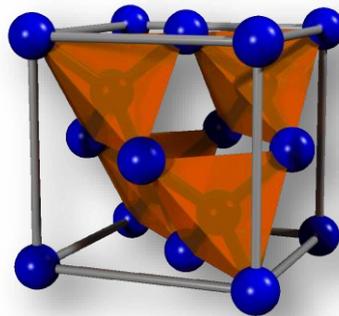
est la réorganisation des orbitales pour la stabilité de l'atome par la liaison du carbone à d'autres atomes, soit deux, trois ou quatre liaisons et peut avoir trois jusqu'à cinq formes allotropiques. Les deux sont formées exclusivement du même élément chimique : le carbone. Le seul contraste qui existe entre les deux formes réside tout simplement dans l'arrangement spatial des atomes de carbone et les liaisons entre eux.

### III.2.1 Le Diamant

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone. De manière naturelle ou synthétique, il est fabriqué par CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Il ne se forme qu'à haute température et haute pression ( $> 1000$  °C et plusieurs giga pascals) et il n'est, en théorie, stable qu'à haute pression (la différence des enthalpies libres est de l'ordre de  $2,88 \text{ k J mol}^{-1}$ ). Cependant, c'est une forme métastable du carbone ce qui lui permet d'exister aux conditions ambiantes.

Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Il possède aussi une forme cristalline métastable : il s'agit d'une forme hexagonale appelée Lonsdaléite, mais la structure la plus courante est le diamant cubique. Chaque carbone de cette structure de type cubique à faces centrées est au centre d'un tétraèdre défini par ses 4 plus proches voisins par des liaisons hybridées  $sp^3$ . Les liaisons C-C ont pour longueur  $0.154 \text{ nm}$  et un paramètre de maille  $0.356 \text{ nm}$  (figure. III.2).

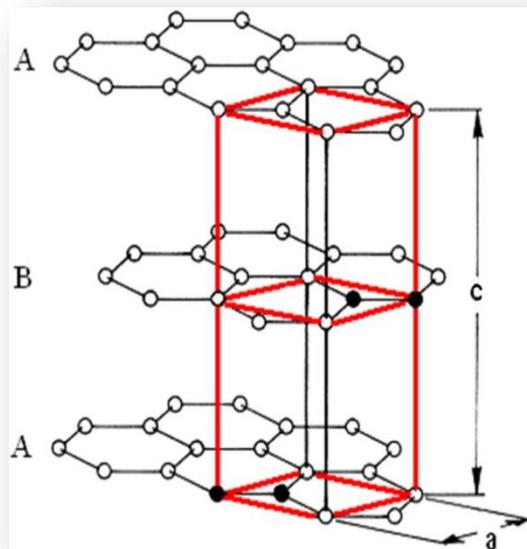
Le diamant est un solide de couleur jaune, brun, gris ou incolore. Il est l'un des matériaux les plus durs au monde (10 sur l'échelle de Mohs) . Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite ainsi qu'il est un excellent conducteur thermique (conductivité thermique entre  $1000$  et  $2600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [107]).



**Figure. III.1.** Structure du diamant[107]

### III.2.2 Le graphite

Le graphite représente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^2$ , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0.243 nm, la longueur de liaison C-C étant de 0.142 nm. Cependant deux façons d'empiler les feuillets ou les plans de graphène sur eux-mêmes, donnant deux formes cristallines différentes de graphite.



**Figure III.2** .Structure du graphite hexagonal [108]

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal[109]. Les plans, dits plans graphènes, sont empilés suivant un mode ABAB(figure III.2), avec une distance entre plans de 0.335 nm. L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique (empilement ABCABC), phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent. Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite est la forme minérale la plus commune du carbone. Il peut être disponible dans la nature ou synthétique. Tous les carbonnes sont hybridés  $sp^2$ .

Le graphite, est un solide noir, de dureté faible (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs allant jusqu'à 10), conducteur thermique faible (conductivité thermique entre 30 et 100 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [107]).

### **III.2.3. Les autres types de carbone dans la nature**

Il existe d'autres types de carbone mal structurés comme le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup>. A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il est présent dans les particules des couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. On obtient le carbone amorphe synthétisé sous forme de couches minces par dépôt de plasma. Il sert de revêtement apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection. On peut rencontrer le carbone sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance entre plans inter-feuillets. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique [110].

## **III.3. Les nouvelles formes de carbone**

### **III.3.1. Les fullerènes**

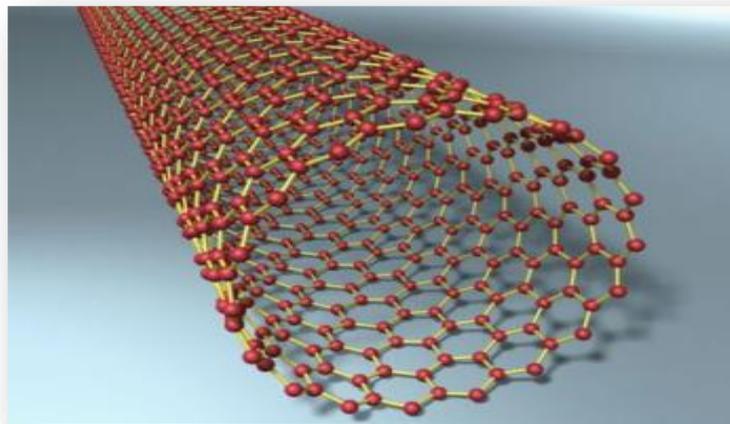
Un fullerène est une molécule de carbone pur composée d'au moins 60 atomes de carbone. Un fullerène est une forme similaire à un ballon de football ou à un dôme géodésique, dont le fullerène porte le nom. Les fullerènes sont considérés comme des composants prometteurs des futurs systèmes micro-électromécaniques ("MEMS") et en nanotechnologie. La molécule de fullerène se rencontre aux deux extrémités d'un nanotube de carbone. Le nanotube de carbone est une structure artificielle qui a été mise en évidence par Sumio Iijima en 1991. Il est formé d'atomes de carbone disposés en un réseau hexagonal, semblable à un nid d'abeille et enroulé tel un cigare. La longueur de ce feuillet de graphite est de quelques micromètres et son diamètre est de l'ordre du nanomètre.

La NASA, en coopération avec la géochimiste Lynn Becker de l'Université d'Hawaii, a découvert des fullerènes naturels dans d'anciennes météorites qui ont frappé la Terre. Des recherches récentes ont suggéré de nombreuses utilisations pour les fullerènes, y compris les applications médicales, les supraconducteurs et les fibres optiques [111].

### III.3.2. Les nanotubes mono-feuillets(mono-parois)

Un nanotube de carbone à paroi simple est comme une paille ordinaire. Il n'a qu'une seule couche(paroi)(figure III.3 ).

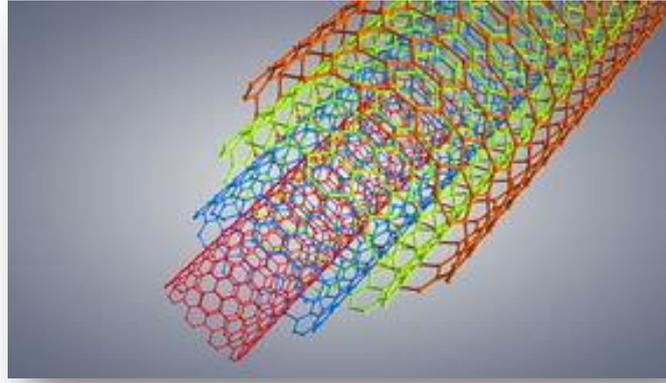
La structure d'un nanotube de carbone mono-feuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère ou deux dômes, afin de former un cylindre unique ou comme des demi-fullerènes. Mais ces derniers pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir la structure et les propriétés du nanotube formé. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation  $sp^2$ .



**Figure III.3.** Nanotube de carbone mono feuillet NTCS [112].

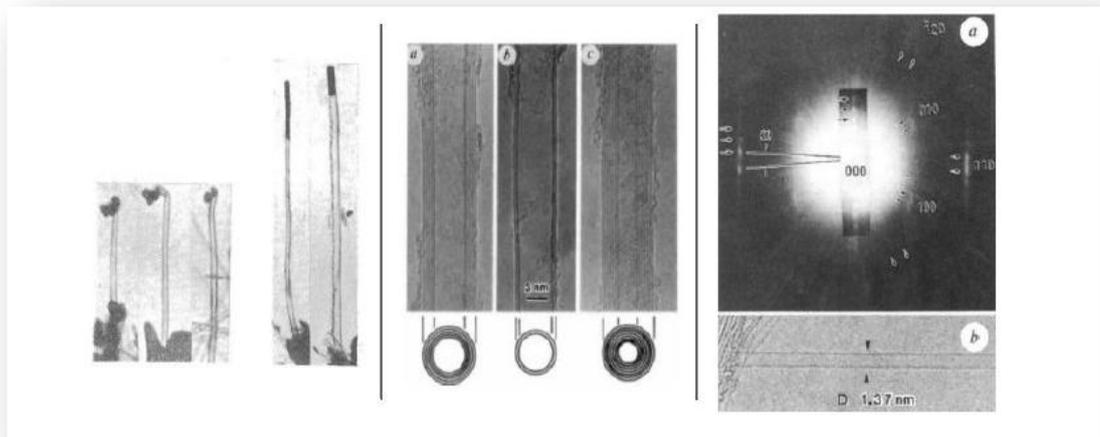
### III.3.3. Les nanotubes multi feuillets (NTCM)

Les nanotubes à parois multiples sont une collection de tubes imbriqués dont le diamètre ne cesse d'augmenter. Ils peuvent aller d'un tube extérieur et d'un tube intérieur (un nanotube à double paroi) jusqu'à 100 tubes (parois) ou plus. c'est à dire que les nanotubes de carbone NTCM sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure III.4). En effet, on appelle graphite turbostratique un empilement désordonné des plans graphènes. La distance entre les couches dans les NTCM est de l'ordre de  $3,4 \text{ \AA}$ , ce qui est proche de la distance entre les plans dans le graphite.



**Figure III.4:** La morphologie de nanotubes de carbone multicouches[112]

Chaque tube est maintenu à une certaine distance de l'un ou l'autre de ses tubes voisins par des forces interatomiques. On obtient ces formes de carbone dans le produit d'évaporation de graphite par arc électrique. Ainsi, on obtient des structures graphitiques unidimensionnelles baptisées nanotubes multi feuillets (figure III.5). A gauche, on voit des clichés de 1952 de ce qu'il semble être des nanotubes à parois multiples d'environ 50 nm de diamètre observés par Radushkevich et Lukyanovich. Au centre, se trouvent des clichés de 1991 montrant des nanotubes à multiples parois, reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd. A droite, il y a des clichés de 1993 montrant un nanotube mono-paroi (en bas), ainsi qu'un cliché de diffraction (en haut), reproduit par la firme citée par [113].



**Figure III.5.** Nanotubes de carbone en microscopie électronique à transmission [113].

Le diamètre du plus petit nanotube de carbone interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi feuillets est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multi feuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre, avec une longueur allant de 20 à 80  $\mu\text{m}$ .

#### **III.4. Intérêt des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone se composent d'un ou plusieurs feuillets cylindriques concentriques de graphène respectivement mono ou multifeuillets[114].

le nanotube de carbone est un matériau sous forme d'un tube en carbone avec un diamètre très petit(en nanomètre). Ils sont tous faits de graphite, mais varient en longueur de l'ordre de micromètre en épaisseur et en nombre de couches, ce qui entraîne une modification de leurs propriétés physiques. En fonction de ces différences, ils agissent comme des métaux et parfois comme des semi-conducteurs. Ainsi, le nanotube de carbone représente une structure originale qui dérive, selon le regard qu'on lui porte, de la fibre de carbone ou du fullerène. Il n'existe pas une unique structure, mais on observe de multiples configurations possibles. C'est notamment cette diversité qui conduit à la richesse de ses propriétés et lui confère tout son intérêt.

#### **III.5.Historique**

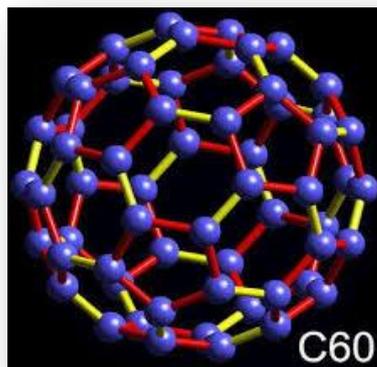
En 1985, Kroto et al.[115] ont fait une synthèse, au sein de leur laboratoire, de molécules à base de carbone basées sur une hypothèse théorique existante dans le milieu interstellaire. Cette méthode de synthèse consistait à mettre le graphite dans une enceinte où la pression et la température étaient contrôlées afin de reproduire les conditions interstellaires. Ces auteurs ont trouvé qu'une molécule est composée de 60 atomes de carbone, qui n'est autre que le fullerène  $\text{C}_{60}$ .

Leur connaissance a été rapporté seulement sur le graphite et le diamant à savoir que leur carbone pur moléculaire a une forme allotropique. Ils ont trouvé que le graphite est constitué d'un nombre indéterminé d'atomes de carbone assemblés suivant des plans parallèles (les graphènes) .

Les fullerènes sont entièrement composés de carbone. Ils peuvent se présenter sous trois formes différentes : sphérique, elliptique et sous forme de tubes [116].

Regueiro et al.[117] ont montré que les molécules  $C_{60}$  sont extrêmement stables et résistent à des pressions hydrostatiques allant jusqu'à au moins 20 GPa. Il a été proposé qu'à des pressions élevées, ils pourraient former un solide plus dur que le diamant. D'autre part, les mesures de résistivité électrique ont révélé la formation d'une phase isolante au-dessus de 20 GPa, ce qui a été attribué à l'état de faible symétrie trouvé dans les études de diffraction des rayons X sous compression non hydrostatique. Ils ont rapporté que la compression rapide et non hydrostatique de  $C_{60}$  à des pressions de  $20 \pm 5$  GPa, le transforme instantanément en diamant polycristallin en vrac à température ambiante. En suite, ils ont mesuré la limite sur la stabilité de la phase moléculaire  $C_{60}$  sous pression non hydrostatique. Les résultats montrent la possibilité d'utiliser cette transformation pour la fabrication de diamants industriels sans condition scientifique .

La structure du  $C_{60}$  Buckyball [118] est une combinaison de 12 anneaux pentagonaux et 20 anneaux hexagonaux, formant une forme sphérique avec 60 sommets pour 60 carbones. La (Figure III.6) montre la structure de la molécule, qui montre comment les anneaux pentagonaux se trouvent aux sommets d'un icosaèdre de telle sorte qu'il n'y ai pas deux anneaux pentagonaux l'un à côté de l'autre. La distance moyenne de la liaison C-C mesurée par la résonance magnétique nucléaire (RMN) est de  $1,44 \text{ \AA}$ . Un diamètre de  $7,09 \text{ \AA}$  est calculé pour le  $C_{60}$  sur la base du fait que la distance C-C est égale à  $1,40 \text{ \AA}$  pour les liaisons hexagonales et à  $1,46 \text{ \AA}$  pour les liaisons pentagonales.



**Figure III.6:** Représentation de la structure du  $C_{60}$  [116].

Avec leur diamètre estimé à  $0,7 \text{ nm}$  [118], les fullerènes entrent dans la famille des nanomatériaux. De ce fait, Kroto, Curl et Smalley ont imaginé des dérivés du  $C_{60}$  combinés avec d'autres éléments ( $C_{60}Fe$ ,  $C_{60}F_{60}$ ) ou la possibilité de mettre un autre atome à l'intérieur donne

naissance à de nouvelles molécules pouvant avoir des propriétés nouvelles [119]. On peut également trouver des fullerènes de type ( $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ , ...). Néanmoins, ces types sont moins étudiés que le  $C_{60}$ .

Dans un fullerène, les Carbones sont tous reliés à trois carbones voisins (comme dans le graphite) et forment non plus des surfaces planes mais une cage fermée. Kräschmer et al [120] ont été synthétisé une nouvelle forme de carbone pur et solide, ils ont montré que le premier fullerène observé(molécule  $C_{60}$ ) a une forme sphérique. Sa structure ressemblant à celle d'un ballon de football se compose de vingt hexagones et douze pentagones. Ils ont aussi trouvé que la molécule  $C_{60}$  présente donc 32 facettes, 60 sommets et 90 arêtes d'une longueur de 0,14 nm ( liaison C-C).

Les nanotubes de carbone sont un phénomène physique observé pour la première fois en 1991, chez NEC Électroniques Industries au Japon, par le physicien Sumio Iijima. Quand il a été entrain d'étudier la sortie des cendres à partir de la décharge électrique entre deux électrodes de carbone à l'aide du procédé au microscope électronique à haute résolution. Cet auteur a remarqué qu'il y avait de l'éclat dans cette cendre, alors il pensait que le carbone s'était transformé en diamant. Puis, il a décidé en utilisant le microscope électronique d'examiner ces cendres. Il a constaté que ces cendres sont dans une situation anormale où l'ordre des particules est censé être celui du carbone[121]. Iijima a été surpris par autre chose: les molécules de carbone se sont connecté les unes aux autres, formant une forme similaire au tube[121]. Ce chercheur a confirmé que les nanotubes se présentent comme des tubes creux concentriques séparés de 0,34 nanomètre. Parfois il n'y a qu'un seul tube de diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Il a aussi montré que les structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. Ces résultats montrent que les nanotubes de carbone ont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes(figure III.7). Il a montré que ces matériaux sont plus résistants et durs avec des conductivité thermique et électrique remarquablement élevées. Ils présentent une résistance 100 fois supérieure à celle d'un acier avec un poids divisé par six.

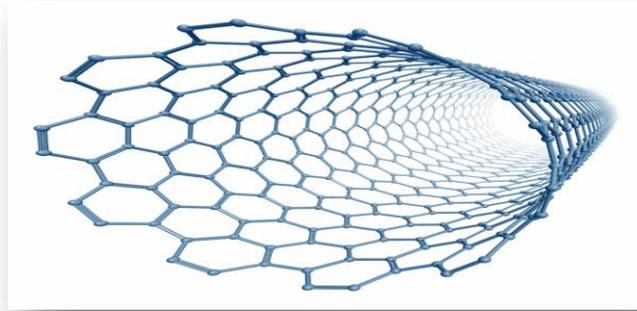


Figure III.7: Structure d'un nanotube de carbone[112].

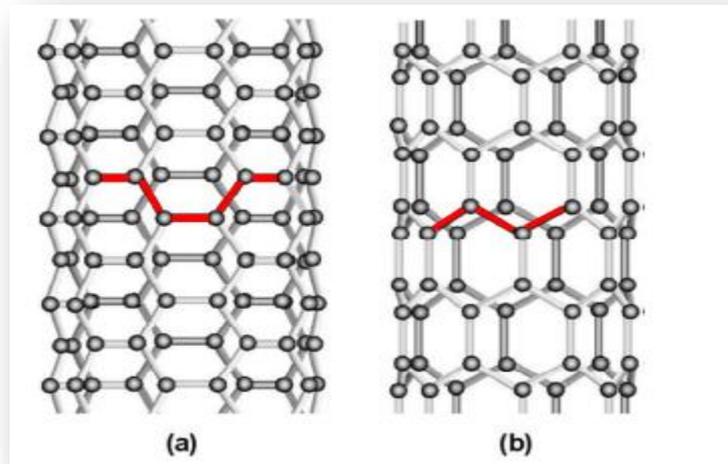
Chehab et al.[122] ] ont remarqué que le nanotube de carbone est 100 000 fois plus fin qu'un cheveu, 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier. Son diamètre est de l'ordre du millionième de millimètre. Ils ont montré qu'un nanotube de carbone est d'une longueur équivalente à la distance Terre-Soleil. Cette distance est réellement difficile à appréhender par l'esprit humain, mais pour la comprendre, il suffit de se dire qu'un nanotube de carbone est similaire à une longueur équivalente à la distance Terre-Lune, enroulé sur lui-même.

Le groupe 37 CPE (charlotte institution des chartreux)[123] ont trouvé qu'un nanotube de carbone est un petit cylindre de 0,5 à une dizaine de nanomètres de diamètre et sa longueur ne dépasse pas quelques micromètres. Sa structure est unidimensionnelle et de symétrie axiale. Ils ont identifié de manière unique les nanotubes de carbone par son vecteur de chiralité .

La morphologie du nanotube de carbone monocouche peut être classée selon leur structure en trois types: nanotubes de carbone simple (monocouche). Il existe aussi le nanotube de carbone à double paroi et le nanotube de carbone multiparois.

Géométriquement, le nanotube de carbone mono paroi comme il a été mentionné auparavant, c'est un tube de carbone à simple paroi qui se compose d'une seule couche de graphène[124].

Iijima et al. [125] ont montré que les valeurs des diamètres de SWNT se situent typiquement autour de 1 nm. Les longueurs quant à elles peuvent aller jusqu'à quelques  $\mu\text{m}$ . Il peut être un feuillet de graphène fini et on le replie de manière à former un tube. Le feuillet de graphène possède deux types de bords, nommés armchair et zigzag du fait de leur apparence. On trace une ligne parallèlement au bord zigzag (figure III.8.a), on replie le feuillet de graphène en un rouleau et on raccorde ses deux bords armchair de manière à former un tube. On obtient ainsi un nanotube zigzag. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube [125]. Une autre méthode consiste également à prendre un feuillet de graphène où le bord long est le bord zigzag (figure III.8.b). Ils conservent une ligne repère, tracée parallèlement au bord zigzag. On replie le feuillet et on raccorde les deux bords zigzag et on l'obtient ainsi. Un deuxième type de tube est le nanotube armchair. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube [125].



**Figure III.8:** Représentation de la structure atomique d'un nanotube de carbone :

(a) de type armchair et (b) de type zigzag [126].

Sur la base d'une étude expérimentale donnée par Iijima [127], l'auteur a pu effectuer une translation d'un bord du feuillet de graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (figure III.9), avant de raccorder les bords pour former le nanotube chiral. La chiralité de ce type de nanotube vient du fait qu'il a introduit une hélicité en combinant deux opérations de symétrie : une translation le long de l'axe du tube (le glissement d'un bord du feuillet par rapport à l'autre) et une rotation autour de ce même axe (le raccordement des deux bords). Les hexagones s'enroulent autour de l'axe du nanotube de manière hélicoïdale. Il a conclu que le graphite est constitué d'atomes de carbone répartis dans des réseaux hexagonaux. Ces atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Aux

extrémités, le tube se ferme avec l'arrangement de l'hexagone et du pentagone. Puisque la symétrie du graphène est d'ordre 6, la structure finale du nanotube de carbone dépend de la direction selon laquelle on enroule ce plan [127].

Pour ces différents types de symétrie (armchair, zigzag, chiral) une condition est nécessaire et obligatoire. Les atomes se superposant à la jonction du tube soient équivalents dans le réseau de bravais du graphène, de façon à ne pas détruire la périodicité du réseau. Le vecteur chiral  $\vec{c}$  détermine la structure du nanotube de carbone caractérisé par l'emploi de deux indices de chiralité (n,m). Pour cela, on définit une base dans le plan graphène ( $a_1, a_2$ ) et un point quelconque O sur la surface du nanotube (figure III.9). Pour définir la symétrie de l'enroulement du feuillet de graphène autour de l'axe, il suffit de décomposer le vecteur  $\vec{c} = \overline{OM}$  [128].

$$\vec{c} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \dots \dots \dots (I).$$

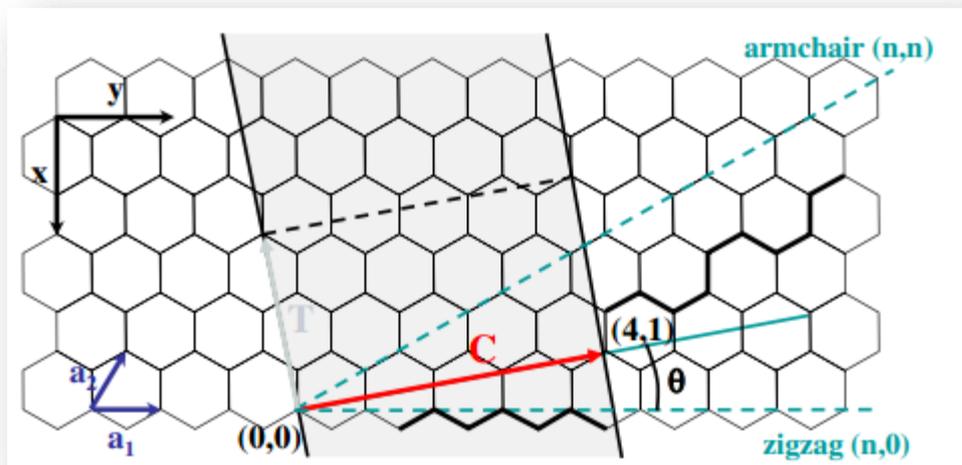
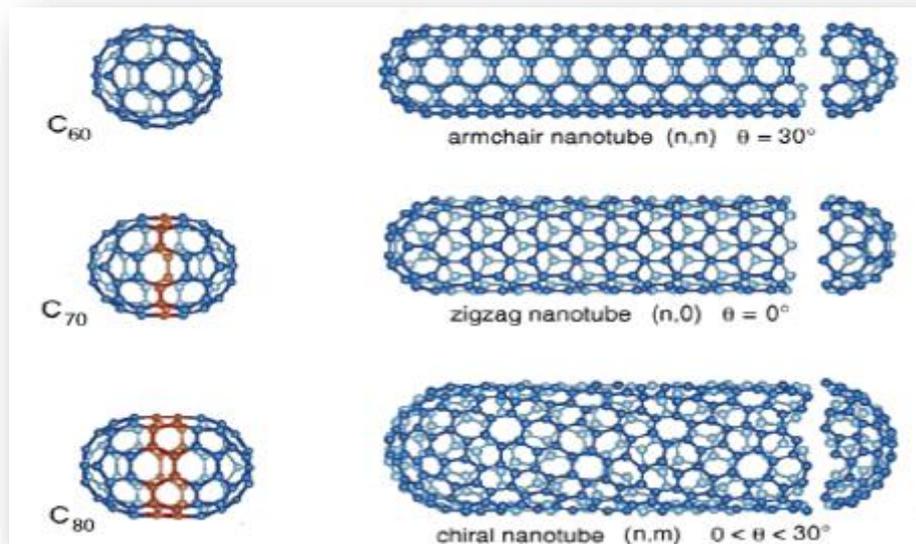


Figure III.9: Construction d'un nanotube de carbone mono paroi obtenue en enroulant un graphène sur lui-même [128].

Les nanotubes peuvent également être classés en fonction de l'angle de chiralité  $\theta$  entre les vecteurs  $\vec{c}$  et  $a_1$  et la symétrie d'un nanotube (n,m) peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre 0 et 30° (figure III.10).



**Figure III.10:** Les différentes structures géométriques du nanotube de carbone[129]:

$\theta = 0^\circ$  :  $n = 0$  ou  $m = 0 \Rightarrow$  nanotube de configuration zigzag;

$\theta = 30^\circ$  :  $n = m \Rightarrow$  nanotube de configuration armchair;

$0 < \theta < 30^\circ$  : nanotube chiral.

En 1993, Iijima [125] et Bethune et al. [130] ont découvert les nanotubes de carbone monocouches. Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte. Le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Ces auteurs ont montré, quand le carbone gazeux se condensait, les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan.

RODNEY et al.[131] ont discuté certains aspects des propriétés mécaniques et thermiques des nanotubes de carbone. Ils ont montré que les constantes de la rigidité à la traction et à la flexion des nanotubes de carbone à parois multiples et à paroi simple dérivent des propriétés élastiques du graphite, les résistances à la traction sont estimées en augmentant la résistance à la traction de 20 GPa. la résonance naturelle (fréquence vibratoire fondamentale) d'un nanotube à paroi unique d'une longueur de  $1\mu\text{m}$  est d'environ 12 MHz. Ils ont suggéré que la dilatation thermique des nanotubes de carbone sera essentiellement isotrope, ce qui peut être mis en contraste avec l'expansion fortement anisotrope dans les fibres de carbone "conventionnelles" (grand diamètre) et dans le graphite. En revanche, la

conductivité thermique peut être très anisotrope le long de l'axe longitudinal, peut-être plus élevée que tout autre matériau.

THESS et al.[132] ont montré que les nanotubes à paroi simple Fullerene (NTCS) étaient produits avec des rendements de plus de 70 % par condensation d'un mélange carbone-nickel-cobalt vaporisé au laser à 1200°C. Ces résultats obtenus par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont montré que ces NTCS ont un diamètre presque uniforme et qu'ils s'auto-organisent en "cordes", qui se composent de 100 à 500 NTCS dans un réseau triangulaire bidimensionnel avec une constante de réseau de 17 Å.

Les nanotubes de carbone multiparois (NTCM) constituées d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerène à chaque extrémité. Ces derniers matériaux légers sont flexibles et très bons conducteurs. Ils peuvent résister à de très grandes forces de tension et de compression[133-134].

En raison des propriétés exceptionnelles des nanotubes à parois multiples, des chercheurs les ont utilisés comme des ajouts en poids ou en volume dans des matériaux pour obtenir des composés de caractéristiques que n'ont pas les alliages classiques ou conventionnels. Plusieurs laboratoires de par le monde se sont mis à l'étude de cette nouvelle classe de matériaux appelée nanocomposites. Un grand boom a attiré plusieurs chercheurs à prendre sérieusement l'étude des nanomatériaux pour d'éventuel remplacement de matériaux lourds et coûteux. L'exemple le plus significatif est l'introduction de ces composites dans l'industrie du transport. Un gain extraordinaire en poids a permis de développer les moyens de locomotions, de les rendre très rentables et surtout de jouer un rôle primordial dans la protection de l'environnement.

Une attention particulière a été accordée aux nanocomposites à base d'aluminium contenant des nanotubes de carbone. Cet intérêt est lié aux travaux réalisés dans le laboratoire concernant les alliages d'aluminium contenant différents éléments de transitions responsables de la formation de dispersoïdes stables à hautes températures et responsables de l'amélioration des propriétés mécaniques de ces derniers. L'étude comparative de ces deux classes de matériaux va mettre en relief l'apport de l'ajout de différentes concentrations de nanotubes de carbone dans les matrices d'aluminium.

Pour ce faire, nous présentons un aperçu sur l'obtention et les caractéristiques des nanotubes de carbone et leur intégration dans les différentes matrices.

Kwon et al.[135] ont calculé le potentiel de l'énergie de la surface, les modes vibratoires à basse fréquence et la structure électronique d'un nanotube de carbone à double paroi. Ils ont trouvé que la faible interaction entre les parois et la symétrie changeante font que quatre pseudo-gaps s'ouvrent et se ferment périodiquement près du niveau de Fermi pendant le mouvement vibrationnel souple à  $v \leq 30\text{cm}^{-1}$ . Ce couplage peut conduire à la supraconductivité dans des nanotubes multiparois, qui est absente dans les solides composés de fullerènes et de nanotubes à paroi simple.

Thostenson et al.[136], depuis leur première observation il y a près d'une décennie par Iijima, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de recherches considérables. Certains chercheurs ont pu rapporter des propriétés physiques et mécaniques remarquables. Ils ont des propriétés électroniques uniques, une conductivité thermique supérieure à celle du diamant, avec des propriétés mécaniques où la rigidité, la résistance et la résilience dépassent celles de tous les matériaux actuels. Donc, les nanotubes de carbone offrent d'énormes opportunités pour le développement de systèmes de matériaux fondamentalement nouveaux. En particulier, les propriétés mécaniques exceptionnelles des nanotubes de carbone, associées à leur faible densité, offrent des possibilités pour le développement de matériaux composites renforcés de nanotubes.

Lijie et al.[137] ont fait une étude sur des films composites (aluminium nanotubes de carbone) élaborés par la pulvérisation cathodique de l'aluminium pur sur la surface des couches alignées à parois multiples. Leur traitement thermique a été effectué à des températures comprises entre 400 et 950°C. L'étude de la réaction interfaciale entre l'aluminium et les NTC a été mise en évidence sur plusieurs échantillons. Les résultats montrent l'apparition de carbure d'aluminium ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) à l'interface de l'aluminium et des NTC. Cette phase contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite.

Deng et al.[138] ont étudié expérimentalement un composite Al-matrice 2024 renforcée avec 1 % en poids de nanotubes de carbone (NTC) par pressage isostatique à froid, suivie d'une extrusion à chaud. Les caractéristiques microstructurales et la distribution des nanotubes de carbone dans la matrice d'aluminium ont été étudiées. Les propriétés mécaniques du composite ont été mesurées à température ambiante. Leurs résultats

expérimentaux ont montré que les NTC étaient distribués de façon homogène dans le composite et que les interfaces des NTC-Al étaient bien liées. La granulométrie de la matrice était aussi fine que 200 nm. Avec une petite quantité d'ajouts de NTC, le module élastique et la résistance à la traction ont été nettement améliorés par rapport à ceux de Al-matrice 2024 fabriquée selon le même procédé. Cela pourrait être dû aux propriétés mécaniques extraordinaires des NTC, au rôle de pontage et d'arrachement des NTC dans la matrice composite Al [138].

Belluci et al.[139] ont montré que les nanotubes de carbone ont été synthétisés par un procédé plasma à arc thermique après optimisation des paramètres de synthèse. Ensuite, les échantillons ont été analysés par la microscopie électronique à balayage et transmission (MEB et MET), afin d'établir la morphologie des nanostructures. Des études de microscopie à force atomique (AFM) et de diffraction d'électrons ont été également réalisées avant d'utiliser l'échantillon pour la préparation du matériau composite. Des composites de résine époxy avec un agent de durcissement ainsi qu'un mélange de graphite et de nanotubes de carbone ont été préparés avec des proportions variables du mélange. Ils ont aussi étudié la résistivité électrique dans des conditions de pression et de tension variables. Les résultats montrent des caractéristiques intéressantes.

Bakshi et al.[140] ont entrepris l'utilisation des NTC pour renforcer les matériaux composites. Ces composites sont projetés pour être utilisés dans des applications structurales en raison de leur résistance spécifique élevée ainsi que des matériaux fonctionnels pour leurs caractéristiques thermiques et électriques excitantes. Dans cette étude, ils se concentrent sur des questions cruciales des matrices métalliques composites (MMC) renforcées par les NTC qui incluent les techniques de traitement, la dispersion des nanotubes, l'interface, les mécanismes de renforcement et les propriétés mécaniques. Les techniques de traitement utilisées pour la synthèse des composites ont fait l'objet d'un examen critique dans le but de parvenir à une distribution homogène des nanotubes de carbone dans la matrice. Les améliorations des propriétés mécaniques obtenues par l'ajout de NTC dans divers systèmes à matrice métallique ont été observées. Les facteurs déterminant le renforcement, la stabilité structurale et chimique des NTC dans différentes matrices métalliques et l'importance de l'interface NTC/métal ont été examinés. L'importance de la dispersion des NTC et de leur quantification est soulignée. Les MMC renforcées de nanotubes de carbone en tant que matériaux fonctionnels ont été étudiées.

Esawi et al.[141] ont fait une étude sur deux types de morphologies des NTCM ayant différents diamètres pour renforcer la matrice d'aluminium. Ils ont mentionné que dans les conditions de traitement, les nanotubes de carbone de plus grand diamètre se sont révélés être plus faciles à disperser dans la matrice d'aluminium que ceux de plus petit diamètre qui ont une plus forte tendance à s'agglomérer. Ils ont prouvé que cette facilité de la dispersion était donc fortement affectée par la différence de morphologie. Les propriétés mécaniques ont été améliorées de manière significative à la fois pour les NTCM (tailles) plus l'aluminium non renforcé, à l'exception de 5 poids% à 2 poids%, . La résistance à la traction, le module de nanoindentation et la dureté des composés contenant des NTCM ayant de grand diamètre, sont significativement plus élevés que ceux des composites contenant des NTCM de plus petit diamètre en raison de leur mauvaise dispersion. La formation de Carbure ( $Al_4C_3$ ) a été observée dans les échantillons contenant les petites NTC à partir de 1,5 en poids% NTC et est attribuée à leur plus grande surface de contact interfaciale. La structures de taille nanométrique des particules d'oxyde d'aluminium et de carbure nano-tige ont également été analysées par MET. Ces composites sont considérées de contribuer à l'amélioration mécanique de l'aluminium. D'autre part, la structure tubulaire de NTC de plus grand diamètre sont soumis à la même histoire du processus a été trouvée par MEB pour être généralement intacte. La formation de carbure en raison de la réaction entre ce type NTC et de la matrice d'aluminium a été observé dans les échantillons contenant 5% en poids NTC avec une trace possible à des fractions volumiques inférieures.

Srinivasa et al.[142] ont émis en exergue les données de résistance à la traction des composites Al/NTC pour comprendre les effets de la dispersion des NTC, la technique de traitement, le degré de déformation et l'interface matricielle des NTC sur le module élastique, la résistance et la ténacité des composites. Leurs résultats montrent que le renforcement peut être divisé en trois régimes, montrant ainsi un effet de renforcement décroissant avec une teneur croissante en NTC. Ils ont analysé l'applicabilité des modèles micromécaniques pour prédire la résistance et le module d'élasticité des composites à matrice métallique renforcée par des NTC. A partir de la règle de mélange, ils ont calculé le module d'élasticité des composites Al/NTC pour une faible teneur en NTC (<2 % vol.). Leurs résultats à partir des modèles Halpin-Tsai et Voigt-Reuss sont plus efficaces pour une teneur intermédiaire en NTC (2-5 % vol.). Ils ont comparé les données de traction sur les composites Cu/NTC et Mg/NTC à celles des composites Al/NTC, leurs résultats

montrent que le renforcement n'est pas efficace lorsqu'il n'y a pas d'interaction chimique entre la matrice métallique et les NTC.

Shadakshari et al. [143] ont fait une procédure de mélange de poudre Al-NTC, le résultat obtenu par analyse DRX a montré que la taille moyenne des grains de poudre broyés pendant 6 h est de l'ordre de 48,4 nm tandis que pour des extrudés de Al-NTC, il est de l'ordre de 56,6 nm. Sur la base des propriétés physiques et géométriques des nanotubes à parois multiples, trois mécanismes de renforcement ont été considérés pour Al/NTC. Les auteurs ont montré que l'augmentation de la teneur des nanotubes dans la matrice implique une augmentation de la micro-dureté mesurée sur l'échelle de Vickers. Leur deuxième étude concernant le comportement d'amortissement du composite 2024 Al-NTC a montré que la capacité d'amortissement de ce dernier avec une fréquence de 0,5 Hz a atteint  $975 \times 10^{-3}$ , le module de stockage est de 82,3 GPa quand la température est de 400°C. Cela montre que les nanotubes de carbone sont un renforcement prometteur pour les composites à matrice métallique. Ils permettent l'obtention des importantes capacités d'amortissement à une température élevée sans sacrifier la résistance mécanique et la rigidité de la matrice métallique.

Carvalho et al. [144] ont travaillé sur le développement de composites de silicium d'aluminium renforcé par des nanotubes de carbone. Plusieurs composites obtenus par une voie de métallurgie des poudres et une technique de pressage à chaud. Ils ont étudié l'influence de différentes fractions volumiques de nanotubes de carbone sur les propriétés métallurgiques et mécaniques du composite. L'évaluation métallurgique a été faite par des moyens de MEB / EDS. La détermination des propriétés mécaniques a été faite par des essais de traction. Ils ont mentionné que les propriétés mécaniques du NTC des composites d'aluminium dépendent largement de la dispersion de NTC dans l'alliage à base d'aluminium. Bien qu'une augmentation des propriétés mécaniques ait été atteinte (2% NTC), les processus de mélange testé produit toujours des agglomérats de NTC. Ils ont conclu que d'autres améliorations des propriétés mécaniques sont possibles une fois que la dispersion des nanotubes est assurée. La teneur en NTC (4 et 6% en poids) est plus élevée néanmoins conduit à une baisse de la résistance à la traction.

Sharma et al. [145] ont confirmé aussi que l'addition de NTC dans aluminium augmente le coefficient d'amortissement et les propriétés mécaniques. La présence de NTC renforce les propriétés mécaniques telles que la micro-dureté, la résistance à la traction, la limite élastique et diminue le coefficient de dilatation thermique. Les auteurs ont rapporté aussi

que les utilisations de composites à matrice métallique dans le domaine spatial exigent des propriétés particulières: un faible coefficient de dilatation thermique, une bonne conductivité électrique et thermique. Les nanotubes de carbone répondent à ces besoins.

Khorasani et al.[146] ont broyé la poudre d'aluminium de la taille du micron avec différents agents de contrôle de procédé (ACP), y compris l'éthanol, du graphite et de l'acide stéarique pendant diverses périodes de temps. Pour caractériser la morphologie des particules, ils ont utilisé un programme de traitement d'image et la microscopie optique. L'effet de durcissement des particules finales a été évalué par des caractéristiques structurales telles que la densité de dislocations et la taille des cristallites calculées par la méthode Warren-Averbach. Ils ont obtenu des courbes de distribution normale pour trois paramètres morphologiques le diamètre, le rapport d'aspect et la rugosité. Les résultats expérimentaux ont montré que le type de ACP utilisé pendant l'opération de broyage était un paramètre beaucoup plus efficace sur la morphologie, la densité de dislocations et la taille cristalline des particules de poudre par rapport au temps de broyage. De plus, l'éthanol en tant que ACP liquide s'est avéré plus efficace que les autres ACP solides.

Sharma et al.[147] ont fait une étude sur les caractérisations microstructurales et les évaluations des propriétés des nanocomposites. Ils ont montré que les caractérisations structurales des NTC étaient dispersées, encastrées et ancrées dans la matrice métallique. En plus, une forte adhésion interfaciale est apparue entre les NTC et l'aluminium nanocristallin à la suite du procédé de fabrication. Les études par infrarouge à transformée de Fourier et Raman ont également confirmé l'adhésion en surface des NTC avec la matrice d'aluminium nanocristallin au cours du processus de fabrication. Le comportement de la dilatation thermique des matériaux composites à matrice d'aluminium renforcé par des NTC a été étudié jusqu' à 240 °C. Ils ont remarqué que le coefficient de dilatation thermique des nanocomposites diminue continuellement avec la teneur croissante en NTC. Une réduction maximale de 82 % a été constatée pour 4 % en poids de NTC dans le nanocomposite. Ces auteurs ont montré que la dilatation des nanocomposites est corrélée à la microstructure, aux contraintes internes, aux ségrégations de phase. La conductivité électrique et thermique ont également été étudiées et ont diminué pour toutes les fractions en poids de NTC.

Yildirim et al. [148] ont étudié l'effet de la teneur de NTC dans les composites Al-NTC. L'ajout des nanotubes de carbone (NTC) en quantité variable dans l'alliage d'aluminium

7075 sur la microstructure et les comportements de l'usure des composites ont été étudiés. Cinq quantités différentes de NTC ont été ajoutées à la poudre d'alliage d'aluminium 7075. Les poudres ont été broyées mécaniquement pendant 2 heures. Les poudres obtenues étaient pressées à froid puis préformées par pressage à chaud. Les échantillons ont été frittés pendant 1 heure sous  $10^{-6}$  millibar à  $580^{\circ}\text{C}$ . Des contrôles de microstructure, des mesures de dureté et des essais d'usure ont été effectués. Leurs résultats montrent que les NTC dans la microstructure ont été agglomérés à mesure que la quantité de nanotubes augmentait et qu'il n'y avait pas de distribution uniforme. La valeur de la dureté la plus élevée a été obtenue pour une concentration de 1% de NTC alors qu'on constate que la dureté du composite diminue et que la perte de poids augmente avec l'augmentation de la quantité de NTC.

Liua et al. [149] ont étudié les composites en aluminium pur renforcé par des nanotubes de carbone (NTC / Al) fabriqués par broyage à boulets (technique de la métallurgie des poudres). La distribution des NTC et l'évolution de la taille moyenne des grains d'Al du mélange de poudres et de composites préparés ont été étudiés. Ils ont testés également les propriétés mécaniques des composites. En augmentant le temps de broyage des billes, les NTC enchevêtrés ont été brisés. Ils ont obtenu graduellement une dispersion uniforme dans la matrice Al. La microstructure est devenue plus dense et les grains d'Al dans le mélange de poudre et les composites extrudés se sont considérablement affinés. L'évidence de la présence de quelques petites aiguilles de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  le long des joints de grains d'Al a été observée en utilisant la microscopie électronique à transmission (MET). Ces tiges de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  qui se sont formées, ont une relation d'orientation avec la matrice Al:  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [110] // Al [112], ce qui a fortement amélioré la liaison d'interface Al-NTC. Ainsi l'élasticité et la résistance à la traction maximale des composites ont considérablement augmenté, lorsque le temps de broyage des billes est passé de 2 à 12 h, atteignant respectivement  $210 \pm 4,2$  MPa et  $253 \pm 3,7$  MPa. L'amélioration des propriétés mécaniques provient principalement de la distribution uniforme des NTC, de l'affinement des grains de la matrice Al et de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  formé le long des joints de grains d'Al.

Salama et al. [150] ont fait récemment une étude sur les composites aluminium-nanotubes de carbone (Al-NTC). Ils ont montré que la résistance mécanique s'est améliorée avec l'ajout de petites quantités de NTC. Auparavant, la plupart des études ont signalé une faible ductilité qui limite le potentiel de ces matériaux. Dans cette étude, une nouvelle microstructure Al-NTC a été introduite pour améliorer la ductilité tout en conservant une

résistance mécanique adéquate. Les échantillons Al-NTC été préparés ^pour obtenir des structures à matrice unique (SM) et double (DM). Le composite du type SM a été synthétisé en dispersant des NTC dans des poudres d'aluminium, par contre les composites DM étaient produits en incorporant des poudres de SM et de Al-NTC prétraités dans une matrice secondaire d'aluminium. Deux compositions de NTC 1% et 2,5% en poids, ont été synthétisées. Leur approche, DM a conduit à des améliorations allant jusqu'à 14,8% en ductilité par rapport aux composites SM ayant la même teneur en NTC. Par contre, La dureté et le module de nanoindentation des composites DM ont été avéré comparables à leurs homologues SM.

L'interaction des atomes nobles (Ar et Xe) avec les faisceaux de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) est étudiée à l'aide de la spectroscopie Raman Renato et al. [151]. Les faisceaux de SWCNT ont été déposés sur des grilles pour la microscopie électronique à transmission (MET). Lest différents gaz nobles ont été adsorbés par les nanotubes à 20 K. Les spectres de Raman acquis montrent des décalages de fréquences significatifs du mode de respiration radiale, des bandes G- et G' (ou 2D) en raison de la solidification des gaz à l'intérieur des sites de rainures externes (espaces libres entre les tubes dans le faisceau) et des surfaces externes des faisceaux. Cette enveloppe solide formée par les gaz adsorbés contribue par une pression hydrostatique sur système. Ils ont montré que les fréquences trouvées après l'adsorption des gaz présentent presque les mêmes décalages, ce qui indique que les interactions entre les faisceaux de SWCNT et les gaz (Ar ou Xe) sont presque identiques.

### **III.6. Propriétés des nanotubes de carbone**

Si les nanotubes de carbone ont suscité un énorme intérêt dans le monde de la recherche, c'est avant tout grâce à leurs propriétés exceptionnelles. En effet, d'un point de vue mécanique, ils présentent une excellente rigidité, comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. D'un point de vue thermique et électrique, les NTC s'avèrent être d'excellents conducteurs, avec une particularité dans le cas de la conduction électrique où ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). Leur rapport de forme élevé (longueur/diamètre) leur permet de présenter de bonnes propriétés d'émission de champ.

Nous allons passer ici en revue les nombreuses propriétés intéressantes que présentent les NTC et les applications potentielles qui en découlent.

### **III.6.1. Propriétés mécaniques**

Les NTC possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles, de par leurs structures, des liaisons C-C  $sp^2$ . Overney et al. [152] ont étudié les mode de vibration à basse fréquence et la rigidité de longs tubes de carbone graphitique composés de 100, 200 et 400 atomes. Ils ont constaté que le mode de la "flexion de la poutre" est l'un des modes les plus souples dans les structures. La rigidité de la poutre "bucky-tube" dépasse les valeurs les plus élevées dans les matériaux actuellement utilisés.

Treacy et al.[153]ont étudié les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone. ils ont montré que la rigidité est élevée et une résistance axiale importante en raison de leur structure graphitique cylindrique sans soudure. Leurs propriétés mécaniques ont jusqu'à présent échappé à la mesure directe en raison des très petites dimensions des nanotubes. Ils ont estimé le module de Young des nanotubes isolés en mesurant, au microscope électronique à transmission, l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèques. Ils ont constaté que le module de Young est exceptionnellement élevé, (dans la gamme terra pascal entre 0.5 et 1.5TPa), la rigidité est élevée, associée à une faible densité. Cela implique que les nanotubes pourraient être utiles comme fibres à l'échelle nanométrique dans des matériaux composites solides et légers.

Brosse.[154] est parmi les premiers à avoir fait des mesures mécaniques sur des nanotubes. Il a mesuré l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèques sur des MWNT produit par arc électrique en les observant par la microscopie électronique à transmission (MET). Il a ainsi estimé une valeur du module d'Young comprise entre 0.41 et 4.15 TPa

Falvo et al.[155] ont remarqué que l'enroulement d'une feuille graphitique pour former des nanotubes de carbone produit une classe de matériaux qui semblent avoir des propriétés mécaniques extraordinaires en particulier, le module d'élasticité élevé signifiant que les nanotubes pourraient être plus rigides et plus résistants que tout autre matériau connu avec des conséquences bénéfiques pour leur application dans les matériaux composites. Ils ont montré aussi que les nanotubes de carbone à parois multiples peuvent être pliés de façon répétée pour de grands angles à l'aide de la pointe d'un microscope à force atomique, sans subir de défaillance catastrophique. Ils ont suggéré que les nanotubes sont remarquablement flexibles et résilients avec un rayon de courbure d'environ 25 nm.

Wong et al. [156] ont montré que la valeur moyenne est de l'ordre de 1,8 TPa, ce qui est bien supérieur aux fibres de carbone commerciales (de l'ordre de 800 GPa). Ils ont aussi utilisé le microscope à force atomique pour déterminer les propriétés mécaniques de nanotubes (NR) et des NTC multiparois + (SiC), dont les surfaces sont dopées au sulfure de molybdène. Ils ont trouvé que la rigidité de NTCM est égale à deux fois la rigidité de NR du SiC, et le module de Young moyen est d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre du tube. Ils ont aussi observé que la flexion des NR SiC a fini par provoquer une rupture, tandis que les NTCM présentaient un processus de reliure flexible.

Salvetat et al. [157] ont utilisé un microscope à force atomique pour étudier les modules d'élasticité et de cisaillement de NTC monocouche. Ils ont trouvé qu'il a une rigidité de cisaillement intertubes faible dominant le comportement en flexion des NTCM.

Sawi [158] a fait une étude sur les propriétés mécaniques de NTCM et NTCM. Les résultats sont résumés dans le tableau III. 1.

Propriété mécanique	NTCS	NTCM
Masse volumique (théoriques)	0,8g/cm <sup>3</sup>	1,8g/cm <sup>3</sup>
Module d'Young (th & expérimentaux)	1.3 ± 0,3 TPa	1.28 ±0.6 TPa
Allongement à la rupture(%)	5-12	5-12
Énergie de rupture (j/g)	770-1240	770-1240

**Tableau III.1:** Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone simples et multiparois [158].

Xie et al.[159] ont étudié la résistance à la traction, le module de Young, la conductivité thermique ainsi que la chaleur spécifique. Ils ont trouvé que les conductivités thermique et électrique sont d'environ deux ordres de grandeur inférieurs à ceux du graphite cristallin parfait à la température ambiante. Ils ont trouvé un abaissement de la résistance à la

traction et du module de young pour des NTCM produit par CVD. Cette méthode produit des MWNT avec plus de défauts, ce qui a pour conséquence des valeurs plus faibles du module d'Young. Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont donc très sensibles aux types de défauts présents sur le nanotube et à leur concentration. Ils ont conclu que les meilleures valeurs de module d'Young ont été obtenues pour des SWNT de haute qualité et des MWNT produits par arc électrique.

### **III.6.2. Propriétés électriques**

Les propriétés électriques des nanotubes dépendent de la nature du nanotube.

Les nanotubes monoparois présentent une caractéristique exceptionnelle, la géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). Ainsi en fonction de leur chiralité, ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Il a été établi qu'un nanotube monoparoi d'indices de chiralité  $(n, m)$  peut être soit métallique si  $(n, m)$  est multiple de 3, soit semi-conducteur dans le cas contraire [160].

Le nanotube de carbone a la plus grande mobilité, mais jamais mesurée. La résistivité des NTC non métalliques dépend fortement de la température. Cette mesure n'a pas été observée sur un film de nanotubes alignés ayant une faible conductivité qui est négligeable devant celle des NTC métalliques. La conductivité électrique d'un nanotube monoparoi à la température ambiante a été estimée entre  $10^6 \text{ S.m}^{-1}$  et  $1.7.10^4 \text{ S.m}^{-1}$  [161-162].

En étudiant les propriétés électriques des NTCM isolés en fonction de la température, Kaneto et al. [163] ont montré qu'ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs et qu'ils ont une conductivité moyenne entre  $10^5$  et  $2.10^5 \text{ S.m}^{-1}$ . D'autres mesures faites au microscope à force atomique en mode électrostatique ont donné la conductivité d'un MWNT la valeur de  $1.5.10^6 \text{ S.m}^{-1}$  [164]. Vu les difficultés techniques (notamment les problèmes liés aux contacts électriques), la mesure de la conductivité électrique d'un nanotube de carbone a donné des valeurs obtenues assez dispersées [165]. La résistivité à température ambiante d'un MWNT mesurée par Tran et al. [166] est de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-9} \Omega.m$ . Pour des SWNT à comportement métallique, Smalley et al. [167] ont mesuré une résistivité d'environ  $10^{-6} \Omega.m$  à 300 K. La large gamme de résistivité indique que la conductivité électrique est propre à chaque nanotube. Le tableau III.2 englobe quelques valeurs de résistivités et de conductivités électriques de certains matériaux à la température 300 K.

Matériaux	Résistivité (10 <sup>-9</sup> Ω.m)	Conductivité électrique (10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup> )
NTC	≤ 1000	≤ 100
Graphite	38	26
Aluminium	27	37
Argent	16	61
Cuivre	17	58
Or	23	44
Palladium	108	9
Platine	108	9

**Tableau III.2:** Résistivités et conductivités électriques de quelques matériaux à 300 K [168].

### III.6.3. Propriétés thermiques

La conductivité thermique est le transfert d'une certaine quantité de chaleur par unité de temps. Dans le cas du graphite ainsi que du graphène, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de leur conductivité thermique. Le plan de graphène possède une conductivité comparable à celle du diamant (au voisinage de  $10^3 \text{w.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 300K). La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube. Comme dans le cas de la conductivité électrique, la conductivité thermique du graphite, du graphène et des NTC est linéaire. A nouveau, la conductivité thermique est liée à la courbure des NTC. La chiralité est donc importante. La mesure de la conductivité thermique des nanotubes est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique des nanotubes multifeuillets. Significativement, elle est plus faible que celle du graphite. Le

tableau III.3 résume quelques valeurs de la conductivité thermique des nanotubes comparée avec celle d'autres matériaux [169].

Matériaux	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Échelle
MWCNT	1800-3000	Nanométrique
SWCNT	2500-6600	Nanométrique
Diamant	1000-2600	Nanométrique
Graphène	3080-5150	Nanométrique
Fer	80	Massif
Or	317	Massif
Cuivre	485	Massif
Aluminium	237	Massif
Alumine	23	Massif
Palladium	72	Massif

**Tableau III.3:** Comparaison de la conductivité thermique des nanotubes de carbone à 300 K avec celle d'autres matériaux [169].

### III.6.4. Propriétés optique

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes. Il en existe deux types de propriétés optiques des nanotubes: Les propriétés optiques linéaires en fagots et non linéaires. Les nanotubes possèdent des propriétés de optiques dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non-linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenus lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches [170,171]. Ces performances égalent ou surpassent celles comme le C<sub>60</sub> ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou dans le proche infrarouge.

Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des systèmes prometteurs pour une limitation optique à large bande. Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique: réfraction,

absorption et diffusion. L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes [172]. Il est à noter que des MWNT dispersés dans un film de polymère, du type PMMA, ont montré également des propriétés de limitation optique à large bande [173].

### **III.6.5. Propriétés d'émission de champ**

Les nanotubes peuvent présenter une longueur extrêmement grande devant leur diamètre (rapport d'aspect >1000). Lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, ils vont donc présenter un très fort effet de pointe. Avec des tensions relativement faibles, on peut générer à leur extrémité des champs électriques colossaux, capables d'arracher des électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur (émission de champ). Cette émission est extrêmement localisée (à l'extrémité du tube) et peut donc servir à envoyer des électrons sur un endroit bien précis, un matériau phosphorescent constituant le pixel d'un écran plat par exemple. Le matériau phosphorescent évacue l'énergie reçue sous forme de lumière (même principe que les écrans de tubes cathodiques). L'exploitation de cette propriété a déjà permis de réaliser des prototypes d'écrans plats à nanotubes [174]. Les nanotubes de carbone mono-feuillets (NTCS) présentent des propriétés physiques originales dues à leur composition. En ce qui concerne leurs propriétés optiques, les NTCS semi-conducteurs émettent de la lumière dans le proche infrarouge (photoluminescence ou fluorescence) à des longueurs d'onde qui dépendent de leur structure et de leur environnement diélectrique [175].

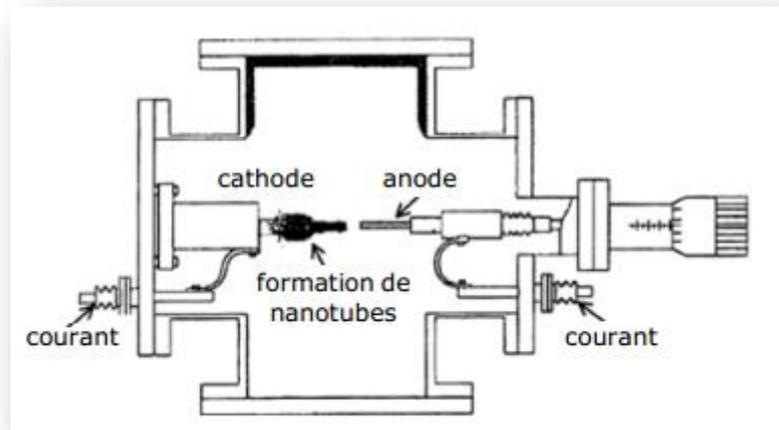
### **III.7. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone**

On classe de manière générale des procédés de synthèse de nanotubes en deux catégories selon l'état de la source de carbone où selon la température. Il s'agit des techniques de l'arc électrique [176] et de l'ablation laser [177], basées sur la sublimation (hautes températures) du carbone ou du graphite. La source de carbone peut être un gaz (tel que  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ...).

#### **III.7.1. Arc électrique**

Historiquement, l'arc électrique est la première méthode qui a permis la synthèse des nanotubes de carbone. Ceci est dans le but d'utiliser deux électrodes de graphite de pureté élevée séparées d'environ 1mm, placées ensemble dans une enceinte où règne une atmosphère inerte (argon ou hélium), figure III.11. On applique un fort courant et une différence de

potentiel entre les électrodes de l'ordre de 20 volts de manière à former un arc électrique. L'anode se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000°C. Le plasma ainsi généré se condense sur l'autre électrode. L'extérieur est très dense et contient des nanotubes de carbone et d'autres nanoparticules de carbone [178,179]. .

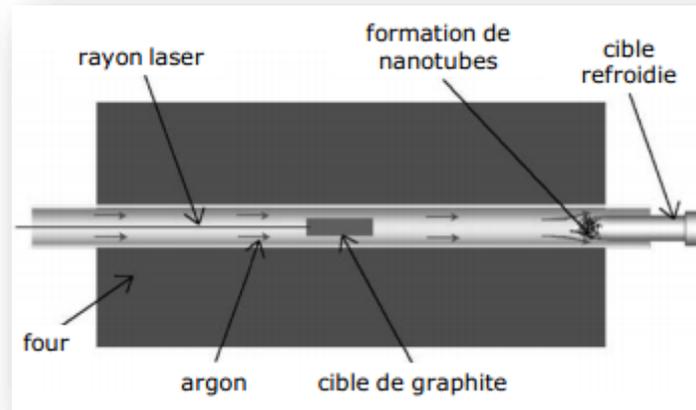


**Figure III.11:** Schéma de la méthode de synthèse de NTC par arc électrique [178].

Les nanotubes de carbone obtenus sont des nanotubes de carbone multi parois (NTCM) . Pour obtenir des nanotubes de carbone monoparois (NTCS), l'anode doit être dopée avec une petite quantité de catalyseurs métalliques. Ceux-ci peuvent être des métaux de transition tels que Fe, Co ou Ni, des terres rares telles que Y et Gd ou bien des métaux du groupe du platine tel que Rh, Ru et Pt [180-186].

### III.7.2. Ablation laser

L'ablation laser est une technique adaptée pour la synthèse de nanotubes de carbone monocouche. Elle est basée sur la sublimation du graphite. Elle est développée par un groupe de chercheurs travaillant sur la synthèse de fullerènes [187]. L'ablation laser implique, comme pour l'arc électrique, la condensation d'atomes de carbone gazeux générés par l'évaporation d'une cible composée de graphite dopé et placée dans un four sous atmosphère contrôlée à 1200 °C. La matière condensée est collectée sur une cible refroidie à l'eau [188], figure III.12.



**Figure III.12:** Représentations schématiques du procédé d'ablation laser [189].

Cette méthode a conduit au début à la production de nanotubes de carbone multi parois. Ensuite, cette technique a été améliorée et l'obtention de nanotubes de carbone mono parois est devenue possible grâce à l'utilisation d'une cible de graphite dopée au cobalt ou au nickel qui servent de catalyseurs [190]. Ainsi, en 1995, Thess et al. [186] ont réussi à faire croître de 1 à 10 g de nanotubes de carbone mono parois (NTCS) de bonne qualité contenant moins d'impuretés et de défauts.

Les méthodes de l'ablation laser et de l'arc électrique sont limitées par le volume d'échantillon qu'elles peuvent produire par rapport à la taille de la source de carbone [190].

De plus, plusieurs étapes de purification sont nécessaires pour séparer les tubes des produits secondaires indésirables et les échantillons sont obtenus sous forme de poudre avec des nanotubes emmêlés en pelotes. En effet, des synthèses contrôlées sur substrats avec des structures de nanotubes ordonnées ne sont pas possibles par arc électrique ou ablation laser. Enfin, l'équipement requis et la grande quantité d'énergie nécessaire pour ces méthodes les rendent peu favorables pour la production industrielle de nanotubes de carbone. Ces limitations ont motivé le développement de techniques en phase gazeuse, telle que la CVD, où les NTC sont formés par la décomposition d'un gaz carboné.

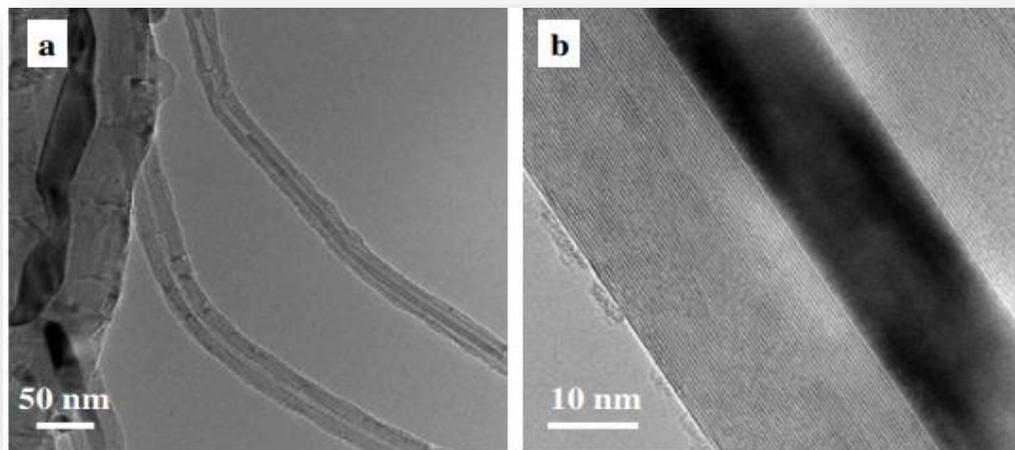
### III.7.3. Méthode du dépôt chimique en phase vapeur

Par la méthode CVD, la source de carbone est un gaz carboné réactif qui se décompose sur des particules de catalyseur. Les nanotubes croissent à partir des particules de catalyseur à des températures entre 500 et 1100°C. Cette technique est plus appropriée pour remplir des

NTCM avec des métaux de transition ferromagnétiques comme le Fe [191,192], le Co [193,194] et le Ni [193, 195, 196]. Des remplissages composés d'alliages de Fe et de Ni ont également été réalisés [197]. La figure.III.13 présente des NTCM remplis de Fe par un procédé CVD assisté par catalyse, en partant d'un mélange gazeux d'éthylène et de ferrocène chauffé à 1000°C sous pression réduite [198,199]. Le remplissage est partiel, néanmoins de l'ordre de 60%, avec des nanotubes remplis sur plusieurs centaines de nm de long. D'autres éléments peuvent aussi être encapsulés par cette technique, mais ils sont plus rares (Cu, Ge [200], Sn [201], Pd [202] ...).

En général, la technique conduit à moins de résidus de synthèse que l'arc électrique. Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur et par arc électrique sont attirantes, car elles permettent de remplir des nanotubes en une seule étape. Toutefois, ces techniques conduisent en général à une grande hétérogénéité des diamètres des nanotubes. Les remplissages sont en général composés des éléments purs ou plus rarement des carbures. Les températures élevées dans le plasma d'arc électrique ne permettent pas de remplir les nanotubes avec des oxydes ou des sels métalliques.

Un avantage de la méthode est d'obtenir des nanotubes très similaires les uns des autres. Leur longueur est de l'ordre du millimètre.



**Figure III.13:** (a) Image MET à faible grossissement de NTCM remplis in situ de Fe par décomposition catalytique du ferrocène à 1000°C [203, 204].

### **III.8. Les différentes méthodes de purification des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone ne possèdent pas une structure parfaite, présentent une distribution plus ou moins large des diamètres et des longueurs et contiennent des impuretés de différente nature. La présence de ces hétérogénéités limite l'exploitation des propriétés des nanotubes. Le taux d'impuretés est d'autant plus élevé que le diamètre des NTC produits est faible[205]. La présence des impuretés n'est pas souhaitable parce qu'elles peuvent modifier le comportement des NTCS et nuire à un bon contrôle des propriétés finales .

De nombreuses procédures ont été développées pour purifier les échantillons des nanotubes de carbone[206, 207].

Les méthodes dites « physiques » cherchent à séparer les nanotubes des impuretés carbonées et métalliques. Elles sont fondées sur les différences de taille, les rapports d'aspect ou les propriétés magnétiques entre les particules à éliminer et les NTC. Le plus souvent, elles mettent en œuvre des systèmes de filtration, de centrifugation plus ou moins complexes afin de séparer les NTC de leurs impuretés [208-210].

les méthodes de purification dites « classiques » sont généralement multi-étapes. Elles font souvent intervenir au moins trois types de traitement [211-213].

- -Le traitement principal est une oxydation de l'échantillon;
- -La deuxième étape consiste à éliminer les métaux dont l'oxydation facilite leur solubilisation dans des solutions acides;
- -Un traitement thermique à haute température (1100-1600 °C) est nécessaire pour éliminer les fonctions introduites pendant les étapes 1 et 2 et restaurer la cristallinité des faisceaux.

Le rôle de l'oxydation est double. Il permet d'éliminer par combustion le carbone amorphe de l'échantillon. Il contribue également à la fragilisation des coques carbonées protectrices des métaux [214]. Il peut être réalisé en voie gazeuse soit sous des atmosphères oxydantes, sous atmosphère de CO<sub>2</sub> [215] ou sous atmosphère de vapeur [216, 217]. L'oxydation en milieu liquide dans une solution d'acide ou de mélange d'acides, est également couramment utilisée [218, 219]. La solubilisation des métaux est nécessaire dans le cas des

oxydations réalisées en phase gazeuse. En revanche, ils sont directement solubilisés dans la solution oxydante lorsque elle est réalisée en phase liquide [220].

L'utilisation de microondes permet un échauffement local, induisant une fragilisation des coques carbonées [221, 222] ou dans un solvant organique [223]. L'utilisation d'une étape d'intercalation par le brome par exemple permet d'augmenter la sélectivité de réaction des nanotubes de carbone par rapport aux autres nanoparticules carbonées. Cela permet d'augmenter les rendements de purification [224].

La méthode la plus utilisée est l'oxydation sous air. Ajayan et al. [225] ont indiqué que la perte de masse associée à l'oxydation sous air des NTC est sensible à partir de 700°C. Les zones concernées par l'oxydation sont celles qui présentent des défauts. Les résultats ont montré que les extrémités des NTC et les nanoparticules sont les plus touchées par l'oxydation. Ebbesen et al. [226] ont proposé que l'extrémité des NTC soit la plus sensible et s'oxyde très rapidement. Yao et al. [227] ont observé que les NTC sont déjà en partie ouverts après un traitement sous air de 10 minutes à 470°C. Bacsa et al. [228] ont signalé l'élimination sélective des nanoparticules par rapport aux NTC (partiellement ouverts) après un traitement thermique sous air de 15 minutes à 650°C. Morishita et al. [229] ont utilisé un mélange contenant 1% en volume de O<sub>2</sub> dans un gaz inerte et remarquent qu'à 550°C, les nanoparticules et les NTC s'oxydent de façon comparable. Par contre, à 750°C, les nanoparticules se consomment plus rapidement que les NTC et la purification est alors possible. Cook et al. [230] ont utilisé HNO<sub>3</sub> concentré pour éliminer les impuretés à reflux pendant 10 heures puis ont ajouté RhCl<sub>3</sub> en solution aqueuse. Après séchage et réduction sous H<sub>2</sub> à 550°C pendant plusieurs heures, environ 70% des NTC ont été ouverts et sont remplis de Rh.

Hernadi et al. [231] ont traité des NTC par HNO<sub>3</sub> pendant 4 heures. Esumi et al. [232] ont traité des NTC par un mélange HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) à reflux à 140°C dans le but de créer des groupements fonctionnels acides en surface des tubes, ce qui facilite leur dispersion ultérieure.

Colomer et al. [233] ont comparé l'effet d'une oxydation sous air à 500°C pendant 3h30 à celui d'une attaque par un mélange de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) et de KMnO<sub>4</sub> (3,3.10<sup>-3</sup>M) à 80°C pendant plus d'une heure. Ivanov et al. [234] ont traité des NTC à l'aide d'un mélange N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> (10% H<sub>2</sub>) à 600°C afin d'éliminer le carbone amorphe.

L'emploi d'ultrasons permet de disperser les NTC [235]. Des dégâts peuvent être occasionnés sur les NTC [236]. Par contre, les ultrasons permettent de maintenir en

suspension les mélanges à purifier lorsqu'une filtration est réalisée [237-240]. Shelimov et al. [237] ont filtré sous ultra-sons pendant 4 heures, puis ont effectué un lavage acide. Ils ont obtenu un produit pur à plus de 90% avec un rendement compris entre 30% et 70%. Bonard et al. [238] ont ajouté un surfactant (SDS, sodium dodécyl-sulfate) avant de filtrer sous ultra-sons. Le SDS s'élimine par lavage à l'eau et la méthode permet une bonne séparation des nanoparticules et des NTC. Liu et al. [239] ont traité des NTC par  $\text{HNO}_3$  (2,6M) pendant 45 heures. Les nanoparticules sont ensuite séparées des NTC par filtration tangentielle. Vaccarini et al. [240] ont montré que des nanoparticules peuvent être éliminées.

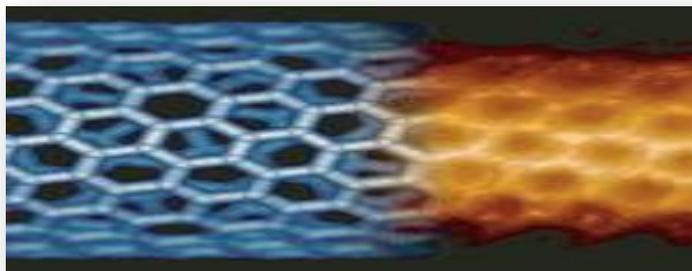
### **III.9.Certaines applications des nanotubes**

Du fait de leurs propriétés remarquables, de nombreuses applications leurs ont été trouvées [241].

#### **III.9.1.Dans le domaine électronique**

##### **III.9.1.a .Miniaturisation croissante des dispositifs électroniques**

Les nanotubes se caractérisent par une taille adéquate et des propriétés électriques idéales pour substituer les dispositifs électroniques actuels. La réalisation des transistors à effet de champ peut être constitué d'un seul nanotube de carbone monofeuillet, puis en disposer d'autant plus sur un même circuit intégré et donc augmenter considérablement la puissance des puces utilisées dans les ordinateurs et les téléphones portables.



**Figure III.14:** Un Nano-transistor [241].

##### **III.9.1.b. Utilisation pour les lampes luminescentes**

Les nanotubes pourraient ainsi être utilisés pour des lampes lumineuses. Samsung a réalisé des dispositifs comportant une cathode de nanotube de carbone et un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. Ces dispositifs consomment très peu d'énergie et sont d'un coût de fabrication concurrentiel. Il s'agit de la première application industrielle utilisant des nanotubes de carbone.

### **III.9.1.c. Remplacement des écrans plats à cristaux liquides**

Jusqu'à présent, les écrans plats utilisent le plus souvent la technologie des cristaux liquides. L'inconvénient des cristaux liquides, est l'impact sur les couleurs. Tandis que les nanotubes donnent des couleurs plus vives et de bon marché. Les nanotubes, parfaitement alignés, se transformeraient en émetteurs d'électrons d'autant plus efficaces qu'ils sont de bons conducteurs électriques et concentrent le courant sur de très petites surfaces. La difficulté réside dans l'orientation des nanotubes dans la même direction. Cet inconvénient est toujours d'actualité.



**Figure III.15:** Ecran plat de la société Samsung [241].

### **III.9.1.d. Remplacement de filament d'ampoule**

Des recherches en cours étudient la possibilité de remplacer le filament d'ampoule, normalement en tungstène, par un nanoruban. A température égale, le filament en nanotubes aurait une efficacité lumineuse supérieure à celle du tungstène.

### III.9.1.e. Remplacer le disque dur de notre ordinateur

Les nanotubes apportent une mémoire de masse de capacité très importante (Nano-RAM). L'utilisation de fils magnétiques de taille nanoscopique pour stocker de l'information est devenue indispensable. Le remplacement des supports de stockage (disques durs et disquettes) par des dispositifs très réduits est nécessaire pour combler à cette insuffisance.

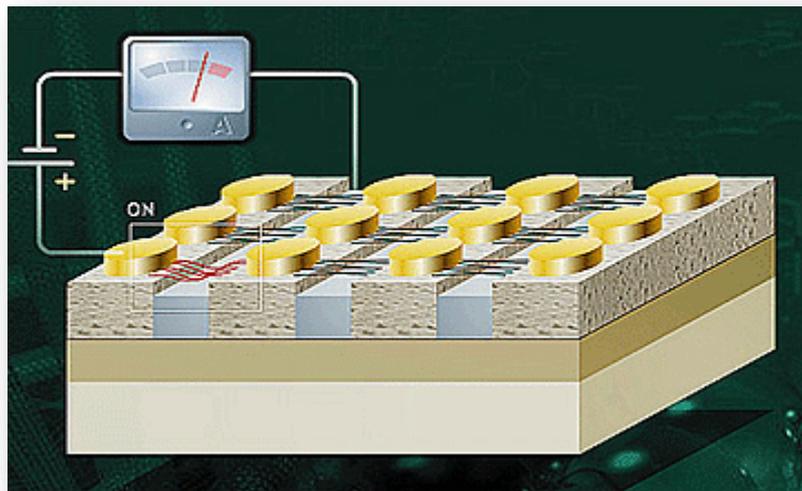


Figure III.16: Nano-Ram [241].

### III.9.2. Dans le domaine de la mécanique

#### III.9.2.a. Elaboration des microscopes à force atomique (AFM)

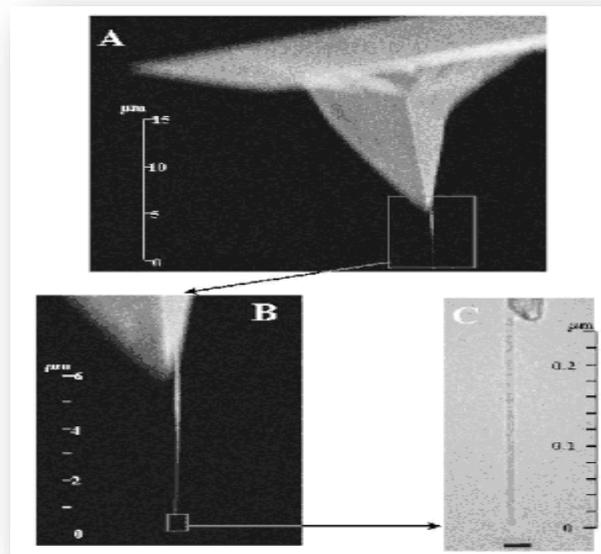
- ✓ **Utilisation des nanotubes pour fabriquer des pointes de microscopes incassables**

Jusqu'à présent, les pointes de microscopes à force atomiques (AFM) sont en général faites de silicium ou de nitrure de silicium. Elles sont susceptibles d'être endommagées au contact des surfaces. Les nanotubes de carbone peuvent être une alternative, grâce à leur grande rigidité ainsi qu'à leur diamètre nanométrique.

- ✓ **Utilisation des nanotubes pour obtenir des images de haute résolution et d'une qualité exceptionnelle**

Les nanotubes, grâce à la grande finesse de leurs extrémités, font des pointes idéales pour les microscopies de surface (microscopie tunnel, à force atomique). Elles permettent d'améliorer considérablement le pouvoir de résolution de ces instruments car la résolution de l'image dépend du rayon de courbure de la pointe.

La figure montre un dispositif où un nanotube multifeuillet a été collé à l'extrémité d'une pointe classique.



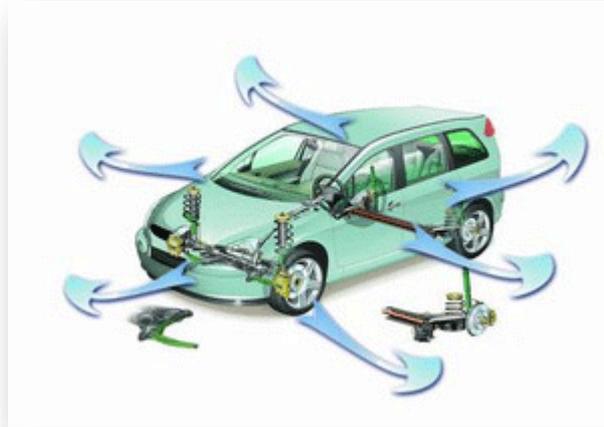
**Figure III.17:** Un nanotube multifeuillet [241].

### III.9.2.b. Progrès dans l'aérospatiale

Allègement et revêtement thermique de futures navettes spatiales permettant de résister aux températures extrêmes atteintes lors du passage dans l'atmosphère.

### III.9.2.c. Elaboration dans l'industrie automobile

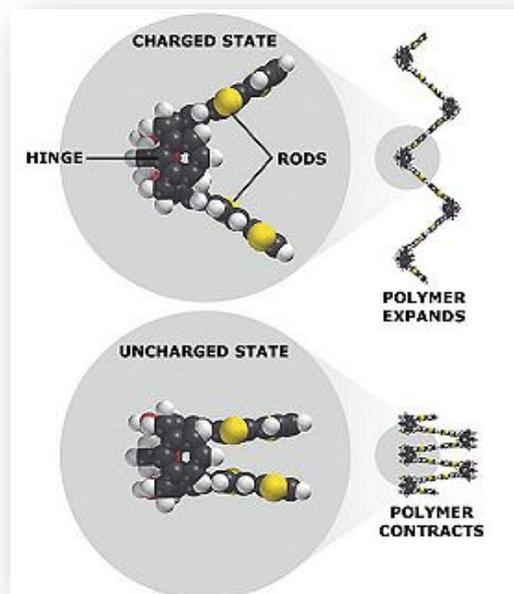
Un ruban de nanotubes entre les vitres de voiture alimentant en courant permet le dégivrage.



### III.9.3. Dans le domaine de la médecine

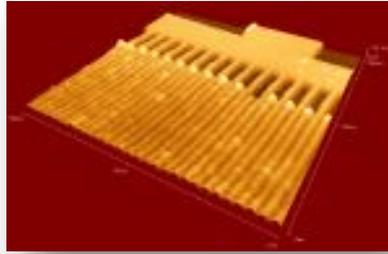
#### III.9.3.a. Conception de muscles artificiels.

L'idée est de coupler une sollicitation électrique à une déformation mécanique de l'objet.  
Le nanotube semble être un objet tout à fait adapté.



Un muscle artificiel : Les bras et charnières du polymère se repoussent ou s'attirent entre eux respectivement quand une charge électrique est appliquée et retirée, provoquant l'extension et la contraction du muscle artificiel.

**III.9.3.b. Implantation des électrodes médicales biocompatibles**



Les nanotubes entièrement en carbone sont biocompatibles, une propriété intéressante dans la médecine et la biologie.

# **Chapitre IV**

**Matériaux étudiés et  
méthodes expérimentales**

## IV. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

### IV.1 Matériaux étudiés

Pour l'étude de l'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques des alliages d'Al sous forme de tôles et de rubans Al-0.35% masse Mg-0.68 % masse Si, Al-0.20% masse Mg-0.22% masse Si, Al-0.35% masse Mg-0.30% masse Si et Al-0.49% masse Mg-0.37% masse Si où la précipitation est toujours continue.

Les compositions sont données dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Composition chimiques (% massique)des alliages étudiés.

Tôle	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	B
01	Balance	0.68	0.18	0.002	0.031	0.35	0.001	0.003	0.012	0.0010
02	Balance	0.22	0.17	0.10	0.030	0.20	0.001	0.003	0.011	0.0012
03	Balance	0.30	0.17	0.001	0.030	0.35	0.001	0.003	0.010	0.0010
04	Balance	0.37	0.17	0.1	0.030	0.49	0.001	0.003	0.010	0.0012

les quatre alliages contiennent les mêmes éléments d'addition. Mais les concentrations de certains éléments diffèrent d'un alliage à un autre. Les quatre alliages ont été préparés par la fusion conventionnelle.

Pour étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés thermodynamiques des quatre matériaux, nous avons préparé quatre séries d'échantillons.

A partir de chaque alliage, nous avons préparé une tôle avec une épaisseur de 1.35mm, Puis à partir de chaque tôle, nous avons prélevé trois échantillons selon les directions X, Y et Z.

X correspond à la direction parallèle à la direction de laminage.

Y correspond à la direction perpendiculaire à la direction de laminage dans le plan de laminage.

<sup>1</sup>Z correspond à la direction perpendiculaire au plan de laminage.

Ce mode de préparation des échantillons a été appliqué au nanocomposite Al+0,1%NTCM. Nous avons prélevé du ruban trois échantillons; un selon la direction de laminage X, le deuxième suivant la direction perpendiculaire au laminage Y et le troisième selon la direction perpendiculaire au plan de laminage Z.

Pour le nanocomposites Al+1%NTCM nous avons prélevé un seul échantillon selon la direction perpendiculaire au plan de laminage. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu prélevé les deux autres échantillons.

Ces échantillons ont été préparés à partir de la poudre d'aluminium dans laquelle a été ajoutée les deux quantités de nanotubes de carbone multiparois.

Les nanotubes de carbone multiparois ont été obtenus par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans un réacteur rotatif ["Revo et al. 2008"]**[246]**, en utilisant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme catalyseur et le propylène comme source de carbone. La taille moyenne des nanotubes de carbone de 10 à 20 nm. La surface spécifique calculée par la désorption de l'argon est de 200 à 400 m<sup>2</sup> / g. Tandis que leur densité apparente était de 20 à 40 g / dm<sup>3</sup>**[244-246]**. Les échantillons prélevés des nanocomposites ont été obtenus par pressage et frittage dans une atmosphère d'argon à la température T = 380 ± 5 ° C pendant 10 min, suivi d'un laminage. Les concentrations des nanotubes de carbone multiparois dans nos deux nanocomposites sont de l'ordre de 0.1 et 1% NTCM. Le frittage des échantillons a été effectué dans un moule sous une pression de 45 MPa. Le laminage a été réalisé à la température ambiante de telle sorte que la déformation relative après le premier passage à travers les rouleaux soit de l'ordre de 20% à 30%**[246]**.

#### **IV.2 Techniques de caractérisation**

Les différentes techniques d'investigation et de caractérisation des nanomatériaux étudiés sont la microscopie optique, l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC), La diffraction des rayons X (DRX), la dilatométrie, L'analyse thermogravimétrique (TG), la micro-dureté Vickers (Hv), la spectroscopie Raman, l' infrarouge et l'analyse par des nanotubes de carbone multiparois<sup>1\*</sup>.

---

<sup>1</sup> \* Nous remercions vivement le Professeur Brahim Kababi, directeur du laboratoire traitements et pollutions des eaux, pour les analyses des nanotubes de carbone.

**IV.2.1. Microscopie optique**

L'utilisation de la microscopie optique est pour l'étude métallographique des échantillons et d'avoir des informations sur la taille et la morphologie des grains ainsi que les précipités. Nous avons utilisé un microscope optique de type ZIESS (Figure IV.2.1).



**Figure IV.1.2:** Microscope optique de type ZIESS

La préparation des échantillons consiste à les polir mécaniquement avec des papiers abrasifs allant de 500 jusqu'à 1000. Ensuite, les échantillons ont été polis en utilisant la pate diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . Pour mettre en évidence les phases présentes, il faut réaliser une attaque chimique avec un réactif approprié [247].

- **Attaque chimique**

Le réactif utilisé est celui de Keller dont la composition est la suivante :

- Eau distillée:87 ml.
- Acide fluorhydrique (HF): 05 ml.
- Acide chlorhydrique (HCL): 09 ml.
- Acide nitrique ( $\text{NHO}_3$ ):23 ml.

Les échantillons sont attaqués pendant une minute, puis ils sont nettoyés à l'éthanol ou à l'eau et enfin séchés à l'air comprimé.

#### **IV.2.2 .L'analyse calorimétrique différentielle à balayage**

Pour l'analyse calorimétrique des échantillons, nous avons utilisé un calorimètre Jupiter Netzsch équipé d'une station de pilotage utilisant un programme de traitement des données et d'une cellule de mesure STA 449 F3. Le calorimètre peut atteindre une température de 1200°C. La vitesse de chauffage peut être réglée selon les données du problème. Les creusets utilisés sont en aluminium.

Les mesures calorimétriques de nos échantillons ont été faites de l'ambiante jusqu'à 550°C et sous une atmosphère inerte.

Pour chaque tôle, nous avons utilisé une vitesse de chauffage égale à 10 °C/min, un temps de maintien de 5 min, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante. Le poids de l'échantillon a été choisi pour être le plus proche possible de celui de la référence. Pour cela, nous avons utilisé un fil épais d'aluminium pur, que nous avons enroulé en un anneau ayant un diamètre proche de celui du creuset, lui-même au contact de la plate-forme porte-échantillon. De cette façon, nous estimons avoir réduit les gradients thermiques dans les échantillons.

Le calorimètre différentiel est un appareil qui permet d'effectuer une mesure de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Cet appareil peut mesurer trois grandeurs simultanément: le temps, la température et le flux de chaleur. De plus, le calorimétrie différentielle à balayage (DSC) représente un moyen qualitatif et quantitatif rapide pour suivre la séquence de précipitation dans les matériaux durant le cycle de chauffage et refroidissement. Cette technique peut aussi nous faciliter la compréhension de la thermodynamique et la cinétique du processus de précipitation.

La courbe calorimétrique consiste en un 'fond' lisse sur lequel se 'superposent' des pics correspondant au dégagement ou absorption de chaleur de l'échantillon[248]. Ces anomalies sont soit 'exothermiques' correspondant à un dégagement de chaleur, ou 'endothermiques' correspondant à une absorption de chaleur par l'échantillon. Les anomalies sont la manifestation de transformations qui ont lieu dans l'échantillon. Selon l'échantillon étudié, elles peuvent être d'une grande variété (évaporation, fusion, cristallisation, recristallisation, etc.).

La figure IV.2.2 représente le calorimètre différentiel à balayage de marque Jupiter Netzsch STA 449 F3.



**Figure IV.2.2 :** L'appareil de DSC de type Jupiter Netzsch STA 449 F3.

### IV.2.3 . L'analyse par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est destinée à contrôler la composition et la structure cristalline des matériaux. Le développement de détecteurs capables de capter en temps réel le signal de rayons X diffracté par un matériau devrait donner un nouvel bond à la technique. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins, l'identification et la quantification de phases ou encore l'orientation de cristallites et l'étude des transformations de phases dans les solutions solides[249].

Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction des rayons X fait partie des méthodes de diffusion élastique. Pour que les rayons X diffractés par les différents plans soient en phase et que

l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots\text{IV.1}$$

Où **d** : est la distance des plans réticulaires.

**$\lambda$**  : la longueur d'onde.

**n** : l'ordre de la réflexion.

Pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal, il faut mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ). D'après la loi de Bragg, les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif (Figure IV.2.3).

### Description

Il s'agit d'un diffractomètre à poudre Philips X Pert pro automatisé. Le diffractomètre des rayons X est utilisé pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $\lambda K\alpha = 1.54060 \text{ \AA}$ ), avec un courant de  $I=40 \text{ mA}$ , un voltage de  $V=45 \text{ Kv}$  et un filtre de Ni. Les divergences fentes sont :  $1^\circ$  et  $0.1\text{nm}$  et les rayonnements sont détectés par un compteur proportionnel à gaz (Xe) et les impulsions électriques sont traitées par une chaîne électronique de comptage. Le balayage a été fait pas à pas, entre  $20^\circ$  et  $120^\circ$ . Le fichier ASTM, nous a permis de comparer le spectre de chaque matériau avec celui enregistré.



**Figure IV.2.3 :** Le diffractomètre de type Philips X Pert pro

### IV.2.4 : Dilatométrie

L'analyse dilatométrique consiste à enregistrer les variations de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. La dilatométrie différentielle consiste à amplifier la différence de dilatation entre un échantillon que l'on étudie et un étalon dont on connaît les propriétés. Elle permet aussi de détecter les changements de phases (transformation allotropique, phénomène de précipitation, les points de curie, les

transformations ordre désordre des alliages). Egalement, elle permet d'étudier la variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température.

L'interprétation des courbes obtenues consiste à déterminer les différentes étapes des transformations, tout en précisant s'il y a une contraction ou une dilatation.

Le dilatomètre utilisé est du type DIL 402C NETZSCH4, dont la gamme de température est de l'ambiante à 1600°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement varient entre 0,01°C/min à 50°C/min. La gamme de mesure est de 500 / 5000 µm, avec une résolution  $\Delta L$  de l'ordre de 8nm

Le DIL 402 C fonctionne avec le logiciel protes sous MS Windows. Ce logiciel inclut toutes les données nécessaires pour effectuer une mesure.

En général, il permet aisément le traitement des courbes de dilatation,  $\Delta L / L_0$  en fonction du temps ou de température et du coefficient d'expansion thermique dans l'intervalle de température choisi pour la détermination de chaque segment du cycle thermique programmé.

Quant à nos essais dilatométriques, le cycle thermique imposé à nos échantillons consiste en un chauffage dans l'intervalle de températures de l'ambiante à 550°C, avec une vitesse de 5°C/min, suivi d'un refroidissement avec la même vitesse.

Pour les échantillons sous forme de nanocomposites à base d'aluminium contenant des nanotubes de carbone, le dilatomètre utilisé est du type Netzsch 402C. Pour mesurer  $\alpha(T)$ , La vitesse de chauffage utilisée est de 10°C/mn. Les coefficients de dilatation thermiques ont été mesurés avec une précision de l'ordre de  $\pm 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  dans l'intervalle de températures 30 – 600°C (Figure IV.2.4).



**Figure IV.2.4:** Dilatomètre de type DIL 402C NETZSCH4

#### IV.2.5. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par la mesure directe de leur variation de masse en fonction de la température ou du temps. Cette technique de mesure permet de mettre en évidence les propriétés et les phases caractéristiques d'un échantillon. La technique complémentaire le plus souvent utilisé est la calorimétrie (DSC).

- **Constitution de l'appareil**

L'appareil se compose d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est sous atmosphère inerte (nitrogène ou argon), le gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau.

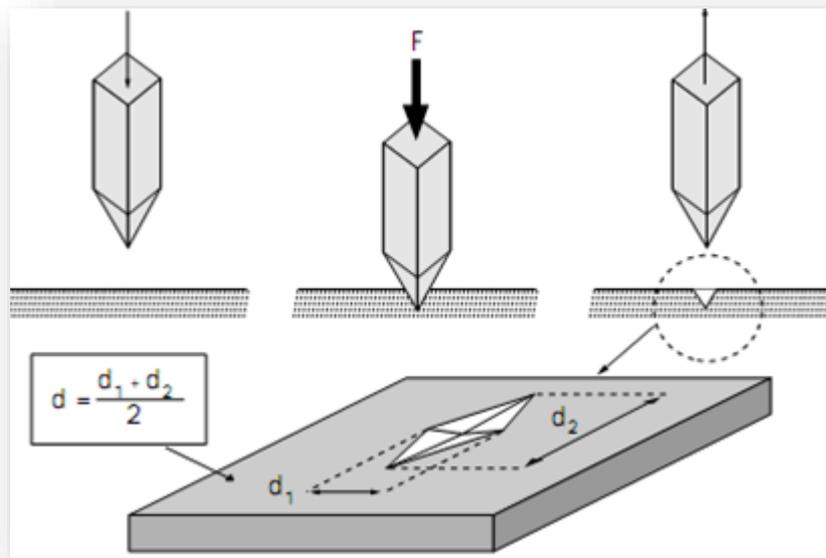
#### IV.2.6. Micro dureté

La dureté est un paramètre permettant d'avoir des informations sur les propriétés mécaniques des matériaux étudiés. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un

matériau dont certaines font l'objet de norme précise. La dureté de Mohs, la dureté Brinell, la dureté Vickers, la dureté Knoop et la dureté Rockwell B et C.

La micro-dureté est une grandeur permettant de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Dans notre travail, nous avons choisi la méthode Vickers (Figure IV.2.6).

- Principe des essais de dureté



Un pénétrateur de forme et de résistance appropriées (sphère, pyramide, cône...) est appliqué progressivement sous l'action d'une force  $F$  sur la surface d'un échantillon et maintenue pendant un temps précis. Si le matériau est plastiquement déformable, une empreinte de surface latérale  $S$  et de profondeur  $e$  subsiste après le retrait de la charge.

La dureté s'exprime alors par :

$$H = F/S \dots\dots IV.2$$

L'essai de dureté Vickers fait appel à un pénétrateur de forme pyramidal. La pyramide est en diamant et à une base carrée d'angle au sommet  $136^\circ$ . La force appliquée  $F$  ou les charges sont comprises entre de 5 à 100 kg ( 50 à 1000 N.). Les essais de micro-dureté correspondent à des charges inférieures à 1000 g. On mesure la longueur 'd' moyennes des deux diagonales de l'empreinte, à l'aide d'un système optique. La dureté Vickers  $H_V$  est donnée par la relation suivante:

$$\text{Dureté Vickers} = 1,854 \cdot 0,152 F/ d^2 \dots\dots IV.3$$

F est exprimé en « N », et « d » en mm. La formulation d'une dureté Vickers est normalisée. A gauche du symbole  $H_V$ , il y a un chiffre donnant la valeur de la dureté. A droite du symbole peuvent figurer jusqu'à deux chiffres. On parle d'essai de dureté Vickers sous charge réduite. Pour des charges inférieures à 1,961N ( $H_{V0,2}$  et en dessous), on parle d'essai de micro-dureté Vickers. Le premier donne la valeur de la charge d'essai en newtons. Le second donne la durée (en secondes) d'application de la charge. La valeur obtenue pour chaque échantillon représente la valeur moyenne de dix mesures réalisées. Par exemple, l'expression  $34H_V300/20$  signifie que la dureté Vickers est de 34 comme valeur moyenne de dix mesures réalisées et en appliquant une charge de 300 g (0.3kg) pendant 20 secondes.

Pour cela, nous avons utilisé une charge de 300g force et un microduromètre du type  $H_VS-1000$  Z-Digital Micro Vickers Hardness Tester.



**Figure IV.2.6 :**  $H_VS-1000$  Z-Digital Micro Vickers microduromètre.

#### IV.2.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. La spectroscopie Raman [250] est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [251], qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. Lorsqu'une molécule est exposée à une radiation électromagnétique, de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée :

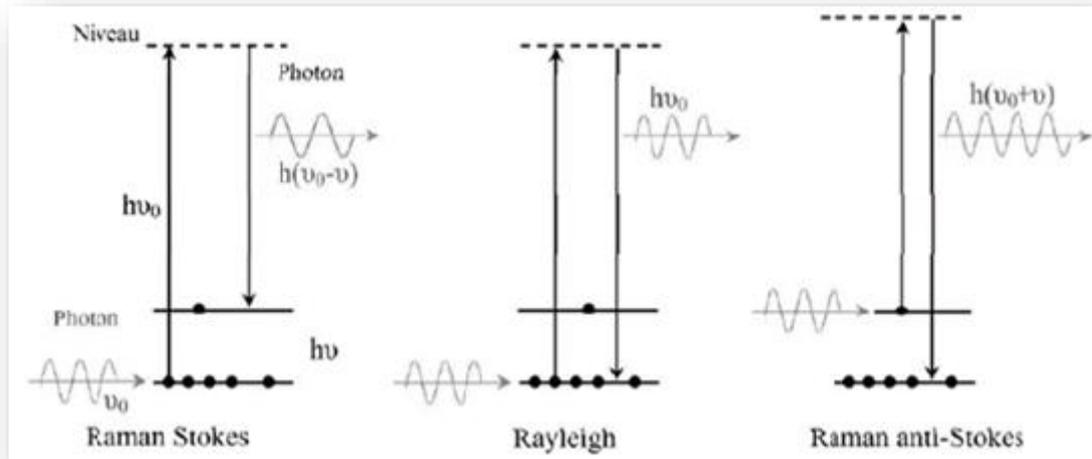
- Soit à la même fréquence que la radiation incidente, c'est le cas de la diffusion Rayleigh ou la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde élastique. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et analyser la lumière diffusée.
- Soit à une fréquence différente, c'est le cas de la diffusion Raman ou diffusion inélastique.

L'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'analyse des différents états de la matière permet l'obtention de relatives informations étendues [252].

- Identification de phases ou de composés chimiques ainsi que le type de liaison [253].
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Étude des systèmes amorphes et cristallins.

La figure IV.2.7.a ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie ( $h\nu$ ). Si la fréquence ( $\nu_{\text{diff.}}$ ) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ): on parle de la diffusion Stokes.

Si la fréquence ( $\nu_{\text{diff.}}$ ) du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ): on parle de la diffusion anti-Stokes.



**Figure IV.2.7.a** : Illustration du mécanisme de diffusion Raman.

Dans notre étude les spectres Raman ont été obtenus à la température ambiante. En utilisant un spectromètre Raman Bruker Senterra, porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, équipé d'un détecteur approprié, la longueur d'onde du laser est de 532 nm d'émission à  $\text{Ar}^+$ . Les analyses ont été effectuées au sein du laboratoire de céramique de l'université Constantine 1. L'appareil utilisé représenté dans la Figure IV.2.7.b.



**Figure IV.2.7.b** : Le spectromètre RAMAN Bruker Senterra.

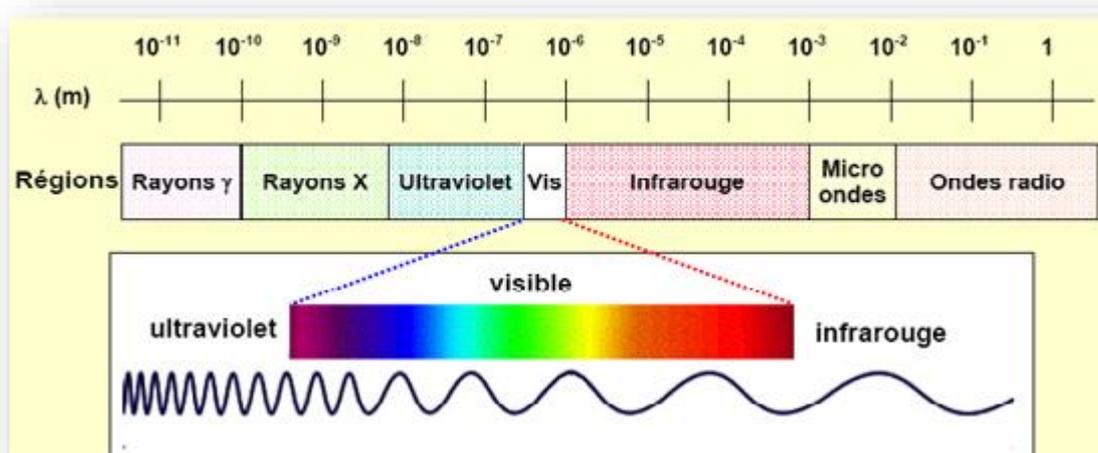
### IV.2.8. Spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge, parfois désignée comme spectroscopie IR, est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation rapide et comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [254].

Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires. Le spectre des radiations électromagnétiques est donné,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \quad E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

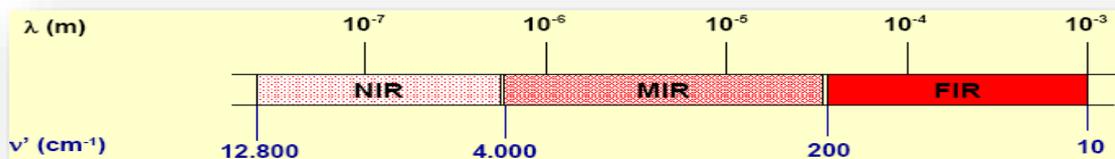
Le domaine de l'infrarouge (IR) du spectre électromagnétique est illustré sur la figure suivant IV.2.8.a.



**Figure IV.2.8.a :** Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

En effet le domaine de l'infrarouge (IR) du spectre électromagnétique correspond à des longueurs d'onde comprises entre  $0,78 \cdot 10^{-6}$  m et  $10^{-3}$  m, que l'on peut diviser en trois régions. Tableaux IV.2.8

Région		Longueur d'onde $\lambda$ (m)
IR proche	Near IR (NIR)	$0.78 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-6}$
IR moyen	Mid IR (MIR)	$2.5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
IR lointain	Far IR (FIR)	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$

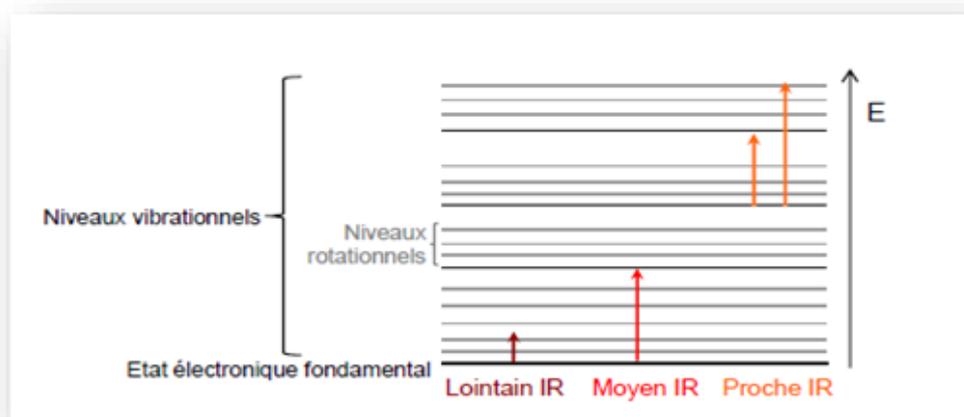


Tableaux IV.2.8 : Les trois régions du spectre électromagnétique dans le domaine infrarouge

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. En plus, il est utilisé principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). La majorité des applications se situe entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  soit en nombre d'ondes de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $670 \text{ cm}^{-1}$  (IR moyen).

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain infrarouge entre 25 et 1000  $\mu\text{m}$  ( $4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) et le proche IR entre 0,75 et 2,5  $\mu\text{m}$  ( $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie infrarouge. La figure IV.2.8.b, montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain infrarouge, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons. Afin de caractériser les structures moléculaires de nos matériaux, nous allons sonder les vibrations des molécules comme pour le Raman, et donc travailler dans le moyen IR [255].



**Figure IV.2.8.b :** Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge [255].

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau. L'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice d'après Hollas en 2003. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [256].

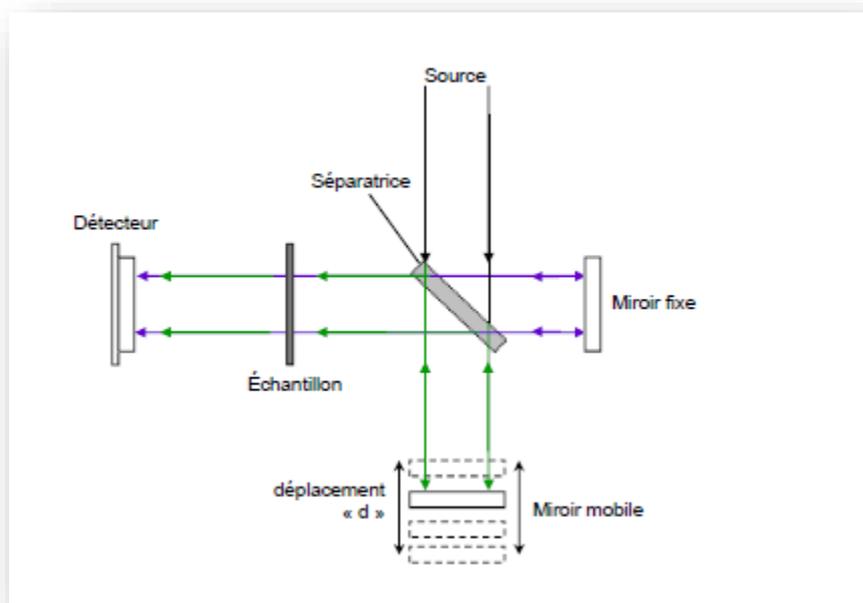


Figure .IV.2.8.c: Schéma de l'interféromètre de Michelson [255].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La figure IV.2.8.c présente le schéma d'un tel dispositif. Il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile, et d'une lame semi-réfléchissante appelée « Séparatrice » [255]. Pour réaliser les spectres infrarouge des échantillons, on a utilisé un spectromètre du type Jasco FT/IR-6300 (figure IV.2.8.d)



Figure IV.2.8.d: Spectromètre infrarouge Jasco FTIR /IR-6300.

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

## V. Résultats et discussion

Ce chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus avec différentes techniques ainsi que leurs interprétations. la première partie concerne les six tôles à base d'aluminium préparées par le refroidissement rapide Direct Chill Casting (DCC). La seconde partie est l'étude nanocomposites à base d'aluminium contenant des nanotubes de carbone multiparois. Les quantités introduites sont respectivement égales à 0.1 et 1%NTCM.

Les résultats de cette étude sont obtenus par les différentes méthodes de caractérisations structurales et thermodynamiques, telles que la dilatométrie, la microdureté, la diffraction des rayons X (DRX), la microscope optique, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la thermogravimétrie (ATG).

### V.1. Etude dilatométrique

#### V.1.1. Comportement dilatométrique des quatre tôles à l'état brut et à l'état pressé suivant les trois directions X, Y et Z.

##### V.1.1.a. Etat brut

La figure V.1 représente la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$  en fonction de la température de la tôle 1 à l'état brut mesuré suivant trois directions (X, Y et Z).

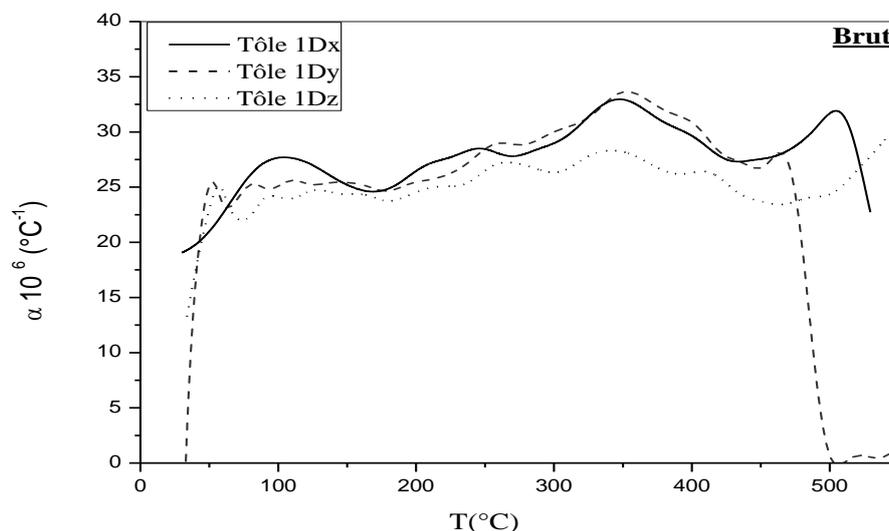


Figure V.1: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 1 à l'état brut.

Il est clair que les courbes dilatométriques contiennent plusieurs anomalies dilatométriques. Les valeurs de  $\alpha(T)$  ne sont plus les mêmes. Il y a naissance d'une anisotropie.

D'après la figure V.2, le comportement dilatométrique de la tôle 2 à l'état brut suivant la direction Z présente un pic moins intense devant celui des deux autres à 120°C. Un autre résultat intéressant est la faible valeur du coefficient de dilatation thermique suivant la direction Z. Ce comportement peut être lié à une répartition importante des dispersoïdes stables à hautes températures suivant la direction Z.

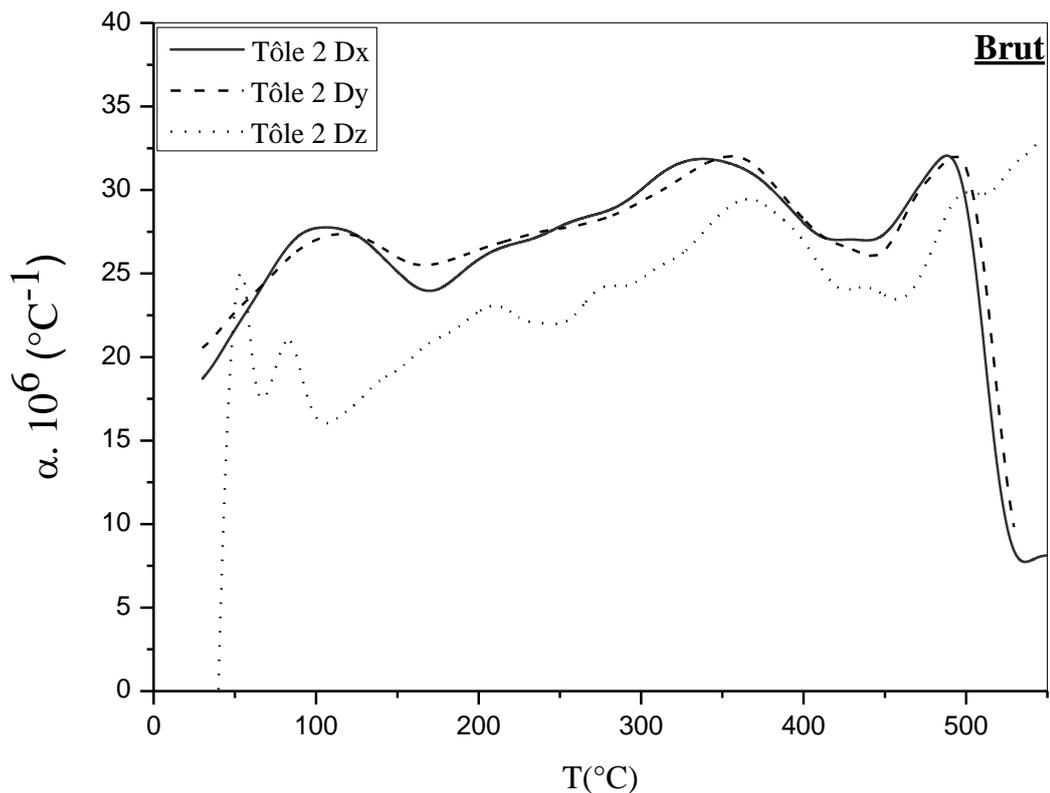


Figure V.2 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 2 à l'état brut.

La figure V.3 représente la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$  en fonction de la température de la tôle 3, à l'état brut, mesuré suivant les directions X, Y et Z. Les différentes anomalies dilatométriques sont situées aux mêmes températures. Par contre, les valeurs du  $\alpha(T)$  ne sont pas les mêmes. A partir de 220°C, nous remarquons que  $\alpha_z(T)$  est nettement inférieure aux coefficients  $\alpha_x(T)$  et  $\alpha_y(T)$ .

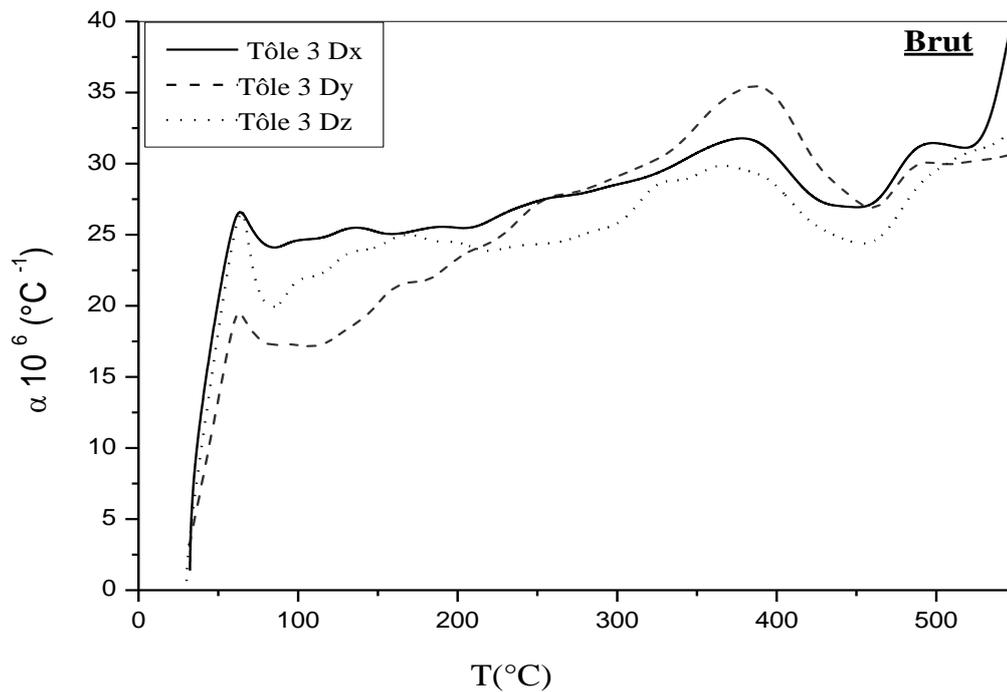


Figure V.3 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 3 à l'état brut.

La figure V.4 illustre la variation du coefficient de dilatation thermique de dilatation thermique  $\alpha(T)$  en fonction de température de la tôle 4, à l'état brut, mesuré suivant les trois direction X, Y et Z. Elle comporte plusieurs anomalies dilatométriques. Suivant la direction Y la tôle 4 varie linéairement dans l'intervalle de température 50-550°C.  $\alpha(T)$  est presque constant et est intermédiaire entre les deux autres coefficients de dilatation. Selon (Z), nous constatons une faible valeur du coefficient de dilatation thermique.

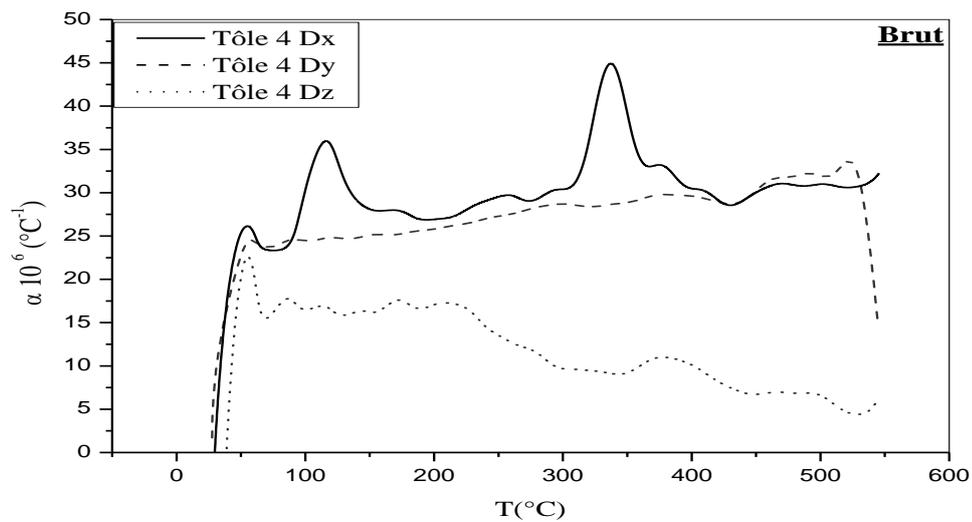


Figure V.4: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 4 à l'état brut.

#### V.1.1.b. Etat pressé

La figure V.5 représente la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$  en fonction de la température de la tôle 1 pressé mesuré suivant les trois directions X, Y et Z.

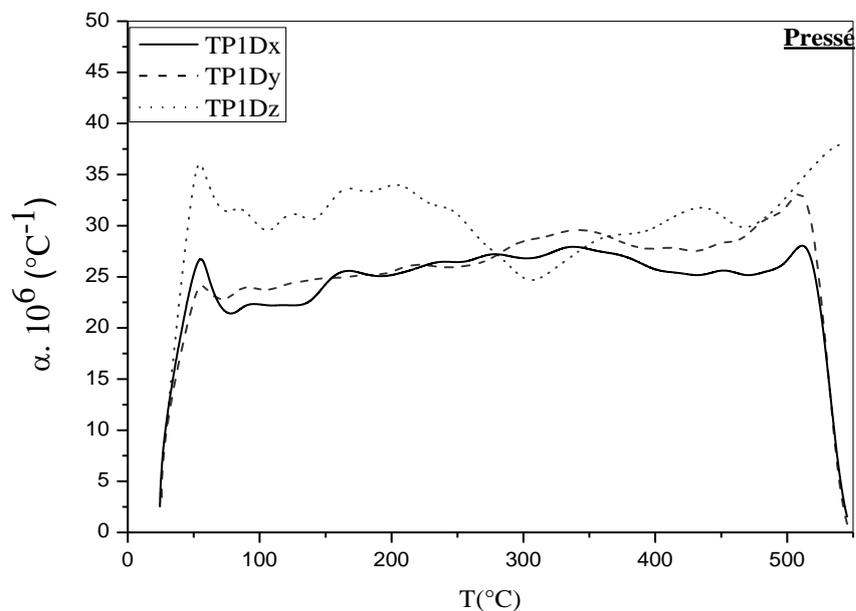


Figure V.5: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 1 à l'état pressé.

Les courbes contiennent plusieurs anomalies dilatométriques. Ces anomalies sont probablement liées aux différentes transformations de phases qui peuvent apparaître au cours du chauffage. Dans l'ensemble, les allures des trois courbes du coefficient de dilatation thermique ne sont pas les mêmes. Les courbes  $\alpha_z(T)$  et  $\alpha_x(T)$  contiennent chacune une anomalie dilatométrique aux environs de  $60^\circ\text{C}$  très intense devant celle de  $\alpha_y(T)$ . Une autre anomalie dilatométrique située aux voisinages de  $320^\circ\text{C}$  dans  $\alpha_z(T)$  et pratiquement inexistante dans  $\alpha_x(T)$  et  $\alpha_y(T)$ . Vers  $520^\circ\text{C}$ , les trois courbes ont des pics dont les intensités sont très différentes.

D'après la figure V.6, les courbes dilatométriques selon les trois directions ont sensiblement la même allure et se chevauchent. Dans l'intervalle  $250^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_z(T)$  contient un pic d'une intensité très forte et étalé sur  $200^\circ\text{C}$ . Cette anomalie est probablement due à la précipitation qui a été favorisée par la présence d'une importante concentration de lacunes.

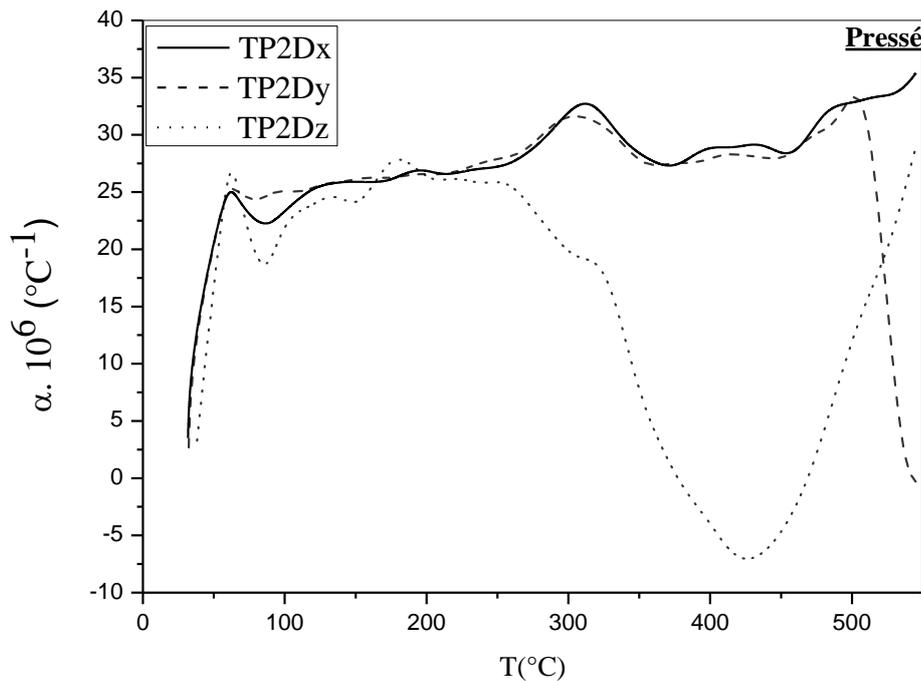


Figure V.6: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 2 à l'état pressé.

Dans l'intervalle de température  $25^\circ\text{C} - 520^\circ\text{C}$ , le comportement dilatométrique de la tôle 3 à l'état pressé (Figure IV.7) est le même suivant les trois directions X, Y et Z. L'anisotropie est absente. Probablement, le pressage responsable de la création de défauts a rendu les interactions uniformes. Les différentes anomalies dilatométriques sont situées presque aux mêmes

températures. Par contre, les valeurs du coefficient de dilatation thermique ne sont pas les mêmes. Nous remarquons que  $\alpha_z(T)$  est nettement plus grand que  $\alpha_x(T)$  et  $\alpha_y(T)$  sur tout le domaine de température.

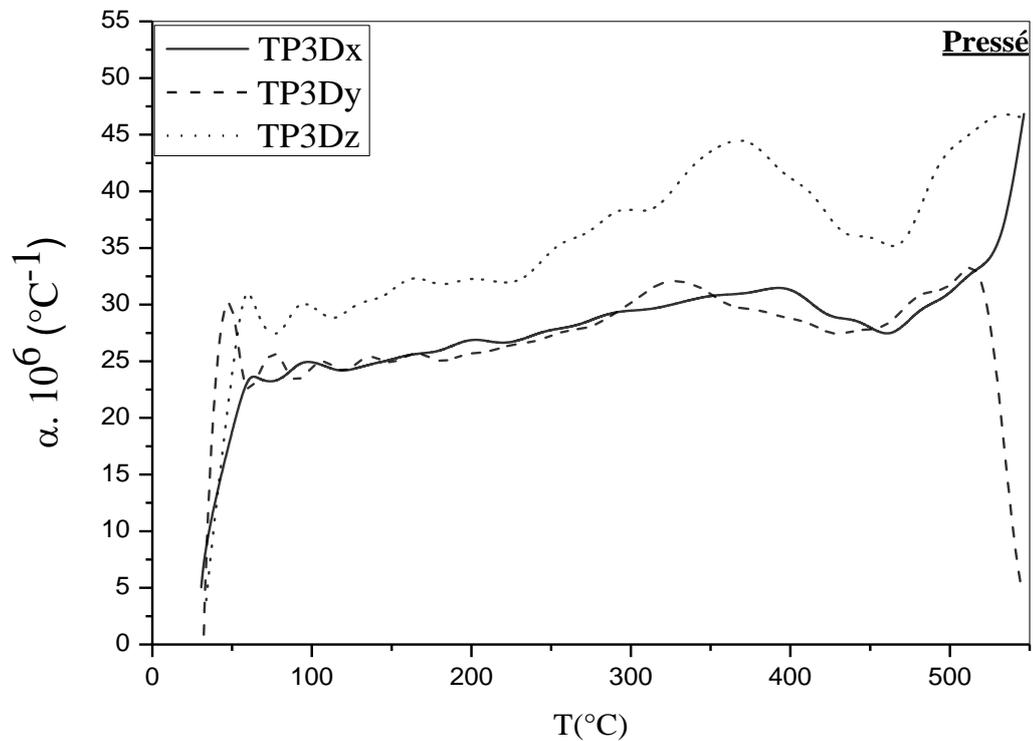


Figure V.7: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 3 à l'état pressé.

D'après la figure V.8, les courbes des coefficients de dilatation thermique en fonction de la température suivant les trois directions X, Y et Z de la tôle 4 ont des comportements différents et présentent plusieurs anomalies dilatométriques dont les intensités et les températures d'apparition changent d'une direction à une autre. Les coefficients mesurés selon les trois directions ont tendance à augmenter.

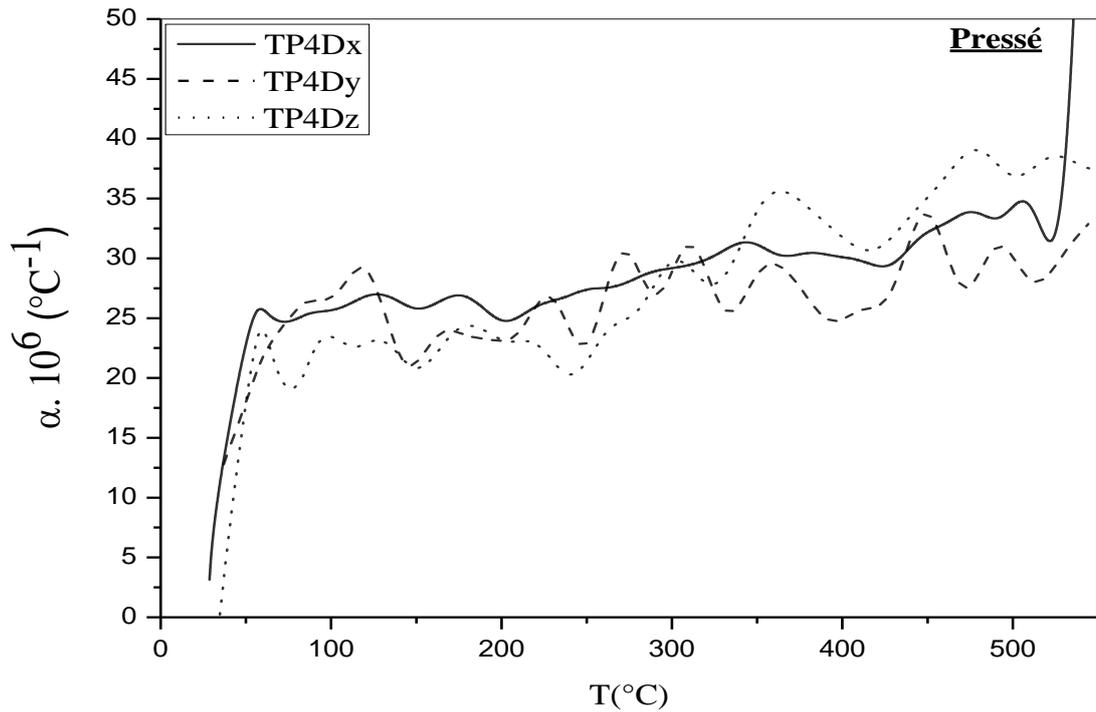


Figure V.8: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les trois directions X, Y, Z de la tôle 4 à l'état pressé.

## V.1.2. Comportement dilatométrique des tôles à l'état brut

### V.1.2.a. Comportement suivant la direction X

La figure V.9 représente les coefficients de dilatation thermique des différentes tôles mesurés selon la direction X à l'état brut. Le comportement dilatométrique laisse apparaître des anisotropies. Dans le domaine de température 25-400°C,  $\alpha_x(T)$  de la tôle 3 est inférieur à celui de la tôle 1, 2 et 4. A partir de 400°C, les coefficients  $\alpha_i(T)$  se chevauchent. Au delà de 520°C, les écarts entre les différents coefficients deviennent très importants. Probablement, la coalescence et /ou la dissolution des précipités peuvent être responsables de ce comportement. Nous remarquons que la courbe dilatométrique de la tôle 4, contient deux pics très intense à 140°C et 350°C. Ils sont probablement liés aux réactions de précipitation des phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $Q'$ .

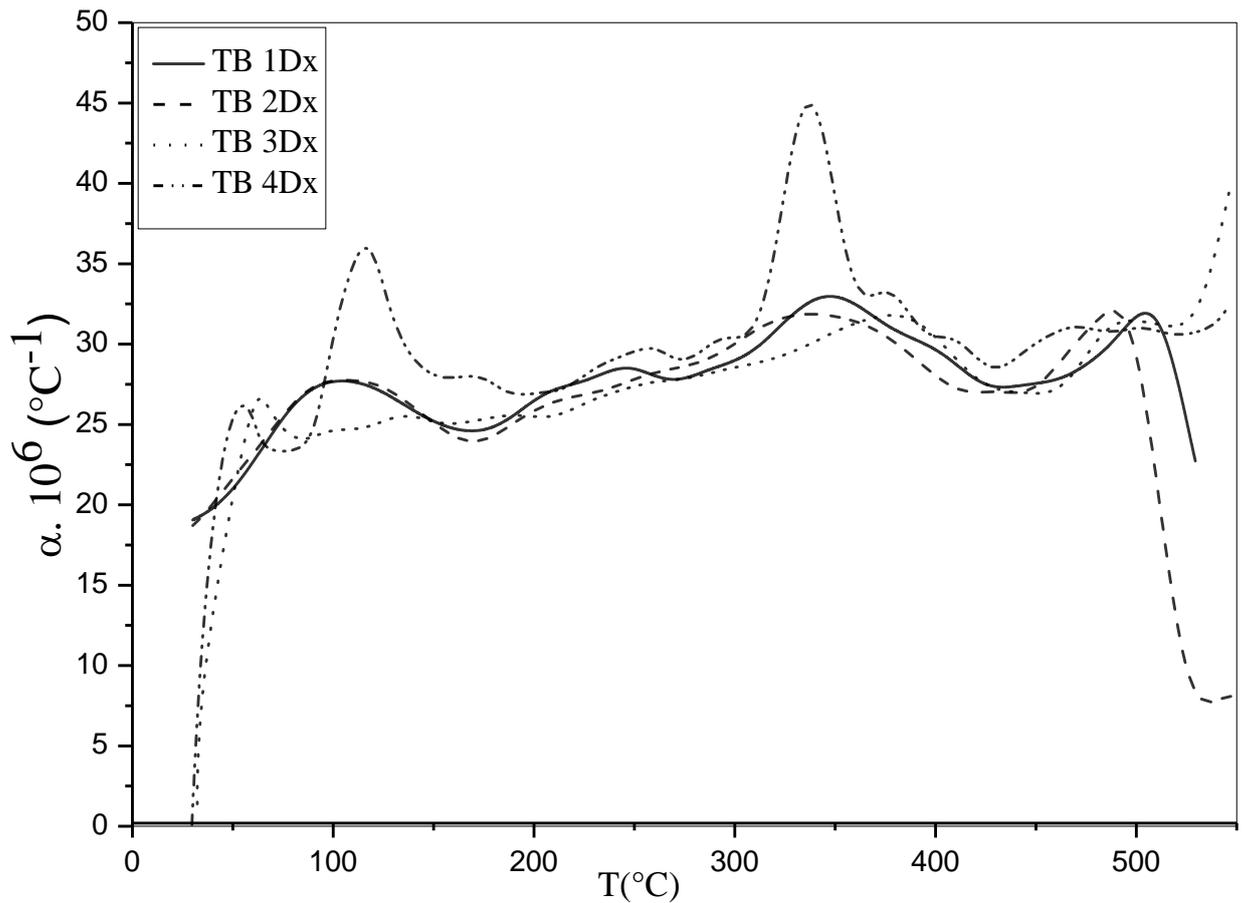


Figure V.9: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction X des quatre tôles à l'état brut.

#### V.1.2.b. Comportement dilatométrique suivant la direction Y

La figure V.10 représente les coefficients de dilatation thermique mesurés selon la direction Y à l'état brut des quatre tôles. Nous constatons que la variation de  $\alpha(T)$  pour les tôles 1, 2 et 4 sont pratiquement les mêmes. On remarque que  $\alpha_y(T)$  de la tôle 3 est inférieur à ceux des autres tôles dans l'intervalle de température de l'ambiante jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ .

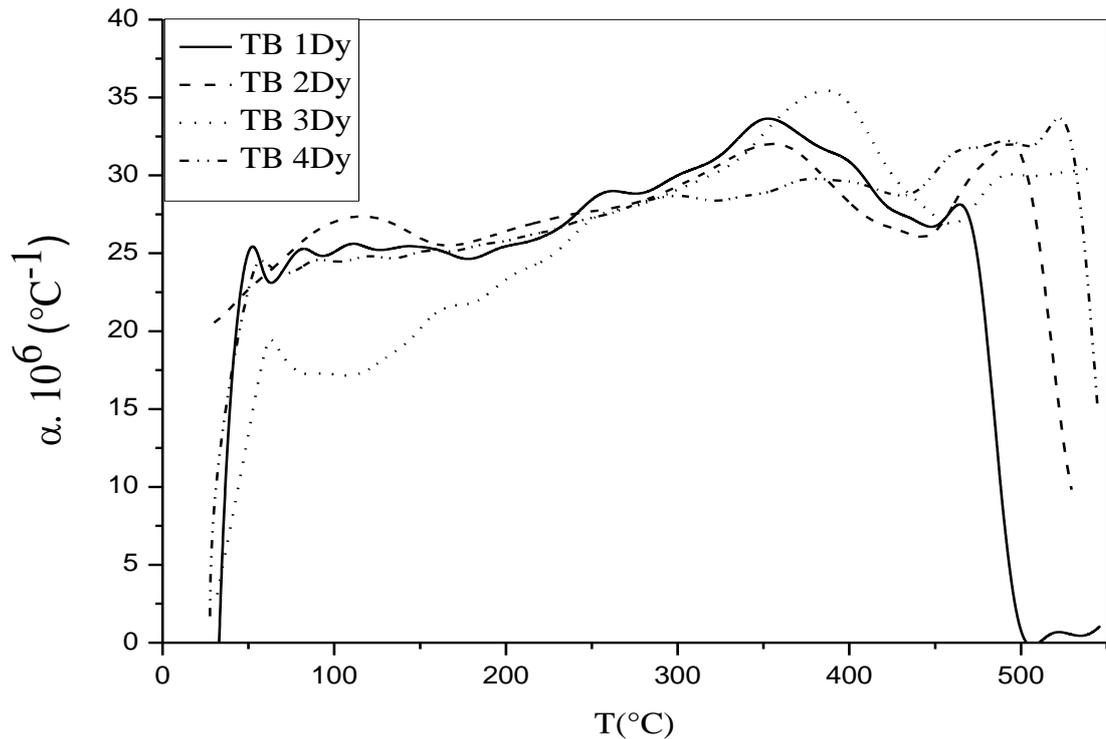


Figure V.10: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction Y des quatre tôles à l'état brut.

### V.1.2.c. Comportement dilatométrique suivant la direction Z

Nous avons mesuré les coefficients de dilatation thermique en fonction de la température des quatre tôles selon la direction Z. Nous constatons que les courbes de  $\alpha(T)$  suivant cette direction pour les trois tôles (1, 2 et 3) sont confondues lorsque la température est inférieure à 50  $^{\circ}\text{C}$ . Les valeurs de  $\alpha(T)$  ne sont pas les mêmes. Donc, il y a naissance d'une anisotropie qui s'intensifie avec l'augmentation de la température. Quand  $T \geq 150^{\circ}\text{C}$ , le coefficient de dilatation thermique de la tôle 4 est largement inférieur à celui des trois autres tôles. Ceci est probablement due à la concentration des défauts introduits lors du laminage favorisant la formation des dispersoïdes qui sont responsables de l'amélioration des propriétés mécaniques.

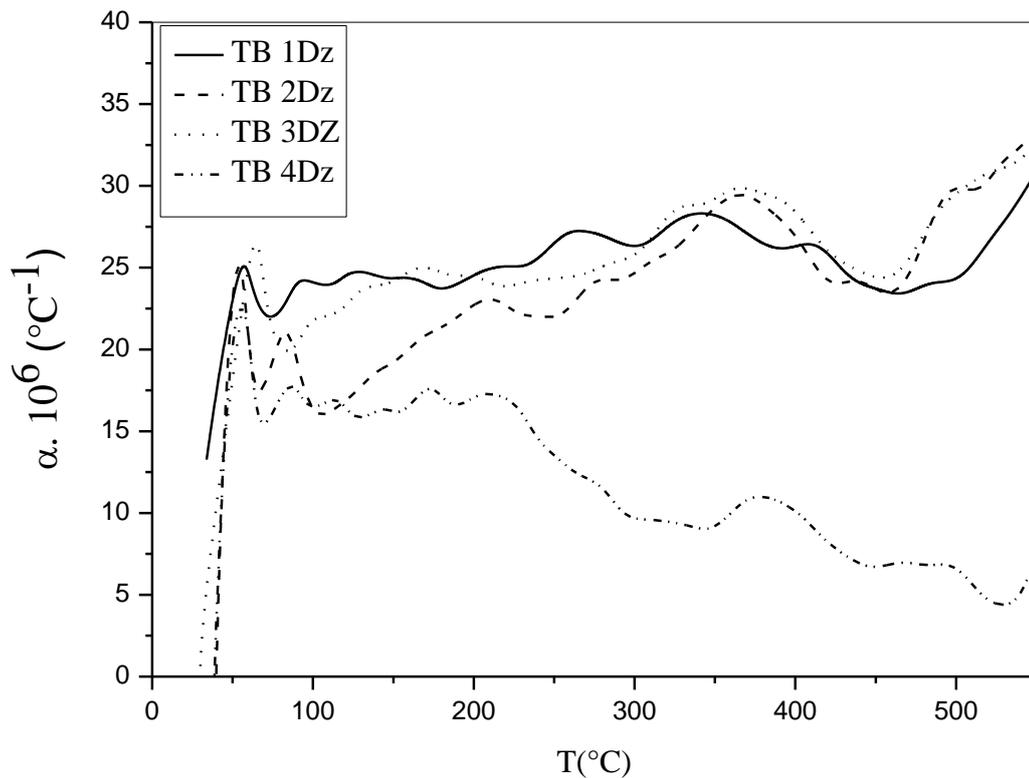


Figure V.11: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction Z des quatre tôles à l'état brut.

### V.1.3. Comportement dilatométrique des tôles à l'état pressé

#### V.1.3.a. Comportement suivant la direction X

D'après la figure V.12, nous constatons que les courbes des coefficients de dilatation thermiques suivant la direction X des quatre tôles sont confondues lorsque la température est inférieure à  $50^{\circ}\text{C}$ . Au delà de cette température, les valeurs de  $\alpha(T)$  ne sont plus les mêmes. Donc, il y a naissance de l'anisotropie qui s'intensifie avec l'augmentation de la température. Quand  $T \geq 250^{\circ}$ ,  $\alpha(T)$  de la tôle 1 est inférieur à celui des autres tôles.

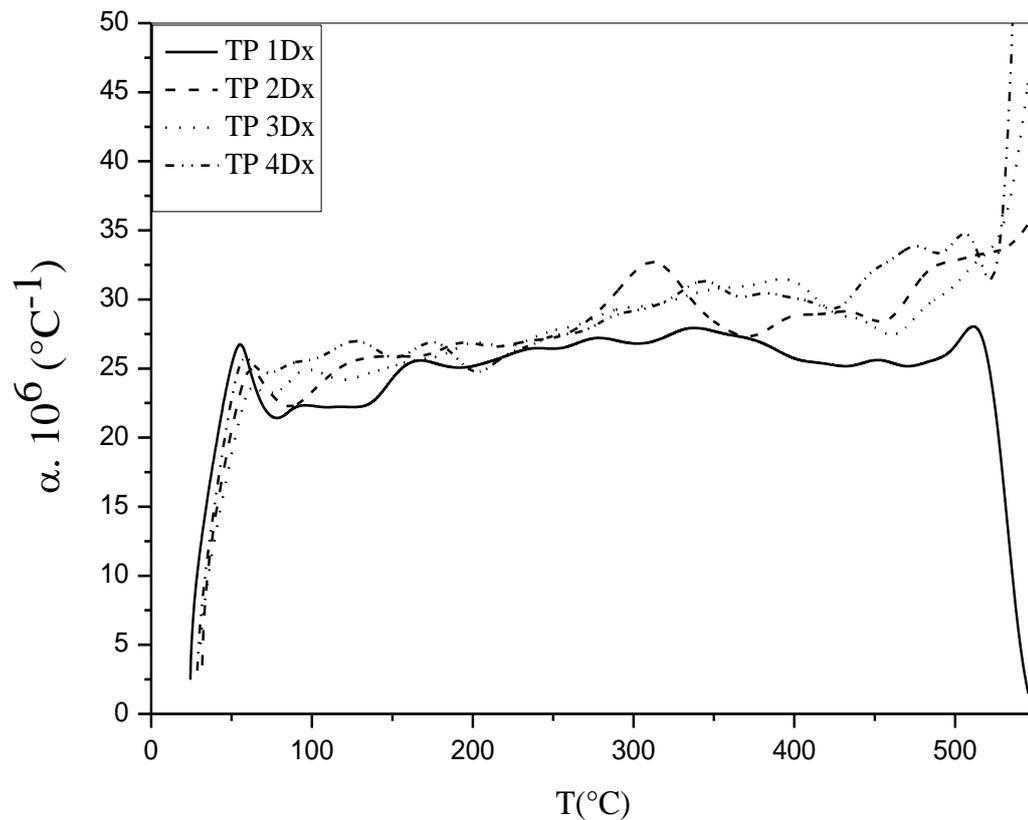


Figure V.12: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction X des quatre tôles à l'état pressé.

### V.1.3.b. Comportement suivant la direction Y

La figure V.13 représente les coefficients de dilatation thermique des différentes tôles mesurés selon la direction Y à l'état pressé. Le comportement dilatométrique des quatre tôles laisse apparaître une anisotropie.  $\alpha_y$  de la tôle 4 se chevauche avec celui des tôles 1, 2 et 3. Il est clair que sur l'ensemble de l'intervalle de température, les coefficients de dilatations thermiques  $\alpha_y$ (tôle 1),  $\alpha_y$ (tôle 2) et  $\alpha_y$ (tôle 3) sont sensiblement égaux.

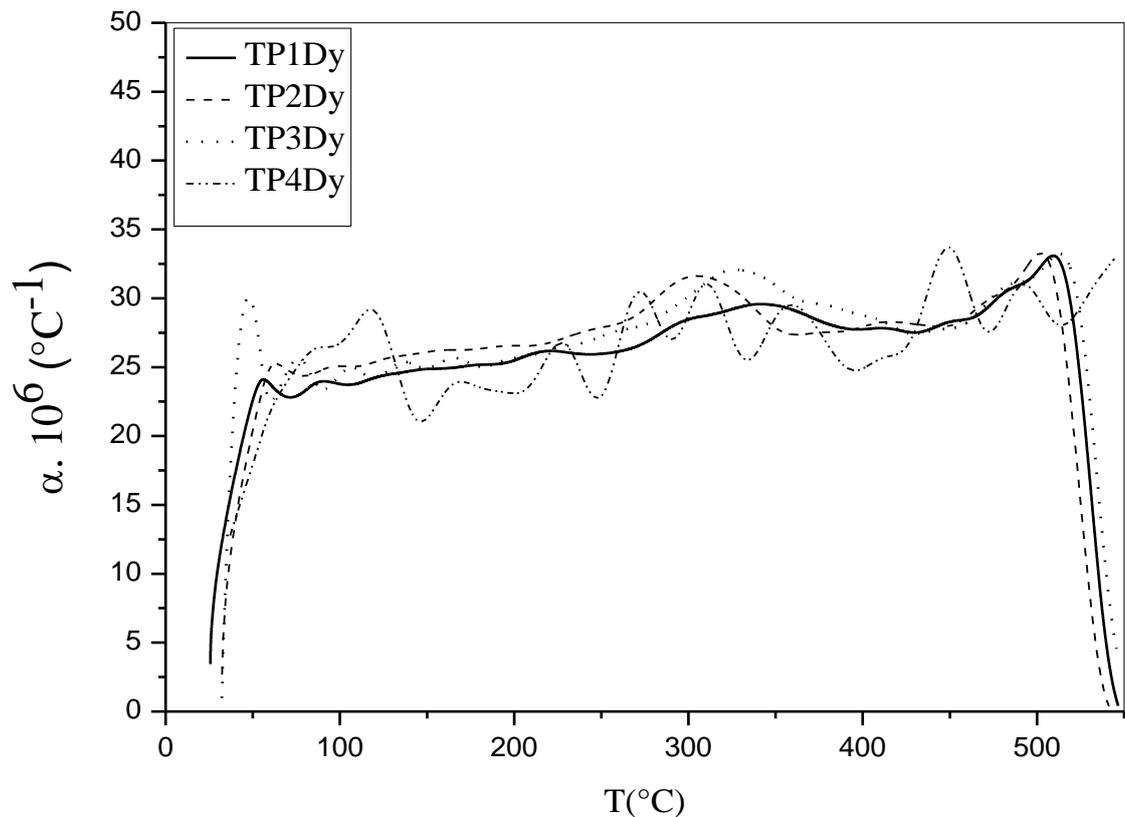


Figure V.13: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température mesuré selon la direction Y des quatre tôles à l'état pressé.

### V.1.3.c. Comportement suivant la direction Z

La figure V.14 représente le coefficient de dilatation thermique selon la direction Z des quatre tôles. Nous constatons que le coefficient de dilatation thermique de la tôle 3 et 4 ont sensiblement la même allure. L'anomalie de la tôle 2 située aux environs de 420 $^{\circ}\text{C}$  est très intense, ce qui est probablement due à une précipitation favorisée par une importante concentration de lacunes.

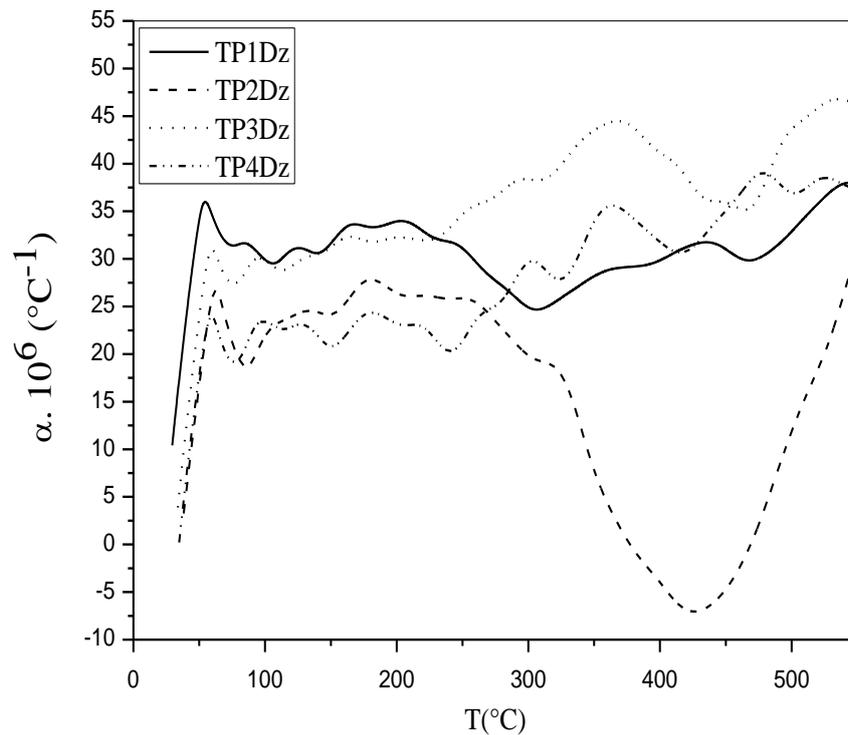


Figure V.14: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z des quatre tôles à l'état pressé.

#### V.1.4. Comparaison des comportements dilatométriques des tôles à l'état brut et à l'état pressé

##### V.1.4.a. Comparaison du comportement dilatométrique de la tôle 1 suivant les trois directions X, Y et Z

###### V.1.4. a. 1. Suivant X

Concernant la tôle 1, nous avons mesuré le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X. Nous constatons que le coefficient de dilatation thermique de cette tôle à l'état brut est nettement supérieur à celui de l'échantillon à l'état pressé sur tout l'intervalle de température (Figure V.15). L'échantillon à l'état brut contient plusieurs anomalies dilatométriques. Elles sont probablement liées à la précipitation de la phase durcissante ( $\beta''$ ). Entre 100°C et 300°C, la variation de  $\alpha(T)$  de l'échantillon pressé est presque linéaire.

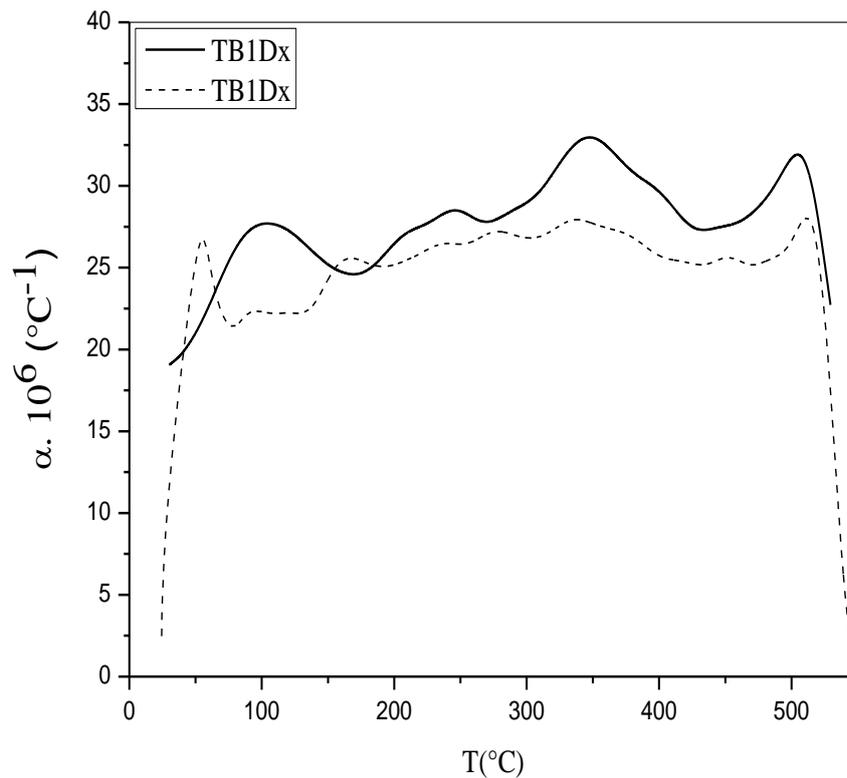


Figure V.15: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 1 aux états brut et pressé.

#### V.1.4. a. 2. Suivant Y

La figure V.16 représente la variations du coefficient de dilatation thermique de la tôle 1, mesuré suivant Y, à l'état brut et pressé. Le coefficient de dilatation thermique de l'échantillon pressée selon la direction Y est largement inférieur à  $\alpha(T)$  de la tôle 1 à l'état brut à partir de 50°C jusqu'à 420°C.

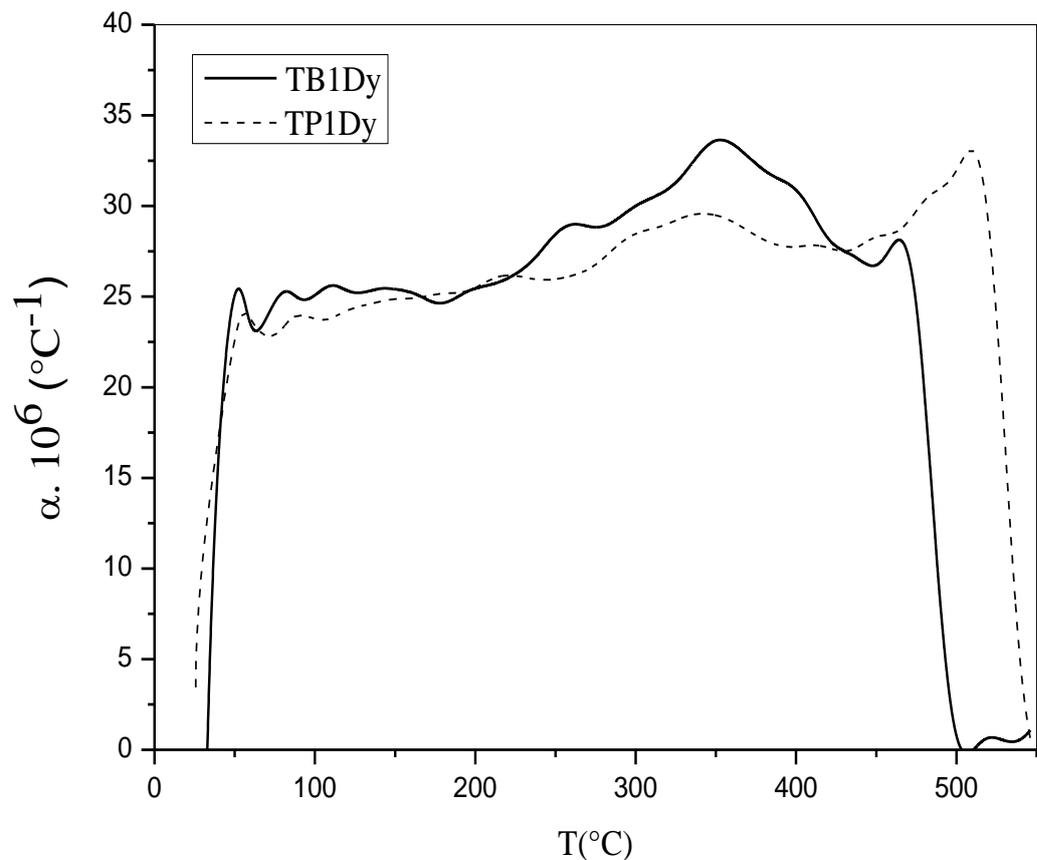


Figure V.16: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 1 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.a.3. Suivant Z

La figure V.17 représente la variations du coefficient de dilatation thermique de la tôle 1, mesuré suivant Z. Dans l'ensemble de l'intervalle de température, le coefficient de dilatation thermique de la tôle 1 à l'état pressé est supérieur à celui de l'état brut. Entre 50 et 550°C, les comportements ne diffèrent pas l'un de l'autre. Ils contiennent le même nombre d'anomalies dilatométriques. Les deux courbes ont presque les mêmes formes. Il présente une pic intense à 320°C pour le cas de l'état pressé, qui est probablement due à la coalescence et/ou la dissolution de précipité de la phase  $\beta'$  qui responsables de ce phénomène. et une pic à 480°C liée de la phase  $\beta$ .

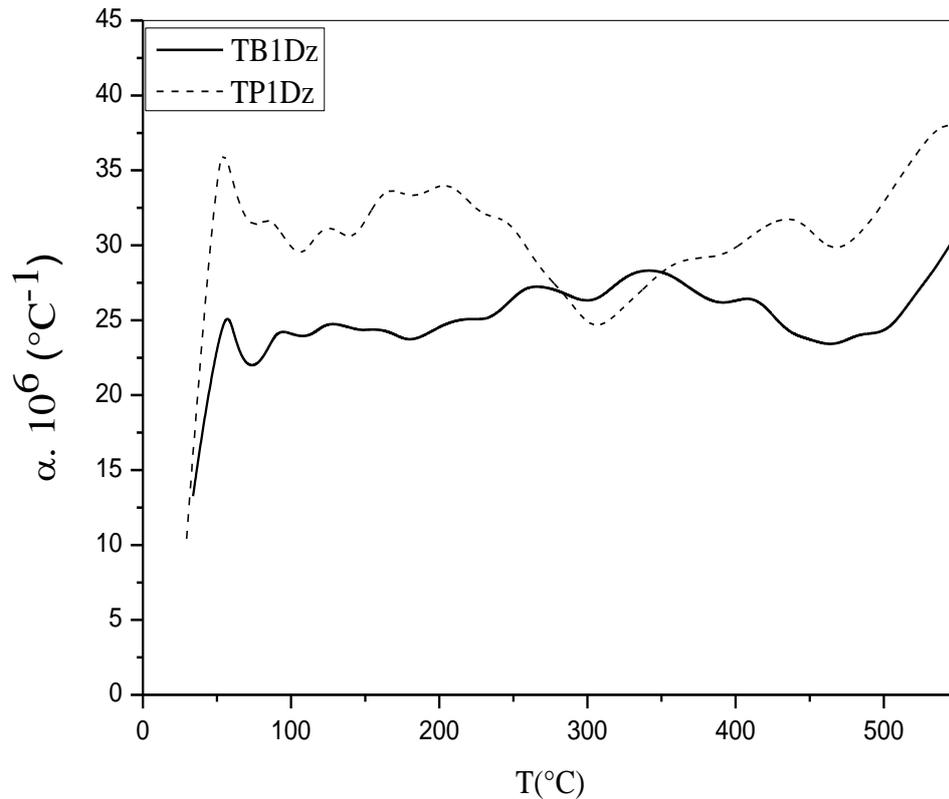


Figure V.17: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 1 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.b. Comparaison du comportement dilatométrique de tôle 2 suivant les trois directions X, Y et Z

##### V.1.4.b.1. Suivant X

La figure V.18 représente l'évolution du coefficient de dilatation thermique de la tôle 2 en fonction de la température, mesuré suivant la direction X à l'état brut et à l'état pressé. On y voit très clairement que l'allure des deux courbes est semblable. A haute température, l'écart entre les deux coefficients devient prononcé. Il y a apparition d'une forte anisotropie. Ce comportement peut être attribué à la dissolution et ou à la coalescence des précipités.

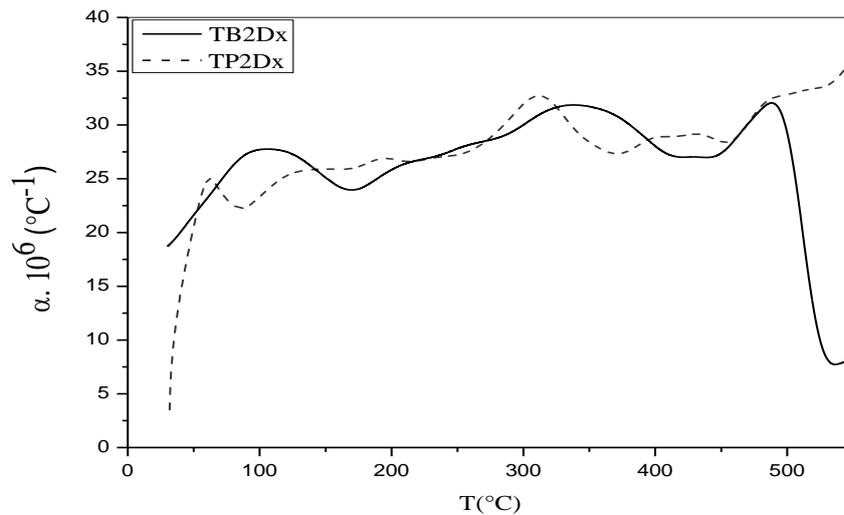


Figure V.18: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 2 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.b.2. Suivant Y

La figure V.19 représente les coefficients de dilatation thermique de la tôle 2 en fonction de la température mesuré suivant l'axe Y dans le cas des deux états.

Les deux courbes ont presque la même allure. Elles comportent plusieurs anomalies dilatométriques dont le nombre est à l'état brut et à l'état pressé. Elles sont probablement liées aux différentes transformations de phases qui peuvent apparaître au cours du cycle de chauffage.

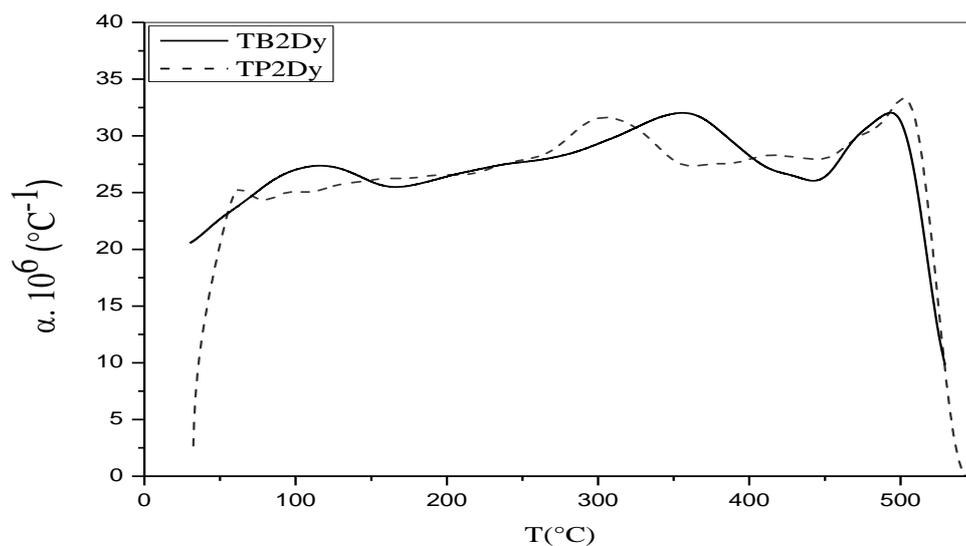


Figure V.19: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 2 aux états brut et pressé.

## V.1.4.b.3. Suivant Z

La figure V.20 illustre le comportement dilatométrique de la même tôle, mais cette fois-ci la mesure est faite selon la direction Z. On y voit très clairement que  $\alpha_z(\text{brut}) < \alpha_z(\text{pressé})$  dans l'intervalle de température 30 et 280°C. Nous remarquons que les pics caractéristiques des zones GP sont différents d'un état à un autre. Entre 30 et 60°C, les courbes se confondent. En plus, nous constatons que  $\alpha_z(\text{pressé})$  est nettement inférieur à  $\alpha_z(\text{brut})$  entre la température 300°C jusqu'à 550°C. Nous remarquons que  $\alpha_z$  de l'échantillon pressé contient très intense aux voisinages de 425°C. certainement, il est lié à la forte concentration de défauts introduits lors du pressage.

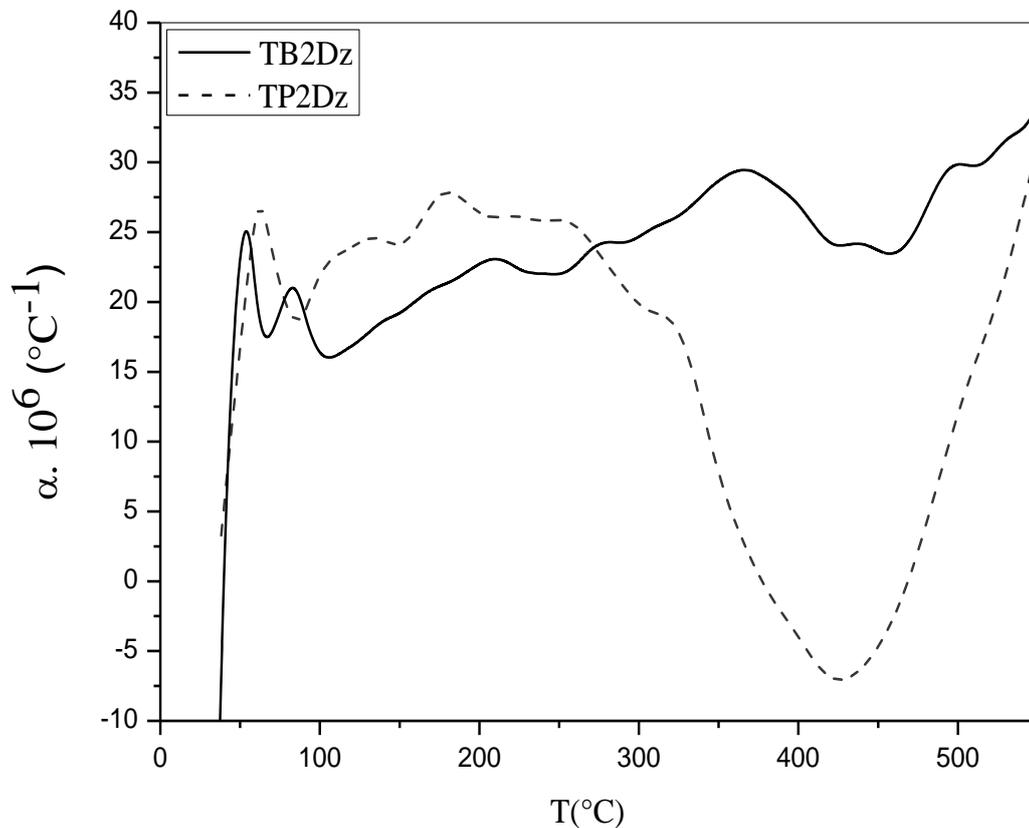


Figure V.20: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 2 aux états brut et pressé.

### V.1.4.c. Comparaison du comportement dilatométrique de la tôle 3 suivant les trois directions X, Y et Z

#### V.1.4.c.1. Suivant X

La figure V.21 représente les variations du coefficient de dilatation thermique de la tôle 3, mesuré suivant la direction X. Nous constatons que l'allure des deux courbes caractérisant les mesures de la dilatation thermique à l'état brut et à l'état pressé sont les mêmes. En plus, les différentes anomalies dilatométriques apparaissent aux mêmes températures. Le comportement de  $\alpha_X(T)$  est isotrope quel que soit l'état brut ou pressé. Les valeurs de  $\alpha_X$  (brut) et  $\alpha_X$  (pressé) sont confondues sur tout le domaine de températures

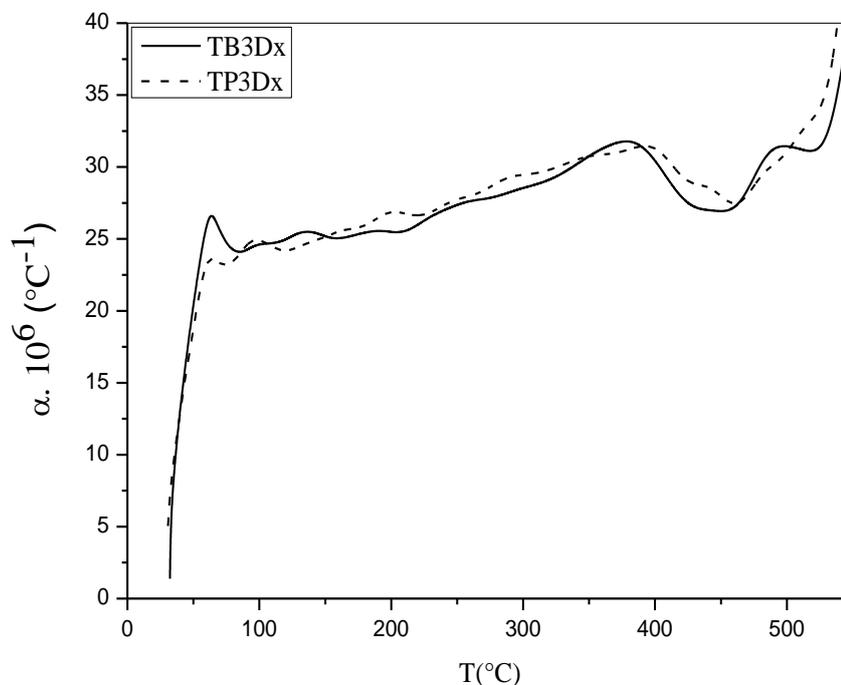


Figure V.21: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 3 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.c.2. Suivant Y

La figure V.22 illustre le comportement dilatométrique de la tôle 3 suivant la direction Y. Les anomalies dilatométriques caractéristiques des zones GP apparaissent plutôt à l'état pressé que selon l'état brut. L'intensité de l'anomalie à l'état pressé est intense devant celle de l'état brut.  $\alpha_Y$ (brut) est inférieure à celui obtenu à l'état pressé. Les maximums des pics caractéristiques des

zones GP sont très importants. Nous remarquons que la différence entre les maximums du coefficient de dilatation thermique mesuré dans le cas de l'état brut et celui déterminé pour l'état pressé dépasse 20%. A partir de 230°C, il y a une forte anisotropie.

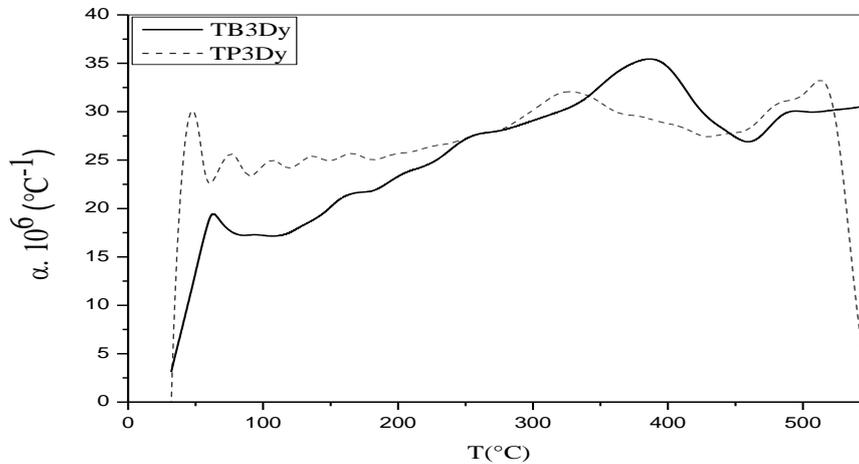


Figure V.22: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 3 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.c.3. Suivant Z

La figure V.23 représente les variations du coefficient de dilatation thermique de la tôle 3 suivant la direction Z. Nous constatons que l'allure des courbes caractérisant les mesures de la dilatation thermique pour les deux cas est la même. Les différentes anomalies dilatométriques sont situées aux mêmes températures. Entre 25°C et 50°C, les deux courbes se confondent. Par contre, les coefficients de dilatations thermiques ne sont pas les mêmes, c'est à dire que  $\alpha_z(\text{brut}) \leq \alpha_z(\text{pressé})$  sur le reste du domaine de température.

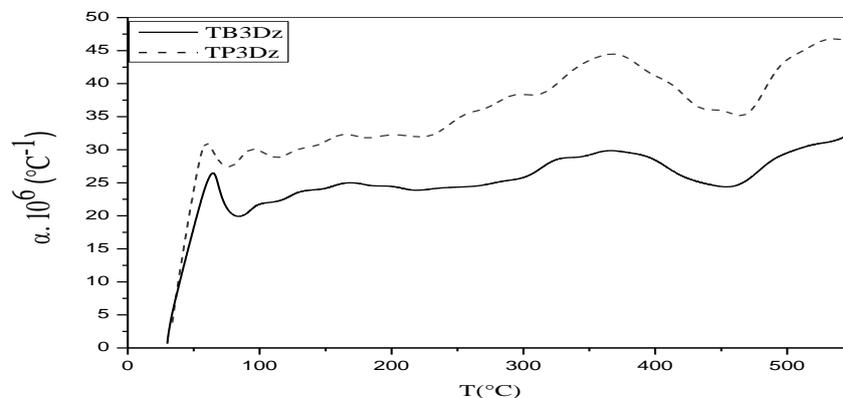


Figure V.23: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 3 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.d. Comparaison du comportement dilatométrique de tôle 4 suivant les trois directions X, Y et Z

##### V.1.4.d.1. Suivant X

D'après la figure V.24, les courbes dilatométriques à l'état brut et à l'état pressé obtenues suivant la direction X sont différentes. Entre 25 et 50°C les deux courbes se confondent. Nous constatons que le coefficient de dilatation thermique de l'échantillon à l'état brut est supérieure à celui de l'échantillon à l'état pressé sur l' intervalle de température 25 - 420°C. Au delà de cette température,  $\alpha_x(\text{pressé})$  devient supérieur à  $\alpha_x(\text{brut})$ . On remarque que l'échantillon à l'état brut contient plusieurs anomalies dilatométriques, dont deux pics situés à 120°C et à 340°C intenses.

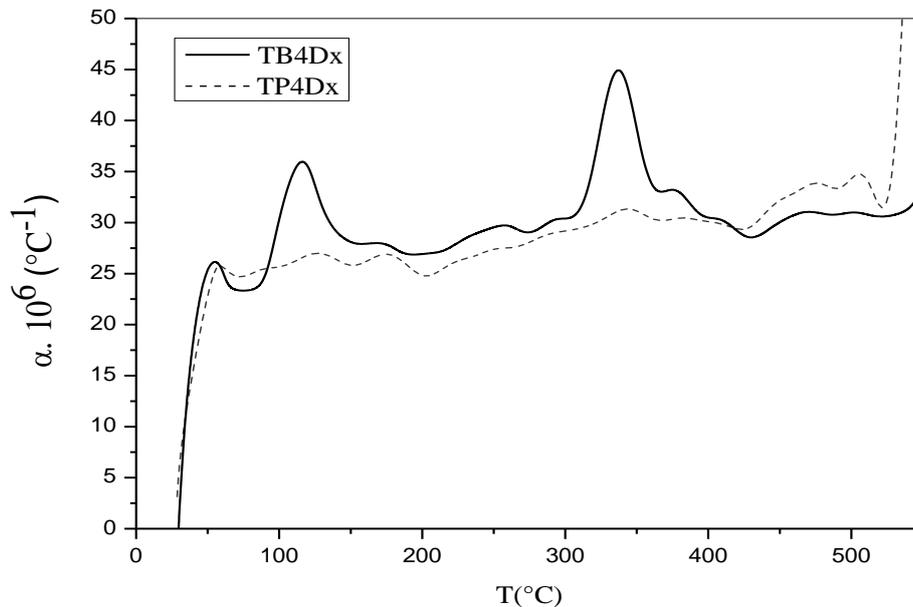


Figure V.24: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction X de la tôle 4 aux états brut et pressé.

##### V.1.4.d.2. Suivant Y

La figure V.25 représente la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$  en fonction de la température de la tôle 4 à l'état brut et à l'état pressé.

Le coefficient de dilatation thermique diffère d'un cas à un autre. Pour l'état brut, la courbe est presque linéaire sur un large intervalle de température 25 - 530°C. Pour l'état pressé, il y a la présence de plusieurs anomalies dilatométriques dont les intensités sont variables.

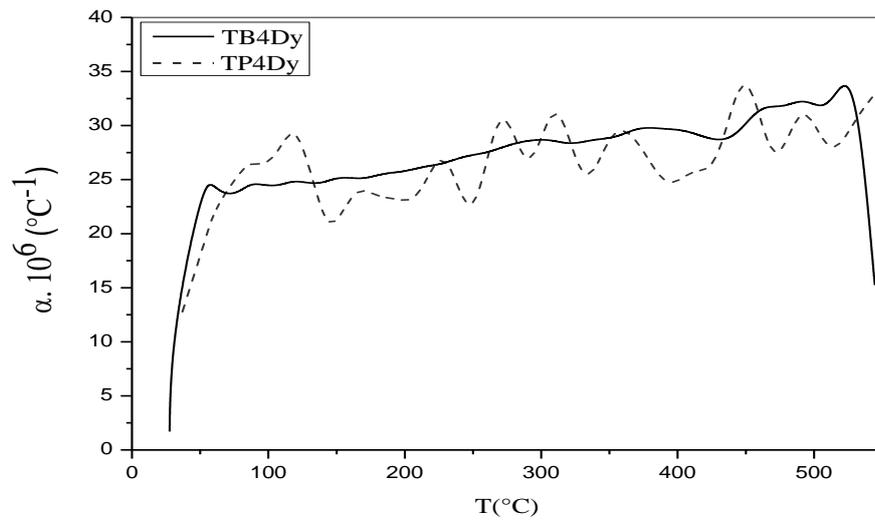


Figure V.25: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Y de la tôle 4 aux états brut et pressé.

#### V.1.4.d.3. Suivant Z

Les courbes de la figure V.26 représentent les coefficients de dilatation thermique en fonction de la température à l'état brut et à l'état pressé de la tôle 4. Nous constatons que les deux courbes sont différentes sur tout l'intervalle de température. Le coefficient de dilatation thermique des deux tôles diverge. Il y a une forte anisotropie. En plus, nous remarquons que le coefficient de dilatation thermique de l'état brut mesuré suivant l'axe (Z) est très inférieure à celui de l'état pressé.

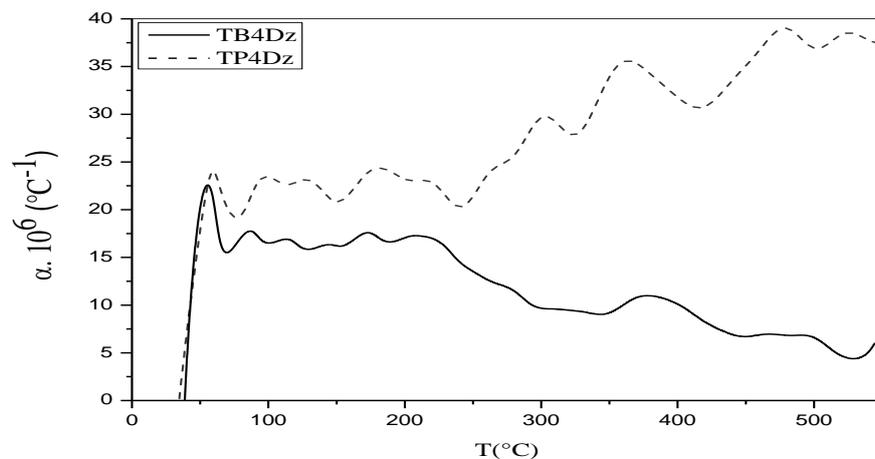


Figure V.26: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon la direction Z de la tôle 4 aux états brut et pressé.

## V.2. Etude par la diffraction des rayons X

### V.2.1. Cas des tôles à l'état brut

La diffraction des rayons X est le moyen le plus utilisable pour étudier l'évolution de la microstructure de diverse alliages à base d'aluminium étudié.

Les spectres de diffraction des rayons X des quatre tôles étudiés à l'état brut est présenté dans la figure V.27. Selon les fichiers ASTM, les pics de diffraction enregistrés correspondent à la structure de la matrice  $\alpha$ (CFC) de l'aluminium.

Nous avons remarqué que la réflexion la plus intense est celle due au plans (311) dans le cas de la tôle 2, 3 et 4 au lieu du pic (111) de l'aluminium. Ceci suggère l'existence d'une orientation privilégiée, car les alliages sont des tôles qui ont subi un laminage durant le procédé de fabrication. ceci est en bon accord avec les résultats de Khafri [261].

Nous remarquons aussi des variations de l'intensité des pics de diffraction entre les quatre tôles. Cette différence peut être due aux différents teneurs des éléments d'additions.

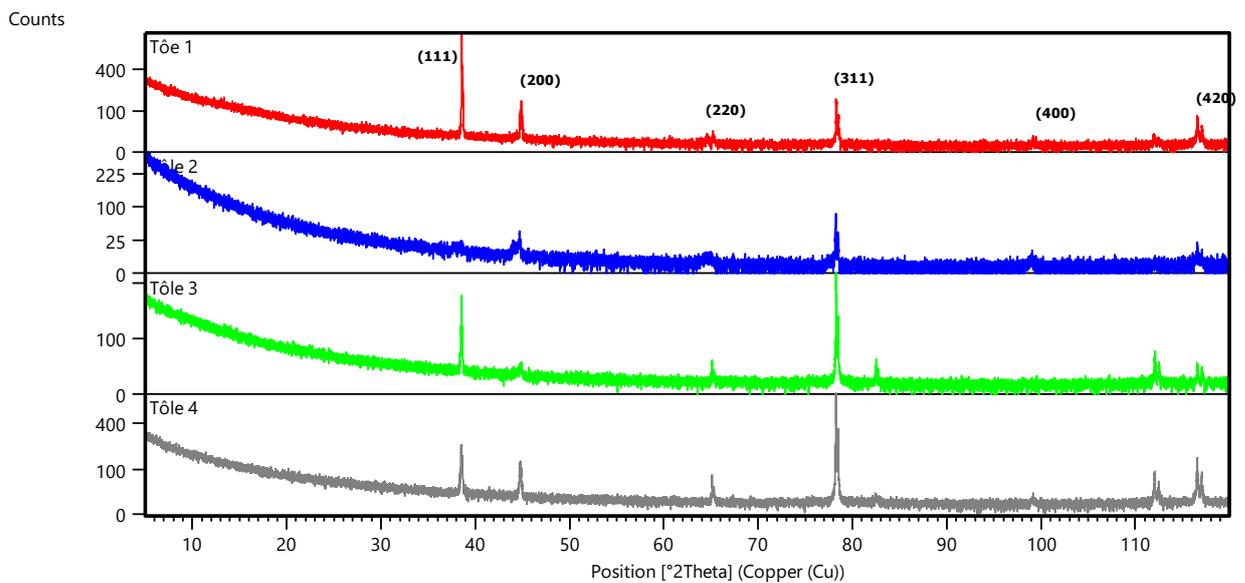


Figure V.27: Diffractogrammes des rayons X des quatre alliages à l'état réception.

### V.2.2. Cas des tôles à l'état homogénéisé

Les spectres de diffractions des rayons X des quatre tôles après homogénéisation à 540°C pendant 90 min et la trempe à l'eau froide sont présentés par la figure V.28 respectivement.

Nous remarquons que toutes les raies correspondent à la structure CFC de  $\alpha$  aluminium. Ces spectres ont la même allure que ceux obtenus à l'état brut, et la réflexion la plus intense ici est celle due au plan (220) au lieu du pic (111) de l'aluminium. La variation de l'intensité des pics est liée à l'anisotropie.

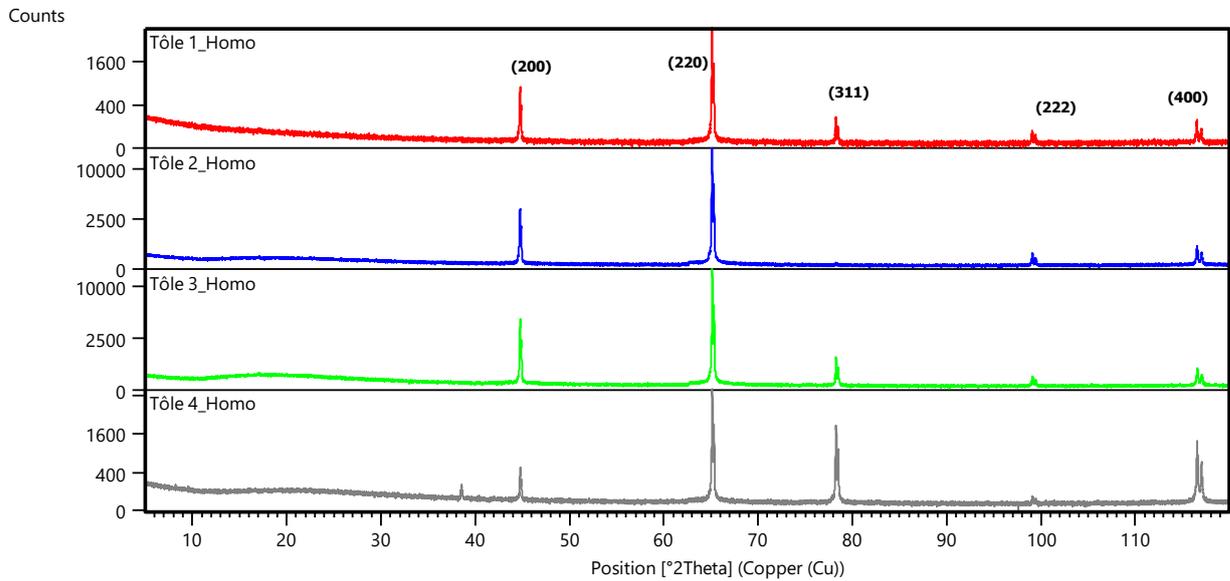


Figure V.28: Diffractogrammes des rayons X des quatre alliages après l'homogénéisation à 540°C pendant 90 min et la trempe à l'eau froide

### V.2.3. Cas des tôles à l'état pressé

La figure V.29 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des quatre tôles pressés. Les spectres apparaissent presque identiques à ceux obtenus dans le cas des alliages à l'état brut. On constate que les pics présents correspondent à la structure (CFC) de la matrice  $\alpha$  aluminium, la réflexion la plus intense pour les tôles 1, 2 et 3 est (111) sont identiques à l'état de réception, et pour la tôle 4, le pic le plus intense est (200) au lieu du pic (111). Ceci suggère l'existence d'une orientation privilégiée.

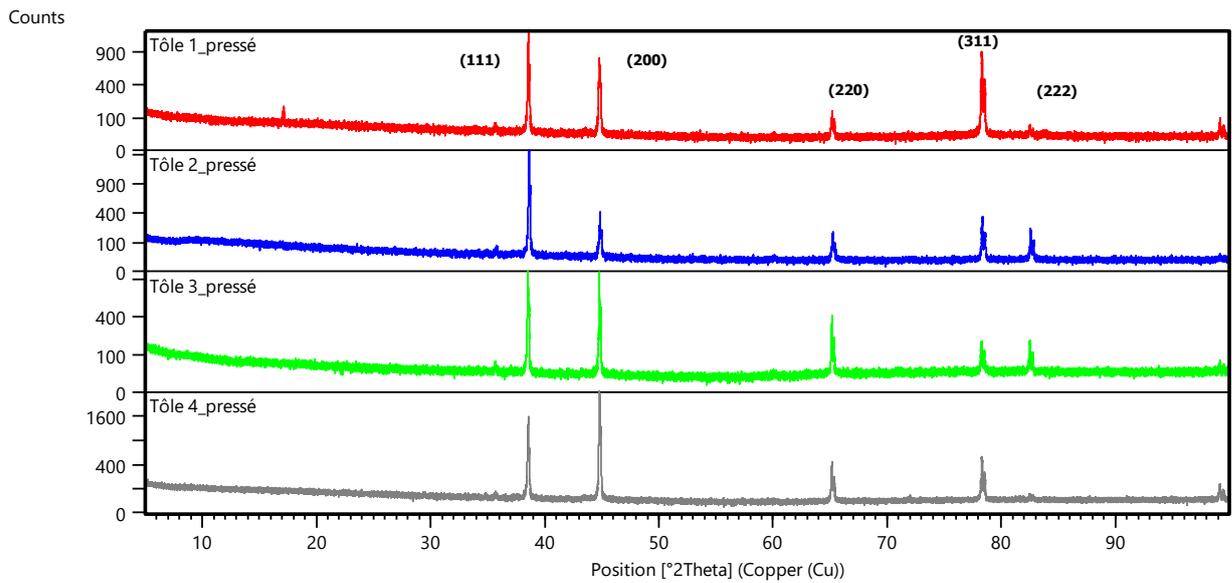


Figure V.29: Diffractogrammes des rayons X des quatre alliages à l'état pressé

#### V.2.4.Cas de la tôle1 aux l'état brut, homogénéisé et pressé

La figure V.30 représente le spectre des rayons X de la tôle 1 dans les états brut, homogénéisé et pressé.

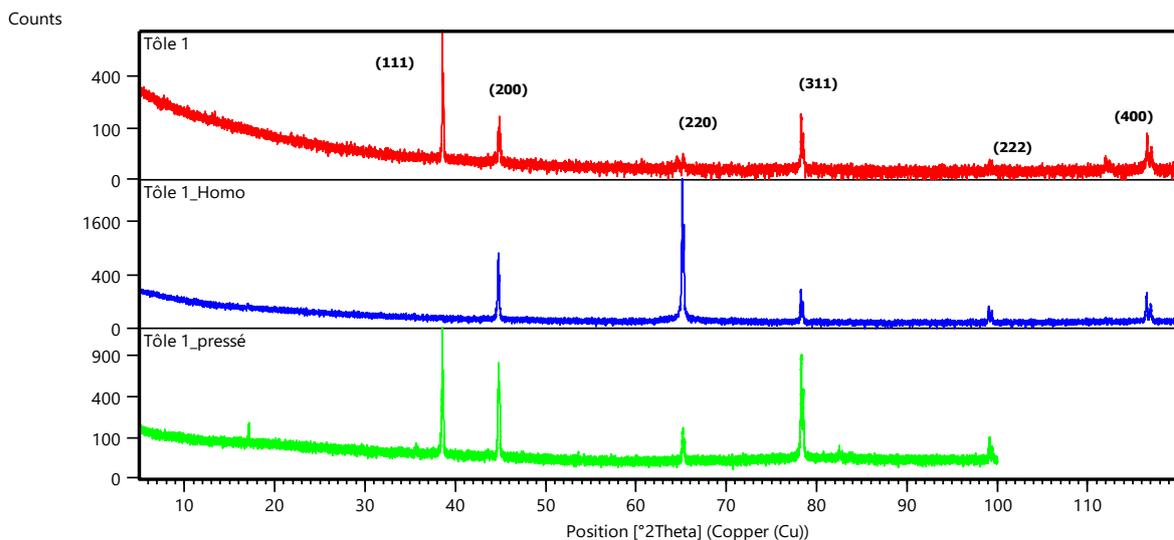


Figure V.30: Diffractogrammes des rayons X de la tôle 1 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.

Nous constatons que les trois graphes contiennent différentes anomalies. Certaines apparaissent dans l'un ou l'autre spectre. Leur intensité et l'angle d'apparition diffèrent en fonction du traitement que subit l'échantillon.

### V.2.5. Cas de la tôle 2 aux l'état brut, homogénéisé et pressé

La figure V.31 représente le spectre des rayons X de la tôle 2 dans les états brut, homogénéisé et pressé.

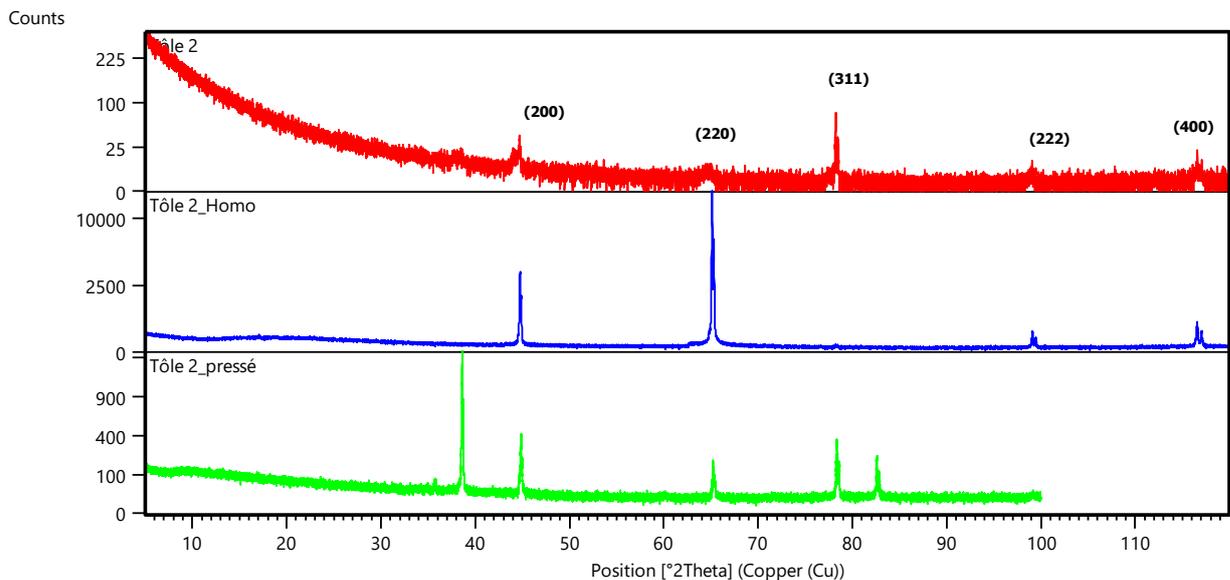


Figure V.31: Diffractogrammes des rayons X de la tôle 2 aux l'état brut, homogénéisé et pressé

La situation est analogue au cas précédent. Les intensités et les angles des pics changent d'un état à un autre.

### V.2.6. Cas de la tôle 3 dans les états brut, homogénéisé et pressé

La figure V.32 représente le spectre des rayons X de la tôle 3 dans les états brut, homogénéisé et pressé

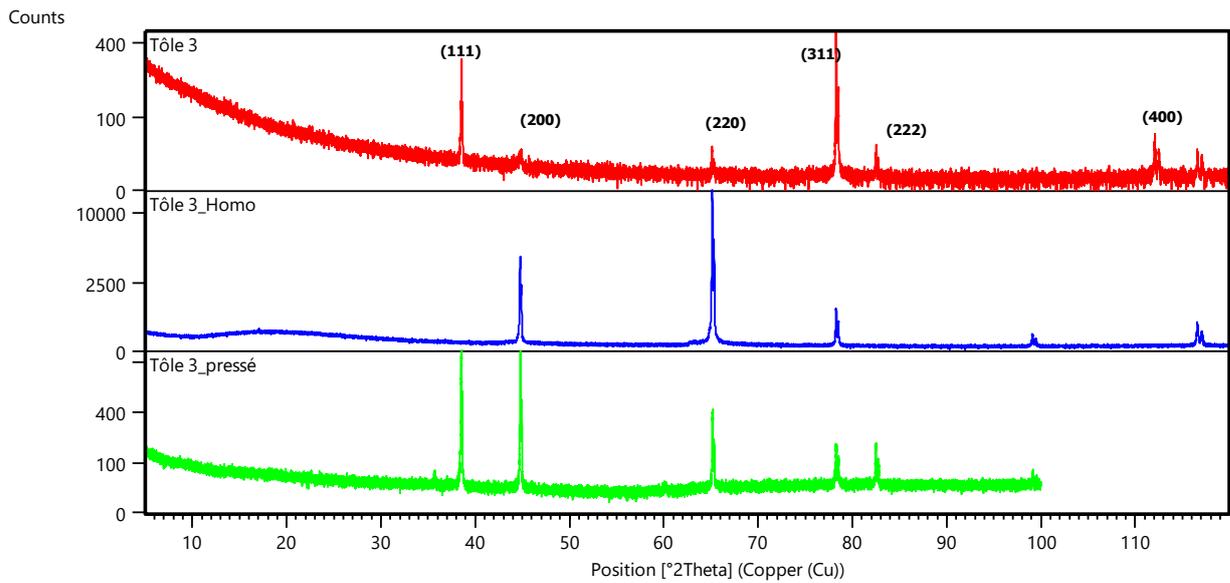


Figure V.32: Diffractogrammes des rayons X de la tôle 3 aux l'état brut, homogénéisé et pressé

De la même manière que les deux cas précédents, Les intensités et les angles des pics changent d'un état à un autre.

### V.2.7.Cas de la tôle 4 dans les états brut, homogénéisé et pressé

La figure V.33 représente le spectre des rayons X de la tôle 4 dans les états brut, homogénéisé et pressé

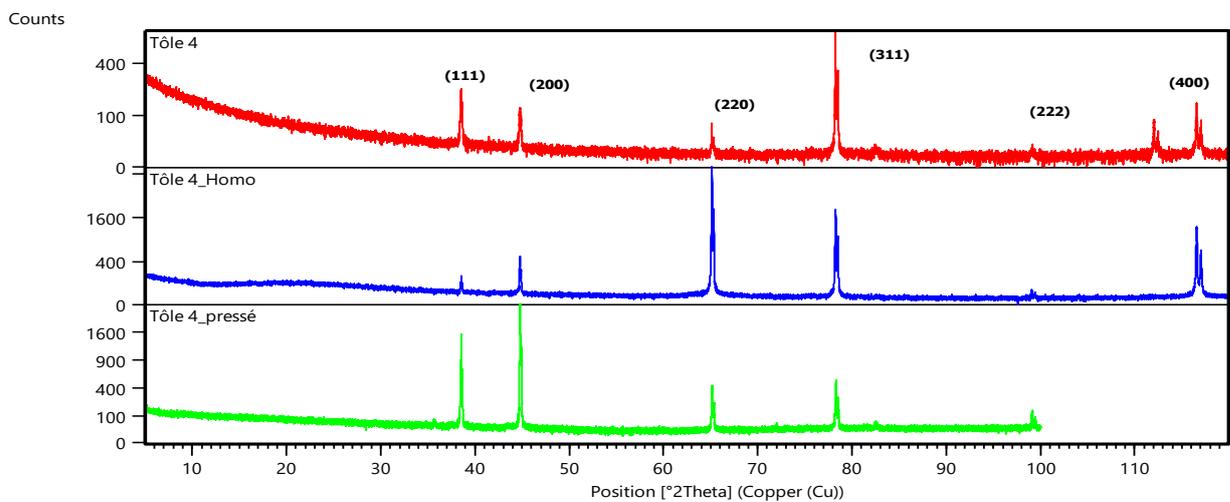


Figure V.33: Diffractogrammes des rayons X de la tôle 4 aux l'état brut, homogénéisé et pressé.

Concernant la tôle 4, le pic caractérisant l'orientation privilégiée est maintenant située à  $79^\circ$  (311) pour l'état brut. Quant à l'état homogénéisé, elle apparaît à  $65^\circ$  (220). Dans le pressé, elle passe à  $45^\circ$  (200). Il est de même des intensités et des angles des pics changeant d'un cas à un autre.

### V.3. Etude des matériaux par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a permis de suivre l'évolution microstructurale des tôles étudiées à l'état brut, à l'état pressé et après le traitement d'homogénéisation à  $540^\circ\text{C}$  pendant 90 minutes.

#### V.3.1. Cas de l'état brut

##### V.3.1.a. Cas de la tôle 1

La figure V.34 représente la courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de la tôle 01 à l'état brut. La courbe est obtenue en utilisant une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La courbe de DSC montre la présence trois pics exothermiques situés aux températures :  $192^\circ\text{C}$  (I),  $438^\circ\text{C}$  (II) et  $541^\circ\text{C}$  (III). Le premier pic exothermiques (I) est attribué à la réaction de la précipitation de la phase métastables  $\beta''$ . Le second pic exothermique (II) est relatif à la réaction de précipitation de la phase  $\beta'$ . Le dernier pic exothermique (III) est probablement lié à la formation de la phase  $\beta$  et de Si. Concernant les pics endothermiques, le plus large (a) situé aux environs de  $123^\circ\text{C}$  est attribué à la dissolution des zone GP et / ou des co-clusters de Mg et Si. second pic endothermique (b)  $239^\circ\text{C}$  est attribué à la dissolution de la phase  $\beta''$ . Et le dernier pic endothermique (c)  $463^\circ\text{C}$  est lié à la dissolution de la phase  $\beta'$ .



la Figure V.34: Courbe de DSC de la tôle 1 à l'état brut

### V.3.1.b. Cas de la tôle 2

La figure V.35 illustre la courbe de DSC de la tôle 2 à l'état brut obtenu en utilisant la même vitesse de chauffage ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

On observe les mêmes pics exothermiques comme dans la tôle 2. Dans ce cas, les pics apparaissent à des températures différentes. Ils sont trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures :  $191^{\circ}\text{C}$  (I),  $350^{\circ}\text{C}$  (II) et  $499^{\circ}\text{C}$  (III). Le premier pic exothermique (I) est attribué à la formation de phase  $\beta''$ . Le deuxième pic exothermique (II) correspond à la formation de la phase  $Q'$ . Le dernier pic exothermique (III) est lié à la formation de phase  $\beta$ . Concernant les pics endothermiques, le premier apparaissant à  $125^{\circ}\text{C}$  (a), est attribué à la dissolution des zones GP. Le second pic endothermique (b)  $265^{\circ}\text{C}$  est attribué à la dissolution de la phase  $\beta''$ . Le dernier pic endothermique (c)  $463^{\circ}\text{C}$  est lié à la dissolution de la phase  $Q'$ .

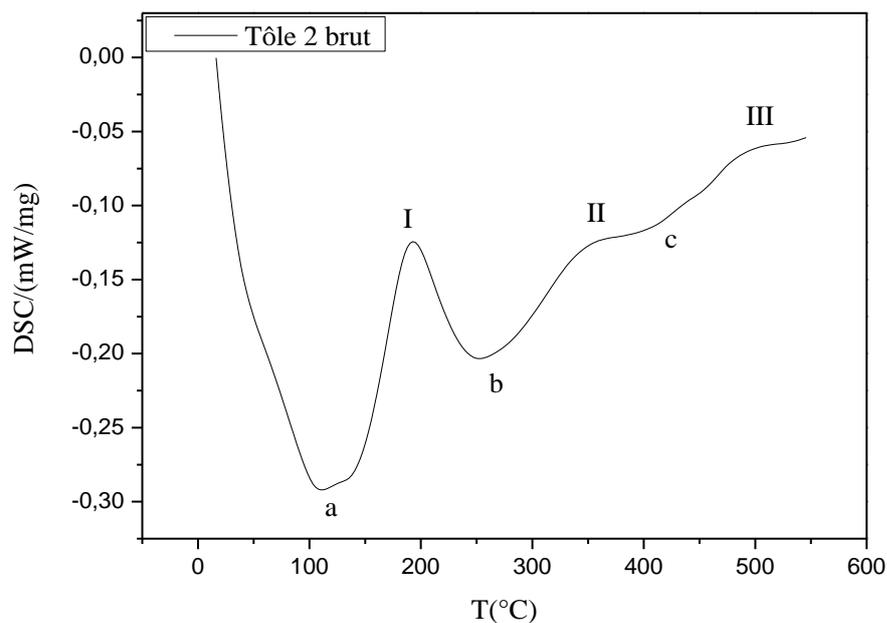


Figure V.35: Courbe de DSC de la tôle 02 à l'état brut

### V.3.1.c. Cas de la tôle 3

La figure V.36 représente la courbe de DSC de l'échantillon prélevé de la tôle 03 à l'état brut. La mesure de la DSC a été faite avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  égale à des autres cas.

La courbe de la tôle 3 présente deux pics exothermiques et deux pics endothermiques. Les deux pics exothermiques sont situés aux températures: 175°C (I) et 442°C (II). Le premier pic (I) est attribué à la formation de la phase  $\beta''$ . cela est en bon accord avec les résultats de Chakrabarti et al [48]. Le dernier pic exothermique (II) est dû à la formation de la phase stable  $\beta$ . Les pics endothermiques apparaissent aux températures: 83°C (pic a) et 237°C (pic b) Le premier pic endothermique (a) correspond à la dissolution des zones (Gp) et ou des clusters de Mg et de Si. Le pic (b) est attribué à la dissolution de la phases  $\beta''$

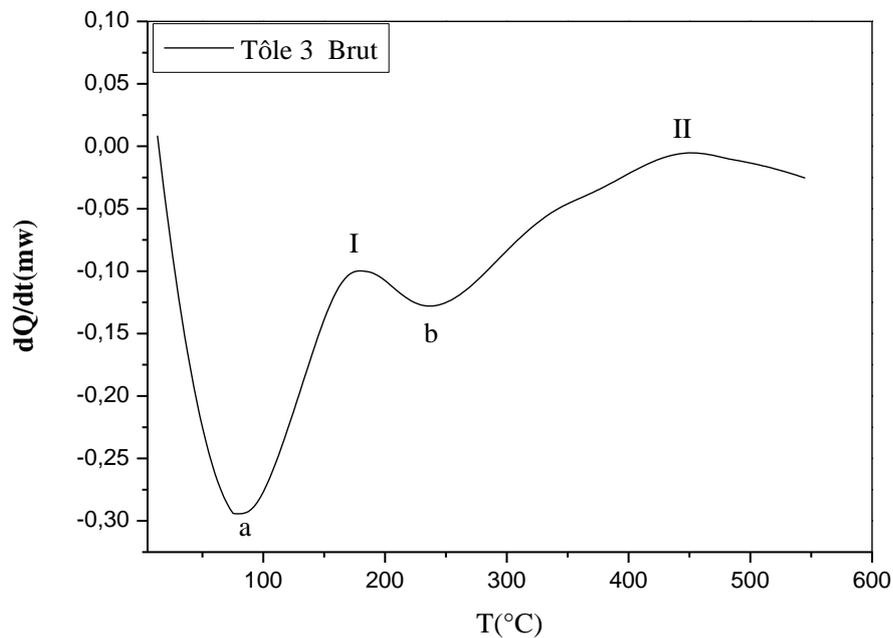


Figure V.36: Courbe de DSC de la tôle 3 à l'état brut

#### V.3.1.d. Cas de la tôle 4

La courbe de DSC de la tôle 4 montre aussi trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures: 189°C (I), 385°C (II) et 532°C. Le pic situé à 189°C est attribué à la formation de la phase  $\beta''$ . Le deuxième pic exothermique (II) situé à 385°C correspond à la formation de la phase  $Q'$ . Le dernier pic exothermique (III) (532°C) est lié à la formation de la phases  $\beta$ . Passons aux pics endothermiques qui apparaissent aux températures: 109°C (a), 257°C (b) et 432°C (c). Le premier pic endothermique (a) correspond à la dissolution des zone GP et/ou les clusters de Mg et Si. Le pic (b) est attribué a la dissolution de la phase  $\beta''$  et le dernier pic endothermique est lie à la dissolution de la phase  $Q'$ .

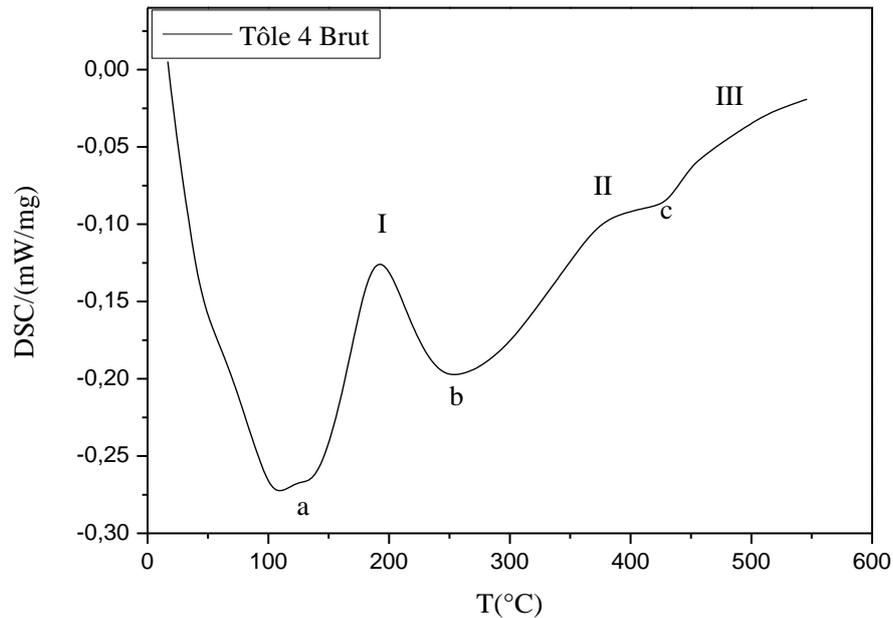


Figure V.37 : Courbe de DSC de la tôle 4 à l'état brut

### V.3.2. Cas de l'état homogénéisé

#### V.3.2.a. Tôle 1

La figure V.38 présente la courbe de DSC de la tôle 1 homogénéisé à 540°C pendant 90 min et trempé à l'eau. Il est clair que cette courbe présente un pic exothermique et deux pics endothermiques. Le pic (I) exothermique situé aux environs de 192°C et les pics endothermiques sont situés aux températures 120°C et 262°C. Le pic (I) est attribué à la formation des deux phases  $\beta''$  et  $\beta'$ . L'augmentation de la DSC après le pic (b) est probablement due à la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  avec des particules de Si. Les réactions endothermiques sont attribuées à la dissolution des zones GP et/ou des clusters de Mg et Si (pic a). Le pic (b) est attribué à la dissolution des deux phases  $\beta''$  et  $\beta'$  respectivement.

#### V.3.2.b. Tôle 2

Dans le cas de la tôle 2, La courbe DSC (Figure V.39) montre deux pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures 185°C(I) et 446°C(II). Le premier pic exothermique situé autour de 185°C est attribué à la précipitation de la phase métastable  $\beta''$ . Le second pic exothermique situé aux voisinages de 446°C est attribué à la formation de la phase stable  $\beta$ . Dans le cas de cette même tôle, les pics endothermiques

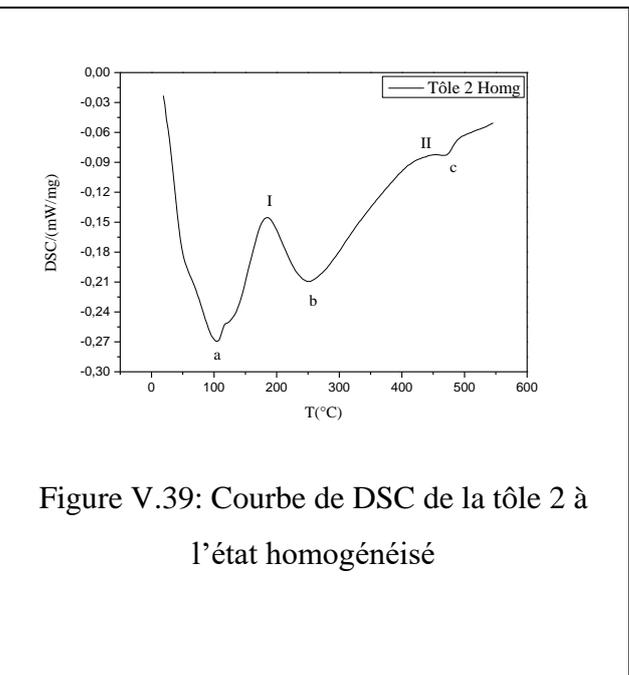
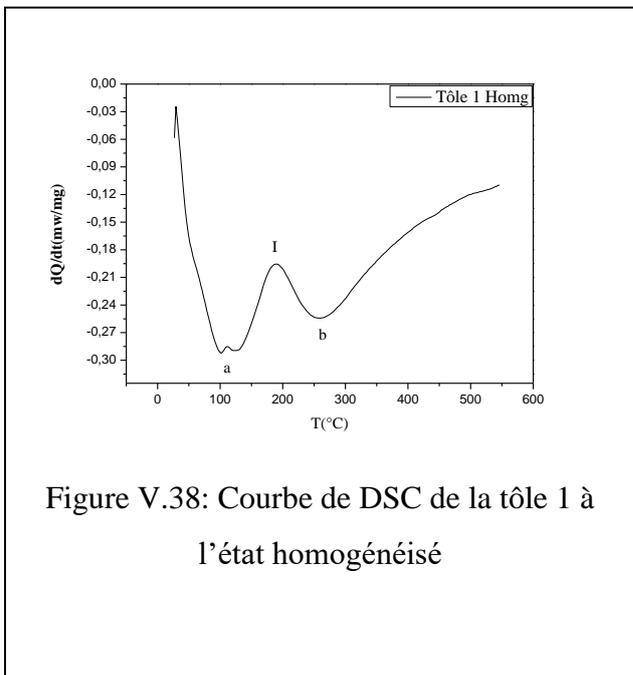
apparaissent aux environs de 103°C(a), 253°C(b) et 474°C(c). Le premier pic endothermique (a) correspond à la dissolution des zone GP. Le pic (b) est attribué a la dissolution de la phase β'' et le dernier pic endothermique est lie à la dissolution de la phase Q'.

**V.3.2.c. Tôle 3**

Dans le cas de la tôle 3, la courbe de DSC (Figure V.40) présente deux pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures 187°C(I) et 429°C(II). Le premier pic exothermique est attribué à la précipitation des deux phases métastables β'' et β'. Le second pic exothermique est attribué à la formation de la phase stable β. Pour les pics endothermiques qui apparaissent aux environs de 105°C(a), 263°C(b) et 468°C(c) correspondent à la dissolution des phases précédentes.

**V.3.2.d. Tôle 4**

La courbe de DSC de la tôle 4 (Figure V.41) montre un pic exothermique et deux pics endothermiques. Le pic exothermique est situé à la température 187°C(I) et correspond à la formation des trois phases β'', β' et Q'. La montée de la courbe de DSC après le second pic endothermique est probablement liée à la formation de la phase stable β. Les pics endothermiques apparaissent respectivement aux températures 102°C(a) et 262°C(b). Le pic (a) correspond à la dissolution des zones GP et /ou des clusters de Mg et de Si. Le pic (b) est attribué à la dissolution des phases β'', β' et Q'.



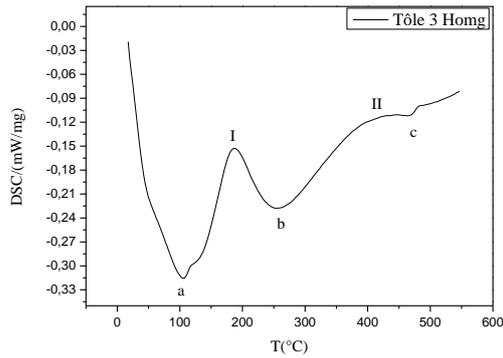


Figure V.40: Courbe de DSC de la tôle 3 à l'état homogénéisé

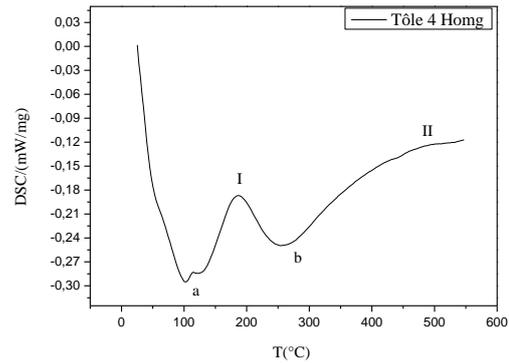


Figure V.41: Courbe de DSC de la tôle 4 à l'état homogénéisé

### V.3.3. Cas de l'état pressé

#### V.3.3.a. Tôle 1

La figure V.42 présente la courbe de DSC de la tôle 1 à l'état pressé obtenue lors du cycle de chauffage de l'ambiante jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. On observe trois pics exothermiques et quatre pics endothermiques. Les pics exothermiques sont respectivement situés aux températures 176°C, 398°C et 497°C. Les pics endothermiques apparaissent aux températures 109°C, 229°C, 445°C et 511°C. Le premier pic exothermique est attribuée à la formation de la phase durcissant  $\beta''$ . Le second pic exothermique est attribué à la formation de la phase  $\beta'$ , le dernier pic est probablement lié à la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  et de Si. Concernant les pics endothermiques. Le premier pic endothermique qui apparaisse à 240°C (a), correspond à la dissolution des zones GP et /ou les clusters, le pic (b) est attribué a la dissolution de la phase  $\beta''$ , le troisième pic (c) est accordé à la dissolution de la phase  $\beta$  et le dernier pic (d) endothermique est lie à la dissolution de la phase  $\beta$ .

#### V.3.3.b. Tôle 2

La figure V.43 présente la courbe de DSC de la tôle 2 obtenue lors du cycle de chauffage de l'ambiante jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Cette courbe de DSC présente cinq pics dont trois sont exothermiques et les deux autres sont endothermiques. Le pic exothermique situé à 186°C correspond à la réaction de précipitation de la phase  $\beta''$ . Le pic

exothermique situé à 352°C est attribué à la précipitation des deux phases métastables  $\beta'$  et  $Q'$ . Le dernier pic exothermique situé à 493°C est probablement lié à la précipitation de la phase d'équilibre  $\beta$ . Alors que les pics endothermiques sont situés respectivement aux températures 100°C et 231°C. Le premier pic endothermique est attribué à la dissolution des zones GP. Le second pic endothermique est probablement dû à la dissolution de la phase durcissante  $\beta''$ .

### **V.3.3.c. Tôle 3**

La figure V.44 illustre la courbe de DSC de la tôle 3 obtenue lors du cycle de chauffage de l'ambiante jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. On observe quatre pics dont deux sont exothermiques et les deux autres sont endothermiques. Les pics exothermiques sont respectivement situés aux températures 186°C et 474°C, alors que les pics endothermiques sont situés aux températures 99°C et 263°C. Le premier pic exothermique est probablement dû à la précipitation de la phase durcissant  $\beta''$ . Le deuxième pic exothermique est dû à la précipitation de la phase stable  $\beta$ . Le premier endothermique est attribué à la dissolution des zones GP. Le second pic endothermique est probablement dû à la dissolution de la phase durcissant  $\beta''$ .

### **V.3.3.d. Tôle 4**

La figure V.45 présente la courbe de DSC de la tôle 4 obtenue lors du cycle de chauffage de l'ambiante jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. On observe trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Le pic exothermique situé à la température 176°C est probablement dû à la réaction de précipitation de la phase durcissante  $\beta''$ . Le pic exothermique situé à la température 377°C est probablement dû à la précipitation des deux phases métastables  $\beta'$  et  $Q'$ . Le pic exothermique observé à la température 469°C est attribué à la réaction de précipitation des de la phase d'équilibre  $\beta$ . Les pics endothermiques sont respectivement situés aux températures 105°C, 242°C et 414°C. Le premier pic endothermique est probablement dû à la dissolution des zones GP. Le second pic endothermique est attribué à la dissolution des phases  $\beta''$ . Le dernier pic endothermique est probablement lié à la dissolution de la phase métastables  $\beta$ .

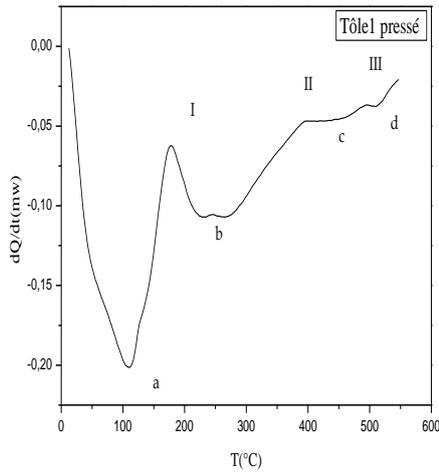


Figure V.42: Courbe de DSC de la tôle 1 à l'état pressé

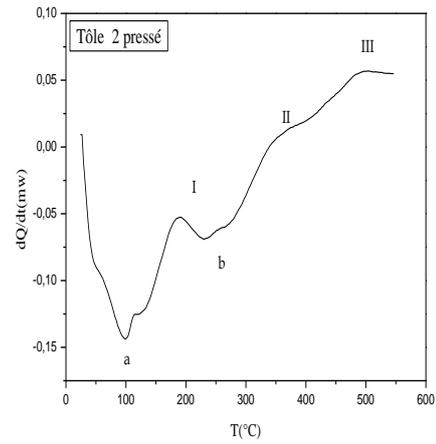


Figure V.43: Courbe de DSC de la tôle 2 à l'état pressé

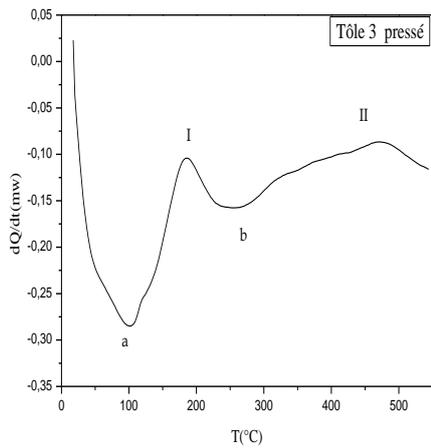


Figure V.44: Courbe de DSC de la tôle 3 à l'état pressé

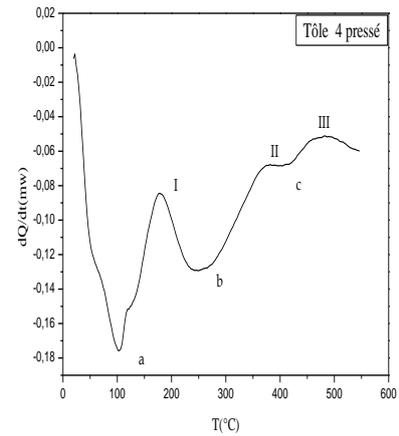


Figure V.45: Courbe de DSC de la tôle 4 à l'état pressé

#### V.4. Essais de microdureté

Dans cette partie, nous avons étudié la microdureté vickers (Hv). En utilisant un microdumètre du type HvS-1000 Z-Digital Micro Vickers Hardness piloté par un microordinateur. Les essais sont réalisés sous une charge très faible (300g), pour tous les échantillons aux états brut, homogénéisé, à 530°C pendant 15 minutes puis trempé à l'eau, et pressé. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.1

---

Tôle	Etat brut (kg/mm <sup>2</sup> )	Etat homogénéisé (kg/mm <sup>2</sup> )	Etat pressé (kg/mm <sup>2</sup> )
1	76	42	115
2	52	29	95
3	55	31	99
4	46	28	85

**Tableau V.1.** Représente les valeurs de la microdureté des quatre tôles brut, homogénéisé et pressé.

Nous avons remarqué que la microdureté des tôles à l'état brut, à l'état homogénéisé et à l'état pressé diffère d'un échantillon à un autre. Les valeurs de la microdureté des quatre tôles à l'état brut sont plus grandes que celles à l'état homogénéisé. Cela peut être expliqué par l'effet néfaste de la trempe structurale sur la dureté [270]. Autrement, l'effet de la température au cours de l'homogénéisation suivie d'une trempe à l'eau est réduire les défauts et par conséquent la diminution de la forte concentration de ces derniers et la dissolution des agrégats. Ce comportement peut être attribué à l'effet des éléments d'addition et en particulier le Si. Dans le cas de l'état pressé des quatre tôles, on remarque une augmentation de la dureté lorsque l'épaisseur diminue.

#### **V.5. Etude métallographique des matériaux étudiés**

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'étude de l'état structural de chaque alliage à l'état brut. La microstructure des échantillons prélevés à partir de chaque tôle à l'état brut est représentée sur la figure V.46. Il est clair qu'il y a une distribution non-uniforme des tailles de grains. Elle met aussi en évidence la présence de quelques précipités à l'intérieur des grains.

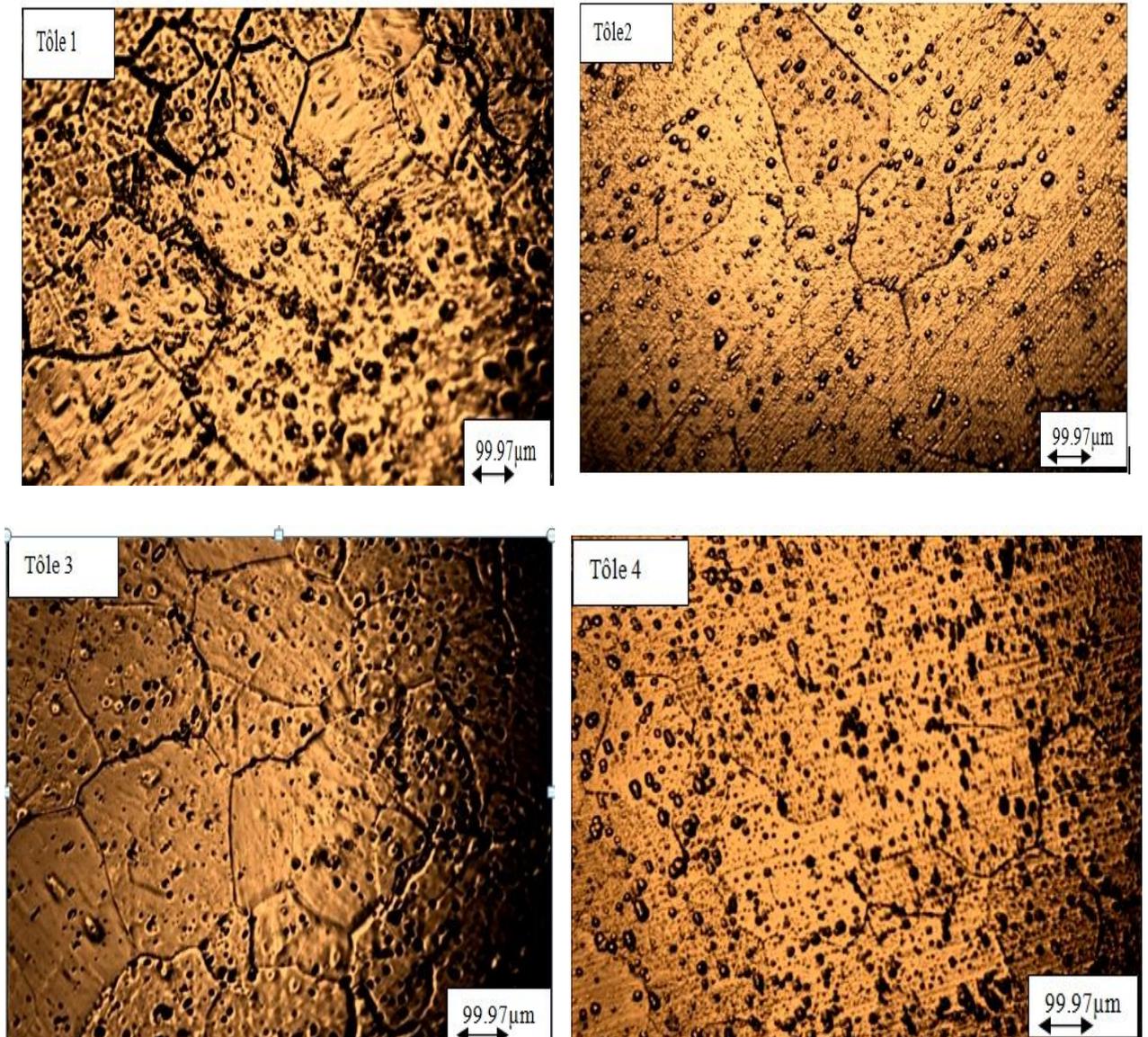


Figure V.46: Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés à l'état de réception (état brut).

## V.6. Etude dilatométrique des rubans à base d'aluminium

### V.6.a. Cas du nanocomposite contenant 0.1%NTCM

La figure V.47 représente les variations dilatométriques suivant les trois directions X, Y et Z du nanocomposites Al + 0,1%NTCM et celui de l'aluminium pur.

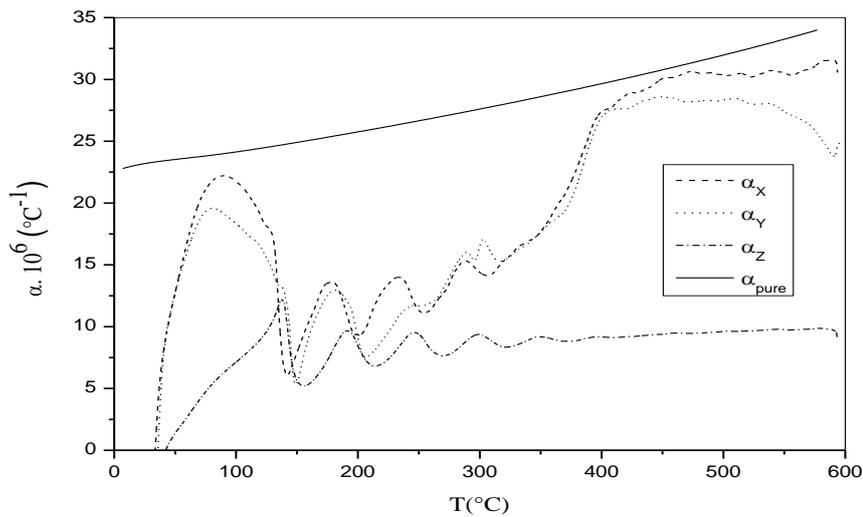


Figure V.47: Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température du nanomatériau Al+ 0.1% NTCM mesuré selon les trois directions X, Y et Z et celui de l'aluminium pur.

Nous constatons que le coefficient de dilatation thermique du nanocomposite étudié est clairement inférieur à celui des alliages d'aluminium élaborés par différentes techniques et sous les formes lingots, tôles ou rubans. Le ratio peut dépasser 400% (voire tableau ci-dessous).

Techniques	Alliages	Lingots	Tôles	Rubans	$\alpha$ (hautes températures)
Coulée	Al	+			$32-34 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	Al Zn Mg	+			$29-31 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	Al Mg	+			$29-31 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	Al Mn	+			$29-31 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
DCC	Al Mg Si				$24-26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	Al Mg Si*		+		$21-30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
DRMS	Al Mn Mg		+		$24-25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
SRMS	Al Cr Zr			+	$19-20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	Al+0.1% NTC			+	$8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tableau V.2 : Coefficients de dilatation thermique des alliages d'aluminium obtenus par les différentes méthodes d'élaboration.

Nous avons remarqué que les traitements thermomécaniques n'ont pas une grande influence sur la dilatabilité et donc les alliages conservent un coefficient de dilatation thermique très élevé devant celui de Al +0,1%NTCM. Le coefficient de dilatation thermique de l'aluminium pur est largement supérieur à celui du nanocomposite Al + 0,1%NTCM quelle que soit la direction de mesure dans tout l'intervalle de températures. Les coefficients de dilatation thermique  $\alpha_x(T)$ ,  $\alpha_y(T)$  et  $\alpha_z(T)$  en fonction de la température montrent que les trois courbes dilatométriques obtenues selon les directions X, Y et Z sont différentes sur l'ensemble du domaine de température étudié, ce qui implique la présence d'une anisotropie. Elle est confirmée par les mesures des variations relatives des élongations (figure V.48).

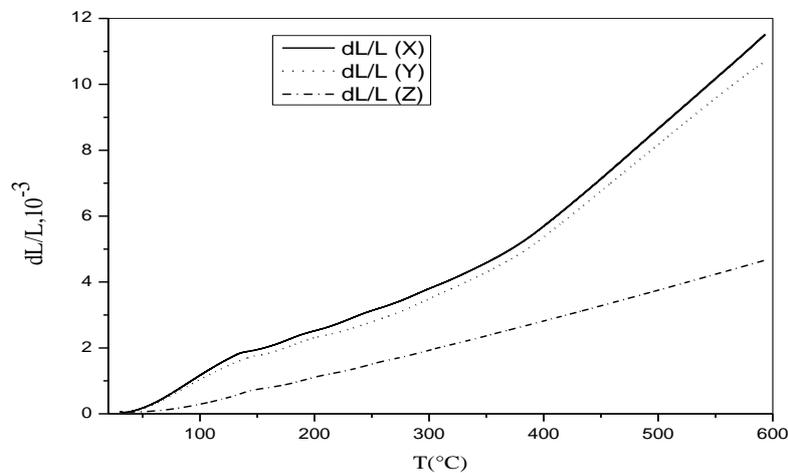


Figure V.48: Variations relatives des élongations du nanocomposite Al+0.1%NTCM selon les trois directions X, Y et Z

Les courbes  $\alpha_x(T)$  et  $\alpha_y(T)$  contiennent chacune un important pic dilatométrique situé aux environs de 90°C et dont l'intensité varie elle aussi en fonction de la direction de mesure. Celui de  $\alpha_x(T)$  est supérieur à celui de  $\alpha_y(T)$ . À partir de 110°C, les deux courbes se chevauchent et leur coefficient de dilatation thermique moyen est égal à  $15 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ . Au-delà de 400°C,  $\alpha_x(T)$  devient supérieur à  $\alpha_y(T)$  sur le reste de l'intervalle de température. A 600°C,  $\alpha_y(T)$  vaut  $25 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  alors que  $\alpha_x(T)$  atteint  $30 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ . La courbe  $\alpha_z(T)$  ne contient pas l'anomalie dilatométrique observée dans les deux directions précédentes.  $\alpha_z(T)$  est inférieur à  $\alpha_x(T)$  et  $\alpha_y(T)$  sur l'ensemble du domaine de température. Au-delà de 340°C, il devient monotone, varie linéairement jusqu'à 600°C et ne dépasse pas  $8 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ . Cet ordre de grandeur du coefficient de dilatation thermique n'a jamais été obtenu.

**V.6.b. Cas du nanocomposite contenant 1 %NTCM**

La figure V.49 représente la variation du coefficient de dilatation thermique du nanomatériau Al+1% NTCM suivant la direction Z (direction perpendiculaire au plan de laminage). Nous constatons que l'allure de la courbe du nanocomposite contient des anomalies dilatométriques dont les formes et les intensités varient en fonction de la température. Globalement, le comportement est semblable à celui des alliages d'aluminium conventionnels dont les séquences de précipitations sont bien étudiées. L'analyse du dilatogramme montre que le premier pic situé à 100°C peut être attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée, sachant que les nanotubes de carbone sont hydrophobes. Le deuxième pic à 180°C est probablement dû à l'évaporation des matières organiques provenant des catalyseurs utilisés lors de l'élaboration des nanotubes de carbone multiparois. Aux voisinages de 400°C, la courbe change de pente et devient moins forte. Elle présente une anomalie très étalée. Ce changement peut être lié à une relative stabilité due à l'absorption de l'énergie par les NTCM qui deviennent actifs (mobiles) et de ce fait se disperse dans toute la matrice. Le pic apparaissant vers 530°C peut être lié à la phase SiO<sub>2</sub> provenant du catalyseur utilisé pour l'élaboration des NTCM.(qui peut être un polluant des nanotubes de carbone multiparois). La fluorescence X des nanotubes de carbone utilisée pour la réalisation de ce travail a confirmé la présence de SiO<sub>2</sub>.

Cependant les écarts entre les valeurs du coefficient de dilatation de ce nanocomposite et ceux des alliages d'aluminium conventionnels sont très importants. La présence des NTCM dans la matrice d'aluminium est à l'origine d'une diminution drastique du coefficient de dilatation thermique impliquant un renforcement des liaisons interatomiques dans Al + 1%NTCM. ( les causes ont peut citer trois: réduction de la granulométrie, le carbure d'aluminium Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> et la formation de l'oxyde d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface Al – NTCM) Cet intéressant résultat a été déjà obtenu dans le cas du nanocomposite Al + 0,1%NTCM [257]. Cette importante caractéristique peut avoir plusieurs origines. L'un des rôles des nanotubes de carbone ayant un coefficient de dilatation thermique pratiquement nul est l'affinement des structures. La présence de NTCM permet de réduire la granulométrie de la poudre Al/NTCM.

La réaction entre le carbone et l'aluminium forme le carbure d'aluminium Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, généralement localisés aux joints de grains. En plus, Kwon et al. [258] ont mis en évidence la présence de l'oxyde d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface Al – NTCM. Cette couche protectrice, ayant elle aussi un coefficient de dilatation thermique très faible, empêche le contact direct entre les NTCM et la matrice d'aluminium. La présence des deux phases rend la contribution de la dilatation de la

matrice très faible. Cela favorise l'obtention d'un coefficient de dilatation thermique du nanocomposite étudié tendant vers celui des NTCM.

Aux hautes températures, on remarque que  $\alpha_z(T)$  diminue. Cela implique un renforcement des liaisons dans la matrice. D'après Jeong et al. [259], les NTCM permettent de réduire la température de cristallisation de la couche d'oxyde amorphe et donc favoriseraient sa rupture. Cela contribuerait à améliorer la cohésion intergranulaire. Dans ce domaine de température, l'amélioration peut être associée à une distribution homogène des NTCM, au carbure d'aluminium (NTCM et  $Al_4C_3$ ) et leur présence dans la matrice d'aluminium peut être une barrière pour le mouvement des dislocations (mécanisme d'Orowan) [260].

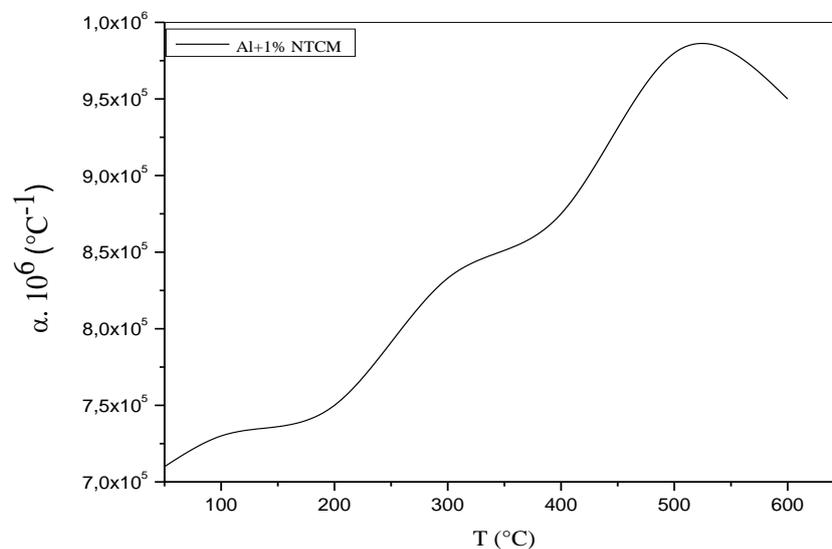


Figure V.49: Coefficient de dilatation thermique suivant la direction perpendiculaire au plan de laminage du nanocomposites Al+1%NTCM.

Figure V.50 illustre l'élongation relative ( $\Delta L/L$ ) du nanomatériau Al+1%NTCM. L'allure de la courbe ( $\Delta L/L$ ) en fonction de la température est comparable à celle des matériaux classiques. Elle ne présente aucune anomalie. Elle augmente sur l'ensemble de l'intervalle de température. Au-delà de 100°C, elle varie linéairement. Donc, l'intensification de ( $\Delta L/L$ ) se fait avec une vitesse constante. Le rôle des NTCM apparaît clairement, puisqu'il est à l'origine d'une importante diminution des variations relatives de l'élongation suivant la direction perpendiculaire au plan de laminage. Elle a chuté au moins de moitié par rapport à ( $\Delta L/L$ ) des alliages d'aluminium classiques.

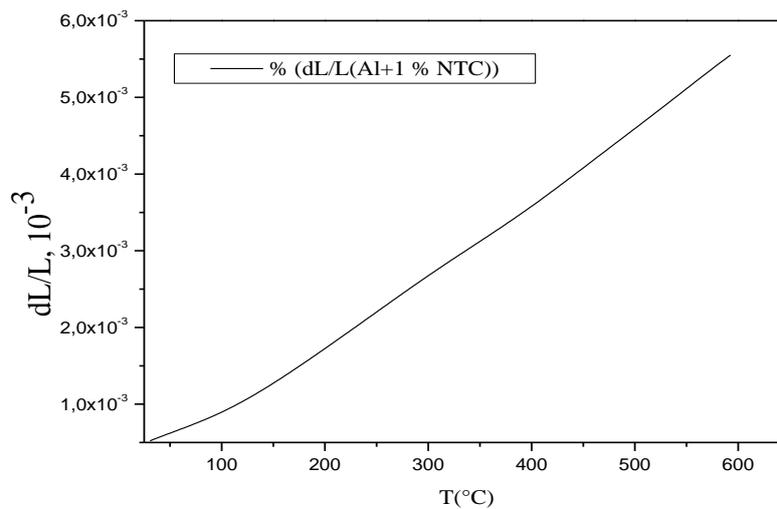


Figure V.50: Variation relative de l'élongation  $\Delta L/L$  du nanomatériau Al+1%NTCM.

### V.7. Etude par diffraction des rayons X de Al + 1%NTCM

L'analyse du spectre (Fig.51) obtenu par la diffraction des rayons X montre les pics caractéristiques de l'aluminium, de l'alumine et du carbure d'aluminium

Ce dernier se forme par diffusion des atomes de carbone provenant des NTCM dans la matrice  $\alpha$ -aluminium aux joints de grains. La perte de carbone est synonyme de dégradation des NTCM et implique la formation de défauts. Cela induit des propriétés mécaniques moins bonnes. Ce comportement a été observé par Housaer [262] qui a confirmé le faible rendement des caractéristiques mécaniques de Al + 1%NTCM dû aux agglomérats de NTCM qui sont néfastes aux propriétés mécaniques puisqu'ils fragilisent les joints de grains et sont à l'origine de la rupture des composites Al/NTCM. On remarque à partir du diffractogramme la présence des raies de la matrice  $\alpha$ -aluminium, des raies de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) et une raie de la phase de carbure d'aluminium ( $Al_4C_3$ ). On remarque la présence d'une anisotropie, car le pic le plus intense est (200) au lieu de (111).

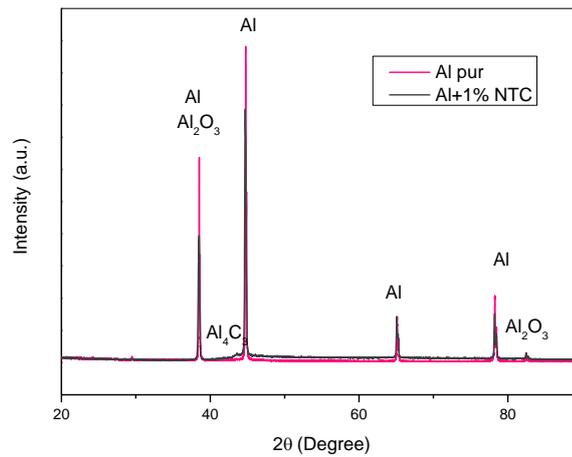


Figure V.51: Diffractogrammes des rayons X du nanocomposites Al+1%NTCM et de l'aluminium pur.

### V.8. Etude calorimétrique de Al + 1%NTCM

Figure V.52 représente les courbes de DSC du nanomatériau Al + 1%NTCM. Nous remarquons que le comportement de la calorimétrie différentielle à balayage des deux nanomatériaux change d'un domaine de température à un autre.

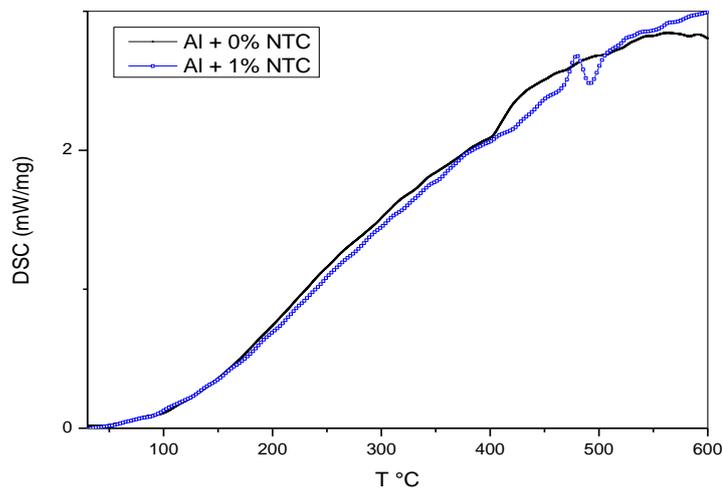


Figure V.52: Calorimétrie différentielle à balayage de l'aluminium pur et du nanocomposite Al+1%NTCM.

De l'ambiante à 400°C, les allures des deux courbes sont les mêmes. De 25 à 200°C, elles sont confondues. Par conséquent dans ce domaine, on peut supposer que le rôle de l'impureté

incontrôlable dans l'aluminium pur est identique à celui des nanotubes de carbone multiparois dans le nanocomposite. A partir de 200°C, la DSC du nanocomposite Al + 1%NTCM devient inférieure à celle de l'aluminium pur. Dans le domaine 400 - 500°C, la différence entre les courbes de DSC est significative. Probablement, l'effet de l'oxygène sur l'aluminium pur active l'oxydation. Au delà de 520°C, les rôles s'inversent. La courbe de DSC de Al + 1%NTCM devient supérieure à celle de Al + 0%NTCM. L'écart entre les intensités des deux courbes augmente avec l'augmentation de la température. Aux voisinages de 500°C, la courbe de DSC de Al + 1%NTCM présente une anomalie qui peut être liée à la phase SiO<sub>2</sub> provenant du catalyseur utilisé pour l'élaboration des nanotubes de carbone. Quand la température dépasse 540°C, le pouvoir calorifique du nanocomposite s'intensifie. Aux hautes températures, l'écart entre les courbes de DSC des deux nanomatériaux devient important. La bonne dispersion des NTCM est obtenue grâce à une forte agitation thermique favorisant un mouvement aléatoire des NTCM. A 600°C, l'écart devient très significatif. La bonne dispersion des NTCM et la présence de la phase cristalline de l'alumine peuvent être à l'origine de ce comportement.

### V.9. Etude thermogravimétrique du nanomatériau

Concernant les variations de la thermogravimétrie des échantillons étudiés (figure .V.53), la différence est nette.

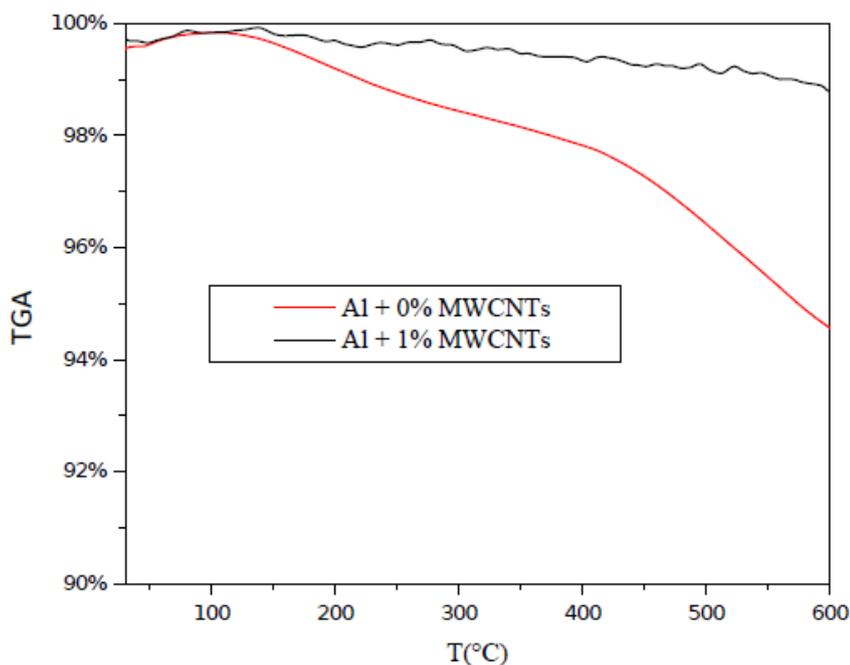


Figure V.53: Thermogravimétrie de l'aluminium pur et du nanocomposite Al+1%NTCM.

La courbe thermogravimétrique de l'aluminium pur varie fortement en fonction de la température. Elle diminue sur l'ensemble de l'intervalle de température étudié. La vitesse de diminution change en fonction de la température. Dans le domaine des hautes températures, la TG chute fortement. Celle de Al + 1%NTCM est pratiquement une droite. Aux hautes températures, il y a apparition d'une pente très légère. A 600°C, le ratio TG600/TG25 est égal à 94%. Probablement, cette différence peut être liée à l'oxydation.

## V.10. Etude spectroscopique des nanomatériaux

### V.10.1. Spectroscopie Raman

La deuxième partie de ce travail a été réservée à l'étude spectroscopique des deux nanomatériaux. Le spectre Raman est représenté sur la figure V.54.

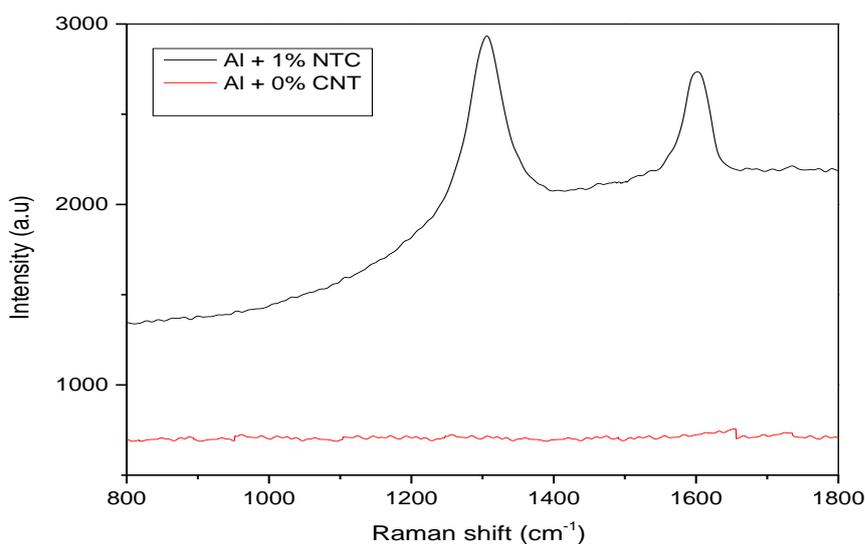


Figure V.54: Spectre Raman des deux échantillons des nanomatériaux.

Les pics caractéristiques du carbone apparaissent clairement. La bande D située à 1300 cm<sup>-1</sup> est liée au désordre dû à la présence de défauts et/ou de carbone amorphe, dont l'intensité augmente avec le nombre de défauts. La bande G située à 1590 cm<sup>-1</sup> représente la vibration des sites sp<sup>2</sup>, des doubles liaisons C=C des cycles aromatiques des NTCM [263]. Pour le nanocomposite Al+1%NTCM, la bande D est intense alors que la bande G l'est relativement moins. Le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, utilisé pour évaluer la qualité des nanotubes de carbone [264], est égal à 1,15, ce qui est du même ordre de grandeur de celui donné par la littérature 0,5-3 [265-267]. Donc, l'introduction de 1%NTCM dans l'aluminium est à l'origine de

l'augmentation de la concentration de défauts. Ce comportement est en accord avec le fait que la formation du carbure d'aluminium appauvrit les NTCM en carbone ce qui est à l'origine de la création de défauts. L'étude comparative de notre échantillon avec deux autres élaborés dans les mêmes conditions (Al+0,25%NTCM et Al+1,5%NTCM) [268] montre que la bande D est très intense pour la concentration 1%NTCM devant les deux autres. Cet ordre de grandeur est aussi valable pour la bande G. Cela signifie que le nanomatériau Al+1%NTCM contient plus de défauts par rapport aux deux autres nanocomposites. Ce comportement est confirmé lorsqu'on calcule le rapport  $I_D/I_G$ . Nous constatons que ce ratio pour 1%NTCM est supérieur aux deux autres rapports ( $I_{D1,5}/I_{G1}$  et  $I_{D0,25}/I_{G1}$ ). Ce résultat montre que l'introduction de 1%NTCM dans la matrice d'aluminium est responsable de la formation d'une importante concentration de défauts par rapport aux quantités de renforts (0,25 et 1%NTCM). Donc, cette quantité endommage fortement les NTCM et peut induire la formation de pores. Cette dégradation des NTCM, au profit du carbure d'aluminium et sachant que les propriétés de ce dernier sont moins bonnes [269] devant celles des NTCM, conduit à des caractéristiques thermomécaniques non intéressantes. Le même effet a été obtenu par HOUSAER [262] concernant les nanomatériaux à base d'aluminium contenant 0.25, 0.5 et 1% NTCM. Al+1%NTCM a les moins bonnes caractéristiques mécaniques.

### V.10.2. Spectroscopie infrarouge

L'expérience suivante est la spectroscopie infrarouge. Elle a permis de confirmer la présence des composés responsables des anomalies observées sur les courbes (Fig.55) obtenues par les autres techniques.

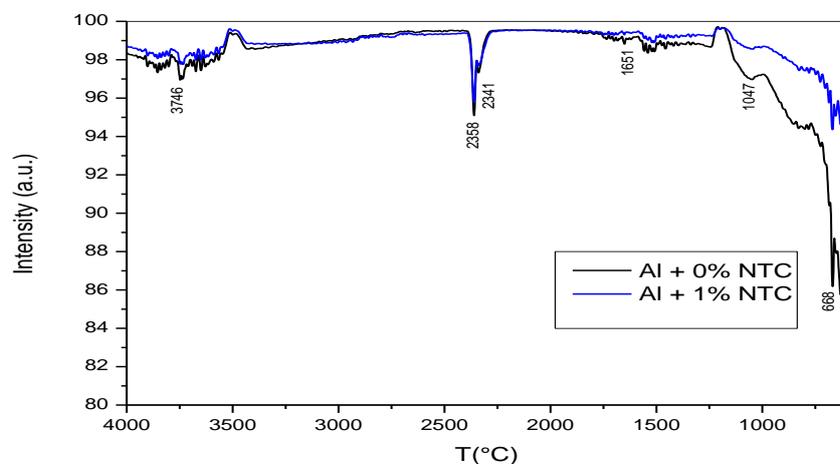


Figure V. 55: Spectre infrarouge de l'aluminium pur et du nanocomposites Al+1%NTCM.

Le pic situé à  $3746\text{ cm}^{-1}$  est attribué au groupe hydroxyle (O-H). Celui de  $2341\text{ cm}^{-1}$  est lié à la liaison hydrogène due à des groupes contenant de l'oxygène ( $\text{CH}\cdots\text{O}$ ). A  $2358\text{ cm}^{-1}$  apparaît  $\text{CO}_2$ . La liaison C=O apparaissant à  $1651\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des fonctions carboxyles. La bande à  $1047\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison C-O. A  $668\text{ cm}^{-1}$  apparaît l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le spectre IR révèle la présence de plusieurs domaines. Quand la fréquence est inférieure à  $1200\text{ cm}^{-1}$ , l'intensité de Al + 1%NTC est supérieure à celle de l'aluminium pur. Les écarts sont importants. Dans l'intervalle  $1200 - 1600\text{ cm}^{-1}$ , l'intensité de Al + 1%NTCM est légèrement supérieure à celle de Al. Le domaine  $1700-3400\text{ cm}^{-1}$  contenant un pic très intense montre que les deux spectres sont confondus. Cela suppose que la matrice est insensible à la présence des NTCM et leur l'effet est inexistant. À partir de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , les deux courbes se chevauchent. Dans  $3500-4000\text{ cm}^{-1}$ , le pic très large présent dans les deux matériaux, est assimilé à une bande. Au delà de  $4000\text{ cm}^{-1}$  l'intensité du nanocomposite redevient intense devant de celle de l'aluminium pur et on revient à la situation des basses fréquences.

Nous estimons que les résultats des différents auteurs de la littérature sont difficilement comparables entre eux. Plusieurs facteurs sont à l'origine de ces difficultés. En effet, la qualité de la dispersion des NTC au sein de la matrice d'aluminium, l'état de surface des rubans, les essais de dilatométrie (le contact entre le poussoir du dilatomètre et l'échantillon est essentiel dans la stabilité des mesures), la technique, les températures de traitements et la microstructure du nanocomposite varient d'une étude à une autre. L'utilisation de la dilatométrie reste complexe dans la mesure où la pression du poussoir diffère d'un dilatomètre à un autre surtout lorsque l'échantillon est sous la forme d'un ruban d'une très faible épaisseur .

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

L'objectif de cette thèse est l'étude de l'influence des traitements thermiques sur les propriétés thermodynamiques, mécaniques et structurales des alliages d'aluminium sous forme de tôles contenant plusieurs éléments d'addition (éléments de transitions) et des nanocomposites contenant des nanotubes multiparois de carbone.

Les tôles sont élaborées par le refroidissement rapide puis pressées pour avoir une épaisseur de 1,35mm.

A partir de chaque tôle (1, 2, 3 et 4), nous avons prélevé trois échantillons selon les trois directions suivantes: X correspond à la direction parallèle au laminage, Y correspond à la direction perpendiculaire au laminage et Z correspond à la direction perpendiculaire au plan de laminage.

Les résultats de la dilatométrie montrent que quelque soit le matériau, il y a la présence d'une anisotropie qui change d'un échantillon à un autre. La différence entre les comportements des différents alliages peut être liée à une répartition non aléatoire des précipités présents.

Les coefficients  $\alpha(T)$  mesurés dans le plan de base XY ne sont pas les mêmes. Cette différence est vraisemblablement due à une orientation préférentielle des dispersoïdes.

Nous avons pu mettre en évidence que  $\alpha(T)$  suivant l'axe Z est nettement inférieur aux deux autres.

Les traitements thermomécaniques jouent un rôle non négligeable et sont responsables des changements des propriétés physiques.

Le traitement d'homogénéisation diminue l'anisotropie.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) nous a permis de suivre les séquences de précipitation et les différentes transformations de phases dans les quatre alliages étudiés.

Les séquences de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si liées aux éléments d'additions sont:

\*Tôle (1):  $SSS \rightarrow GP \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta (Mg_2Si) + Si$ .

\*Tôle (2 et 4):  $SSS \rightarrow GP \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' + Q' \rightarrow \beta (Mg_2Si)$ .

## Conclusion générale

---

\*Tôle (3):  $SSS \rightarrow GP \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).

L'analyse calorimétrique confirme les résultats dilatométriques. Les séquences de précipitation GP,  $\beta''$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$  et Q' sont les mêmes dans tous les échantillons. Les intensités des anomalies dilatométriques des différentes transitions de phases changent d'un échantillon à un autre.

L'observation au microscope optique montre qu'il y a une distribution non uniforme des tailles de grains. Egalement, elle met en évidence la présence de quelques précipités à l'intérieur des grains.

Les résultats de la diffraction des rayons X a permis l'observation de pics correspondant à la structure C.F.C. de la matrice  $\alpha$ -aluminium. L'utilisation des rayons X a rendu possible la détection de l'anisotropie, due au procédé de laminage qu'ont subi les tôles étudiées. L'intensité de la plus grande raie diminue quand l'épaisseur des échantillons diminue dans le cas des quatre tôles.

La dureté des quatre tôles à l'état brut, homogénéisées et pressées augmente lorsque l'épaisseur diminue.

Dans le cas des nanocomposites Al + 1%NTCM et Al + 0,1%NTCM les résultats sont très intéressants.

L'étude dilatométrique du nanocomposite Al+1%NTCM montre une faible dilatation due à la présence du carbure d'aluminium et à l'alumine qui se forment aux de grains bloquant la contribution de la matrice. La mesure de  $\Delta L/L$  montre aucune anomalie. Au-delà de 100°C elle est varié linéairement, nous avons observé que  $\Delta L/L$  a chuté au moins de moitié par rapport à les alliages d'aluminium classiques.

L'étude calorimétrique change en fonction du domaine de température. A basse température, elle révèle que les NTCM et les impuretés incontrôlables jouent le même rôle. A haute température, les NTCM deviennent actifs et se dispersent dans la matrice. La thermogravimétrie révèle que les NTCM ont stabilisé la perte en poids. La variation de la TG est une droite. L'utilisation de la spectroscopie Raman a été d'un apport intéressant et a permis de montrer que l'introduction de 1%NTCM est à l'origine de l'augmentation de la concentration de défauts qui peut être à l'origine de l'endommagement des nanotubes de carbone et donc de la détérioration des propriétés mécaniques. Les différents groupes fonctionnels tels que les carboxyles ont été observés

## Conclusion générale

---

par l'analyse infrarouge. La diffraction X a son tour a confirmé la présence de l'alumine et du carbure d'aluminium qui sont responsables de la diminution drastique du coefficient de dilatation thermique du nanocomposite d'un côté alors que de l'autre côté ils peuvent être à l'origine de la détérioration de la qualité des NTCM.

L'étude dilatométrique du nanocomposite Al+0.1%NTCM montre que quelque soit la direction de mesure, le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température a diminué devant celui du même métal pur. L'introduction des nanotubes dans la matrice Al a complètement modifié le comportement dilatométrique du nanocomposite. Les coefficients  $\alpha_x(T)$ ,  $\alpha_y(T)$  et  $\alpha_z(T)$  ne sont pas les mêmes. A hautes températures,  $\alpha_x(T)$  est supérieur à  $\alpha_y(T)$  et  $\alpha_z(T)$ . Les ratios  $\alpha_x(T)/\alpha_z(T)$  et  $\alpha_y(T)/\alpha_z(T)$  dépassent respectivement 280% et 370%. Cela implique que le nanomatériau Al + 0,1%NTC est anisotrope. Les mesures des élongations  $\Delta L_x/L_x$ ,  $\Delta L_y/L_y$  et  $\Delta L_z/L_z$  confirment le caractère anisotrope de Al + 0,1%NTC.

Les essais dilatométriques montrent que l'épaisseur joue un rôle important et que les caractéristiques physiques en dépendent. Le passage de l'épaisseur 1,35mm d'une des quatre tôles (c.a. d indépendamment des éléments d'addition et de leur concentration) à un nanocomposite sous forme de ruban de quelque dixième de mm confirme l'amélioration de la dilatabilité des matériaux. Leur intégration dans l'industrie est devenue rentable et de ce fait confirme le rôle positif de l'introduction des nanotubes de carbone multiparois dans les matériaux.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec ceux d'autres auteurs.

# Références

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, 56 (1991) 354.
- [2] A. Gangulee, *J. Appl. Cryst.*, 3(1970) 272.
- [3] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, *The Journal of Physical Chemistry B.*, 103(1999) 6224.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, Ch. Xu, Y. He. Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes" 273(1996) 483.
- [5] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar, "Pyrolytic Carbon Nanotubes From Vapor-Grown Carbon Fibers", 33(1995) 873.
- [6] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. Desmet, A. Haszler, A. Vieregge, "Recent developments in aluminum alloys for the auto motive industries" *Material science and engineering A*, 280(2000) 37.
- [7] J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounaue, des matériaux. montréal, édition de l'école polytechnique de Montréal 1986.
- [8] E. Ozowa, H. Kimura, *Acta Met.*, 18(1970) 995.
- [9] D. Leblanc, BscA, "Evaluation de l'effet de surchauffe des alliages d'aluminium par ultrasons et laser-ultrasons" université de Moncton canada (1999) 10.
- [10] M. Reboul, *Mémoires et Etudes scientifiques, Revue de métallurgie* (1987) 61.
- [11] Hand-book. April 2002.
- [12] M. Reboul, *Mémoires et Etudes scientifiques, Revue de métallurgie*, (1987) 61.
- [13] C. Vargel, "le comportement de l'aluminium et de ses alliages", Ed. Dunod, Paris, (1984) 25.
- [14] J. Lanthony, "L'aluminium et alliages légers, non ferrous", Ed. Presses universitaires de France, Paris, (1984) 55.
- [15] <http://magisteresalgeriens.3oloum.org/t1361-l-industrie-automobile-les-materiaux-legers-remplacent-l-acier>.
- [16] <http://cqrda.ca/feuillard.php> ou au [http://cqrda.ca/ar\\_publications.php](http://cqrda.ca/ar_publications.php).
- [17] <http://www.dargen.it/Foundry%20Alloys.html>.
- [18] E. George, D. Totten, M. K. Scott, *Handbook of aluminum, Inc*, New York., 2(2002).
- [19] W. Zemamouche, *Memoire de master en physique*, Université Mentouri, Constantine (2015).
- [20] The Aluminum Association, 1525 Wilson Boulevard, Arlington, VA 2220 [www.aluminum.org](http://www.aluminum.org) . Revised: April 2006.
- [21] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans.* 31(A) (2000) 361.
- [22] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage\\_d%27aluminium\\_pour\\_corroyage](https://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage_d%27aluminium_pour_corroyage).
- [23] A. Boubertakh, thermal stability and microstructure of some rapidly solidified Al-Cr-Zr alloys, thèse de doctorat, Université Frères Mentouri , Constantine, 2002.
- [24] R. W. Jech, T.J. Moore, T. K. Glasgow and N. W. Orth, *J. Met.*, 36(1984) 41.
- [25] [http://en.wikipedia.org/wiki/Melt\\_spinning#/media/File:MeltSpinner.png](http://en.wikipedia.org/wiki/Melt_spinning#/media/File:MeltSpinner.png).
- [26] E. Babic, E. Girt, R. Krsnik and B. Leontic, *J. phys.*, 3 (1970) 1014.
- [27] [http://castrip.com/Process/Images/01twin\\_roll\\_lg.gif](http://castrip.com/Process/Images/01twin_roll_lg.gif).
- [28] A. Lowley, *J. Metals*, August (1986) 15.
- [29] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga, M. Kikuchi. *Scripta Mater*, 36, (1) (1997) 89.
- [30] Y. Murakami. *Aluminum-Base Alloys In Materials Science and Technology*, 8 "Structure and Properties of Nonferrous Alloys" Eds. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Weinheim: VCH, (1996) 213.
- [31] M. Murayama, K. Hono, D. E. Laughlin. *Met. Mater. Trans.*, 32 (A)(2001) 239.

- [32] A. K. Bhattamishra, K. Lal. *Mater. Design* 18, n°1(1997) 25.
- [33] [www.bodycote-fbi.fr/fiches%20techniques/traitements\\_aluminium.pdf](http://www.bodycote-fbi.fr/fiches%20techniques/traitements_aluminium.pdf). "Les traitements thermiques des alliages d'aluminium".
- [34] ASM handbook; Nonferrous alloys and special purpose materials, 2(1992).
- [35] N. A. Belov, D. G. Eskin, A. A. Aksenov, *Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys*, Publisher: Elsevier Science (2005).
- [36] American Society for Metals, *Metals handbook*, Metals Park, 7<sup>th</sup> edition (1979).
- [37] Bertha racio valdes lopez.these pour obtenir le titre docteur; de l'institut national polytechnique de Toulouse. France 2006.
- [38] R. Develay, *Traitements thermiques des alliages d'aluminium*, Doc. M 1290, les techniques de l'ingénieur (1991).
- [39] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta Mater*, 48 (2000) 2639.
- [40] K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato, S. Ikeno, *Met. Mater. Trans.*, 32A (6) (2001) 1293.
- [41] R. J. Livak, *Mater. Trans.*, 13(A) (1982) 1318.
- [42] D. J. Chakrabarti, Y. Peng, D. E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 857.
- [43] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop et M. J. Couper, *Mater.Sci.Forum*,217(1996) 713.
- [44] S. Esmaeili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Met. Mater. Trans.*, 34(A)( 2003)751.
- [45] D. J. Chakrabarti, Y. Peng, D. E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, 396-402(2002) 857.
- [46] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 201.
- [47] S. Esmaeli, L. M. Cheng, A. Deschamps, D. J. Lloyd, W. J. Poole, *Mater. Sci. Eng. A*, (2001) 461-465.
- [48] D. J. Chakrabarti , D. E. Laughlin ;*Progr.in Mater. SCI.*, 49(2004)389.
- [49] A. K. Gupta, A. K. Jean, M. C. Chaturvedi, *Scripta Metall.*, 221(1988) 369.
- [50] M. Nicolas, Thèse de doctorat, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-chimie Métallurgiques Grenoble, 2002.
- [51] F. Dimier, Thèse doctorat, L'école nationale supérieure Des Mines. Paris, (2003).
- [52] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort, P. A. Buffat, *Phil. Mag.*, 79 (11) (1999) 2833.
- [53] W. R. Cahen, P. Haasen, *Physical métallurgie*, 2(1996) 1806.
- [54] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8(1940) 2 12.
- [55] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 9(1941) 177.
- [56] G. B. Burger, A. K. Gupta, P. W. Jeffrey and D. J. Lloyd. *Mater Charact* .35 (1995) 23.
- [57] S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Treholt, U. Tundal and O. Reiso. *Acta Mater*, 46 (1998) 3283.
- [58] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper. *Acta Materialia*, 46 (11) (1998) 3893–3904.
- [59] A. Perovic, D. Perovic, G. C. Weatherly et D. J. Liloyd.*scripta mater*, 41(7)(1999)703.
- [60] G. Kowquainoo, PH. D.Thesis, the University of Saskatchewan Saskatoon, (2004).
- [61] F. Geuser, "Thèse de doctorat", Université of Rouen (2005).
- [62] B. Dubost et P.Sainfort: "Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium", Chapitre M240-M242.les techniques de l'ingénieur. (1991).
- [63] W. F. Miao et D. E. Laughlin, *scripta Mater*, 40 (7)(1999) 873.
- [64] C. Cayron et P. A. Buffat, *Acta Mater*, 48(2000) 2639.
- [65] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, S. A. Court, *Mater. Sci. Forum*, 396 (2002)693.
- [66] M. H. Jacobs, *Precipitation hardening*, Talat lecture 1204 (1999) .

- [67] M.H. Jacobs:Phil.Mag, 26(1972) 1.
- [68] S. Esmaeili, D. J. Lloyd et W. J. Poole, Acta. Mater, vol.51(2003) 3467.
- [69] M. Avrami, J. Chem. Phys., 8(1940) 212.
- [70] M. Avrami, J. Chem. Phys., 9(1941) 177.
- [71] N. Maruyama, R. Uemou, N. Hashimoto, M. Saga et M. Kikuchi, Scripta Mater,(1) (1997) 89.
- [72] L. Sagalowicz, G. Lapasset, G. Hug, Phil. Mag. Lett, 74(2) (1996) 57.
- [73] G.A.Edwards, K.Stiller, G.L.Dunlop et M.J.couper, Acta Mater., 46(1998) 3893.
- [74] A. Bigot, "Thèse de doctorat", Université de Rouen (1998).
- [75] M. Murayama, K. Hono, M. Saga et M. Kikuchi, Mater. Sci. Eng, 250(1998)127.
- [76] M. Murayama et K. Hono, Acta Mater,47(1999) 537.
- [77] S. Young, P. Sang B. L. Nack J. Kim, Mater. Trans, 44 (12) (2003) 2617.
- [78] J. P. Lynch, L. M. Brown ET M. H.Jacobs: Acta Metall. 39(1982) 1389.
- [79] A. K. Gupta, D. J. Lloyd et S-A. Court, Mater, SCI, Eng, 316 (1) (2001) 17.
- [80] D. J. Chakrabarti, Y. Peng et D. E-Laughein, Mater. Sci. Forum, 396(2002)857.
- [81] R. P. Wahi, And M. Vonheimendahl, Phys.stat.sol, 24(1974) 607.
- [82] J. P.Lynch, L.M.Brown ET M.H.Jacobs: Acta Metall, 39(1982) 1389
- [83] S. J. Andersen, H.W.Zandbergen, J.Jansen, C.traeholt, U.Tundal et O.Reiso, Acta Mater. 46, p.3283, (1998).
- [84] S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. traeholt, U. Tundal et O. Reiso, Acta Mater. 46(1998)3283.
- [85] Donald-R.Askelend, The science and engineering at materials, P 812. Third edition, PWS publication, Boston (1994).
- [86] René célin, Bernard Legendre, introduction à l'étude des diagrammes de phases, p.64 société d'édition d'enseignement supérieure, paris (1974).
- [87] M. Hillert, Series N° 33, Institute of Metals, London,(1969) 231.
- [88] A. Hässner, Leipzig,(1970) 41.
- [89] B. Dubost, P. Sainfort .Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium. Les techniques de L'ingénieur, M240.
- [90] S. Bensada, Z. Boumerzoug N°04, Département de Génie Mécanique(2003) 79.
- [91] L. N. Larikov and O. A. Shmatko, Nauk. Dumka, Keiv, (1976).
- [92] T. H. Chuang, Doktorarbeit, Universitat Stuttgart, (1983).
- [93] A. Deschamps, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Gronobel, (1997).
- [94] W Kurz, J.P. Mercier, G. Zambili, 2ème édition, presse polytechnique et universitaires Romandes, Suisse Lausane ,(1995).
- [95] J. W Gibss, Collected Works., 1 (1948) Yale University Press.
- [96] K. T. Kashyap and T. Chadrahekar, Bull. Mater. Sci., 24(4) (2001) 345.
- [97] M. Kanoo, K. Itoi, J. Japan Inst. light Metals, 36(1986) 825.
- [98] K. Dinsdale, S. J. Harris and B. Noble. Proc. Ist. AL-Li Conf, New York, Ed T. H. Sanders Jr and E. A. Starke Jr.(1981) 119.
- [99] R. Kaibyskov, F. Musin, D. Gromov, T. G. Nieh and D. R. Lesuer; Metals. Trans, 43 (10)(2002) 2392.
- [100] V. Laaksonen, D. W.talanquer; osctaby: Nucleation, measurements theory, and tomspharic application. Annu. Rev. Phys. Chim 46(1995) 489.
- [101] D. E. Laughlin and W. F. Maa, Automotive Alloys 2. Edi by S. K Das. Thes Minerals, Metals and Materials Siciety, (1998)63.
- [102] J. Burke,"la cinétique des changements de phase dans les métaux", Ed.,Masson et Cie,Paris (1968).
- [103] A. Deschamps thèse de docteur de l'INPG (1997).

- [104] E. Hornbgen, Nucleation; M. Becker. Inc New York (1969) 309.
- [105] R. W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, Tome III, North Holland (1996)2167.
- [106] Lieutenant-colonel Nicolas JAL, "Les nanomatériaux: enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers".
- [107] D.R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics.85thed, 2004-2005.
- [108] J. Buchoux, Nanotubes de carbone comme sonde du microscopie à force atomique,2011,P15.
- [109] Y. Jin, F. G. Yuan, Compos. Sci. Technol.63(2003)1507.
- [110] L. Boumia, les propriétés physiques et mécaniques des nanotubes en carbone(2016) 5.
- [111] <https://whatis.techtarget.com/definition/fullerene>.
- [112] <https://sites.google.com/site/medecinenuvellestechologies/iii-les-nanotechnologies/ii-les-nanotubes>
- [113] F. Lapointe, Propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène(2014) 51.
- [114] E. Flahaut, "Synthese Par Voie Catalytique et Caractérisation de Composites Nanotubes de Carbone" - Metal - Oxyde.Poudres et Materiaux Denses,1999.l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [115] H. W. Kroto J. R. Heath S. C. O'Brien R. F. Curl and R. E. Smalley. Discovery of a new form of carbon: the fullerene molecule. *Nature*, 318(1985)163.
- [116] E. Ulloa, Fullerenes and their Applications in Science and Technology, Spring 2013,4138296, EEE-5425.
- [117] M. N. Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau, Crushing C60 to diamond at room temperature.Nature, 355(1992) 237.
- [118] W. J. Anton, R. W. Stephen, I. S. David , Biological Applications of Fullerenes. New York City, NY: Elsevier Science, 1996.
- [119] M. Bred, Synthèse, comportement et caractérisation de nanotubes carbonés composites nanotubes/ fullerènes (Peapods). Thèse doctorat. Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [120] W. Kratschmern, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman , " Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon ", *Nature*, 347(1990) 354.
- [121] [www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-nanotube-carbone-3868/](http://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-nanotube-carbone-3868/)
- [122] J M. Chehab, S P. Guillaume Saint ; T.,P.,E., Les nanotubes de carbone dans le domaine médical. 1<sup>ère</sup> S - Lycée d'Hulst -Paris 7<sup>ème</sup> - 2007-2008.
- [123] Classes préparatoires à CPE-Lyon Delalande Charlotte Institution des Chartreux LA FONTAINE Arnaud Sup E, groupe 37 Années 2004-2005].
- [124] Wang, N., et al., « Single-walled 4 angstrom carbon nanotube arrays », *Nature*, 2000.
- [125] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter", *Nature* 363(1993) 603.
- [126] E. T.Thostenson, Z.Ren, T.-W.chou ; composites Science and Technology, 61 (2001) 899.
- [127] Introduction sur les nanotubes -page personnelle de pierre R.Marcoux / [prmarcoux.free.fr](http://prmarcoux.free.fr).
- [128] Journet, C. Maser, W. K. Bernier, P. Loiseau, A. de la Chapelle, M. L. Lefrant, S.Deniard, P. Lee, R. Fischer, J. E. Nature 388 (1997) 756.
- [129] J. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. Hanjani, D. Dehaas, R. Smalley, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 55(1997) 4921.
- [130] D. S. Bethune,, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R.

- Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall", *Nature*, 363 (1993) 605.
- [131] S. Rodney. Ruoff and C. donald.lorents, Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*, 33(7)(1995) 925.
- [132] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu , YH. Lee , SG. Kim, AG. Rinzler, DT. Colbert, GE. Scuseria, D. Tomanek , J.E. Fischer , R.E. Smalley ."Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes"273(1996), (5274):483
- [133] R. F. Curl, "Dawn of the fullerenes: conjecture and experiment (Nobel lecture)" *Angew.Chem. Int. Ed. Engl*, 36(15)(1997) 1566.
- [134] R. E. Smalley, "Discovering the fullerenes (Nobel lecture)" *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36(15)(1997) 1594.
- [135] Young-Kyun Kwon , David Tomanek "Electronic and structural of multiwall carbon properties nanotubes" 58(1998) 24.
- [136] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; chou, T.-W.; "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review" *Composites Science and Technology* 61(2001) 1899.
- [137] Lijie Ci , Zhenyu Ryu, Neng Yun Jin-Philippe Manfred Ruhle,"Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum" *Acta Materialia* , 54(2006) 5367.
- [138] Chunfeng Deng , XueXi Zhang, Dezun Wang, Qiang Lin, and Aibin Li,"Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites" *Materials Letters* 61(725) (2007) 1728.
- [139] S. Bellucci, C. Balasubramanian, F.Micciulla, G. Rinaldi, *Journal of Experimental Nanoscience*, CNT composites for aerospace applications, 2(Issue 3)(2007)193.
- [140] S. R. Bakshi, D. Lahiri and A. Agarwal," Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – A Review" 55(Issue 1)(2010) 41.
- [141] A.M.K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher,and S. Lanka," The influence of Carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminum composites" 42(2011) 234.
- [142] R.Srinivasa, Bakshi, and Arvind Agarwal,"An analysis of the factors affecting strengthening in carbonnanotubes reinforced aluminum composites" 49(2011) 533.
- [143] R. Shadakshari, Dr. K. Mahesha, Dr. H B. Niranjan " carbon Nantube Reinforced Aluminum Matrix Composites – A Review",1(Issue 2)(December 2012) 206.
- [144] O. Carvalho, G. Miranda, D. Soares, F. S. Silva, "CNT-reinforced aluminium composite: processing and mechanical properties"25(2013) 75.
- [145] SH. Manjula, P. Hemant and SH. Vimal, Electrical Conductivity and Thermal Expansion Measurement of Nanocrystalline Aluminum Reinforced with Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes, *International Journal of ChemTech Research*, 6(2014) 2057.
- [146] S. Khorasani, H. Abdizadeh, and S. Heshmati-Manesh,"Evaluation of structure and morphology of aluminum powder particles milled at different conditions" *School of Metallurgy and Materials Engineering*, 25(2014) 599.
- [147] M. Sharma, V. Sharma, "Investigation of Thermal Expansion and Physical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Nanocrystalline Aluminum Nanocomposite", 71(Issue 2)(2015)1.
- [148] M. Yildirim, D. Özyürek, and M. Gürü," Investigation of Microstructure and Wear Behaviours of Al Matrix Composites Reinforced By Carbon Nanotube", 24(Issue 7) (2016).

- [149] X. Liua, C. Li, J. Eckert, P. Konda Gokuldoss, O. Renk, L. Teng, Y. Liu, R. Bao, J. Tao, S. Tao, J. Yi, "Microstructure evolution and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced Al matrix composites" *Materials Characterization*, 133(2017) 122.
- [150] E I. Salama, A. Abbas, and A M.K. Esawi, "Preparation and Properties of Dual-Matrix Carbon Nanotube-1 Reinforced Aluminum composites", 99(2017) 84.
- [151] R. Cunha, R. Paupitz, K. Yoon, Adri C. T. Van Duin, 4 Ana Laura Elías, V. Carozo, A. Dasgupta, K. Fujisawa, N P. Lopez, P T. Araujo, and M, Terrones, "Raman spectroscopy revealing noble gas adsorption on single-walled carbon nanotube bundles", 127(2018) 312.
- [152] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules" *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 27(Issue 1)(1993) 93.
- [153] M. M. J. Treacy, T. W Ebbesen, J. M. Gibson "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes" *Nature* 381(Issue 6584) (1996) 678.
- [154] A. C. Brosse. Thèse de doctorat d'université (2009). Université de Pierre et Marie Curie.
- [155] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks., S. Washburn, R. Superfine, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain." *Nature* 389, (Issue 6651) (1997) 582.
- [156] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber "Nanobeum Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes" *Science* 277 (Issue 5334) (1997) 1971.
- [157] J.P. Salvetat, G.A. D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forro "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes" *Physical Review Letters* 82(Issue 5)(1999) 944.
- [158] I. El Sawi, Thèse de Doctorat, d'Université de Toulous III-Paul Sbatiaier-(2010).
- [159] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun, "Mechanical and physical properties on carbon nanotube" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, (Issue 7) (2000) 1153.
- [160] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama « New one-dimensional conductors: graphitic microtubules », *Phys. Rev. Let.*, 68(10)(1992) 1579.
- [161] J.E. Fisher, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N.M. Hanjani, D.L. Dehaas, R.E. Smalley "Metallic resistivity in crystalline ropes of single-Wall carbon nanotubes ", *Phys. Rev. B*, 55(8)(1997) 4921.
- [162] A.B. Kaiser, G. Dusberg, S. Roth « Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, 57(3)(1998) 1418.
- [163] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, WY.. Cho, Y. Ando "Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, 103(1999) 2543.
- [164] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, P.L. McEuen " Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. ", *Phys. Rev. Let* 84(26)(2000) 6082.
- [165] A. Allaoui " Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone", Thèse de doctorat, École Centrale, Paris, MSS/MAT CNRS UMR N ° 8579,2005.
- [166] Tran PA, Zhang L, Webster TJ. Carbon nanofibers and carbon nanotubes in regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(12)( 2009)1097.
- [167] A.Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, H. Fischer, J. E, R.E. Smalley, *Science*, 273(1996) 483.

- [168] D.R. Lide, (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.; 2004.
- [169] J. Hone, M. Whitney, C. Piskotti, A. Zettl, Physical Review B 59(1999)2514.24  
Girifalco LA, Hodack M, Lee RS. Physical Review B 62(2000) 13104.
- [170] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, "Single-wall carbon nanotubes for optical limiting" Chem. Phys. Lett., 307(1999) 317-319 et ibid 312(1999) 617.
- [171] S R. Mishra, H S. Rawat, S C. Mehendale, K C. Rustagi, A K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C N R. Rao, "Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions", Chem. Phys. Lett., 317(2000) 510.
- [172] L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, IEEE J. of Quant. Elect., 36(2000) 680.
- [173] X. Sun, R Q. Yu, G Q. Xu, T S A. Hor, W. Ji, "roadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., 73(1998) 3632.
- [174] <http://www.generation-nt.com/actualites/6985/Motorola-met-des-nanotubes-dans-ses-ecrans>.
- [175] N. Izard, J.S. Lauret, É. Anglar, "Photoluminescence des nanotubes de carbone" 10 janv. 2016
- [176] R K. Goyal, P A. Jagadale, U P. Mulik, "Thermal, mechanical, and dielectric properties of polystyrene /expanded graphite nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science 111 (2009) 2071.
- [177] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, S. Pegel, D. Jehnichen, E J. Mark, D. Zhou, G. Heinrich, "Comparisons among electrical and rheological properties of melt-mixed composites containing various carbon nanostructures", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 47 (2010) 12.
- [178] J. Stabik, A. Dybowska, M. Chomiak, "Polymer composites filled with powders as polymer graded materials", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 43(Issue 1)(2010) 153.
- [179] J. Stabik, A. Dybowska, "Methods of preparing polymeric gradient composites", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 25(Issue 1) (2007) 67.
- [180] J. Stabik, M. Szczepanik, A. Dybowska, L. Suchon, "Electrical properties of polymeric gradient materials based on epoxy resin filled with hard coal", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 38(Issue 1)(2010) 56.
- [181] M. Szczepanik, J. Stabik, M. Łazarczyk, A. Dybowska, Archives of Materials Science and Engineering, 37(Issue 1)(2009) 37.
- [182] S L. Revo, S. Hamamda, T G. Avramenko, E A. Ivanenko, ICREN 2013, Algeria-Constantine, february16-17,( 2013) 5.
- [183] J. Stabik, A. Dybowska, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 25(Issue 1)(2007) 67.
- [184] B. Wen, G. Wu, J. Yu, A flat polymeric gradient material: preparation, structure and property, Polymer 45 (2004) 3359.
- [185] R.K. Goyal, P.A. Jagadale, U.P. Mulik, Journal of Applied Polymer Science, 111 (2009) 2071-2077.
- [186] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert et R. Smalley : Chem. Phys. Lett., 243(1995) 49– 54.
- [187] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, "Composites Science and Technology" 61(2001) 1899-1912.
- [188] K. Balasubramanian, M. Burghard, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes" Small 1, No.2(2005)180-192.
- [189] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, The Journal of Physical Chemistry B 103(1999) 6224-6229.

- [190] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. Heer, *Science* 280(1998) 1744-1746.
- [191] Elsa Garrido, Thèse de Doctorat, d'Université de Bordeaux(2010).
- [192] T. Mühl, D. Elefant, A. Graff, "Magnetic properties of aligned Fe-Filled carbon nanotubes", *J. Applied physics* .93(2003) 7894.
- [193] S. Groudeva-Zotova, *J. Magn. Magn. Mat.* 306(2006) 40.
- [194] P K. Tyagi, A M. Manoj, K S D. Misraa, J. Ghatak, P V. Satyam, *Appl. Phys. Lett.* 86(2005) 253110.
- [195] T. Mühl, D. Elefant, A. Graff, R. Kozhuharova, *Appl. Surf. Sci.* 238(2004) 355.
- [196] CH. Liang, GW. Meng, LD. Zhang, NF. Shen, XY. Zhang, *J. Cryst. Growth* 218(2000) 136.
- [197] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, *Chem. Comm.* 5(2001) 471.
- [198] C N R. Rao, R. Sen, B C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Comm.*, 15(1998) 1525.
- [199] P C P. Watts, W K. Hsu, V. Kotzeva, G Z. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, 366(2002) 42.
- [200] J Y. Dai, J M. Lauerhaas, A A. Setlur, R P H. Chang, *Chem. Phys. Lett.*, 258(1996) 547.
- [201] T H. Tsoufis, J F. Colomer, E. Maccallini, L. Jankovic, P. Rudolf, *Nano Lett.*, 6(2006) 1131.
- [202] L.H. Chan, K.H. Hong, S.H. Lai, X.W. Liu, H.C. Shih, *Thin Solid Films* 423(2003)27.
- [203] F. Dalmas, " Composites a matrice polymere et nanorenforts flexibles : proprietes mecaniques et electriques ", these de doctorat, INP Grenoble ( 2005).
- [204] L. Hu, JW. Choi, Y. Yang, S. Jeong, F.La. Mantia, L.F Cui, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* 106,(51)(2009) 21490.
- [205] P. Hou, C. Liu, H. Cheng, Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46,(15)(2008) 2003.
- [206] H G. Cho, S W. Kim, H J. Lim, C H. Yun, H S. Lee, C R. Park, A simple and highly effective process for the purification of single-walled carbon nanotubes synthesized with arc discharge. *Carbon*, 47,(15)(2009) 3544.
- [207] S. Bandow, AM. Rao, KA. Williams, A. Thess, RE. Smalley, PC. Eklund, Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B, Physical Chemistry B*, 101,(44) (1997) 883
- [208] K B. Shelimov, R O. Esenaliev, A G. Rinzler, C B. Huffman, R E. Smalley, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics. Letters*, 282,(5-6)(1998) 429.
- [209] A. Yu, E. Bekyarova, M E. Itkis, D F. Akhrutdinov, R. Webster, R C. Haddon, "Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes". *Journal of the American Chemical Society*, 128, (30)(2006) 9902.
- [210] J M. Moon, KH. An, Y H. Lee, Y S. Park, D J. Bae, G S. Park., "High-Yield Purification Process of Single walled Carbon Nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B*, 105, (24)(2001) 5677.
- [211] L A. Montoro, JM. Rosolen, A multi-step treatment to effective purification of single -walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44,(15)(2006) 3293.
- [212] W. Guo, Z. Dou, H. Li, Z. Shi, H. Sun, Y. Liu, "An efficient strategy for the Purification of cloth-like single walled carbon nanotube soot produced by arc Discharge". *Carbon*, 48,(13)(2010) 3769.
- [213] I W. Chiang, B E. Brinson, A Y. Huang, P A. Willis, M J. Bronikowski, J L. Margrave, R E. Smalley, R H. Hauge, "Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase

- Decomposition of CO (HiPc Process)". *The Journal of Physical Chemistry B*, 105,(35)(2001) 8297.
- [214] M R. Smith, S W. Hedges, R. Lacount, D. Kern, N. Shah, G P. Huffman, B. Bockrath, S. Elective, "oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide" *Carbon*, 41,(6)(2003) 1221.
- [215] G. Tobias, L. Shao, CG. Salzmman, Y. Huh, MLH. Green, "Purification and opening of Carbon Nanotubes" Using Steam. *Journal of Physical Chemistry B*,110,(45)(2006)22318.
- [216] B. Ballesteros, G. Tobias, L. Shao, E. Pellicer, J. Nogues, E. Mendoza, M L H. Green," Steam Purification for the Removal of Graphitic Shells Coating Catalytic Particles and the Shortening of Single-Walled Carbon Nanotubes" *Small*, 4,(9)(2008) 1501.
- [217] E. Dujardin, T W. Ebbesen, A. Krishnan, M J. Treacy," Purification of Single-Shell Nanotubes". *Advanced Materials*, 10,(8)(1998) 611.
- [218] H. Hu, B. Zhao, M E. Itkis, R C. Haddon, "Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B*, 107,(50)(2003) 13838.
- [219] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40,(7)(2002) 985.
- [220] AR. Harutyunyan, BK. Pradhan, J. Chang, G. Chen, Peter C Eklund, Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 106,(34)(2002) 8671.
- [221] Y. Chen, Z. Iqbal, S. Mitra, "Microwave-Induced Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes without Sidewall Functionalization". *Advanced Materials*, 17,(18)(2007) 3946.
- [222] K. Chajara, C H. Andersson, J. Lu, E. Widenkvist, H. Grennberg, The reagent-free, microwave-assisted purification of carbon nanotubes. *New Journal of Chemistry*,34, (10)(2010) 2275.
- [223] YK. Chen, MLH. Green, JL. Griffin, J. Hammer, RM. Lago, SC. Tsang, purification and Opening of Carbon Nanotubes via Bromination. *Advanced Materials*, 8(12) (1996) 1012.
- [224] Y. Mackeyev, S. Bachilo, KB. Hartman, LJ. Wilson, The purification of HiPco SWCNTs with liquid bromine at room temperature. *Carbon*, 45,(5)(2007)1013.
- [225] PM. Ajayan, TW. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature (London)*, 362, (1993) 522.
- [226] TW. Ebbesen, PM. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature (London)*, 367(1992)519.
- [227] N. Yao, V. Lordi, S.X.C. Ma, E. Dujardin, A. Krishnan, M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, *J. Mater. Res.*, 13(1998) 2432.
- [228] WS. Bacsa, D. Ugarte, A. Chatelain, W. De Heer, *Phys. Rev. B*,50(1994) 15473.
- [229] K. Morishita, T. Takarada, *Carbon*, 35(1997) 977.
- [230] J. Cook, J. Sloan, A. Chu, RJ R. Heesom, M L H. Green, J L. Hutchinson, M. Kawasaki, *JEOL News*, 32E, 1(1996) 2.
- [231] K. Hernadi, A. Fonseca, J B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas,*Synthetic Metals*, 77(1996) 31.
- [232] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, *Carbon*, 34(1995)279.
- [233] J F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, JB. Nagy, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(1998) 3753.
- [234] V. Ivanov, JB. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, XB. Zhang, XF. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 223(1994) 329.

- [235] V. Ivanov, A. Fonseca, J B. Nagy, A. Lucas, Ph. Lambin, D. Bernaerts, X B. Zang, Carbon,33(1995) 1727.
- [236] KL. Lu, RM. Lago, YK. Chen, MLH. Green, PJF. Harris, SC.Tsang,Carbon, 34(1996) 814-816.
- [237] K B. Shelimov, R O. Esenaliev, A G. Rinzler, C B. Huffman, R E. Smalley,Chem. Phys. Lett., 282(1998) 429.
- [238] M. Bonard, T. Sora, JP. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, WA. De Heer, A. Chatelain, Adv. Mater., 9, (1997), 827.
- [239] J. Liu, A G. Rinzler, H. Dai, J H. Hafner, R K. Bradley, P J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, CB. Huffman, F. Rodriguez-Macias, YS. Shon, TR. Lee, DT.Colbert, RE. Smalley, Science, 280(1998) 1253.
- [240] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, Synth. Met., 103(1999) 2492.
- [241] <http://nanotechinkorea.free.fr/french/nanoco.php>.
- [242] A. Boubertakh, R. Sergiy, S. Hamamda, K. Vanenko, O. Boshko, A. Djarri, Thermal analysis of Al + 0.1% CNT ribbon.
- [243] S. Saadallah , T. Dorbani, S. Hamamda, A. Boubertakh et R. Sergueib, Récents Progrès en Génie des Procédé, Coefficient de dilatation thermique du nano-Composite Al + 0,1%NTCs, 107(2015)
- [244] S L. Revo, Yu I. Sementsov, F V. Lozovii, E A. Ivanenko, L. Druga,"Structure and resistance of Al-C nano-composite material". HeatTreatment Surf Eng. 2008.
- [245] R. Bourgois, H.Chauvel, J. Kessler, Mémtech "Génie des Matériaux", Editions CASTEILLA, Paris (2001).
- [246] H. Filali, "thèse de Magister" Université frères Mentouri Constantine 1, (2013).
- [247] B D. Cullity, DRX elements, 2<sup>nd</sup> edition, Wesley Publishing compagny, INC, (1978).
- [248] IR. Lewis and HGM. Edwards, Edts, Handbook of Raman spectroscopy, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [249] E. Schuller, R. Claus, H J. Falge and G. Borstel, Comparative FTR-and Raman spectroscopic studies of fundamental mode frequencies in LiNbO<sub>3</sub> and the present limit of oblique phonon dispersion analysis, Z. Naturforsch. 32,47(1977).
- [250] P J. Caspers, G W. Luccassen, R. Wolthuis, H A. Bruining and G J. Puppels, In vitro and in Vivo Raman spectroscopy of human skins, Bio spectroscopy 4, S31 (1998).
- [251] R. Hammoun, étude par spectroscopie RAMAN de la structure des domaines périodiquement polarise dans le niobate de lithium, Unité de recherche commune Université de Metz, France,2009.
- [252] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie-infrarouge>.
- [253] D. Céline, Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications, université pierre et marie curie, paris (France), 2012.
- [254] M. Dalibart et L. Servant, 2000.
- [255] M. Aghaie-Khafri. J. Mater. Sci. 40(2005) 1135.
- [256] A. Boushaba, mémoire de magister, université de Constantine (2005).
- [257] S. Revo, S. Hamamda, K. Ivanenko, O. Boshko, A. Djarri and A. Boubertakh, Thermal analysis of Al + 0.1% CNT ribbon, Nanoscale Res. Lett., 10 ( 2015) 170.
- [258] H. Kwon., D H. Park, J F. Silvain, A. Kawasaki,"Investigation of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composite materials, Composites Science and Technology, 70,(3)(2010) 546.

- [259] H Y. Jeong, K P. So, J J. Bae, S H. Chae, TH. Ly, TH. Kim, D H. Keum, C K. Kim, J S. Hwang, Y J. Choi, Y H. Lee, " Tailoring oxidation of Al particles morphologically controlled by carbon nanotubes, *Energy* 55 (2013) 1143.
- [260] F P. Bustamante, I E. Guel, L L. Jiménez, M M. Yoshida, R M. Sánchez, "Effect of milling time and CNT concentration on hardness of CNT/Al2024 composites produced by mechanical alloying", R. P. Bustamante, *Materials Characterization* 75 (2013) 13.
- [261] F. Housaer, *Elaboration et caractérisation de composites Aluminium/ Nanotubes de carbone obtenus par métallurgie des poudres*, Thèse de doctorat Université Lille1 (URM CNRS 8207), soutenue le 17/02/2015.
- [262] A M. Keszler, L. Nemes, S R. Ahmad, X. Fang, " Characterisation of carbon nanotube materials by raman spectroscopy and microscopy"- A case study of multiwalled and singlewalled samples, *J. Optoelec. Adv. Mater.*, 6(2004) 1269.
- [263] S. Simões, F. Viana, M A L. Reis, M F. Vieira, "Microstructural characterization of aluminum-carbon nanotube nanocomposites produced using different dispersion methods", *Microsc. Microanal.* 22(2016) 725.
- [264] B L. Crossley, N E. Glauvitz, B T. Quinton, R A. Coutu, P J. Collins, (2011) *Carbon nanotubes Applications on Electron Devices*, Prof. Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN:978-953-307-496-2, In Tech.
- [265] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquecoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, *Carbon* 44 (2006) 3005.
- [266] B. Frank, A. Rinaldi, R. Bulme, R. Schlogl, D.S. Su, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4462.
- [267] I. Ati, *Influence des nanotubes de carbone multiparois sur les propriétés de l'aluminium*, Master en Physique soutenu le 16/06/2015, Université Frères Mentouri Constantine 1, Faculté des sciences exactes, Département de Physique.
- [268] X. Zhu, Y G. Zhao, M. Wu, H Y. Wang, Q \*C. Jiang, Effect of initial aluminum Alloy particle size on the damage of carbon nanotubes during ball milling, *Materials*, 9(3)(2016) 173.

## تأثير المعاملات الحرارية على الخواص الميكانيكية لسبائك وشرائط الألمونيوم

ويخصص العمل الذي تم في هذه الأطروحة لدراسة سبائك الألمونيوم التي لها أشكال مختلفة. نحن مهتمون بدور السمك في الخصائص الميكانيكية والطيفية و الترموديناميكية والهيكلية المختلفة. المواد التي كانت موضوع هذه الموصفات هي أربعة سبائك AIMgSi في شكل أوراق التي حصلت عليها التبريد السريع التي تحتوي على عدة عناصر صناعة السبائك واثنين النانوية آل + 0.1% NTCM و آل + 1% NTCM. فيما يتعلق بالأوراق ، تم إجراء تحليل للمعاملات الحرارية المختلفة باستخدام عدة تقنيات للتحري.

لدراسة معامل التمدد الحراري كدالة للحرارة ، كان من الضروري أن تأخذ من كل ورقة ثلاث عينات في اتجاهات X تقابل الاتجاه الموازي لاتجاه المتداول ؛ Y هو الاتجاه المتعامد مع الاتجاه المتداول و Z يتوافق مع الاتجاه عمودي على الطائرة المتداول.

لتنفيذ هذا العمل ، استخدمنا عدة تقنيات مثل توصيف التفاضلية مسح قياس الكالوري (مقياس التحليل الحراري، مقياس التمدد الحراري، المجهر الضوئي، حيود الأشعة السينية، الصلابة الدقيقة، الإلكتروني ورامان الطيفي والأشعة تحت الحمراء الطيفي تستخدم خصوصا في حالة شرائط.

تؤكد نتائج DSC و dilatometry تسلسلات الترسيب في سبائك AIMgSi وتظهر وجود الشذوذات التي تختلف أشكالها وكثافتها مع درجة الحرارة. بشكل عام ، يشبه السلوك سلوك سبائك الألمنيوم التقليدية التي تتم دراسة متواليات التهطل بشكل جيد.

ويتجلى وجود تباين من قبل dilatometry.

يزيد الصلابة الدقيقة عند انخفاض السمك.

كشفت حيود الأشعة السينية فقط عن وجود مصفوفة  $\alpha$ -aluminium.

أظهرت النتائج المتعلقة بالشرائط التي تم الحصول عليها بواسطة DRX وجود ألومينا وكربيد الألومنيوم.

يكشف الترموجرافماري للمركب النانوي عن خسارة في الوزن الضعيف قبل وزن الألمنيوم النقي.

كشفت رامان الطيفي وجود شريطين: الفرقة في  $D$   $1300\text{ cm}^{-1}$  متصلة اضطراب بينما الفرقة  $G$  في  $1590\text{ cm}^{-1}$  تمثل اهتزاز مواقع  $SP^2$ . يظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وجود ستة قمم: الذروة عند  $13746\text{ cm}^{-1}$  مرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل (O-H). ترتبط الذروة عند  $12341\text{ cm}^{-1}$  بالارتباط الهيدروجيني بسبب المجموعات المحتوية على الأوكسجين (O ... CH)؛ ذروة في  $2358\text{ cm}^{-1}$  ترتبط  $CO_2$ . يرتبط الذروة في  $1651\text{ cm}^{-1}$  إلى وظائف الكربوكسيل. وتصل ذروتها عند  $1047\text{ cm}^{-1}$  إلى رابطة C-O وتتصل ذروتها عند  $668\text{ cm}^{-1}$  بأكسيد الألمونيوم ( $Al_2O_3$ ).

الكلمات المفتاحية: سبائك الألمنيوم-مغنيوم-سيليسيوم، الشريط ، معامل التمدد الحراري ، التباين و مركبات النانومترية.

## Abstract

---

### **Influence of heat treatments on the mechanical properties of aluminum sheets and ribbons**

The work undertaken in this thesis is reserved for the study of aluminium alloys of different shapes. We are interested in the role of thickness on the different mechanical, spectroscopic, thermodynamic and structural properties. The materials that were the subject of this thesis are the four AlMgSi alloys in the form of sheets obtained by rapid cooling containing several addition elements and two nanocomposites Al + 0.1%NTCM and Al + 1%NTCM. Concerning the sheets, an analysis of the different thermomechanical treatments was carried out using several investigation techniques.

For the study of the coefficient of thermal expansion as a function of temperature, it was necessary to take three samples from each sheet in the directions X parallel to the rolling direction; Y perpendicular to the rolling direction and Z perpendicular to the rolling plane.

For the purpose of this work, the characterization techniques are differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry, dilatometry, optical microscopy, X-ray diffraction, microhardness, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and infrared spectroscopy.

The results of the DSC and dilatometry confirm the precipitation sequences in AlMgSi alloys and show the presence of anomalies whose shapes and intensities vary with temperature. In general, the behaviour is similar to that of conventional aluminium alloys, whose precipitation sequences are well studied. The presence of anisotropy is demonstrated by dilatometry.

Microhardness increases as thickness decreases.

The X-ray diffraction study revealed only the presence of the aluminum matrix.

The results for the ribbons obtained by DRX showed the presence of alumina and aluminium carbide.

Thermogravimetry of nanocomposite reveals a low weight loss compared to pure aluminum

Raman spectroscopy revealed the presence of two bands: the D band at  $1300\text{cm}^{-1}$  connected to the disorder while the G band at  $1590\text{cm}^{-1}$  represents the vibration of the  $\text{sp}^2$  sites. Infrared spectroscopy shows the presence of six peaks: Peak at  $3746\text{cm}^{-1}$  is bound to the hydroxyl group (O-H) ; peak at  $2341\text{cm}^{-1}$  is bound to the hydrogen bond due to oxygen-containing groups (CH...O) ; peak at  $2358\text{cm}^{-1}$  is bound to  $\text{CO}_2$  ; peak at  $1651\text{cm}^{-1}$  is bound to carboxyl functions ; peak at  $1047\text{cm}^{-1}$  is bound to the C-O bond and peak at  $668\text{cm}^{-1}$  is bound to aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Keywords: Alloys Al-Mg-Si, Ribbon, Dilatometry, Coefficient of thermal expansion, Anisotropy, Nanocomposites.**

## تأثير المعاملات الحرارية على الخواص الميكانيكية لسبائك وشرائط الألمونيوم

ويخصص العمل الذي تم في هذه الأطروحة لدراسة سبائك الألمونيوم التي لها أشكال مختلفة. نحن مهتمون بدور السمك في الخصائص الميكانيكية والطيفية و الترموديناميكية والهيكلية المختلفة. المواد التي كانت موضوع هذه الموصفات هي أربعة سبائك AIMgSi في شكل أوراق التي حصلت عليها التبريد السريع التي تحتوي على عدة عناصر صناعة السبائك واثنين النانوية آل + 0.1% NTCM و آل + 1% NTCM. فيما يتعلق بالأوراق ، تم إجراء تحليل للمعاملات الحرارية المختلفة باستخدام عدة تقنيات للتحري.

لدراسة معامل التمدد الحراري كدالة للحرارة ، كان من الضروري أن تأخذ من كل ورقة ثلاث عينات في اتجاهات X تقابل الاتجاه الموازي لاتجاه المتداول ؛ Y هو الاتجاه المتعامد مع الاتجاه المتداول و Z يتوافق مع الاتجاه عمودي على الطائرة المتداول.

لتنفيذ هذا العمل ، استخدمنا عدة تقنيات مثل توصيف التفاضلية مسح قياس الكالوري (مقياس التحليل الحراري، مقياس التمدد الحراري، المجهر الضوئي، حيود الأشعة السينية، الصلابة الدقيقة، الإلكتروني ورامان الطيفي والأشعة تحت الحمراء الطيفي تستخدم خصوصا في حالة شرائط.

تؤكد نتائج DSC و dilatometry تسلسلات الترسيب في سبائك AIMgSi وتظهر وجود الشذوذات التي تختلف أشكالها وكثافتها مع درجة الحرارة. بشكل عام ، يشبه السلوك سلوك سبائك الألمنيوم التقليدية التي تتم دراسة متواليات التهطل بشكل جيد.

ويتجلى وجود تباين من قبل dilatometry.

يزيد الصلابة الدقيقة عند انخفاض السمك.

كشفت حيود الأشعة السينية فقط عن وجود مصفوفة  $\alpha$ -aluminium.

أظهرت النتائج المتعلقة بالشرائط التي تم الحصول عليها بواسطة DRX وجود ألومينا وكربيد الألومنيوم.

يكشف الترموجرافماري للمركب النانوي عن خسارة في الوزن الضعيف قبل وزن الألمنيوم النقي.

كشفت رامان الطيفي وجود شريطين: الفرقة في  $D$   $1300\text{ cm}^{-1}$  متصلة اضطراب بينما الفرقة  $G$  في  $1590\text{ cm}^{-1}$  تمثل اهتزاز مواقع  $SP^2$ . يظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وجود ستة قمم: الذروة عند  $13746\text{ cm}^{-1}$  مرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل (O-H). ترتبط الذروة عند  $12341\text{ cm}^{-1}$  بالارتباط الهيدروجيني بسبب المجموعات المحتوية على الأوكسجين (O ... CH)؛ ذروة في  $2358\text{ cm}^{-1}$  ترتبط  $CO_2$ . يرتبط الذروة في  $1651\text{ cm}^{-1}$  إلى وظائف الكربوكسيل. وتصل ذروتها عند  $1047\text{ cm}^{-1}$  إلى رابطة C-O وتتصل ذروتها عند  $668\text{ cm}^{-1}$  بأكسيد الألمونيوم ( $Al_2O_3$ ).

الكلمات المفتاحية: سبائك الألمنيوم-مغنيوم-سيليسيوم، الشريط ، معامل التمدد الحراري ، التباين و مركبات النانومترية.

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse est réservé à l'étude des alliages d'aluminium ayant différentes formes. Nous nous intéressons au rôle de l'épaisseur sur les différentes propriétés mécaniques, spectroscopiques, thermodynamiques et structurales. Les matériaux qui ont fait l'objet de ce mémoire sont les quatre alliages AlMgSi sous forme de tôles obtenus par le refroidissement rapide contenant plusieurs éléments d'addition et deux nanocomposites Al + 0,1%NTCM et Al + 1%NTCM. Concernant les tôles, une analyse des différents traitements thermomécaniques ont été menés en utilisant plusieurs techniques d'investigations.

Pour l'étude du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, il était nécessaire de prélever à partir de chaque tôle, trois échantillons selon les directions X parallèle à la direction de laminage; Y perpendiculaire à la direction de laminage et Z perpendiculaire au plan de laminage.

Pour la réalisation du présent travail, les techniques de caractérisation sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la thermogravimétrie, la dilatométrie, la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la microdureté, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge.

Les résultats de la DSC et de la dilatométrie confirment les séquences de précipitation dans les alliages AlMgSi et montrent la présence des anomalies dont les formes et les intensités varient en fonction de la température. D'une manière générale, le comportement est semblable à celui des alliages d'aluminium conventionnels dont les séquences de précipitations sont bien étudiées.

La présence de l'anisotropie est mise en évidence par la dilatométrie.

La micro-dureté augmente quand l'épaisseur diminue.

L'étude par la diffraction des rayons X n'a révélé que la présence de la matrice  $\alpha$ -aluminium.

Les résultats concernant les rubans obtenus par DRX ont montré la présence de l'alumine et du carbure d'aluminium.

La thermogravimétrie du nanocomposite révèle une perte en poids faible devant celle de l'aluminium pur et la spectroscopie Raman a mis en évidence la présence de deux bandes : la bande D à  $1300\text{cm}^{-1}$  reliée au désordre alors que la bande G à  $1590\text{cm}^{-1}$  représente la vibration des sites  $sp^2$ . La spectroscopie infrarouge montre la présence de six pics : Pic à  $3746\text{cm}^{-1}$  est lié au groupe d'hydroxyle (O-H) ; pic à  $2341\text{cm}^{-1}$  est lié à la liaison d'hydrogène due à des groupes contenant de l'oxygène (CH...O) ; pic à  $2358\text{cm}^{-1}$  est lié au  $\text{CO}_2$  ; pic à  $1651\text{cm}^{-1}$  est lié aux fonction carboxyles ; pic à  $1047\text{cm}^{-1}$  est lié à la liaison C-O et pic à  $668\text{cm}^{-1}$  est lié à l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Mots clés: Alliages Al-Mg-Si, Ruban, Dilatométrie, Coefficient de dilatation thermique, Anisotropie, Nanocomposites.**