



**HAL**  
open science

# Caractérisations microstructurale et mécanique de mousses de nickel à cellules ouvertes pour batteries de véhicules hybrides

Virginie Goussery-Vafiadès

► **To cite this version:**

Virginie Goussery-Vafiadès. Caractérisations microstructurale et mécanique de mousses de nickel à cellules ouvertes pour batteries de véhicules hybrides. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. Français. NNT: . tel-00007551

**HAL Id: tel-00007551**

**<https://pastel.hal.science/tel-00007551>**

Submitted on 30 Nov 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Collège doctoral

*N° attribué par la bibliothèque*

□□□□□□□□□□

## THESE

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris**  
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

**Virginie GOUSSERY-VAFIADÈS**

le 2 mars 2004

**CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALE ET MÉCANIQUE DE  
MOUSSES DE NICKEL À CELLULES OUVERTES POUR BATTERIES DE  
VÉHICULES HYBRIDES**

*Directeurs de thèse : Yves BIENVENU et Samuel FOREST*

Jury

M. F. DELANNAY, Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique	Président
M. R. LE GALL, Professeur, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes	Rapporteur
M. L. SALVO, Maître de Conférences, Institut National Polytechnique de Grenoble	Rapporteur
M. Y. BIENVENU, Professeur, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
M. C. COLIN, Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
M. S. FOREST, Chargé de Recherche CNRS, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
M. M. CROSET, Docteur-Ingénieur, Technologies Conseils	Invité

**Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,  
B.P. 87, 91003 Evry Cedex**

---

## Remerciements

*Cette thèse s'est déroulée au Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Je remercie tout d'abord son directeur, Jean-Pierre Trottier, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier Yves Bienvenu et Samuel Forest, mes directeurs de thèse pour m'avoir permis de faire partie des sympathiques thésards de la cuvée 2000. J'ai ainsi pu découvrir et étudier ce matériau original et passionnant qu'est la mousse de nickel. Au cours de ces trois années, ils m'ont toujours accordé leur confiance et m'ont laissé entière liberté pour cette étude. Qu'ils conservent toujours l'enthousiasme et la bonne humeur qui les caractérisent !*

*Je voudrais dire un grand merci à Christophe Colin sans qui cette étude ne serait pas à ce stade aujourd'hui. Sa disponibilité, sa gentillesse, sa générosité et son écoute m'ont beaucoup aidée tout au long de cette thèse. La « méthode Colin » a encore frappé et nos échanges d'idées m'ont beaucoup apporté tant scientifiquement qu'humainement.*

*Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de rapporter, examiner ce travail. Que soient remerciés ici pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude messieurs Francis Delannay, René Le Gall et Luc Salvo.*

*Sans le financement de la communauté européenne, ce travail n'aurait pas été possible. Merci donc à l'ensemble des partenaires du projet PROBATT, en particulier à Uwe Koehler de la société VARTA, le coordinateur du projet, à Peter Kritzer de la société Freudenberg pour sa bonne humeur et ses bons conseils avant la soutenance : « During the presentation, always held in mind that you are the expert !... », et enfin à Michel Croset, ancien pilier de la société NiTECH, un des protagonistes principaux de cette aventure des mousses.*

*Je remercie l'ensemble du groupe MPE du Centre des Matériaux et en particulier son « super technicien » Jean-Dominique Bartout pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée pour la partie expérimentale.*

*Pour mener à bien ce projet de nombreuses collaborations ont été nécessaires, et je voudrais saluer ici tous les auteurs. J'adresse mes remerciements à :*

*-Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon alias madame EBSD, pour m'avoir formée à cette technique et pour sa disponibilité sans faille*

*-André Pineau pour le prêt de la machine de fluage, pour ses idées foisonnantes et ses cours magistraux sur Nicéphore Niepce*

*-Michel Rousselot et sa super machine pour les essais à chaud*

*-Régine Molins pour les clichés MET*

*-Jean-Christophe Teissède pour sa disponibilité, ses dépannages express sur ATS et sa gentillesse*

*-Yves Favry pour le prêt de son étuve et sa bonne humeur*

*-Yann Auriac pour sa formation efficace sur le logiciel Origin7 ainsi que pour le temps qu'il m'a consacré pour la spectrométrie infra-rouge.*

*-Maria Betbeder et François Grillon pour m'avoir fait profiter de leur savoir-faire au MEB.*

*-Odile Adam pour sa patience et son efficacité pour trouver des articles aux références incomplètes, erronées ...*

*Merci à toutes les personnes qui ont contribué à rendre ces années agréables : l'ensemble des thésards, en particulier Caroline, Frédérique, Sébastien, Laurent G., Christian, Sylvain F., Franck A., Sylvain P., et la sympathique équipe technique du CdM, Nicole De Dave-Fabrègue, Alain Naslot, Gérard Brabant, Sandrine Pallu et tous ceux que j'oublie !*

*Je voudrais remercier mes parents qui m'ont constamment soutenue au cours de mes études et qui m'ont toujours fait confiance pour quoi que ce soit.*

*Merci à mes proches et aux amis qui, sans le savoir, m'ont encouragée aux cours de ces longues études par leur gentillesse, leur amitié, et leur soutien : mes grands-mères, Valérie, Ben, Lily, Roro, mon « vieil » ami Baptiste, et les joyeux lurons de Dijon : Seb Dub, Guillaume, Samy, Flo, Matthieu, Wilfried, Marie, Seb Clem, Damien, Cyril, Ben ...*

*Enfin, le meilleur pour la fin, merci à François pour tout ce qu'il m'apporte au quotidien, pour son écoute, son soutien et sa bonne humeur permanente enfin presque !... Il sait déjà tout ça alors je n'aurais qu'un mot « Ohana » !...*

## RÉSUMÉ

Les mousses de nickel sont utilisées comme support d'électrode de batteries Ni-MH (Nickel/Métal Hydrure) pour les véhicules hybrides. Le procédé de fabrication consiste à déposer environ 10  $\mu\text{m}$  de nickel sur une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes. Un traitement thermique est ensuite appliqué avec un double objectif : élimination du polymère sous air lors d'un cycle thermique jusqu'à 600°C, suivi d'un recuit à 1000°C sous atmosphère réductrice pour atteindre les propriétés mécaniques requises au cahier des charges. Le principal objectif de cette étude est la réduction des coûts de production tout en améliorant les caractéristiques mécaniques de la mousse. Une des actions de progrès consiste à optimiser le traitement thermique.

Pour ce faire, dans une première partie, une optimisation de la dégradation thermique du polyuréthane est étudiée par analyse thermogravimétrique. La dégradation sous air conduit à la superposition de trois phénomènes dont les énergies d'activation associées ont été calculées par la méthode de Kissinger. Après déconvolution des courbes ATG afin de dégager la contribution de chacun des phénomènes, un modèle de dégradation thermique est proposé.

Dans une seconde partie, l'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques de la mousse a été étudiée. Les caractérisations métallurgiques ont permis une analyse du grossissement des grains qui s'opère durant le recuit. La technique EBSD a permis de savoir si les brins de nickel conservent la texture inhérente à celle du dépôt électrolytique et si la structure cristalline du nickel recuit est isotrope. De plus, cette technique s'est révélée fort pratique pour distinguer les grains des macles de recuit. L'influence de la taille des grains sur les propriétés mécaniques a été étudiée via la loi de Hall-Petch. Les parois des brins de nickel étant très fines, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , la croissance des grains et le comportement mécanique peuvent être différents par rapport à du nickel massif. Les résultats obtenus pour les mousses de nickel ont donc été comparés, d'une part avec ceux recensés dans la littérature pour le nickel pur et dense, et d'autre part avec des feuillards de nickel de 10 et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La loi de Hall-Petch est observée pour des tailles de grains inférieures à l'épaisseur des feuillards ou à la paroi des brins dans le cas des mousses, tandis que lorsque la microstructure devient « bambou », la limite d'élasticité reste constante. Finalement, un modèle mécanique, dans l'esprit de celui de Gibson & Ashby, est présenté en incorporant l'effet de la taille des grains sur la limite d'élasticité et le module plastique.

Les piles à combustible constituent un autre marché potentiel pour les mousses de nickel, demandant de hautes températures de fonctionnement. Pour connaître le comportement de la mousse à haute température, des essais de fluage en traction ont été réalisés, d'une part entre 100 et 200°C sous air et d'autre part, entre 500 et 700°C sous vide primaire. Les paramètres de fluage, à savoir, l'exposant de Norton et l'énergie d'activation ont été déterminés expérimentalement et incorporés dans deux modèles mécaniques reposant sur la déformation des brins par flexion ou par traction.

**Mots-clés** : mousse de nickel à cellules ouvertes, véhicule hybride, batterie Ni-MH, mousse de polyuréthane, dégradation thermique, énergie d'activation, croissance de grains, EBSD, feuillard de nickel, loi de Hall-Petch, essai de traction, essai de fluage, modélisation mécanique

## ABSTRACT

Among other applications, nickel foams are used as an electrode element in Ni-MH (Nickel/Metal Hydride) batteries for hybrid vehicles. The nickel foam production at NiTECH starts with a 10  $\mu\text{m}$  thick coating of nickel onto an open-cell polyurethane foam. Afterwards, a heat treatment is made with a twofold objective : the polyurethane foam is removed from the structure by a non-isothermal combustion under air up to 600°C, then an anneal at roughly 1000°C under a reducing atmosphere is designed so that the nickel foam meets the targets for elongation and strength to fracture. The major aim of this study is to reduce the costs of production and at the same time to improve mechanical properties of nickel foams. One of the possible ways is an optimization of the thermal treatment.

For that purpose, in a first part, the thermal degradation of the polyurethane foam was studied by thermogravimetric analysis. The degradation under air involves three superimposed phenomena. The corresponding activation energies were calculated by the Kissinger method. Afterwards, the three phenomena were separated to isolate the contribution of each of them, and the thermal degradation was modeled.

In a second part, the dependence of the mechanical behavior of nickel foams upon grain size was studied. Thanks to metallurgical characterizations, the grain coarsening phenomenon which occurs during the anneal of foams was analyzed. The EBSD technique allowed to observe whether the nickel strut grains keep the texture inherent to the electrolytic deposition step and also, to check the isotropy of the recrystallized nickel. Furthermore, this technique made the measurements easier by eliminating the annealing twins from the grain distributions. The grain size effects on the mechanical properties was then studied, namely via the Hall-Petch law. The foam walls being very thin, roughly 10  $\mu\text{m}$  in thickness, grain growth and mechanical behavior might be different from that of bulk nickel. The results obtained with foams were compared, on the one hand, with literature data on bulk pure nickel, and on the other hand with nickel foils of 10 and 50  $\mu\text{m}$  in thickness. The Hall-Petch law is observed when the grain size is lower than the foil thickness or the wall thickness in the case of foams, whereas once the microstructure becomes "bamboo", the yield strength remains constant. Finally, a mechanical model in the spirit of this by Gibson and Ashby was presented incorporating the grain size effect on yield strength and hardening modulus.

Besides, an other application of nickel foam could be found in the fuel cells operating at high temperatures. In order to investigate the behavior of nickel foams at high temperatures, tensile creep tests were carried out, on the one hand between 100 and 200°C under air, and on the other hand, in the range from 500 to 700°C under a primary vacuum. The creep parameters, i.e. the Norton exponent and the activation energy were estimated experimentally and incorporated in two mechanical models considering creep bending or creep traction of the struts.

**Key-words** : open-cell nickel foam, hybrid vehicle, Ni-MH battery, polyurethane foam, thermal degradation, activation energy, grain growth, EBSD, nickel foil, Hall-Petch law, tensile test, creep test, mechanical modeling

# Sommaire

<i>Introduction</i> .....	1
---------------------------	---

## *Chapitre I : Procédé de fabrication des mousses de nickel, contexte industriel*

<b>I. GENERALITES SUR LES MATERIAUX CELLULAIRES</b> .....	7
<b>II. UTILISATION DES MOUSSES DE NICKEL</b> .....	10
<b>III. CONTEXTE INDUSTRIEL</b> .....	11
<b>IV. PROCEDE DE FABRICATION DES MOUSSES DE NICKEL</b> .....	13
IV.1. MOUSSE DE POLYURETHANNE.....	13
IV.2. « SPUTTERING » .....	14
IV.3. ELECTROLYSE .....	16
IV.4. TRAITEMENT THERMIQUE.....	18
<b>V. POINTS POSSIBLES D'AMELIORATION DU PROCEDE DE FABRICATION</b> .....	21
V.1. MISE EN CONTINU DE LA LIGNE DE FABRICATION .....	22
V.1.1. Compression de la mousse de polyuréthane non métallisée .....	22
V.1.2. Compression de la mousse pré-métallisée .....	24
V.2. REDUCTION DE LA FACTURE ENERGETIQUE .....	28
V.3. REDUCTION DE LA QUANTITE DE NICKEL .....	29
<b>VI. UN AUTRE MARCHE POUR LES MOUSSES DE NICKEL</b> .....	29
<b>CONCLUSION</b> .....	31
<b>REFERENCES</b> .....	33

## *Chapitre II : Techniques expérimentales et matériaux de l'étude*

<b>I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b> .....	37
I.1. OBSERVATIONS .....	37
I.1.1. Préparation des échantillons .....	37
I.1.2. Microscopie Electronique à Balayage .....	37
I.1.3. Microscopie Electronique en Transmission.....	38
I.2. ANALYSES THERMIQUES .....	38

I.2.1. Analyse thermogravimétrique.....	38
I.2.2. Analyse Thermique Différentielle .....	40
I.3. ANALYSES CHIMIQUES.....	41
I.3.1. Spectrométrie de masse .....	41
I.3.2. Spectrométrie infra-rouge .....	42
I.4. ANALYSE DE LA TEXTURE PAR EBSD.....	42
I.5. ESSAIS MECANIQUES.....	45
I.5.1. Essais de traction uniaxiale à température ambiante.....	45
I.5.2. Essais mécaniques à chaud .....	46
<b>II. MATERIAUX.....</b>	<b>49</b>
II.1. MOUSSE DE POLYURETHANNE.....	49
II.2. MOUSSES DE NICKEL .....	51
II.3. FEUILLARDS DE NICKEL.....	52
<b>RESUME .....</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>55</b>

<b>Chapitre III : Dégradation thermique du polyuréthane</b>
---

<b>I. IDENTIFICATION DES PHENOMENES.....</b>	<b>59</b>
I.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	59
I.2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	62
I.2.1. Pyrolyse.....	63
I.2.2. Combustion.....	64
I.3. ANALYSE DES PRODUITS VOLATILISES.....	65
I.3.1. Spectrométrie de masse .....	65
I.3.2. Spectrométrie infra-rouge .....	66
I.4. INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFE.....	68
I.5. INFLUENCE DU DEPOT DE NICKEL.....	69
<b>II. CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYURETHANNE.....</b>	<b>71</b>
II.1. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION.....	72
II.1.1. Méthode de Kissinger.....	73
II.1.2. Méthode de Flynn & Wall.....	78
II.1.3. Discussion .....	81
II.2. DETERMINATION DE LA CINETIQUE SANS DECONVOLUTION DE CHAQUE PHENOMENE.....	82
II.2.1. Détermination de la fonction $f(\alpha)$ .....	83
II.2.2. Détermination du facteur pré-exponentiel $A$ .....	86
II.3. DETERMINATION DE LA CINETIQUE AVEC DECONVOLUTION DE CHAQUE PHENOMENE .....	93
II.3.1. Détermination de l'énergie d'activation du troisième phénomène.....	96
II.3.2. Détermination de la fonction $f(\alpha)$ .....	96
II.3.3. Détermination du facteur pré-exponentiel $A$ .....	99

II.4. UTILISATION DU MODELE A L'ECHELLE INDUSTRIELLE .....	104
II.4.1. Validation du modèle pour des vitesses de chauffe élevées .....	104
II.4.2. Optimisation du cycle de dégradation thermique .....	107
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>111</b>

<b><i>Chapitre IV : Propriétés mécaniques des mousses de nickel à température ambiante</i></b>
--

<b>I. CARACTERISATION DES MOUSSES DE NICKEL NITECH .....</b>	<b>118</b>
I.1. APRES ELECTROLYSE .....	118
I.2. APRES PYROLYSE .....	119
I.3. APRES RECUIT .....	121
I.3.1. Utilité du recuit.....	121
I.3.2. Reproductibilité des essais de traction.....	122
I.3.3. Influence de la densité relative.....	123
I.3.4. Effet de l'anisotropie.....	124
I.4. DISCUSSION AUTOUR DE L'ETAPE D'ELECTROLYSE .....	125
<b>II. ETUDE DE L'ETAPE DE RECUIT .....</b>	<b>129</b>
II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CHOIX DES CONDITIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE .....	130
II.1.1. Les mousses de nickel .....	130
II.1.2. Les feuillards de nickel .....	131
II.2. PROPRIETES DE LA MOUSSE ET DES FEUILLARDS APRES TRAITEMENT THERMIQUE .....	132
II.2.1. Mécanismes de croissance des grains.....	132
II.2.2. Etude de la texture .....	144
II.2.3. Caractéristiques mécaniques en traction.....	152
II.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DE GRAINS SUR LES PROPRIETES MECANQUES.....	153
II.3.1. Loi de Hall-Petch.....	154
II.3.2. Module plastique.....	160
<b>III. MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE .....</b>	<b>162</b>
III.1. COMPORTEMENT ELASTIQUE DE LA MOUSSE .....	162
III.1.1. Mécanisme de flexion de la mousse.....	162
III.1.2. Module de Young de la mousse .....	164
III.2. COMPORTEMENT ELASTOPLASTIQUE ECROUISSABLE.....	166
III.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	171
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>175</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>178</b>

## *Chapitre V : Propriétés mécaniques des mousses de nickel à chaud*

<b>I. COMPORTEMENT EN FLUAGE DU NICKEL PUR ET MASSIF .....</b>	<b>187</b>
I.1. GENERALITES SUR LES ESSAIS DE FLUAGE .....	187
I.2. EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA TENUE MECANIQUE DU NICKEL .....	189
I.3. LOI DE COMPORTEMENT DU NICKEL EN FLUAGE .....	190
<b>II. COMPORTEMENT EN FLUAGE DE LA MOUSSE DE NICKEL.....</b>	<b>194</b>
II.1. BIBLIOGRAPHIE SUR LE FLUAGE DES MATERIAUX CELLULAIRES .....	194
II.2. COMPORTEMENT AUX BASSES TEMPERATURES .....	196
II.2.1. Conditions expérimentales .....	196
II.2.2. Détermination de la loi de comportement en fluage .....	199
II.3. COMPORTEMENT AUX HAUTES TEMPERATURES.....	206
II.3.1. Conditions expérimentales .....	206
II.3.2. Détermination de la loi de comportement en fluage .....	207
II.3.3. Mode de rupture.....	213
<b>III. MODELISATION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE.....</b>	<b>215</b>
III.1. COMPORTEMENT VISCOPLASTIQUE DE LA MOUSSE.....	215
III.1.1. Déformation de la mousse par flexion des brins.....	215
III.1.2. Déformation de la mousse régie par l'allongement des brins .....	219
III.2. CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	220
III.2.1. Comportement aux basses températures.....	221
III.2.2. Comportement aux hautes températures.....	223
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>226</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>228</b>
 <i>Conclusion générale.....</i>	 <i>231</i>

## *Annexes*

ANNEXE 1 : DIAGRAMME D'ELLINGHAM DE LA FORMATION DES OXYDES.....	2
ANNEXE 2 : PLANS DES EPROUVETTES .....	3
ANNEXE 3 : AUTRE METHODE DE CALCUL DE EA A PARTIR D'ATG ANISOTHERMES .....	4
ANNEXE 4 : MODELES CINETIQUES UTILISES POUR LA METHODE IKP.....	6
ANNEXE 5 : EQUIVALENCE TEMPS/TEMPERATURE.....	7
ANNEXE 6 : RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS A LA SUITE DES ESSAIS DE FLUAGE .....	13

# *Introduction*

Les matériaux cellulaires existent depuis toujours dans la nature, comme le bois par exemple. Ils sont souvent utilisés pour la construction de bâtiments de par leur résistance et leur légèreté. Ainsi depuis le milieu du vingtième siècle, l'Homme, conscient des propriétés intéressantes de ces matériaux poreux, a tenté de les reproduire artificiellement à partir de matériaux divers (polymère, céramique, métal,...). Les mousses qui nous intéressent sont les mousses à cellules ouvertes qui constituent l'une des trois classes de matériaux cellulaires, par opposition aux mousses à cellules fermées et aux structures en nid d'abeilles.

Les mousses métalliques sont d'un développement récent et trouvent des applications dans des domaines aussi diversifiés que l'isolation phonique, l'absorption d'énergie, la filtration, l'allègement de structures ... Le secteur automobile, soucieux d'alléger les véhicules, d'une part pour compenser l'apport de poids des équipements tels que le dispositif air-bag, ou la climatisation, et d'autre part pour réduire la consommation de carburant, s'intéresse particulièrement à ces matériaux. De plus, le nombre croissant de véhicules dans le monde n'est pas sans conséquence sur l'environnement. C'est pourquoi les constructeurs automobiles doivent respecter des normes anti-pollution de plus en plus restrictives. La recherche s'est ainsi orientée vers le développement de filtres à particules plus performants mais aussi de manière plus frileuse vers la conception de véhicules électriques qui constituent la solution idéale puisque à énergie totalement propre. Cependant, cette dernière possibilité reste utopique à l'heure actuelle pour des raisons d'autonomie insuffisante des batteries. Certains constructeurs automobiles ont alors misé sur le développement des véhicules hybrides qui sont une alternative entre la voiture classique à moteur thermique, et le véhicule électrique, puisque équipés des deux types de moteurs. Le moteur électrique est dans ce cas alimenté par une batterie. Du point de vue du ratio coût/performance, le choix se tourne actuellement vers une batterie de type Ni-MH (Nickel Métal Hydrure) dans laquelle la mousse de nickel, objet de cette thèse, est utilisée comme support d'électrode. Par ailleurs, les constructeurs automobiles asiatiques ont pris de l'avance puisqu'ils commercialisent déjà des véhicules hybrides. Le problème majeur des constructeurs européens est le prix de fabrication élevé de cette nouvelle technologie. De cet enjeu découle le projet européen PROBATT visant au développement d'un véhicule hybride à un prix compétitif. Aussi, chacun des partenaires a pour tâche d'apporter des améliorations techniques aux composants de la batterie tout en réduisant le coût de fabrication et le prix des matériaux.

Notre étude, dans le projet PROBATT, a particulièrement pour objectif d'optimiser le procédé de fabrication des mousses de nickel, produites par la société NiTECH. L'optimisation du procédé inclut la notion de diminution des coûts mais aussi l'amélioration des propriétés mécaniques, notamment la ductilité. Notre travail a pour but de corriger les défauts majeurs du process actuel qui résident principalement dans la discontinuité des étapes et les dépenses d'énergie élevées liées au traitement thermique de la mousse. La démarche générale de cette thèse consiste, d'une part à étudier les mécanismes physico-chimiques que subit la mousse lors de la fabrication, la matière passant par tous les états, et d'autre part à analyser l'influence directe du procédé sur les propriétés finales du matériau cellulaire. L'engouement récent pour les matériaux cellulaires métalliques, et le nombre restreint d'études consacrées en particulier aux mousses de nickel, nous encouragent à acquérir une meilleure connaissance de la géométrie, de la microstructure, des propriétés mécaniques mais aussi de la structure cristalline de celles-ci. Pour cela, une réflexion sur les méthodes de caractérisation doit être envisagée. En effet, des techniques de caractérisation habituellement classiques pour un matériau massif, deviennent parfois inappropriées pour la mousse de nickel, à plus de 95% poreuse. Les caractérisations microstructurale et mécanique sont menées de front afin d'analyser l'influence du traitement thermique sur l'adoucissement ou le durcissement de notre matériau. Enfin, de nouvelles applications industrielles des mousses de nickel doivent être pressenties afin de leur ouvrir de nouveaux horizons. Le marché des piles à combustible, demandeur de matériaux poreux permettant l'échange de gaz, est donc à considérer avec attention. Les piles à combustible fonctionnant en température, on se propose alors d'étudier le comportement en fluage des mousses de nickel.

Le **premier chapitre** est composé de six parties dont la première présente une synthèse bibliographique des différents matériaux cellulaires existants, de leur mode de fabrication et de leurs applications. En particulier, les fonctions de la mousse de nickel dans une batterie Ni-MH sont discutées. Le contexte industriel et les points importants du projet PROBATT sont spécifiés. Ensuite, les quatre étapes successives de la fabrication des mousses selon le procédé de NiTECH sont détaillées et permettent au lecteur de comprendre la géométrie de ce matériau particulier qui en résulte. Le procédé est complexe et discontinu. Une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$  de nickel est déposée par pulvérisation cathodique sur une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes, suivie d'une électrolyse de la mousse devenue conductrice, amenant l'épaisseur du dépôt à environ 10  $\mu\text{m}$ . Le polymère est ensuite éliminé par une combustion sous air, suivie d'un recuit sous atmosphère réductrice pour conférer aux mousses de nickel des propriétés mécaniques correctes. Il apparaît alors trois solutions possibles pour améliorer le procédé dont la première concerne l'adaptation de la pulvérisation cathodique à un fonctionnement en continu, et est détaillée dans ce chapitre.

Pour la réalisation de cette étude, nous avons eu recours à des techniques expérimentales diverses qui sont décrites dans le **deuxième chapitre**. De plus, les caractéristiques des matériaux, nécessaires pour mener à bien cette étude sont présentées, en particulier : les paramètres géométriques et les densités relatives dont découlent un grand nombre des propriétés des mousses.

Les deux autres voies d'amélioration du procédé de fabrication concernent les deux étapes du traitement thermique.

Le *troisième chapitre* est entièrement consacré à la dégradation thermique du polyuréthane et s'articule en deux parties. Nous commençons par une étude des produits de dégradation afin de comprendre le mécanisme de dépolymérisation. Ensuite, un modèle cinétique de dégradation est proposé puis est appliqué à un cycle thermique industriel afin de l'optimiser.

La caractérisation mécanique, en traction, à température ambiante, des mousses de nickel aux divers stades du procédé de fabrication est traitée dans le *quatrième chapitre*. L'étape du recuit thermique fait l'objet d'une étude détaillée. En particulier, la croissance des grains de la mousse de nickel est regardée et est comparée à celle de feuillards de nickel d'épaisseurs différentes, 10 et 50  $\mu\text{m}$  qui nous servent de matériaux fins de référence. La technique EBSD a permis d'examiner la structure cristallographique des feuillards mais aussi celle des mousses de nickel. Dans un souci d'améliorer les caractéristiques mécaniques, une campagne d'essais de recuit sur les mousses est entreprise, en faisant varier les paramètres temps et température. Ainsi, l'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques est étudiée et exprimée suivant le formalisme de la loi de Hall-Petch. Enfin, à partir de ces résultats expérimentaux, un modèle mécanique est développé permettant de déduire la limite d'élasticité et le module plastique connaissant la taille de grains et la densité relative de la mousse.

Dans le cadre d'une nouvelle application des mousses de nickel, ayant trait aux piles à combustible, le *dernier chapitre* est dédié à leur caractérisation mécanique à chaud, à basse et moyenne température. Les essais de fluage en traction réalisés au laboratoire sont présentés ainsi que les paramètres de la loi de comportement (énergie d'activation, exposant de Norton) pour les deux domaines de température étudiés. Enfin deux modèles mécaniques, celui de Gibson & Ashby et celui de Hodge & Dunand, sont confrontés aux résultats expérimentaux puis discutés.

# ***Chapitre I :***

## ***Procédé de fabrication des mousses de nickel, contexte industriel***

*Les matériaux cellulaires font l'objet de nombreuses études car ils présentent des propriétés intéressantes tout en étant légers. Les principaux types de matériaux cellulaires, leurs applications et leurs voies d'obtention sont décrits dans une première partie. Parmi les matériaux cellulaires figurent les mousses métalliques comme les mousses de nickel.*

*L'Automobile devant faire face aux nouvelles normes anti-pollution, la recherche s'oriente vers le développement des véhicules hybrides. Ce type de véhicules est une alternative entre ceux à moteurs thermiques dégageant beaucoup de gaz toxiques et les voitures purement électriques, à énergie propre. Dans un véhicule hybride, le moteur électrique est alimenté par une batterie Ni-MH (Nickel Métal Hydrure) dans laquelle la mousse de nickel est un des constituants. Le coût de la batterie Ni-MH est élevé, en partie à cause du prix onéreux de la mousse de nickel, et il convient de le diminuer afin qu'elle soit commercialisable. Le procédé de fabrication de la mousse est détaillé et les possibilités d'amélioration du process sont explicitées. Enfin dans une dernière partie, un autre marché potentiel pour la mousse de nickel est présenté, celui des piles à combustible.*

## **Sommaire**

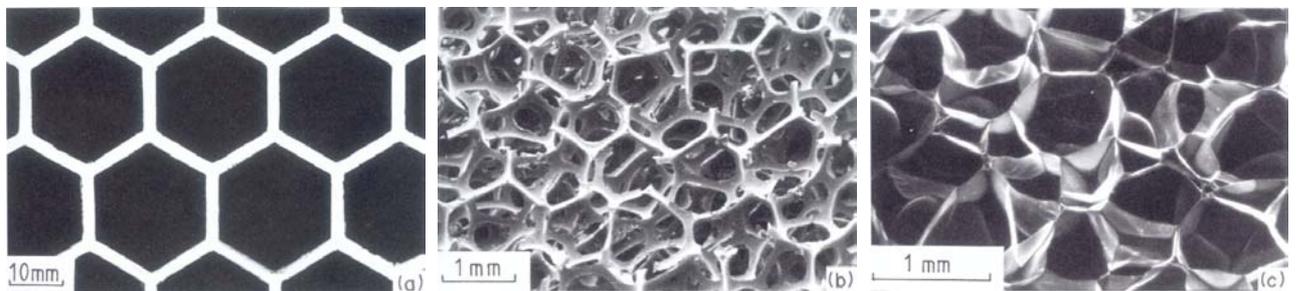
<b>I. GENERALITES SUR LES MATERIAUX CELLULAIRES.....</b>	<b>7</b>
<b>II. UTILISATION DES MOUSSES DE NICKEL .....</b>	<b>10</b>
<b>III. CONTEXTE INDUSTRIEL .....</b>	<b>11</b>
<b>IV. PROCEDE DE FABRICATION DES MOUSSES DE NICKEL .....</b>	<b>13</b>
IV.1. MOUSSE DE POLYURETHANNE.....	13
IV.2. « SPUTTERING ».....	14
IV.3. ELECTROLYSE.....	16
IV.4. TRAITEMENT THERMIQUE.....	18
<b>V. POINTS POSSIBLES D'AMELIORATION DU PROCEDE DE FABRICATION.....</b>	<b>21</b>
V.1. MISE EN CONTINU DE LA LIGNE DE FABRICATION .....	22
<i>V.1.1. Compression de la mousse de polyuréthane non métallisée .....</i>	<i>22</i>
<i>V.1.2. Compression de la mousse pré-métallisée .....</i>	<i>24</i>
V.2. REDUCTION DE LA FACTURE ENERGETIQUE .....	28
V.3. REDUCTION DE LA QUANTITE DE NICKEL .....	29
<b>VI. UN AUTRE MARCHE POUR LES MOUSSES DE NICKEL.....</b>	<b>29</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>31</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>33</b>

## **I. Généralités sur les matériaux cellulaires**

Les mousses métalliques appartiennent à la famille des matériaux cellulaires. On entend par solides cellulaires, des matériaux dont la porosité excède 70% du volume. Leur structure résulte d'un assemblage de cellules vides, chacune étant entourée par des arêtes ou des parois solides.

On trouve communément dans la nature de nombreux matériaux de ce type : os, bois, liège, ... mais aussi dans les produits alimentaires : pain, meringue, ... Depuis peu, le souci d'allègement des structures est permanent et a engendré le développement des matériaux cellulaires synthétiques. Les mousses synthétiques les plus familières sont les mousses de polymères et aujourd'hui la recherche a permis de développer des techniques de fabrication de mousses céramiques et métalliques [1, 2]. Depuis 1950, de nombreuses tentatives avaient été entreprises mais les techniques restaient coûteuses. C'est seulement au début des années 90, que des progrès tangibles dans les procédés de fabrication ont permis une production des mousses métalliques à grande échelle.

On peut distinguer trois principales géométries des matériaux cellulaires : la structure en nid d'abeilles, la mousse à cellules ouvertes comme la mousse de nickel étudiée au cours de cette thèse, et enfin la mousse à cellules fermées (*cf. Figure I - 1*).



*Figure I - 1 : Exemples de matériaux cellulaires : (a) une structure en nid d'abeilles en 2D, (b) une mousse à cellules ouvertes en 3D, et (c) une mousse à cellules fermées en 3D d'après [3]*

La caractéristique principale des matériaux cellulaires est leur faible densité relative :  $\rho^*/\rho$ , où  $\rho^*$  est la densité du solide cellulaire et  $\rho$  la densité du solide dont il est constitué ( $\rho$  nickel = 8,9 g/cm<sup>3</sup>). Une deuxième caractéristique importante est le nombre de pores par unité de longueur que l'on appelle PPI (Pores Per Inch). Comme son abréviation l'indique, il correspond au nombre de pores interceptés par une longueur de 1 inch (2,54 cm). Par conséquent, il constitue une indication de la taille des cellules.

Les principales applications de tels matériaux [4, 5, 6] sont :

- ✓ l'allègement des structures de construction
- ✓ l'isolation thermique (faible conductivité thermique)
- ✓ l'absorption acoustique
- ✓ l'absorption de chocs (packaging, garnitures de pare-chocs, ...)
- ✓ la filtration (avec une taille de cellules contrôlée, les mousses à cellules ouvertes permettent la filtration de gaz et de fluides)
- ✓ l'utilisation comme support de catalyseurs (pots catalytiques)
- ✓ les batteries (ratio surface/volume élevé permettant d'inclure une quantité importante de matériau actif)

Les voies d'obtention des mousses métalliques sont diverses [5, 7, 8, 9, 10], et les principales sont :

- ✓ l'injection de gaz dans du métal en fusion

Les mousses d'aluminium à cellules fermées sont couramment fabriquées par cette voie. Pour créer des bulles à l'intérieur de l'aluminium fondu, on utilise de l'air, du dioxyde de carbone, de l'oxygène, des gaz inertes ou encore de l'eau. L'homogénéité de la mousse est assez difficilement contrôlable.

- ✓ l'ajout d'un agent moussant

L'agent moussant le plus communément utilisé est l'hydrure  $TiH_2$ . Ajouté au métal fondu, il se décompose en Ti et  $H_2$  après que l'ensemble soit chauffé à des températures supérieures à  $465^\circ C$ . L'hydrogène ainsi dégagé forme des bulles dans le métal en fusion, conduisant à des mousses à cellules fermées. Il est encore une fois difficile de contrôler la qualité du produit.

L'agent moussant  $TiH_2$  peut aussi être ajouté au métal à l'état solide par mélange de poudres. Ensuite, ce mélange de poudres est fritté en phase solide, conduisant à une structure presque dense, rendue poreuse par fusion partielle ou complète du métal.

- ✓ le moulage autour d'une mousse de polymère

Une mousse de polymère à cellules ouvertes est recouverte d'une poudre réfractaire, puis est ensuite séchée. Le moule ainsi obtenu est cuit d'une part pour le consolider, et d'autre part pour permettre la

décomposition du polymère. Le moule est ensuite rempli de métal liquide sous une légère pression. Après refroidissement complet, le moule est brisé et la mousse ainsi fabriquée est une parfaite réplique de la mousse de polymère.

✓ le dépôt de métal sur une mousse de polymère

Dans le même esprit que précédemment, une mousse de polymère à cellules ouvertes est utilisée, sur laquelle on vient déposer le métal par PVD (Physical Vapor Deposition) puis par électrolyse. Le polymère est éliminé par un traitement thermique laissant une structure identique à celle du précurseur avec des brins creux. Cette méthode est celle utilisée par NiTECH pour la fabrication des mousses de nickel et sera détaillée au *paragraphe IV*. Le dépôt peut aussi être réalisé par CVD (Chemical Vapor Deposition) avec la technique de la société INCO [11] ou encore par EB-DVD (Electron Beam-Directed Vapor Deposition) [12].

✓ l'infiltration basse pression d'une préforme

Cette méthode, relativement récente, a été développée par Chou & Song [13] et consiste à réaliser un arrangement compact de billes de céramiques. Ensuite, cette préforme est infiltrée d'un métal liquide avec une légère pression. Les billes de céramique sont ensuite éliminées après passage de l'ensemble dans un bac à ultra-sons. Les densités relatives ainsi obtenues sont ici bien plus élevées que les procédés utilisant la mousse de polymère. La porosité maximale est de 90%.

## II. Utilisation des mousses de nickel

Les mousses de nickel sont essentiellement utilisées comme support de l'électrode positive de batteries Ni-MH. Ces batteries ont été découvertes dans les années 70 [14] et commercialisées dans les années 90. Jusqu'à présent, elles sont surtout utilisées pour les téléphones et ordinateurs portables.

L'intérêt de la mousse de nickel pour cette application est sa porosité importante qui permet de contenir un maximum de matériau actif qui est, dans le cas des batteries Ni-MH et pour l'électrode positive, une poudre d'hydroxyde de nickel. Cette poudre doit être constituée de particules sphériques [15] offrant une plus grande densité relative que la morphologie en plaques, avec des petites tailles de cristallites [16], afin d'obtenir des cycles optimaux de charge/décharge. La mousse de nickel, est alors empâtée avec le matériau actif, puis bobinée, ce qui forme un matériau composite (cf. Figure I - 2 (a)). La mousse de nickel, pour supporter le bobinage, doit donc être très ductile.

L'électrode négative est quant à elle constituée d'un composé intermétallique hydrurable M de type AB<sub>x</sub> (A = éléments des terres rares Ti, Zr, Fe, ..., B = éléments de transition 3d). Par exemple, les composés de type AB<sub>5</sub> présentent un excellent comportement en milieu électrochimique et ont très tôt été envisagés par Percheron-Guégan & al. [17]. Les réactions électrochimiques mises en jeu sont les suivantes [18] :

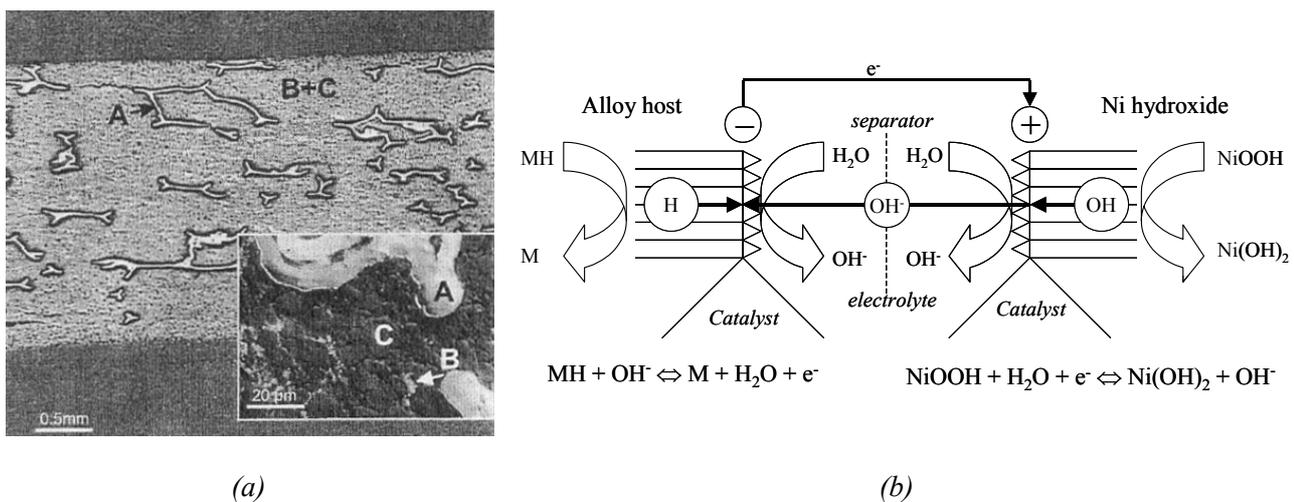
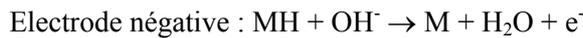
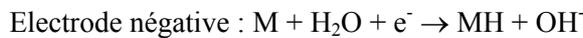


Figure I - 2 : Batterie Ni-MH : (a) coupe de l'électrode positive avec A la mousse de nickel, B la poudre de nickel et C l'hydroxyde de nickel et (b) schéma de fonctionnement de la batterie Ni-MH d'après [18]

### III. Contexte industriel

Le projet européen sur lequel est basée cette étude s'appelle PROBATT. Il a débuté en janvier 2001, et a pour but de développer un véhicule hybride utilisant une batterie Ni-MH pouvant fonctionner de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $+60^{\circ}\text{C}$ . On peut attribuer aux moteurs à explosion environ 20 % de l'émission de dioxyde de carbone et une partie de l'effet de serre. Une alternative à la motorisation actuelle des véhicules est l'utilisation de l'énergie électrique. Au début des années 90, la recherche s'était principalement orientée vers des véhicules purement électriques. Mais, compte tenu à la fois de leurs faibles performances, et d'un coût élevé, la solution du véhicule hybride paraît plus prometteuse et la commercialisation de véhicules de ce type en Europe va dans ce sens.

Il existe deux configurations de véhicules hybrides, la configuration en parallèle et la configuration en série (cf. Figure I - 3).

Dans le cas de la configuration en parallèle, les deux moteurs (thermique et électrique) servent à propulser le véhicule. Lorsque le véhicule roule à des vitesses constantes, sur routes ou autoroutes, le moteur thermique est employé. Par contre lorsque le véhicule doit accélérer fréquemment, comme c'est le cas en ville par exemple, le moteur électrique est sollicité pour fournir une puissance supplémentaire et assister le moteur thermique, c'est ce que l'on appelle le « Power Assist System ». Cette configuration est celle étudiée dans le projet PROBATT.

Dans le cas de la configuration en série, le moteur thermique sert uniquement à fournir de l'énergie à un générateur électrique qui charge la batterie. Le moteur thermique fonctionne à vitesse modérée ce qui limite les émissions de gaz d'échappements et seul le moteur électrique permet de faire avancer le véhicule.

Dans les deux cas, l'énergie générée lors du freinage est récupérée pour charger la batterie. Malgré un alourdissement dû à la bi-motorisation, une baisse de la consommation de carburant de 10 à 20% est réalisée.

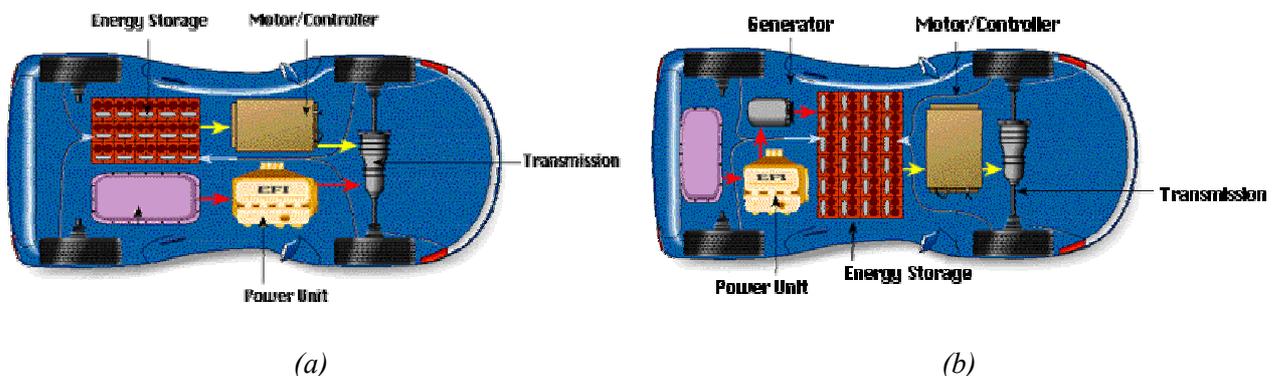


Figure I - 3 : Schémas d'un véhicule hybride : (a) configuration en parallèle et (b) configuration en série

Pour mener à bien ce projet, dix partenaires sont impliqués :

<b>VOLVO</b> , Suède,	spécifications des batteries Ni-MH, intégration d'une batterie dans un véhicule VOLVO
<b>TREIBACHER</b> , Autriche,	matériaux actifs des électrodes
<b>NBT</b> , Allemagne,	développement de l'électrode positive
<b>CERAM</b> , Angleterre,	développement de l'électrode négative
<b>FREUDENBERG</b> , Allemagne,	séparateurs
<b>VARTA</b> , Allemagne,	développement de la batterie Ni-MH
<b>NiTECH</b> , France, (de 01/2001 à 05/2002),	mousses de nickel
<b>INCO</b> , Pays de Galles, (à partir de 05/2002),	mousses de nickel
<b>CENERG (ARMINES, ENSMP)</b> , France,	modélisation et conception d'un four de traitement thermique de la mousse de nickel
<b>CDM (ARMINES, ENSMP)</b> , France,	étude du procédé de fabrication des mousses de nickel

Pour qu'une telle technologie soit utilisable industriellement, il convient d'améliorer les performances de la batterie, notamment à des températures inférieures à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, il est nécessaire de réduire le prix des matériaux et composants. L'objectif est d'atteindre un coût maximal de 300€ par batterie à la fin du projet alors qu'il était de 800€ en 2000.

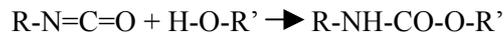
Le composant le plus cher de la batterie est la mousse de nickel. Ce produit est vendu  $15\$/\text{m}^2$  par **NiTECH**, et connaît une rude *concurrence asiatique* qui la commercialise à seulement  $10\$/\text{m}^2$ . **La problématique principale de cette thèse est alors l'optimisation du procédé de fabrication de la mousse de nickel de NiTECH afin de réduire les coûts de production.**

## IV. Procédé de fabrication des mousses de nickel

### IV.1. Mousse de polyuréthane

Le matériau servant de support à la fabrication de la mousse de nickel est une mousse de polyuréthane (PU) à cellules ouvertes de type Bulpren commercialisée par la société Recticel.

Elle est synthétisée par réaction de polyaddition entre deux composés chimiques : un isocyanate et un polyol suivant la réaction suivante :



Dans notre cas, le diisocyanate utilisé est du Toluène Diisocyanate (TDI). Il s'agit en fait d'une mousse polyester-polyuréthane, dont le diol est un polyester, lui-même synthétisé à partir d'éthylène glycol et d'acide adipique [19]. La formulation est complétée avec des additifs : une silicone qui joue le rôle d'agent tensioactif. Le catalyseur est une amine tertiaire. Le principe de fabrication de la mousse de PU est schématisé en *Figure I - 4 (a)*. Le moussage est provoqué par la réaction entre le TDI et de l'eau dégagant du dioxyde de carbone et une amine primaire. L'expansion de la mousse s'effectue vers le haut, les côtés et le fond du tapis étant gainés. On obtient ainsi un matelas de mousse. La mousse repose ensuite 8 h. afin de laisser les réactions secondaires opérer, c'est ce qu'on appelle le mûrissement. Par la suite, afin d'obtenir des cellules ouvertes, une étape de désoperculation est effectuée dans un autoclave. Après avoir fait le vide dans l'autoclave, de l'hydrogène et de l'oxygène sont introduits stoechiométriquement ce qui conduit à une explosion éliminant les parois de la mousse. La géométrie des bulles ainsi obtenue est proche d'un dodécaèdre pentagonal [20] (*cf. Figure I - 4 (b)*).

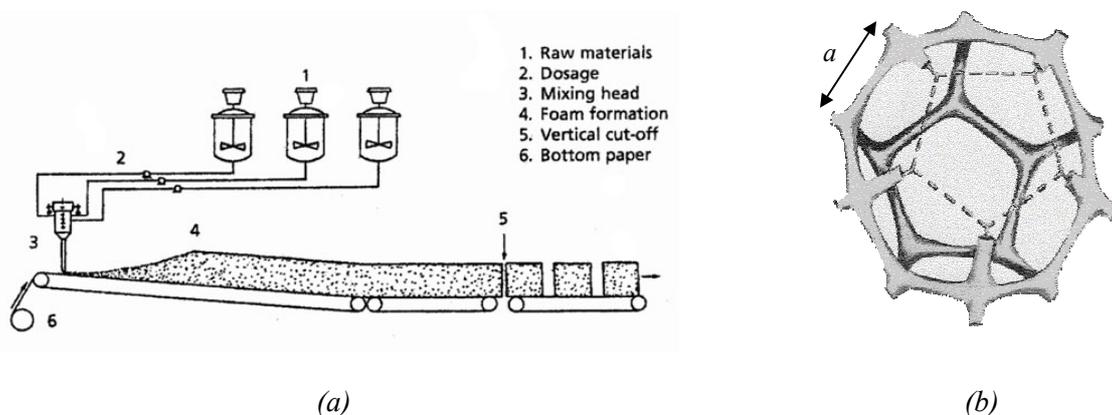


Figure I - 4 : Fabrication de la mousse de polyuréthane : (a) schéma du moussage et (b) géométrie théorique d'une bulle dans une mousse de polyuréthane

La mousse est caractérisée par son PPI (Pores Per Inch). On peut relier le PPI à la longueur  $a$  de l'arête des pentagones (en mm) par :

$$a = \frac{15,58}{PPI} \quad (I-1)$$

Afin d'obtenir des feuilles de mousses d'épaisseur variant de 1,3 à 2,5 mm, des blocs de 1,2 m de long sont découpés par pelage ou « peeling » comme l'indique la *Figure I - 5*. Les épaisseurs considérées au cours de cette étude sont 1,3 ( $\pm 11\%$ ), 1,4 ( $\pm 11\%$ ) et 1,6 mm ( $\pm 9\%$ ). La géométrie des bulles au sein du bloc est hétérogène et on repère alors quatre zones appelées Nord, Sud, Ouest et Est. Dans la zone Nord les bulles sont elliptiques tandis qu'elles sont rondes dans la zone Sud, ce qui est dû à la déformation des bulles par la gravité lors du moussage. Ainsi, après découpe, les feuilles de mousse de PU présentent une quasi-périodicité des bulles, à l'origine d'une anisotropie. C'est pourquoi afin de caractériser au mieux les mousses, nous avons considéré comme référence la zone Nord.

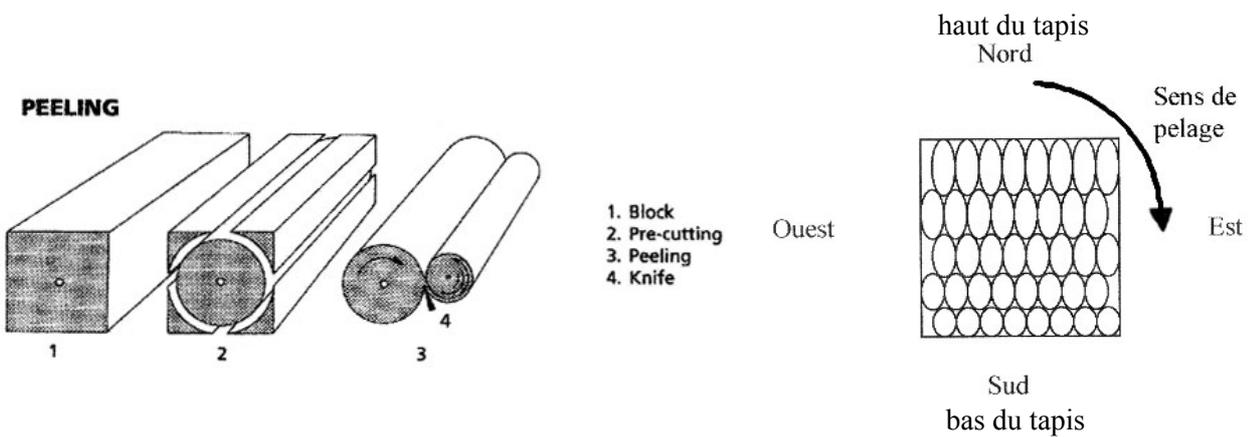


Figure I - 5 : Principe de la découpe d'un bloc de polyuréthane afin d'obtenir une feuille de 1,3 à 2,5 mm d'épaisseur

## IV.2. « Sputtering »

La pré-métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique ou « sputtering » afin de déposer sur la mousse de PU une épaisseur de nickel de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  à de faibles pressions ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  Pa). La mousse de PU devient ainsi conductrice. Un rouleau de mousse de PU (100m x 1,2m) est introduit dans une enceinte (cf. *Figure I - 6 (a)*), puis la mousse est déroulée et défile verticalement en effectuant plusieurs allers-retours devant des cibles projetant des atomes de nickel dans un plasma d'argon.

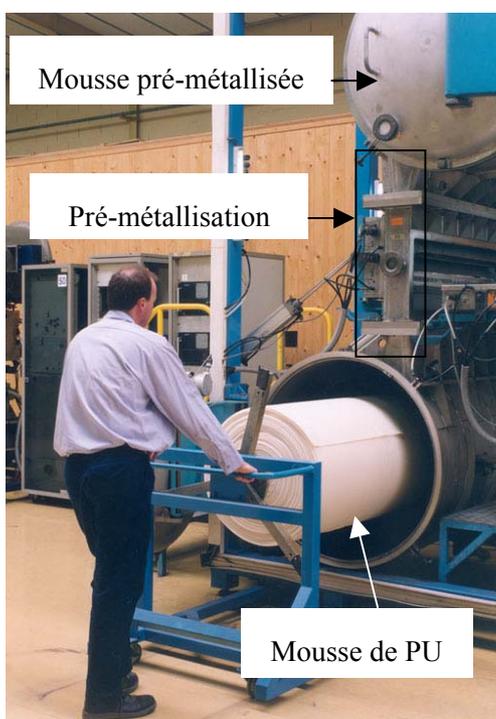
Le principe du « sputtering » est le suivant (cf. Figure I - 6 (b)) :

En régime permanent, l'espace situé entre les deux électrodes peut être divisé en deux parties.

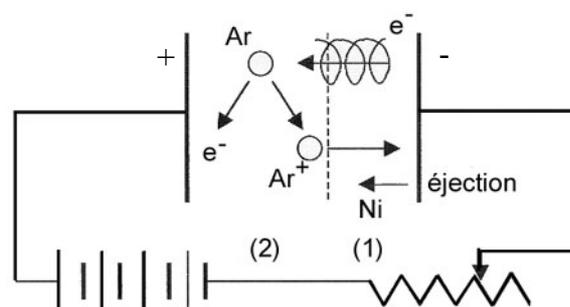
Une première partie (1), relativement peu conductrice, dans laquelle des électrons sont naturellement émis par l'anode et accélérés par le champ électrique.

Une deuxième partie (2), très conductrice dans laquelle 0,1 % des atomes d'argon sont ionisés. Lorsqu'un ion  $Ar^+$  sort de cette zone, il est accéléré vers l'anode qu'il percute. Il arrache ainsi un atome de nickel qui vient se déposer sur le polyuréthane.

La technique magnétron utilisée par NiTECH consiste à superposer au champ électrique un champ magnétique qui lui est perpendiculaire, et qui va ainsi créer des lignes de champ autour desquelles s'enroulent les trajectoires des électrons. Ceux-ci parcourant une distance plus grande, ils peuvent ioniser plus d'atomes de gaz.



(a)



(b)

Figure I - 6 : L'étape de sputtering (a) vue générale de l'équipement chez NiTECH, introduction d'un rouleau de polyuréthane dans l'enceinte, le rouleau avec le pré-dépôt de nickel est récupéré dans l'enceinte en haut à droite et (b) schéma du principe de la pulvérisation cathodique

L'observation MEB de la mousse pré-métallisée révèle une surface non lisse avec des « pliures » (cf. Figure I - 7). La mousse de polyuréthane étant étirée lors du défilement devant les cibles, ces bourrelets sont sans doute dus au retour élastique de la mousse.

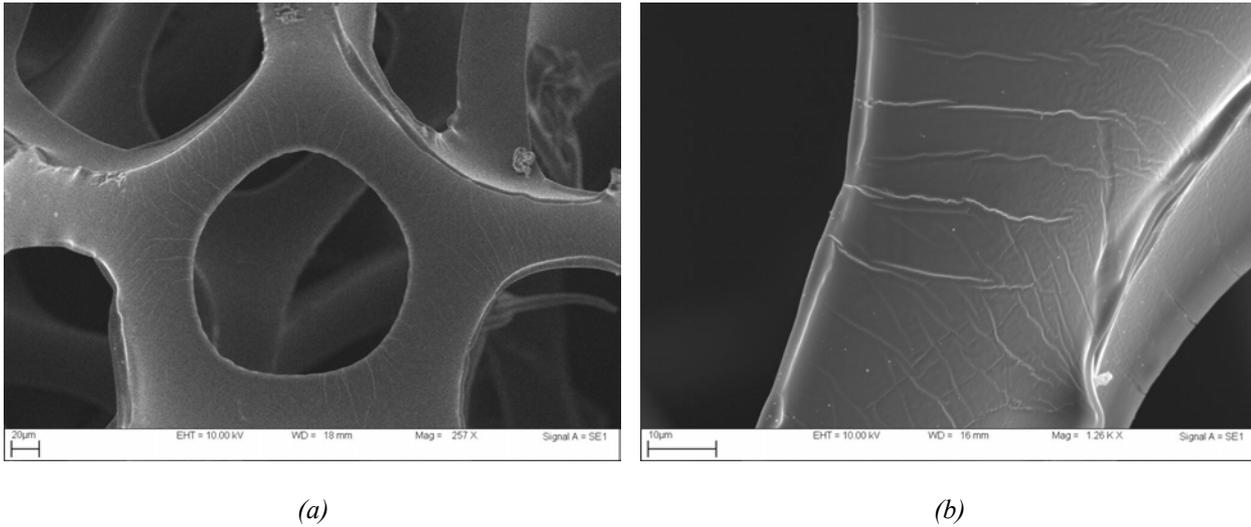


Figure I - 7 : Micrographies MEB du pré-dépôt de nickel, (a) vue générale de quelques brins, (b) détail d'un brin

### IV.3. Electrolyse

La mousse devenue conductrice est soumise à un dépôt électrolytique conduisant à une couche de nickel de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . La quantité de nickel déposé varie selon le grammage désiré. La densité apparente de la mousse de nickel  $\rho^*$  peut être exprimée en fonction du grammage  $g$  (quantité de nickel par unité de surface en  $\text{g}/\text{m}^2$ ) et de l'épaisseur  $e$  de la mousse par :

$$\rho^* = \frac{g}{e} \quad (I - 2)$$

Le grammage et l'épaisseur standards sont respectivement  $500\text{g}/\text{m}^2$  et  $1,6\text{ mm}$  soit  $\rho^*/\rho = 0,035$ .

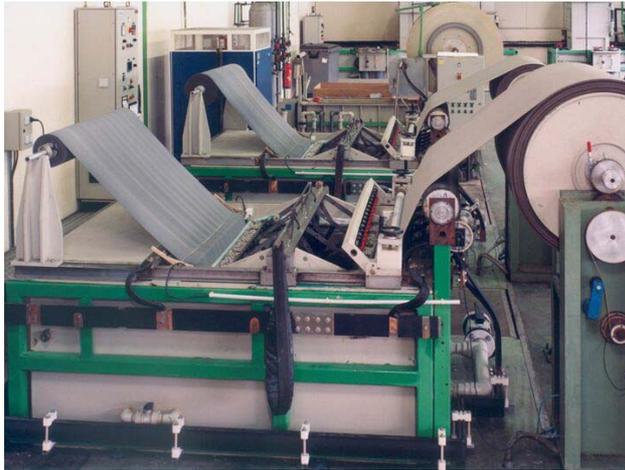
La solution de nickelage employée par NiTECH est un bain de sulfamate de nickel  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2, 4\text{ H}_2\text{O}]$ . Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) pour diminuer le pH et de carbonate de nickel ( $\text{NiCO}_3$ ) pour, au contraire, l'augmenter. A une densité de courant de  $1\text{ A}/\text{dm}^2$ , le rendement est égal à 95,5% pour un pH de 2,5 et il augmente à 99,5% pour un pH égal à 4 [21]. Ce type de bain électrolytique est idéal pour la réalisation de dépôts épais comme c'est le cas des mousses de nickel.

La mousse pré-métallisée défile dans le bain, en étant maintenue à égale distance de paniers anodiques contenant des billes de nickel qui jouent le rôle d'anode (cf. Figure I - 8 (b)). Elle vient ensuite glisser sur un support cathodique (barre en cuivre) à la sortie du bain. Un rinçage est effectué en sortie d'électrolyseur permettant d'évacuer de la mousse la plupart des produits actifs dans lesquels elle a trempé, en particulier le soufre.

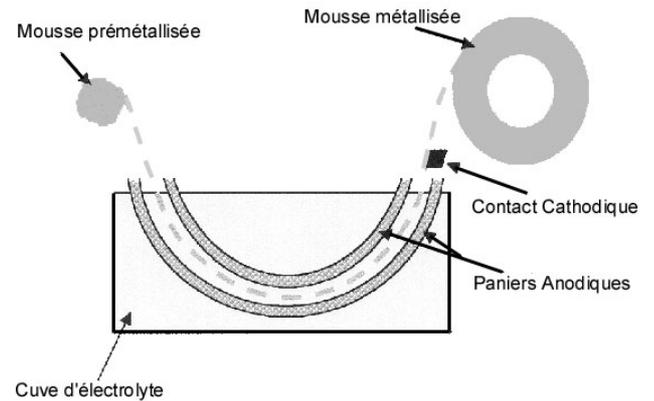
La morphologie de la surface d'un brin de nickel est présentée en Figure I - 9. En incidence rasante, on observe que le dépôt est constituée d'îlots de forme pyramidale d'une hauteur de  $2\text{ }\mu\text{m}$  environ. Banovic

& al. ont observé ce type de structure lorsque l'électrolyse est réalisée à une densité de courant minimale de  $0,01 \text{ A.cm}^{-2}$  [22].

A ce stade, on peut définir le TDR (Thickness Deposition Ratio) qui donne une indication de l'hétérogénéité de l'épaisseur de dépôt dans l'épaisseur de la mousse. En effet, lors de la pré-métallisation, les atomes de nickel se déposent plus facilement sur la surface de la mousse qu'à cœur. Ainsi, la résistance électrique varie dans l'épaisseur et le dépôt électrolytique est moins épais à cœur.

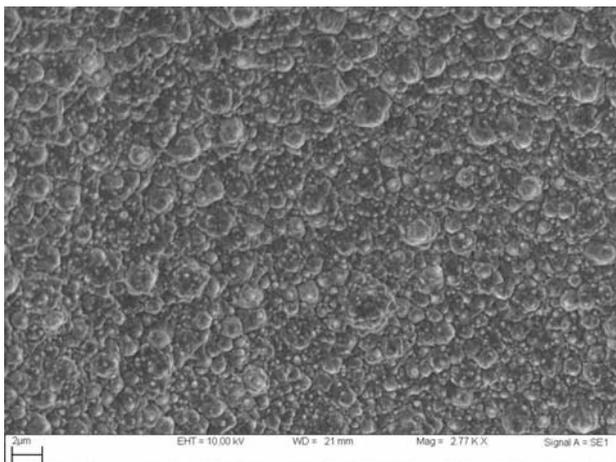


(a)

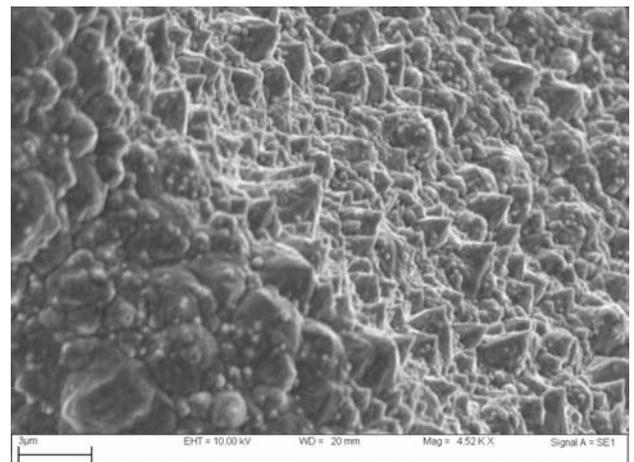


(b)

Figure I - 8 : L'étape d'électrolyse (a) vue générale de l'équipement chez NiTECH et (b) schéma de principe de l'étape d'électrolyse



(a)



(b)

Figure I - 9 : Micrographies MEB de la surface d'un brin de nickel après l'électrolyse (a) vue de dessus et (b) en incidence rasante

## IV.4. Traitement thermique

Le polyuréthane est ensuite éliminé de la structure par un traitement thermique en deux étapes. La première d'entre elles consiste à brûler le polymère sous air lors d'une montée en température à environ 300°C/min. jusqu'à 600°C.

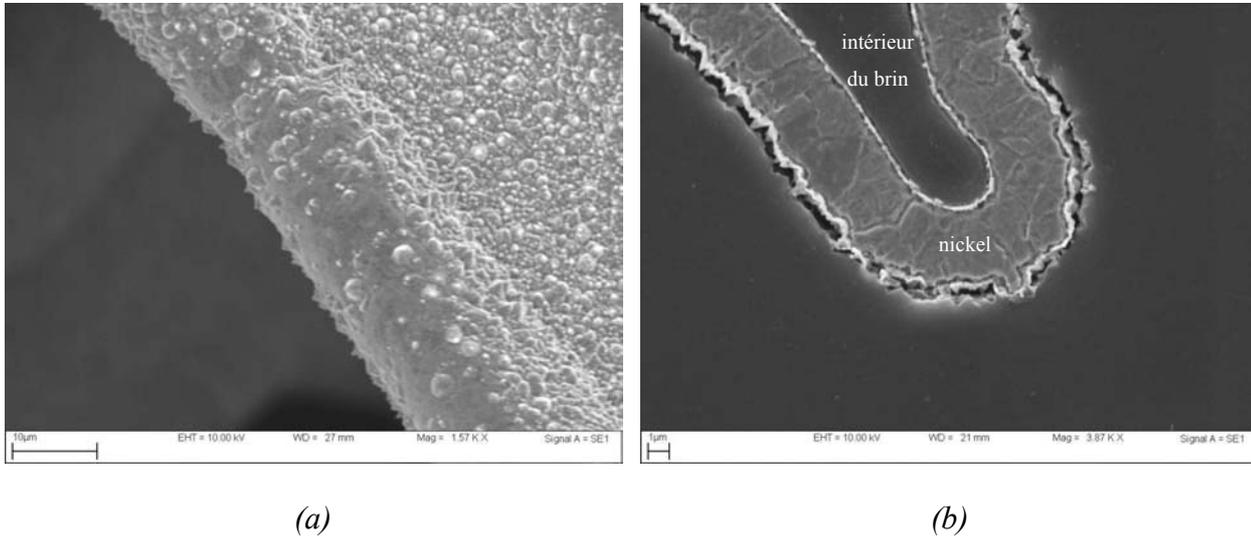
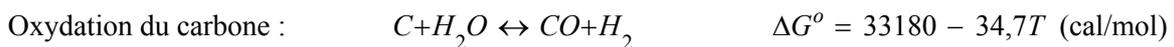
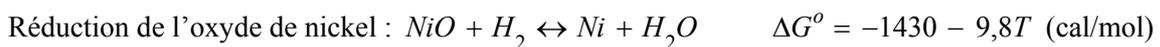


Figure I - 10 : Micrographies MEB de la mousse de nickel après la combustion du polymère (a) en surface et (b) en coupe après attaque chimique

La mousse, après le passage dans le four de combustion, présente encore des joints de grains mal définis et une surface rugueuse à l'instar de la mousse après l'électrolyse (cf. Figure I - 10). A la fin de cette étape, la mousse a une couleur bleutée due à l'oxydation du nickel et elle contient des traces de carbone (0,15% en masse). Elle est par conséquent fragile.

On procède alors à un recuit à 1000°C, avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 450°C/min., sous une atmosphère réductrice (20% H<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>). Cette étape doit permettre une réduction de l'oxyde de nickel formé lors de la combustion, tout en continuant à éliminer les traces de carbone.

Les équilibres mis en jeu sont les suivants (pH<sub>2</sub> = 0,2 atm) :



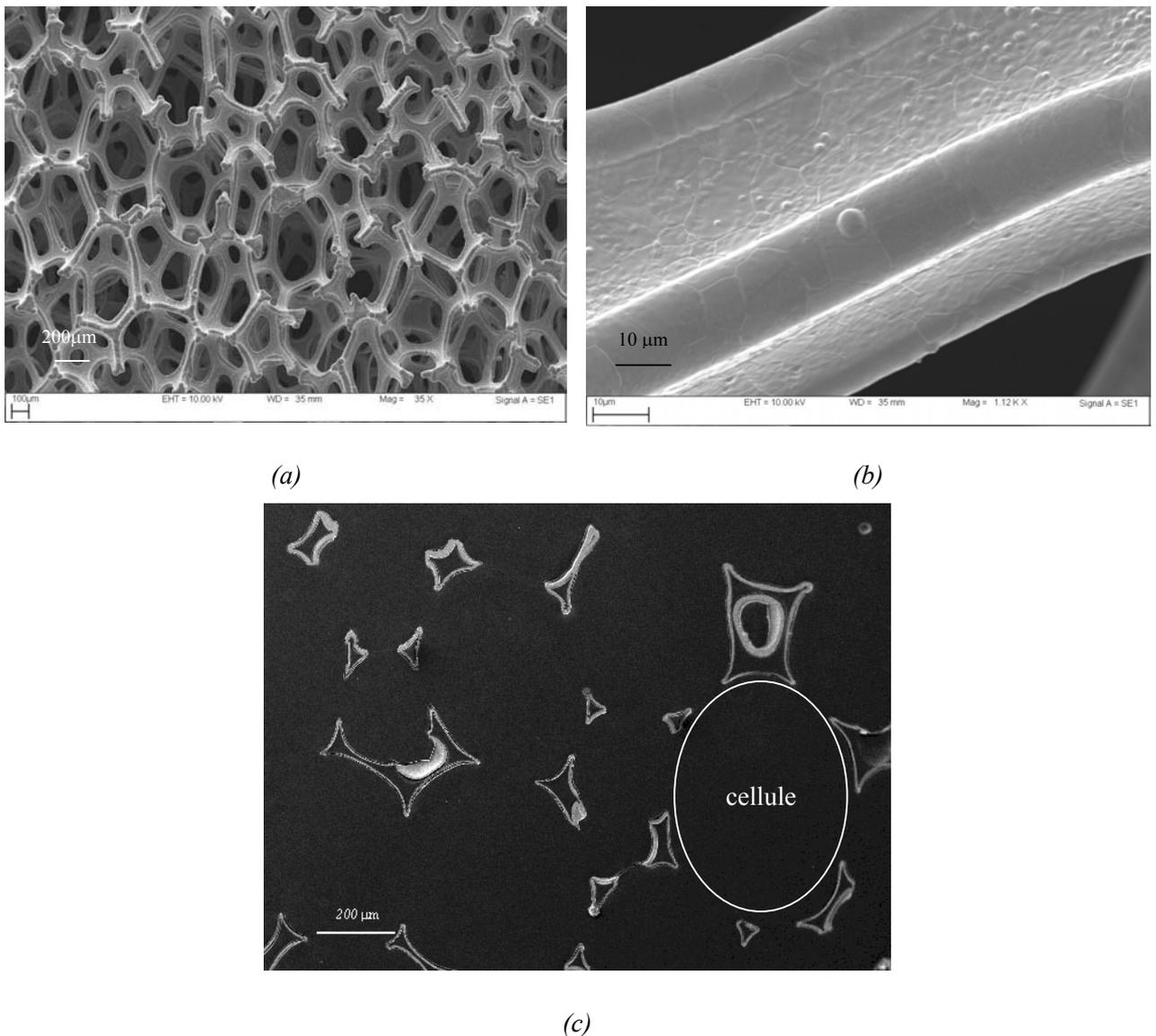
D'après le diagramme d'Ellingham figurant en Annexe I, on a :

$$4.10^{-3} < \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} < 78,5, \text{ soit } 3.10^{-3} < P_{H_2O} < 49,8 \text{ atm et } 0 < T \text{ rosée} < 262^\circ\text{C.}$$

La valeur maximale du point de rosée mesurée par Descamps dans le four de NiTECH était de 29 °C [23]. Il n'y a donc aucun souci pour la bonne réalisation du recuit.

Dans une batterie, la mousse doit être empâtée avec le matériau actif de l'électrode positive (hydroxyde de nickel), à l'origine d'un écrasement et d'un bobinage. La mousse de nickel doit donc supporter un enroulement sur de faibles rayons de courbure et pour cela ses propriétés mécaniques doivent respecter le cahier des charges présenté dans le *Tableau I - 1*.

L'observation au MEB de la mousse de nickel traitée thermiquement révèle une surface plus lisse avec toutefois la présence de quelques aspérités inhérentes au dépôt électrolytique (cf. *Figure I - 11(b)*). La coupe polie d'une mousse montre la géométrie des brins creux (cf. *Figure I - 11 (c)*).



*Figure I - 11 : Micrographies de la mousse de nickel recuite (a) vue générale (b) détail d'un brin et (c) coupe polie*

		<b>350 g/m<sup>2</sup></b>	<b>420 g / m<sup>2</sup></b>	<b>500 g / m<sup>2</sup></b>
		<b>(<math>\rho^*/\rho = 0,025</math>)</b>	<b>(<math>\rho^*/\rho = 0,029</math>)</b>	<b>(<math>\rho^*/\rho = 0,035</math>)</b>
sens L	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	> 0,88	> 1,13	> 1,38
	$\varepsilon_{\text{rupture}}$	> 0,04	> 0,04	> 0,05
sens T	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	> 0,63	> 0,75	> 0,81
	$\varepsilon_{\text{rupture}}$	> 0,08	> 0,08	> 0,10

*Tableau I - 1 : Caractéristiques mécaniques imposées par le cahier des charges de NiTECH pour les mousses de nickel selon trois grammages*

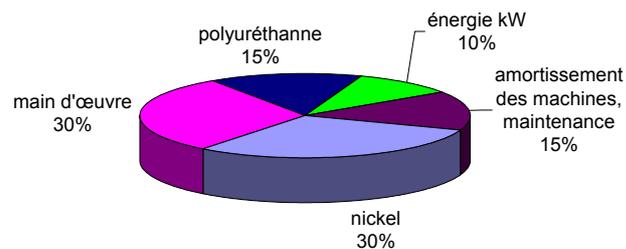
## V. Points possibles d'amélioration du procédé de fabrication

La répartition des coûts de production chez NiTECH est présentée sur la *Figure I - 12*.

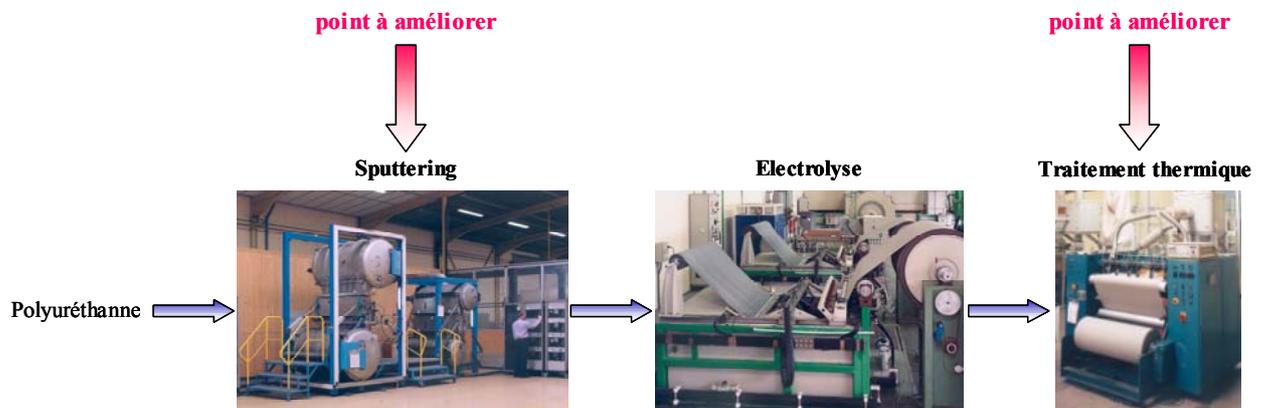
Le coût élevé de la mousse est dû principalement :

- ✓ à la main d'œuvre
- ✓ au nickel
- ✓ aux dépenses d'énergie (majoritairement pour le traitement thermique)

Nous nous attacherons à améliorer essentiellement ces trois points, les autres sources à la base du prix élevé, le polyuréthane et la maintenance des machines étant inévitables.



*Figure I - 12 : Répartition des coûts de production de la mousse de nickel par NiTECH en 2000*



*Figure I - 13 : Schéma du procédé de fabrication de la mousse de nickel avec les points possibles d'amélioration*

## V.1. Mise en continu de la ligne de fabrication

La pré-métallisation obtenue par pulvérisation cathodique ou « sputtering » est effectuée avec une manipulation non négligeable des matériaux. Il est nécessaire de déposer le rouleau de PU dans l'enceinte, de mettre l'enceinte sous vide, avant de réaliser le pré-dépôt de nickel d'une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$  en surface de la mousse. Cette étape est donc source de perte de productivité, chaque changement de rouleau nécessitant de remettre sous atmosphère l'enceinte de pulvérisation cathodique. L'idéal serait donc de concevoir une enceinte sous vide dans laquelle le polyuréthane entrerait, en passant à travers un joint d'étanchéité, défilerait et ressortirait pré-métallisé, à travers un second joint d'étanchéité sans aucune détérioration. Cette étude menée avec la collaboration de la société HEF n'est pas sans risque. L'écrasement de la mousse de polymère par le joint d'étanchéité doit être évité pour ne pas altérer sa structure dans un premier temps et dans un second temps, détériorer le pré-dépôt qui ne serait alors plus conducteur, rendant irréalisable l'étape d'électrolyse.

### V.1.1. Compression de la mousse de polyuréthane non métallisée

La mousse de polyuréthane a donc été testée en compression. Les essais ont été réalisés sur une machine ZWICK, avec une cellule de charge de 5000 N et un plateau de compression de diamètre 39 mm. Le déplacement a été mesuré avec un capteur LVDT ayant une course de 2 mm.

Les éprouvettes sont des feuilles de mousse de PU de 1,6 mm d'épaisseur. Les charges maximales imposées ont été 500 N ( $\sigma = 0,42 \text{ MPa}$ ), 1000 N ( $\sigma = 0,84 \text{ MPa}$ ) et 2000 N ( $\sigma = 1,67 \text{ MPa}$ ). La mousse a été comprimée jusqu'à la contrainte maximale désirée avec une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  égale à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , puis relâchée jusqu'à une contrainte nulle. L'allure des courbes de compression est présentée en *Figure I - 14*.

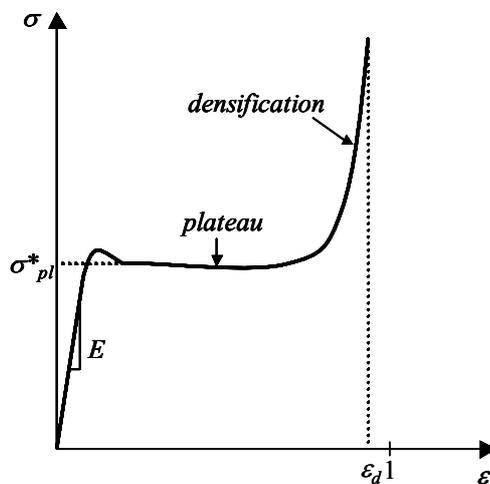


Figure I - 14 : Schéma d'une courbe type de compression pour les mousses de polyuréthane

Dans un premier temps, les parois des cellules fléchissent avec un comportement élastique linéaire. Après qu'une contrainte critique soit atteinte, les parois commencent à s'effondrer et la contrainte stagne à une valeur plateau  $\sigma_{pl}^*$ . Les parois cellulaires venant s'entasser, la mousse se densifie et on observe une montée rapide de la contrainte.

De ces essais, on mesure l'épaisseur  $e_{\sigma_{max}}$  de la mousse pour différentes contraintes maximales de compression afin d'en déduire l'ouverture du joint d'étanchéité selon la contrainte à laquelle on désire que la mousse soit soumise (cf. *Tableau I - 2*).

La compression de la mousse de polyuréthane engendrant une faible déformation rémanente de 1,3% pour une contrainte maximale de 0,42 MPa et de 1,5% pour une contrainte de 1,67 MPa, il peut donc être tout à fait envisageable d'écraser la mousse à entrée de l'enceinte de pulvérisation (cf. *Tableau I - 3*).

$\sigma_{max}$ (MPa)	$e_{\sigma_{max}}$ ( $\mu\text{m}$ )
0,42	120
0,84	90
1,67	80

*Tableau I - 2 : Mesures de l'épaisseur  $e_{\sigma_{max}}$  de la mousse à la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  pour une épaisseur initiale  $e_i$  de 1550  $\mu\text{m}$*

$\sigma_{max}$ (MPa)	$e_{initiale}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{finale}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta e/e_i$ (%)
	$e_i$	$e_f$	
0,42	1550	1530	1,3
1,67	1550	1527	1,5

*Tableau I - 3 : Mesure de la déformation rémanente ( $\Delta e/e_i$ )*

Afin de quantifier l'« endommagement » dû à l'écrasement de la mousse de polymère, un deuxième cycle a été réalisé. Pour chacun des deux cycles, les contraintes au niveau du plateau ont été mesurées (cf. *Tableau I - 4*). A l'issue du 1<sup>er</sup> cycle, la contrainte  $\sigma_{pl}^*$  diminue de 30% pour  $\sigma_{max} = 0,42$  MPa et de 34% pour  $\sigma_{max} = 1,67$  MPa.

$\sigma_{max}$ (MPa)	0,42	1,67
$\sigma_{pl}^*$ 1 <sup>er</sup> cycle (MPa)	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_{pl}^*$ 2 <sup>ème</sup> cycle (MPa)	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$
$\Delta\sigma_{pl}^* / \sigma_{pl}^*$ 1 <sup>er</sup> cycle (%)	30	34

Tableau I - 4 : Mesure de  $\sigma_{pl}^*$  du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>ème</sup> cycle et quantification de l'« endommagement » correspondant

### V.1.2. Compression de la mousse pré-métallisée

Après s'être assurés que la mousse de PU pouvait supporter un écrasement par un joint d'étanchéité, il nous a fallu analyser le comportement en compression de la mousse pré-métallisée à la sortie de l'enceinte, c'est-à-dire après la pulvérisation.

D'autre part, un autre moyen de limiter les coûts de production serait d'utiliser un autre métal moins onéreux comme l'Inconel 600. Ce dernier n'étant pas magnétique, il permettrait d'allonger la durée de vie des cibles de pulvérisation. Ces deux métallisations, nickel et Inconel 600, ont donc été caractérisées en compression, avec des mesures de résistivité afin de faire une étude comparative.

Tout d'abord dans le *Tableau I - 5* est présentée la composition chimique de l'Inconel 600.

<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>
72 % min.	14 – 17 %	6 – 10 %	0,15 %	1 %	0,5 %

Tableau I - 5 : Composition chimique de l'Inconel 600

La qualité des deux dépôts a été observée au MEB avant compression (*cf. Figure I - 15* pour le nickel et *Figure I - 16* pour l'Inconel). Comme nous l'avons déjà indiqué dans le *paragraphe IV.2* (*cf. Figure I - 7*), on observe des « pliures » de métal à la surface de la mousse pré-métallisée. Le dépôt d'Inconel 600, semble toutefois plus fragile, la pré-métallisation étant bien plus fissurée. Il est bien connu que les éléments d'alliage du nickel ont pour effet de diminuer sa ductilité.

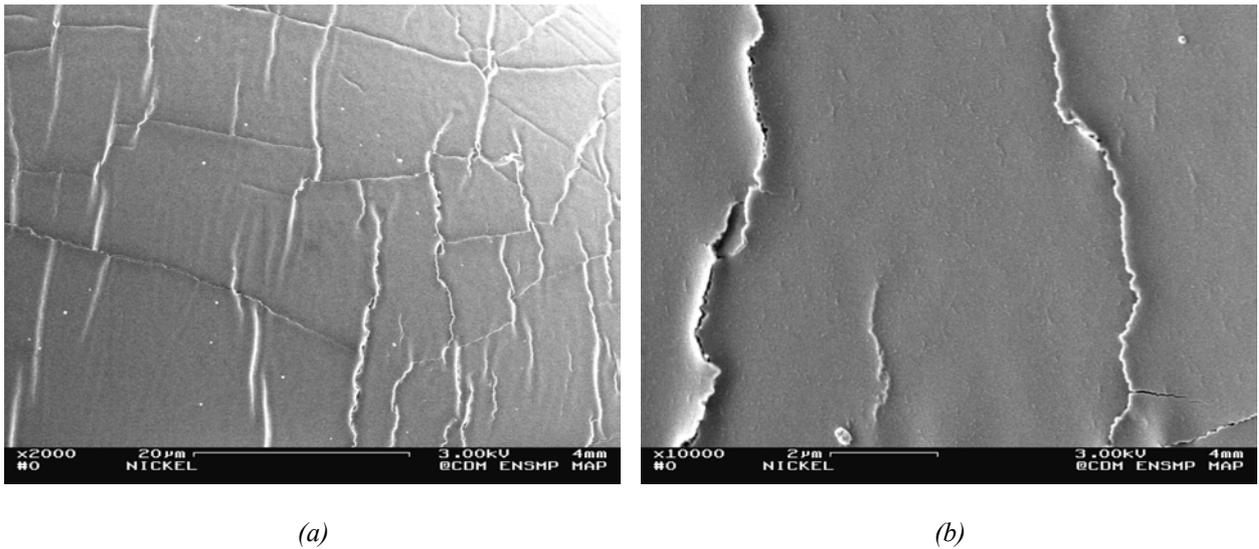


Figure I - 15 : Micrographies MEB du pré-dépôt de nickel : (a) détail d'un brin et (b) quelques « pliures » du pré-dépôt

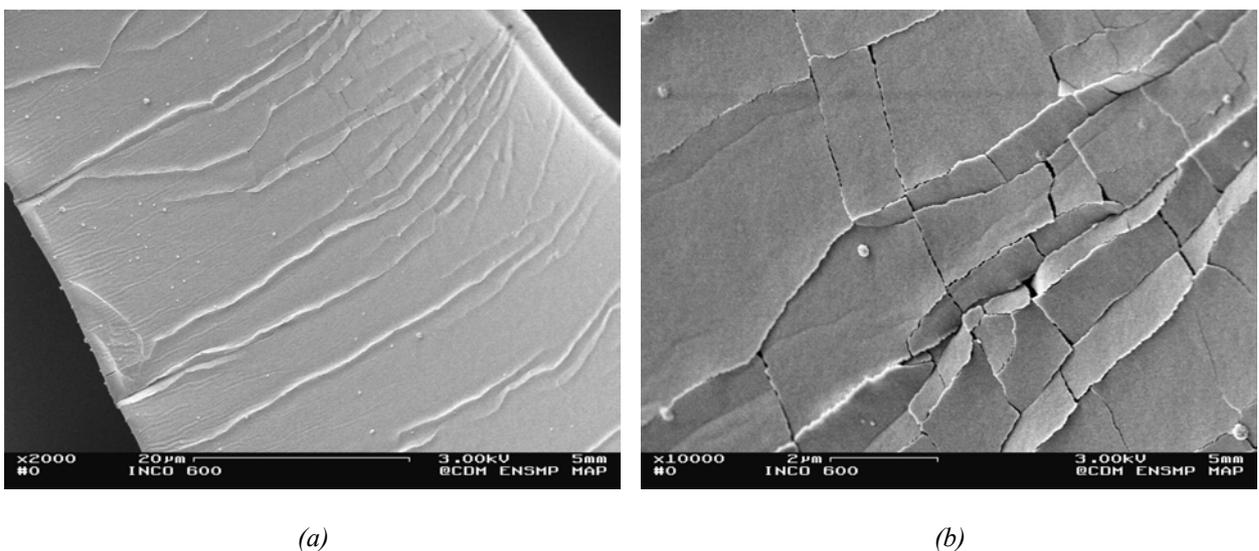


Figure I - 16 : Micrographies MEB du pré-dépôt d'Inconel 600 : (a) aspect de surface d'un brin et (b) présence de nombreuses fissures

Les propriétés en compression des deux mousses métallisées ont été comparées. Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour la mousse de polyuréthane vierge à la différence près que le plateau de compression est ici rectangulaire (32\*120 mm<sup>2</sup>) pour nous permettre par la suite de réaliser des mesures de résistivité. Les essais ont été réalisés jusqu'à une contrainte maximale de 0,13 MPa (500 N) pour différentes vitesses de déformation  $\dot{\epsilon}$  :  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  s<sup>-1</sup>.

Comme pour la mousse de polyuréthane vierge, on mesure les épaisseurs de la mousse correspondant à la contrainte maximale pour ensuite en déduire l'ouverture appropriée du second joint d'étanchéité (cf. Tableau I - 6). Quel que soit le métal utilisé, l'épaisseur du joint est similaire.

$\dot{\epsilon}$ ( $s^{-1}$ )	Nickel	Inconel 600
$10^{-3}$	123 $\mu\text{m}$	121 $\mu\text{m}$
$10^{-2}$	115 $\mu\text{m}$	101 $\mu\text{m}$
$10^{-1}$	85 $\mu\text{m}$	95 $\mu\text{m}$

Tableau I - 6 : Mesure de l'épaisseur  $e_{\sigma_{max}}$  de la mousse pré-métallisée à la contrainte maximale de 0,13 MPa pour une épaisseur initiale  $e_i$  de 1550  $\mu\text{m}$

Il est intéressant d'étudier l'influence de la compression sur la conductivité électrique de la mousse. Dans le cas où le dépôt serait trop endommagé à la sortie de l'enceinte de pulvérisation, la conductivité chuterait brutalement et rendrait l'étape d'électrolyse difficile voire même impossible. Le dispositif expérimental est un montage de mesure de résistance 4 points et est représenté sur la Figure I - 17. L'intensité du courant injecté est de 0,1 mA.

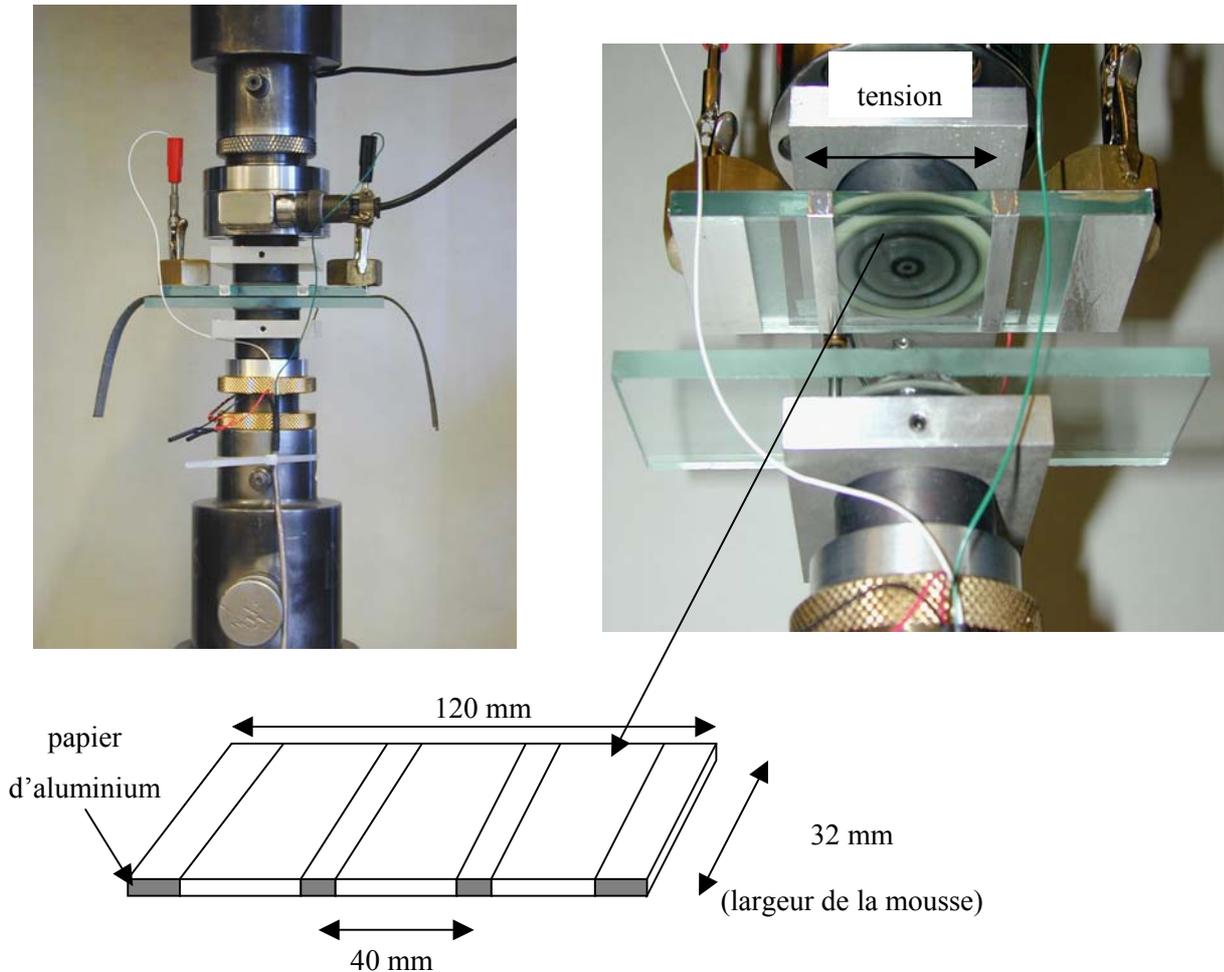


Figure I - 17 : Dispositif de mesure de résistance 4 points durant un essai de compression

On introduit la notion de résistance carrée  $R^C$  comme étant la résistance d'un carré de mousse indépendante de l'arête du carré. On a alors :  $R^C = R \cdot \frac{l}{L} = \frac{\mu}{e}$  (I-3)

où  $l$  est la largeur de la mousse,  $L$  sa longueur,  $e$  son épaisseur, et enfin  $\mu$  sa résistivité.

Les vitesses de déformation ont également varié entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . L'évolution de la résistance carrée  $R^C$  pendant la compression est représentée sur la Figure I - 18 pour le nickel. Plus la vitesse de déformation est faible, plus la résistance carrée  $R^C_{max}$  correspondant à la contrainte maximale est importante. Les valeurs sont synthétisées dans le Tableau I - 7. Par contre, au final, après libération de la contrainte, la résistance carrée augmente d'environ 200% par rapport à la résistance carrée initiale et ce indépendamment de la vitesse de déformation. La vitesse de déformation n'est donc pas influente vis-à-vis des caractéristiques élastiques de la mousse pré-métallisée et des propriétés électriques. Par la suite, seule la vitesse de déformation de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  sera considérée pour comparer la résistivité des dépôts de nickel et d'Inconel 600.

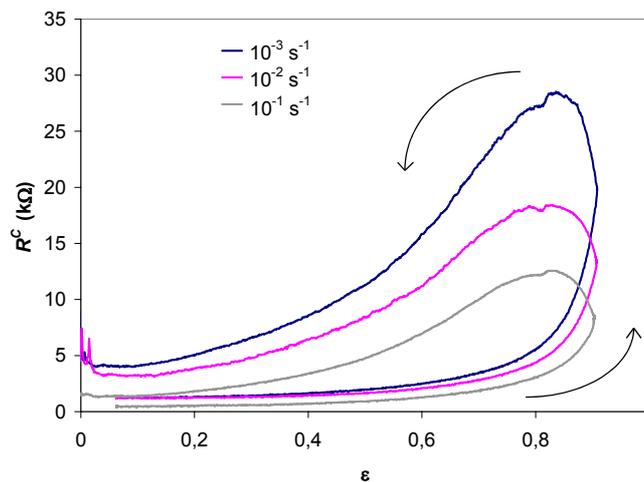


Figure I - 18 : Evolution de la résistance carrée au cours de la compression pour la mousse pré-métallisée avec du nickel

	$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^{-1} \text{ s}^{-1}$
$R^C_{init} (k\Omega)$	1,3	1,2	0,5
$R^C_{max} (k\Omega)$	28,5	16,9	12,5
$R^C_{fin} (k\Omega)$	4,0	3,4	1,4
$\frac{R^C_{fin} - R^C_{init}}{R^C_{init}} (\%)$	208	183	200

Tableau I - 7 : Valeurs des résistances à 3 stades de la compression, au début, à la contrainte maximale et lors du retour à charge nulle, pour le nickel.

Pour cette étude comparative, les mousses ont été comprimées jusqu'à des épaisseurs de 300, 400, ou 600  $\mu\text{m}$ . Les résistances carrées mesurées sont reportées dans le *Tableau I - 8*. Les mousses métallisées de nickel voient leur résistivité augmenter d'autant plus que la déformation est importante, tandis que pour celles revêtues d'Inconel 600, l'augmentation de résistivité est bien moindre et varie de 20 à 42% mais pas de manière croissante avec la déformation. Par contre, la conductivité électrique est toujours meilleure pour le dépôt de nickel que pour celui en Inconel 600. Pour vérifier que cette résistivité supérieure n'est pas compromettante lors du dépôt électrolytique, des tests avec le pré-dépôt en Inconel 600 ont été effectués dans des bains d'électrolyse. Les mousses obtenues ont été de qualité comparable à celles réalisées avec le pré-dépôt de nickel tant du point de vue de la qualité de la couche de nickel que des propriétés mécaniques. Il est alors envisageable d'utiliser cet alliage de nickel, moins coûteux pour l'étape de pré-métallisation.

	<i>300 <math>\mu\text{m}</math></i>		<i>400 <math>\mu\text{m}</math></i>		<i>600 <math>\mu\text{m}</math></i>	
	<i>Nickel</i>	<i>Inconel 600</i>	<i>Nickel</i>	<i>Inconel 600</i>	<i>Nickel</i>	<i>Inconel 600</i>
$R_{init} (k\Omega)$	0,45	1,88	0,42	1,03	0,46	0,94
$R_{fin} (k\Omega)$	1,01	2,44	0,82	1,46	0,71	1,13
$\frac{R_{fin} - R_{init}}{R_{init}}$	124 %	30 %	95 %	42 %	54 %	20 %

*Tableau I - 8 : Résistances carrées initiales et finales après une compression jusqu'à une épaisseur de 300, 400 et 600  $\mu\text{m}$  : comparaison entre le pré-dépôt de nickel et celui d'Inconel 600*

***L'étape de pulvérisation cathodique peut désormais être améliorée au regard des résultats obtenus au cours de cette étude. La mousse peut défilier en continu dans une enceinte sous vide pendant la pré-métallisation sans une altération très importante de la qualité du dépôt. De plus, l'utilisation moins onéreuse de l'Inconel 600 à la place du nickel est une solution tout à fait envisageable. Enfin, à la sortie de l'enceinte sous vide, la mousse peut être dirigée directement dans le bain électrolytique.***

## **V.2. Réduction de la facture énergétique**

Une solution pour diminuer le coût de production de la mousse serait de diminuer les dépenses en énergie, essentiellement dues au traitement thermique, constituée de deux étapes.

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'étape de combustion du polymère par analyse thermique et spectrométrie IR afin d'avoir une meilleure compréhension des réactions de décomposition. Par la suite, un modèle de la dégradation thermique du polyuréthane est proposé dans le *Chapitre III*.

L'optimisation de l'étape de recuit sera détaillée dans le *Chapitre IV*. Elle a, quant à elle, concerné l'étude de la croissance des grains et son influence sur les propriétés mécaniques.

### **V.3. Réduction de la quantité de nickel**

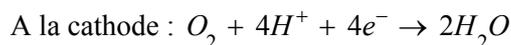
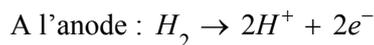
D'après la *Figure I - 12*, un des éléments onéreux de la mousse de nickel est le nickel lui-même. L'idée est donc de trouver une quantité de nickel optimale permettant d'obtenir des propriétés mécaniques convenables. Il est alors nécessaire d'obtenir un modèle prédictif des propriétés élastiques et plastiques de la mousse en fonction de sa porosité. Pour cela, nous avons étudié un modèle simple basé sur la déformation de la mousse par flexion des brins de nickel que nous détaillerons dans le *Chapitre IV*.

## **VI. Un autre marché pour les mousses de nickel**

Afin de diversifier les applications industrielles de la mousse de nickel, un marché potentiel s'est récemment ouvert, celui des piles à combustible. Une pile à combustible est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte permettant la transformation directe d'énergie chimique en énergie électrique. Deux types de piles sont envisageables :

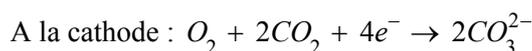
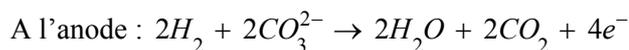
- ✓ Les piles à membranes échangeuse d'ions (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Les PEMFC fonctionnent à des températures faibles, de l'ordre de 80°C.



- ✓ Les piles à carbonates fondus (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)

Les MCFC fonctionnent à 600-650°C.



Pour faciliter la chimisorption de  $H_2$  et  $O_2$ , les supports d'électrodes positives et négatives sont généralement constitués de nickel poreux contenant des métaux précieux comme le platine qui servent de

catalyseur vis-à-vis de la dissociation de l'hydrogène. Il est alors apparu intéressant d'utiliser des mousses de nickel comme collecteur d'électrons et échangeur de protons et de gaz.

Au sein de la pile à combustible, la mousse est comprimée jusqu'à des contraintes de 1 MPa pendant des durées assez longues en température. Ainsi, une partie de cette étude a porté sur le comportement aux basses et moyennes températures de la mousse de nickel en fluage et sera présentée dans le *Chapitre V*.

## **Conclusion**

*Les matériaux cellulaires métalliques ont fait leur apparition au milieu du vingtième siècle. Et c'est seulement depuis les années 90 qu'ils sont produits à grande échelle. Néanmoins, ils intéressent de plus en plus le monde industriel dans divers secteurs d'activités. Ils ont en effet l'avantage d'être léger (porosité > 70%) et de présenter des propriétés mécaniques surprenantes. Un secteur pour lequel les mousses métalliques sont prometteuses est celui de l'Automobile pour des soucis d'allègement des véhicules d'une part, et d'autre part pour la réduction des émissions de gaz d'échappements. Pour ce dernier aspect, la recherche s'oriente actuellement vers les véhicules hybrides possédant deux moteurs, un moteur classique thermique et un autre, électrique. Pour alimenter le moteur électrique, divers types de batteries peuvent être utilisés. La solution la plus envisageable est la batterie Ni-MH (Nickel Métal Hydrure) d'un point de vue des coûts de production et des performances. De ce contexte industriel découle le projet européen PROBATT, visant le développement d'un tel véhicule à moindre coût afin de concurrencer les constructeurs automobiles asiatiques comme Toyota qui commercialise déjà la Prius, ou encore Honda.*

*Un des objectifs du projet PROBATT est par conséquent la mise au point d'une batterie Ni-MH pouvant fonctionner dans des conditions extrêmes (entre  $-30$  et  $+60^{\circ}\text{C}$ ) et ayant une durée de vie minimale de cinq ans, tout en diminuant le coût de fabrication. La mousse de nickel est utilisée comme support de l'électrode positive et constitue l'élément le plus onéreux de la batterie.*

*Le travail de cette thèse a alors pour but l'amélioration du procédé de fabrication des mousses de nickel avec deux optiques : la diminution des dépenses dues à la production, et l'amélioration de la qualité du produit, en particulier les propriétés mécaniques. Le procédé de fabrication de NiTECH consiste à déposer  $0,1\ \mu\text{m}$  de nickel sur une mousse polyuréthane à cellules ouvertes. La mousse, ainsi rendue conductrice peut être revêtue d'un dépôt de nickel plus épais (environ  $10\ \mu\text{m}$ ) par voie électrolytique. Un traitement thermique en deux étapes est alors effectué, d'une part pour ôter de la structure le polymère et d'autre part pour que la mousse de nickel ait les caractéristiques requises du cahier des charges.*

*Un des défauts majeurs de la ligne de production, notamment pour l'étape de pulvérisation cathodique, est la nécessité de nombreuses manipulations :*

- ✓ mise en place du rouleau de PU dans l'enceinte*
- ✓ mise sous vide de l'enceinte*
- ✓ pré-métallisation*

✓ mise à l'air de l'enceinte

✓ sortie du rouleau revêtu et mise en place d'un nouveau rouleau

*On a pu montrer qu'il est tout à fait envisageable de faire passer la mousse en continu dans une enceinte sous vide. La mousse de polyuréthane à l'entrée de l'enceinte, et la mousse pré-métallisée en sortie passeraient à travers un joint d'étanchéité, sans altérer les étapes ultérieures et en particulier l'électrolyse. Des essais d'électrolyse ont montré que, malgré une diminution de la conductivité électrique du dépôt dû à l'écrasement par le joint d'étanchéité, cela n'empêcherait pas la formation correcte d'un dépôt électrolytique. De plus, le remplacement du nickel par de l'Inconel 600, moins coûteux semble être une solution envisageable pour la pulvérisation.*

*Par ailleurs, le traitement thermique des mousses de nickel engendre des dépenses d'énergie non négligeables. La réduction des coûts passent alors par l'optimisation de ce dernier. Nous étudierons pour cela en détail l'étape de combustion du polymère et proposerons un modèle cinétique de dégradation thermique dans le Chapitre III.*

*Dans la même optique nous analyserons dans le Chapitre IV le traitement de recuit en étudiant cette fois l'effet de la taille de grains et son effet sur les propriétés mécaniques de la mousse. Nous détaillerons alors un modèle mécanique reliant les caractéristiques mécaniques à la densité relative de la mousse et à la taille de grains.*

*Enfin, afin de diversifier les applications industrielles de la mousse de nickel, nous allons étudier son comportement à chaud dans un cinquième chapitre. Un modèle de fluage sera proposé et confronté aux résultats expérimentaux.*

## Références

- [1] H.W. Seeliger, « *Aluminium foam sandwich products (AFS) – Ready for market introduction* », Proceedings Int. Conf. Cellular Solids and Metal Foaming Technology, Berlin, Germany, 23-25 June, J. Banhart, N.A. Fleck, A. Mortensen editors, MIT Press-Verlag, pp. 5-12, 2003
- [2] P. Schäffler, W. Rajner, « *Process stability in the serial production of aluminium foam panels and 3-dimensional parts* », Proceedings Int. Conf. Cellular Solids and Metal Foaming Technology, Berlin, Germany, 23-25 June, J. Banhart, N.A. Fleck, A. Mortensen editors, MIT Press-Verlag, pp. 39-42, 2003
- [3] L.J. Gibson, M.F. Ashby, « *Cellular solids : Structure and properties* », 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge university press, 1997
- [4] C. Janot, B. Ilshner, « *Matériaux émergents* », Traité des Matériaux, vol. 19, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001
- [5] M.F. Ashby, A. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, « *Metal foams : a design guide* », Butterworth-Heinemann, 2000
- [6] A.G. Evans, J.W. Hutchinson, M.F. Ashby, « *Multifunctionality of cellular metal systems* », Progress in Materials Science, vol. 43, pp. 171-221, 1999
- [7] J. Banhart, J. Baumeister, « *Production methods for metallic foams* », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Porous and cellular materials for structural applications* », vol. 521, 13-15 April, D.S. Shwartz, D.S. Shin, A.G. Evans editors, pp. 121-132, 1998
- [8] J. Banhart, « *Manufacturing routes for metallic foams* », JOM, vol. 52, pp. 22-27, 2000
- [9] J. Banhart, « *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams* », Progress in Materials Science, vol. 46, pp. 559-632, 2001
- [10] « *Les matériaux en mousse et leurs applications industrielles* », Etudes technologiques, TechTendances, Innovation 128, 1997
- [11] V. Paserin, S. Marcuson, J. Shun, D.S. Wilkinson, , « *The chemical vapor deposition technique for Inco nickel foam production-manufacturing benefits and potential applications* », Proceedings Int. Conf. Cellular Solids and Metal Foaming Technology, Berlin, Germany, 23-25 June, J. Banhart, N.A. Fleck editors, MIT Press-Verlag, pp. 31-38, 2003

- [12] D.T. Queheillalt, D.D. Hass, D.J. Sypeck, H.N.G. Wadley, « *Synthesis of open-cell foams by templated directed vapor deposition* », Journal of Materials Research, vol. 16, pp. 1028-1036, 2001
- [13] K.S. Chou, M.A. Song, « *A novel method for making open-cell aluminium foams with soft ceramic balls* », Scripta materialia, vol. 46, pp. 379-382, 2002
- [14] A. Percheron-Guégan, J.-C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël, US patent 4,107,405, « *Electrode materials based on lanthanum and nickel, and electrochemical uses of such materials* », 1978
- [15] O. Oshitani, T. Watada, « *Development of a high-energy density cadmium-free nickel metal hydride battery* », Electrochemical Society in Hydrogen and metal hydride batteries, Miami, 9-14 oct., pp. 303-328, 1994
- [16] K. Watanabe, T. Kikuoka, « *Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries* », Journal of Applied Electrochemistry, vol. 25, pp. 219-226, 1995
- [17] A. Percheron-Guégan, J.-C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël, brevet français 7723812, 1977
- [18] Z.S. Wronski, « *Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen sources* », International Materials Reviews, vol. 46, n°1, pp. 1-49, 2001
- [19] C. Jasserand, « *Mousses de polyuréthane pour la fabrication de mousses de nickel* », Rapport de stage DESS Chimie et Génie de la formulation, NiTECH, 2001
- [20] D. Weaire, S. Hutzler, « *The physics of foams* », Oxford University Press, 1999
- [21] P. Benaben, F. Durut, « *Nickelage électrolytique : Mise en œuvre* », Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M1611
- [22] S.W. Banovic, K. Barmak, A.R. Marder, « *Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath* », Journal of Materials Science, vol. 33, pp. 639-645, 1998
- [23] R. Descamps, « *Mousses métalliques réticulées – Etude de l'élaboration et caractérisation des produits* », Rapport de stage 3<sup>ème</sup> année de l'Option Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996

# *Chapitre II :*

## *Techniques expérimentales et matériaux de l'étude*

*Pour ce projet, des matériaux métalliques mais aussi des polymères ont été caractérisés ce qui a nécessité des techniques diverses et variées. De plus, la porosité très élevée de ces matériaux nous ont amenés à développer des adaptations de techniques de laboratoire classiques. Dans ce chapitre, nous exposerons les différents moyens de caractérisation des matériaux de cette étude. Il s'agit plus précisément de méthodes d'observation, de caractérisation microstructurale, d'analyse thermique, d'analyse chimique, mais aussi des essais mécaniques à température ambiante ou à chaud. Dans une seconde partie, les matériaux de l'étude seront présentés.*

## Sommaire

<b>I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b> .....	<b>37</b>
I.1. OBSERVATIONS .....	37
I.1.1. Préparation des échantillons.....	37
I.1.2. Microscopie Electronique à Balayage .....	37
I.1.3. Microscopie Electronique en Transmission .....	38
I.2. ANALYSES THERMIQUES .....	38
I.2.1. Analyse thermogravimétrique .....	38
I.2.2. Analyse Thermique Différentielle.....	40
I.3. ANALYSES CHIMIQUES .....	41
I.3.1. Spectrométrie de masse .....	41
I.3.2. Spectrométrie infra-rouge .....	42
I.4. ANALYSE DE LA TEXTURE PAR EBSD .....	42
I.5. ESSAIS MECANIQUES .....	45
I.5.1. Essais de traction uniaxiale à température ambiante .....	45
I.5.2. Essais mécaniques à chaud .....	46
<b>II. MATERIAUX</b> .....	<b>49</b>
II.1. MOUSSE DE POLYURETHANNE .....	49
II.2. MOUSSES DE NICKEL .....	51
II.3. FEUILLARDS DE NICKEL .....	52
<b>RESUME</b> .....	<b>54</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>55</b>

## **I. Techniques de caractérisation**

### **I.1. Observations**

#### ***I.1.1. Préparation des échantillons***

Que ce soit pour les mousses ou pour les feuillards de nickel, les échantillons ont été observés, soit enrobés dans une résine puis polis, soit bruts, suivant les besoins. Lorsqu'un enrobage a été nécessaire, les résines utilisées ont été soit une résine époxy Caldofix polymérisant à 70°C pendant 3 heures, soit une résine Epofix polymérisant à température ambiante en 12 heures. Pour que la résine pénètre dans les pores de la mousse, elle a été fluidifiée quelques minutes dans une étuve à 70 °C, puis le moule ainsi préparé a été placé dans une cloche sous vide pour enlever toutes les bulles d'air. Malgré ces précautions, l'adhérence entre la résine et l'échantillon n'est pas parfaite ce qui rend difficile le polissage. D'une manière générale, les échantillons ont été polis au papier abrasif SiC jusqu'au grade 1200 ou 4000 puis sur des draps durs avec des pâtes diamantées de 7, 3, et 1  $\mu\text{m}$ . Pour observer les joints de grains, une attaque chimique a ensuite été réalisée avec une solution contenant 50% vol. d'acide acétique et 50% vol. d'acide nitrique. Pour les échantillons devant être observés au MEB, un dépôt d'or palladium d'environ 2 à 2,5 nm a été effectué avec un métalliseur Cressington 208HR travaillant sous vide secondaire et permettant un dépôt d'épaisseur homogène.

#### ***I.1.2. Microscopie Electronique à Balayage***

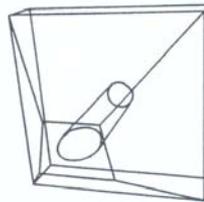
Un microscope électronique à balayage (MEB) conventionnel LEO VP 1450 a généralement été utilisé. Pour les observations des grains de nickel, le détecteur des électrons rétrodiffusés révélant le contraste cristallin du matériau, s'est montré efficace.

Pour des examens plus fins, nous avons eu recours à un MEB LEO Gemini 982 doté d'un canon à effet de champ ayant une excellente résolution. Il permet de travailler avec des tensions d'accélération variant de 1 (résolution 4 nm) à 30 keV (résolution 1 nm) avec un grandissement maximal de 800000. En général, nos observations ont été menées à 10 keV avec une distance de travail de 10 mm. Ce MEB possède un deuxième détecteur d'électrons secondaires placé dans la colonne électronique au dessus de la lentille objectif, qui permet une meilleure résolution et une analyse de surface plus fine par rapport à un détecteur latéral classique. C'est dans cet appareil qu'est incorporé le système EBSD que nous décrirons plus tard dans ce chapitre.

### ***1.1.3. Microscopie Electronique en Transmission***

Pour une observation plus fine, au niveau des joints de grains, nous avons utilisé un microscope électronique à transmission (MET). L'appareil dont nous disposons au laboratoire est un microscope Philips EM 430 TEM-STEM qui a une tension d'accélération de 300 keV et une résolution partielle de 0,23 nm. Il a été utilisé en imagerie conventionnelle et en mode diffraction. Le système d'analyse chimique EDS a également été usité pour une détection d'impuretés dans le nickel.

Les échantillons ont été préparés grâce à la technique d'ultra-microtomie. La mousse de nickel a été préalablement enrobée dans une résine époxy Caldofix dans un moule parallélépipédique en élastomère. La polymérisation s'est effectuée à 70 °C pendant 12 h., ce qui est bien plus long que le temps préconisé de 2-3 h., afin d'obtenir une résine très dure. Une première étape de la découpe est réalisée avec un couteau en diamant pour que l'échantillon ait une forme de pyramide trapézoïdale comme représenté en *Figure II - 1*. Ensuite par ultra-microtomie, le sommet de la pyramide est sectionné et les lames ainsi obtenues ont une épaisseur de 40 nm.



*Figure II - 1 : Géométrie de la mousse enrobée après la première découpe [1]*

## **I.2. Analyses thermiques**

### ***1.2.1. Analyse thermogravimétrique***

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physico-chimique [2]. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour la compréhension de la dégradation thermique du polyuréthane et l'étude de sa cinétique.

L'appareillage SETARAM TG-DTA 92-16 est constitué d'une thermobalance (ensemble microbalance et four), d'un programmeur et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

Sur le schéma de la thermobalance (*cf. Figure II - 2*), on observe que d'un côté du fléau (1), l'échantillon est suspendu au crochet (13), de l'autre un contrepois équilibre la balance. Le fléau est asservi à position constante par le procédé suivant : un volet optique à fente (4) solidaire du fléau occulte partiellement la

lumière émise par une source lumineuse (5) et qui éclaire deux photo-résistances fixes (6). Un amplificateur à grand gain (9) reçoit le signal des photo-résistances. Le courant sortant de cet amplificateur circule dans une paire de solénoïdes (8) produisant sur un aimant (7) une force qui maintient le fléau en position d'équilibre. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse. Une différence de potentiel proportionnelle au courant d'équilibrage est amplifiée (11) et peut être exploitée numériquement par un contrôleur.

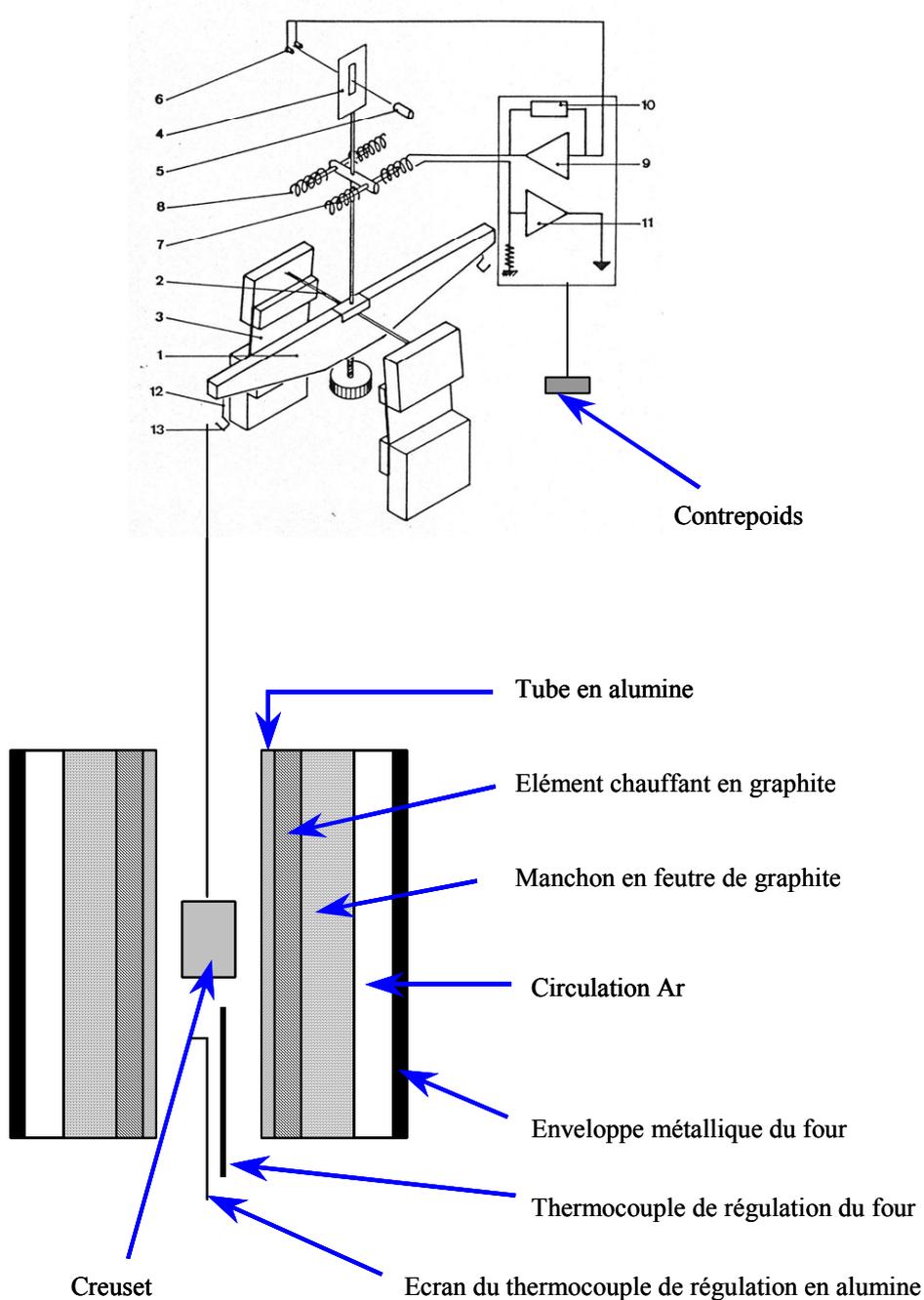


Figure II - 2 : Schéma de la thermobalance [3]

### 1.2.2. Analyse Thermique Différentielle

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) nous a permis de compléter les résultats obtenus par ATG pour déterminer le caractère endothermique ou exothermique de la réaction de dégradation.

Le principe de l'ATD repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et un corps de référence (témoin) placés dans un même four. L'échantillon et le témoin (inerte pour le cycle thermique envisagé) sont placés chacun dans un creuset en dessous desquels les détecteurs thermiques sont connectés en opposition (cf. Figure II - 3). Chaque détecteur est constitué de trois thermocouples montés en série, dont l'avantage est d'augmenter la sensibilité du signal et le rapport signal/bruit. Les soudures de ces trois thermocouples sont réunies dans une embase en alumine sur laquelle vient s'ajuster le creuset en alumine. Le détecteur recevant le creuset contenant l'échantillon est appelé « mesure » et celui recevant le creuset contenant le matériau inerte pour la gamme de température étudiée est appelé « référence ». Un thermocouple du détecteur « mesure » est utilisé pour la mesure de la température de l'échantillon. La différence de température,  $\Delta T$ , entre l'échantillon et la référence est amplifiée car elle est très faible (quelques centaines de  $\mu V$ ) alors que le signal donnant la température de l'échantillon de l'ordre du mV est directement enregistré.

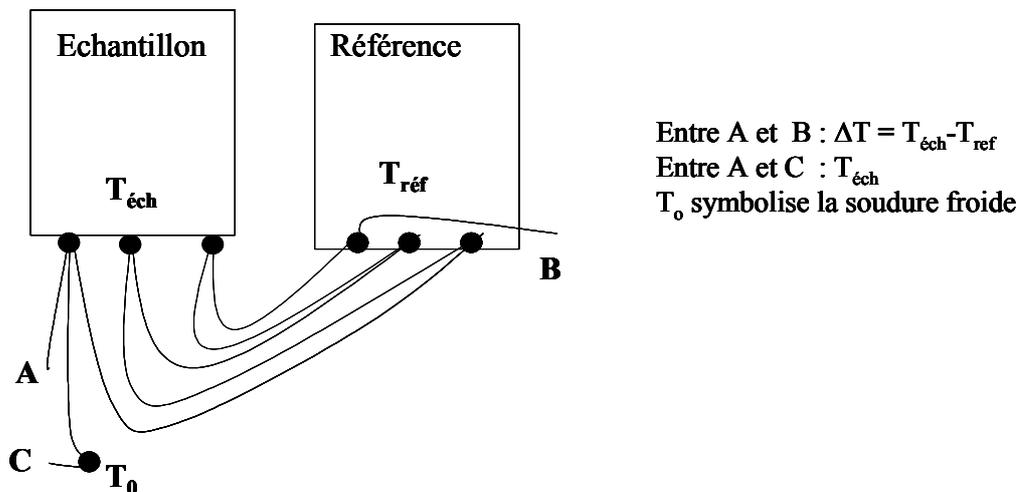


Figure II - 3 : Principe du capteur tricouple [4]

Au cours d'un cycle thermique, on impose au four de suivre une certaine loi de variation de température (consigne). Si les deux corps ne subissent aucune transformation :  $\Delta T$  est constante, il n'y a pas de signal. Si l'échantillon subit une transformation, dégagement ou absorption de chaleur, la température de l'échantillon varie. Pour  $\Delta T > 0$ , il apparaît un pic exothermique et, pour  $\Delta T < 0$ , un pic endothermique.

Les essais ont été effectués sur un appareillage SETARAM de type TG-DTA 92-16, équipé de thermocouples Pt-10%Rh.

### I.3. Analyses chimiques

#### I.3.1. Spectrométrie de masse

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse pour analyser les gaz issus de la dégradation du polyuréthane. L'appareil utilisé est un Leybold Quadruvac Q200. Un spectromètre de masse est composé d'un système d'introduction de l'échantillon, d'une source d'ions, d'un analyseur et d'un ensemble de détection d'ions (cf. Figure II - 4).

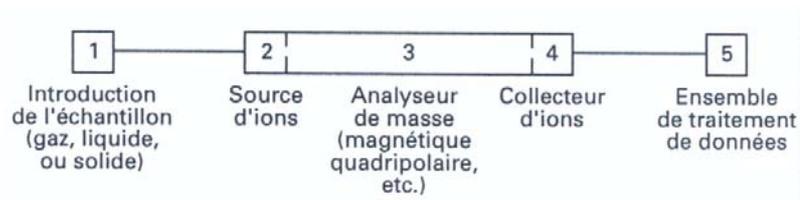


Figure II - 4 : Eléments d'un spectromètre de masse

Le système d'introduction permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse. La source d'ions va permettre d'ioniser l'échantillon (vaporisé) et d'extraire, puis transmettre les ions dans la partie analyseur. Quant à l'analyseur, il trie les ions en fonction de leur rapport masse/charge. Dans notre cas, l'analyseur est quadripolaire (cf. Figure II - 5), couvrant une gamme de masse de 1 à 100 u.m.a. (unité de masse atomique). Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un potentiel continu  $U$  et un potentiel radiofréquence  $V \cos \omega t$ . Enfin, le détecteur est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification des signaux associés aux ions de différentes masses séparés par l'analyseur.

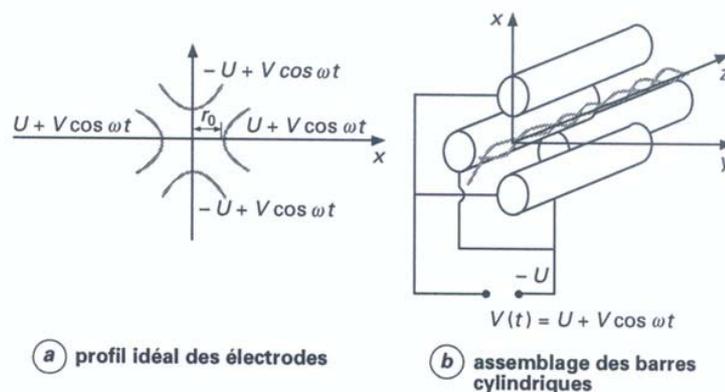


Figure II - 5 : Analyseur quadripolaire [5]

### ***1.3.2. Spectrométrie infra-rouge***

La spectrométrie infra-rouge (IR) permet de solliciter les transitions d'énergie, dans le domaine de l'infrarouge correspondant aux énergies de vibrations de la molécule, vibrations de valence ou vibrations de déformation (élongation, rotation ou torsion). On peut ainsi à partir d'un spectre IR obtenir des renseignements structuraux sur les groupes chimiques fonctionnels en présence dans le composé. Le spectromètre que nous avons utilisé est un spectromètre FTIR Avatar 360 ESP de Nicolet, dans la gamme 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  (soit 2,5-15  $\mu\text{m}$ ). Les spectres ont été réalisés directement sur le polyuréthane, avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ , par réflexion totale atténuée avec un cristal de ZnSe.

### **1.4. Analyse de la texture par EBSD**

L'EBS (Electron Back-Scatter Diffraction) ou diffraction des électrons rétrodiffusés est une technique d'analyse cristallographique relativement récente qui s'est développée dans les années 80. C'est une technique de surface intermédiaire entre la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission. La diffraction des rayons X est une technique plus globale et le MET, au contraire, ne permet d'étudier que des zones limitées à moins de 3  $\mu\text{m}$  sur une épaisseur de 400 nm sous 300keV. Les applications de ce moyen de caractérisation sont largement détaillées dans la littérature [6]. L'EBS nous a permis de connaître l'orientation cristalline à l'échelle du MEB (orientation des grains, désorientations entre grains adjacents, ...).

La préparation des échantillons est simple en ce qui concerne les films de nickel. Ils ont été polis mécaniquement jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  puis, électrolytiquement dans un bain contenant 45% de butoxyéthanol, 45% d'acide acétique, et 10% d'acide perchlorique à 10 °C, sous une tension variant de 12 à 16 V suivant le traitement thermique de l'échantillon. Quant aux mousses, elles ont été enrobées dans une résine époxy Caldofix que l'on a fait polymériser à 70 °C pendant 3 heures. Ensuite, elles ont été polies mécaniquement jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ . Pour éliminer les traces du polissage mécanique, un polissage avec une suspension de silice colloïdale pendant 30-40 minutes a été nécessaire. En effet, le polissage électrolytique s'est avéré impossible par la présence de résine et la morphologie de la mousse provoquant des effets de pointe.

Le système EBS utilisé au laboratoire est implanté dans un MEB-FEG LEO Gemini 982. La tension d'accélération est de 20 keV et l'intensité est de  $10^{-10}$  A. La distance de travail est de 19 mm, et l'échantillon est incliné à 70° comme l'indique la *Figure II - 6*. Le vecteur RD indique la direction de laminage s'il y en a une, TD la direction transverse et enfin ND la normale. Le dépouillement des résultats est effectué grâce au logiciel OIM 2.6<sup>®</sup> de la compagnie TSL.

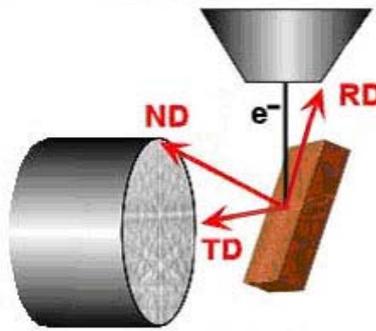


Figure II - 6 : Positionnement de l'échantillon dans la chambre du MEB

Sous une tension de 20 keV, les électrons incidents pénètrent dans le matériau et diffractent sur les plans cristallins en direction de Bragg. Les électrons rétrodiffusés provenant du dernier choc élastique forment alors deux cônes de diffraction paramétrés par  $\theta_B$ , l'angle de diffraction de Bragg. L'intersection de ces deux cônes avec un écran phosphore plan sensible aux électrons conduit à deux droites, l'écran étant éloigné de la source (cf. Figure II - 7).

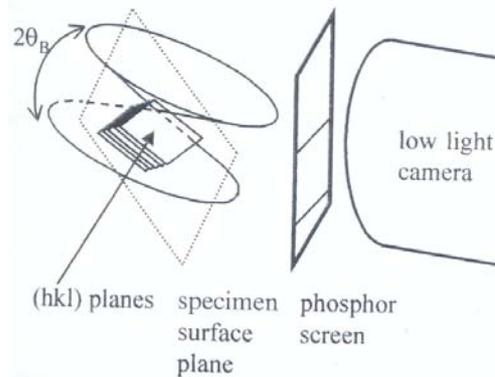


Figure II - 7 : Diffraction des électrons rétrodiffusés sur les plans cristallins et formation des bandes de Kikuchi d'après A.-F. Gourgues [7]

Ces droites sont appelées lignes de Kikuchi (cf. Figure II - 8). Le logiciel OIM les identifie et détermine l'orientation cristalline locale par trois angles ( $\varphi_1$ ,  $\phi$ ,  $\varphi_2$ ) appelés angles d'Euler. Ces angles permettent d'orienter le cristal par rapport au repère macroscopique de l'échantillon (cf. Figure II - 9). Le passage du repère cristal ( $X_C$ ,  $Y_C$ ,  $Z_C$ ) au repère échantillon (RD, TD, ND) ou ( $X_S$ ,  $Y_S$ ,  $Z_S$ ) se fait par la matrice de passage  ${}_S P_C$  exprimée dans le repère échantillon par :

$${}_S P_C = \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1) & -\sin(\varphi_1) & 0 \\ \sin(\varphi_1) & \cos(\varphi_1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ 0 & \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) & 0 \\ \sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

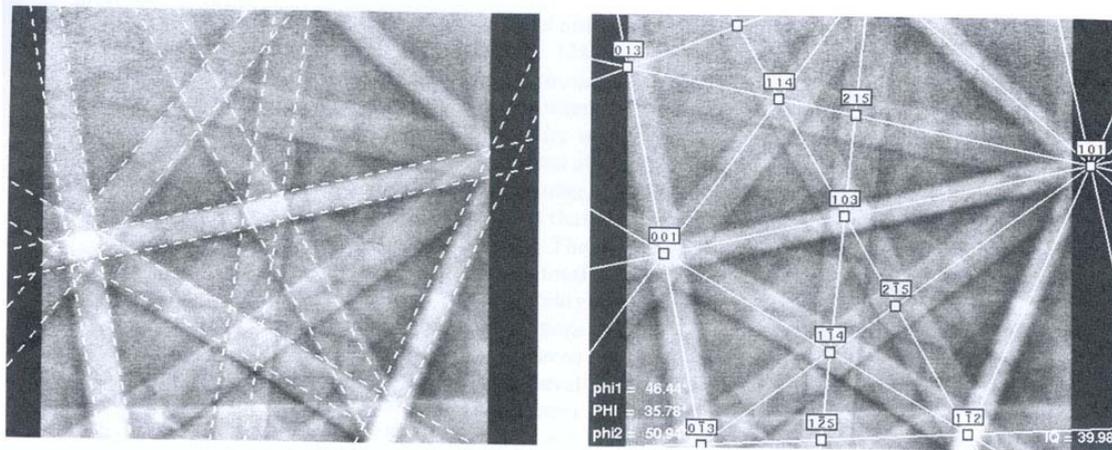


Figure II - 8 : Lignes de Kikuchi (a) cliché brut et (b) cliché indexé d'après S.I. Wright [8]

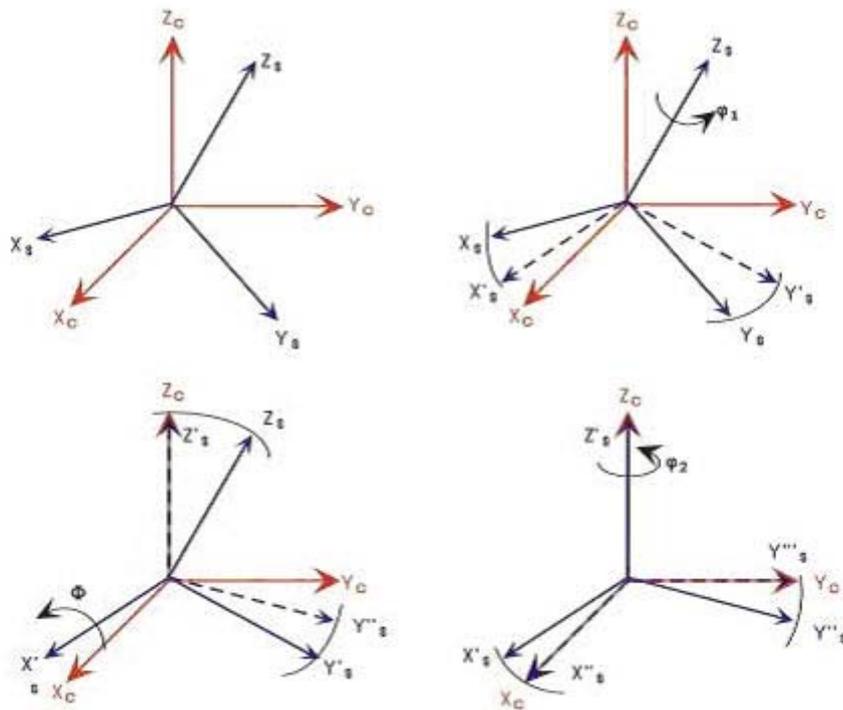


Figure II - 9 : Définition des angles d'Euler avec  $(X_s, Y_s, Z_s)$  le repère échantillon et  $(X_c, Y_c, Z_c)$  le repère cristal

Dans le cristal, un plan  $(h k l)$  a pour normale le vecteur  $\vec{n}$  de coordonnées  $h, k,$  et  $l$ . Ses coordonnées dans le repère macroscopique exprimées par  $\vec{N}$  sont donc calculées de la manière suivante :

$$\vec{N} = {}_S P_C \cdot \vec{n}$$

Afin d'exprimer un vecteur du repère échantillon dans le repère cristal, on a :

$$\vec{n} = M \cdot \vec{N}, \quad \text{avec } M = {}_C P_S = ({}_S P_C)^{-1} = ({}_S P_C)^t$$

## I.5. Essais mécaniques

### I.5.1. Essais de traction uniaxiale à température ambiante

Le dispositif expérimental est représenté sur la *Figure II - 10*. L'éprouvette de mousse est une bande de 25 mm de large et 150 mm de long. La cellule de charge utilisée pour les essais réalisés sur les mousses de nickel est de 500 N, l'allongement a été mesuré avec un capteur LVDT (longueur de jauge = 70 mm) et la vitesse de déformation est  $\dot{\epsilon} = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , correspondant à une vitesse de traverse d'environ 0,8 mm/min. Pour les feuillards, les conditions opératoires ont été les mêmes hormis l'utilisation d'un extensomètre à couteaux avec une longueur de jauge de 22 mm (cf. *Figure II - 11*). Le schéma de l'éprouvette figure en *Annexe 2*.

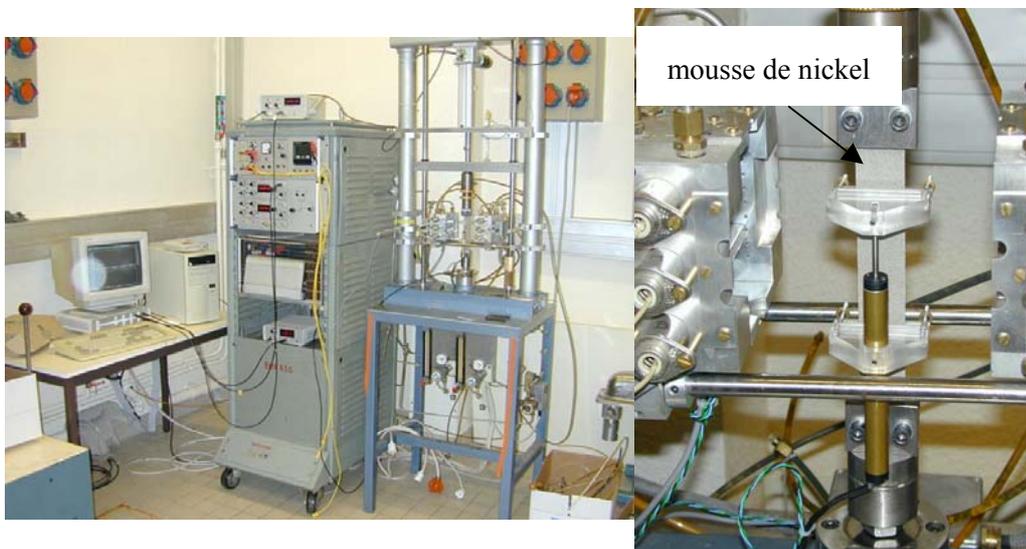


Figure II - 10 : Dispositif expérimental pour les essais de traction sur les mousses de nickel

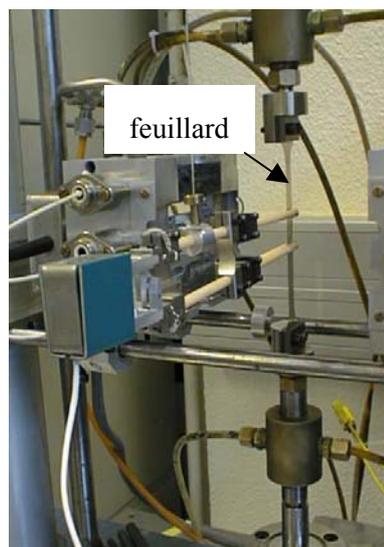


Figure II - 11 : Dispositif expérimental pour les essais de traction sur les feuillards de nickel

### I.5.2. Essais mécaniques à chaud

Des essais de traction uniaxiale ont été menés, sous air, dans une étuve maintenue à 100, 150 ou 200°C avec des vitesses de déformation  $\dot{\epsilon}$  variant de  $3 \cdot 10^{-5}$  à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , et une cellule de charge de 500 N.

Les éprouvettes utilisées, sous la forme de bandes de 25 mm de large et de 150 mm de long, ont été placées dans une étuve maintenue à la température de l'essai. La température a été mesurée par un thermocouple placé à quelques mm de l'éprouvette. Il est donc important de noter que la température mesurée est la température de l'enceinte et non celle de l'échantillon. Par conséquent, un écart de plusieurs degrés entre la valeur mesurée et la valeur réelle de la mousse n'est pas impossible. Pour limiter les imprécisions de la mesure de température, nous avons attendu environ 10 min. avant de commencer l'expérience afin que la température se stabilise.



Figure II - 12 : Dispositif expérimental des essais de traction et de fluage des mousses de nickel de 100 à 200°C

Ne pouvant placer un extensomètre au sein de l'enceinte, la mesure de l'allongement a été effectuée avec un capteur LVDT mesurant le déplacement de la traverse. La rigidité de la machine étant élevée par rapport au module de Young de la mousse, on admettra que le déplacement de la traverse est bien égale au déplacement de l'échantillon. On a en effet :

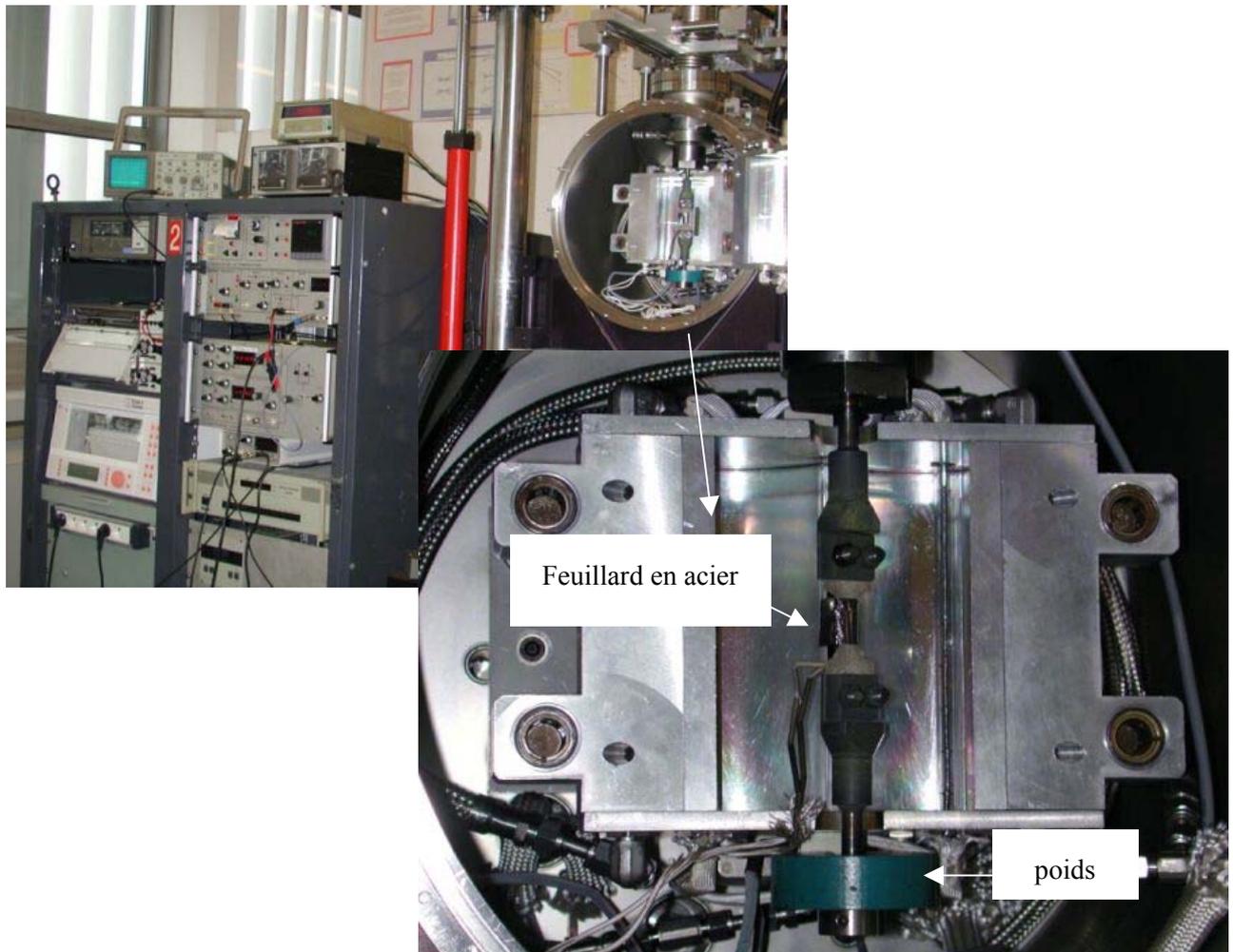
$$\frac{V_T}{L} = \dot{\epsilon} \cdot \left( 1 + \frac{E \cdot bh}{K \cdot L} \right)$$

où  $V_T$  est la vitesse de la traverse,  $L$  la longueur utile entre les mors,  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation de l'éprouvette,  $E$  le module de Young du matériau testé,  $K$  la rigidité de la machine et enfin  $bh$  la section de

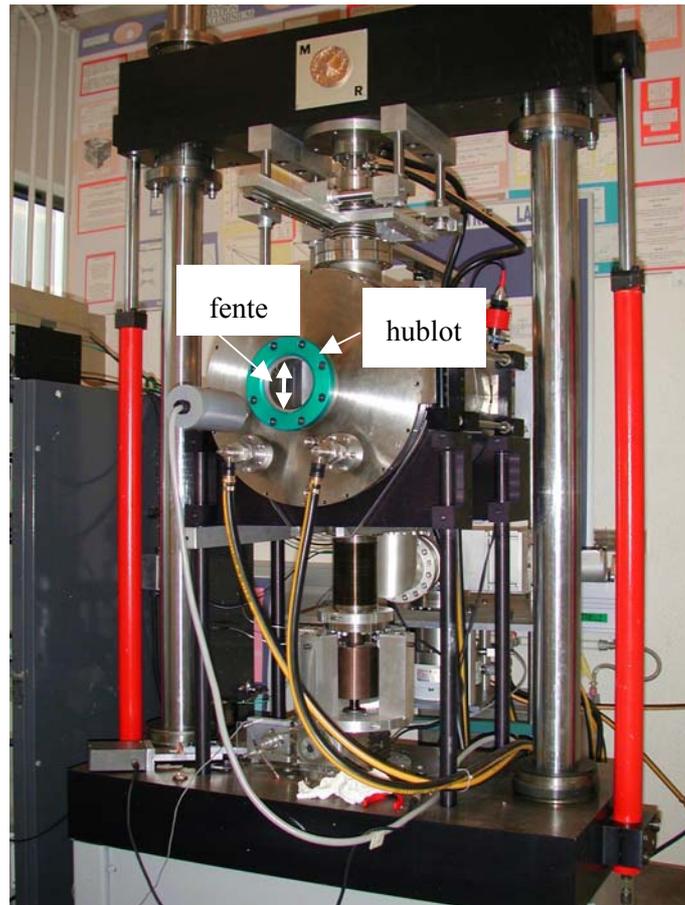
l'éprouvette. Le module de Young de la mousse étant faible (quelques centaines de MPa) par rapport à la raideur de la machine, on a  $\frac{V_T}{L} \approx \dot{\epsilon}$ .

Des essais de fluage ont également été réalisés à des contraintes variant de 0,2 à 2,9 MPa pour six densités relatives : 0,025 (350 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,029 (420 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,030 (350 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,3 mm), 0,035 (500 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,061 (700 g/m<sup>2</sup> épaisseur ; 1,6 mm) et 0,072 (900 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,4 mm).

Pour des températures de fluage plus élevées, 500, 600 et 700 °C, nous avons utilisé une enceinte sous vide primaire (10<sup>-2</sup> mbar) pour limiter l'oxydation du nickel ( cf. *Figure II - 13*). Quatre densités relatives ont été étudiées : 0,029, 0,035, 0,061 et 0,072. La température est régulée par un thermocouple soudé sur un feuillard en acier, ce dernier jouant le rôle d'un moufle. La machine n'étant pas équipée d'une cellule de charge appropriée pour les essais sur les mousses, nous avons alors utilisé un système de poids suspendu à la ligne d'amarrage. Ainsi, les contraintes sont comprises entre 0,15 et 0,59 MPa. L'allongement des éprouvettes a été mesuré par extensométrie laser à travers la fente du hublot (cf. *Figure II - 14*)



*Figure II - 13 : Dispositif expérimental pour les essais de fluage de 500 à 700°C*

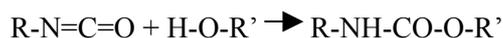


*Figure II - 14 : Dispositif expérimental avec l'enceinte fermée : visualisation du hublot permettant le passage du faisceau laser à travers une fente verticale*

## **II. Matériaux**

### **II.1. Mousse de polyuréthane**

La mousse de polyuréthane utilisée par NiTECH est synthétisée par réaction de polyaddition entre deux composés chimiques : un isocyanate et un polyol suivant la réaction suivante :



Il s'agit d'une mousse polyester-polyuréthane.

Afin de mieux déterminer le type de mousse utilisée, un test de solubilité dans le THF (TétraHydroFurane) a été réalisé. La mousse de polyuréthane n'a pu être solubilisée, ce qui prouve que ce polymère est réticulé. L'absence de point de fusion détectée en DSC (Differential Scanning Calorimetry) confirme que ce polymère ne peut être qualifié de thermoplastique bien que le diol utilisé soit, a priori linéaire [9]. Le fournisseur a par ailleurs confirmé que le polyuréthane en question est un thermodurcissable qui se dégrade irréversiblement à partir de 180°C. Il s'agit là des rares informations dévoilées par Recticel, leur procédé et leur formulation étant confidentiels.

La composition chimique de cette mousse est reportée dans le *Tableau II - 1*.

<i>Constituant</i>	<i>% mass.</i>
Carbone	63,40
Azote	27,00
Oxygène	3,86
Hydrogène	5,65
Silice	0,06

*Tableau II - 1 : Pourcentages massiques des constituants de la mousse de polyuréthane fournie par Recticel*

Pour analyser les différentes liaisons chimiques de la structure de la mousse de polyuréthane, une analyse par spectrométrie infra-rouge a été réalisée au laboratoire. Le spectre est présenté sur la *Figure II - 15*. Les pics suivants ont été détectés :

- ✓ de 1000 à 1200 cm<sup>-1</sup> : C-O
- ✓ de 1450 à 1640 cm<sup>-1</sup> : N-H
- ✓ 1724 cm<sup>-1</sup> : C=O
- ✓ 2925 cm<sup>-1</sup> : C-H
- ✓ 3289 cm<sup>-1</sup> : N-H

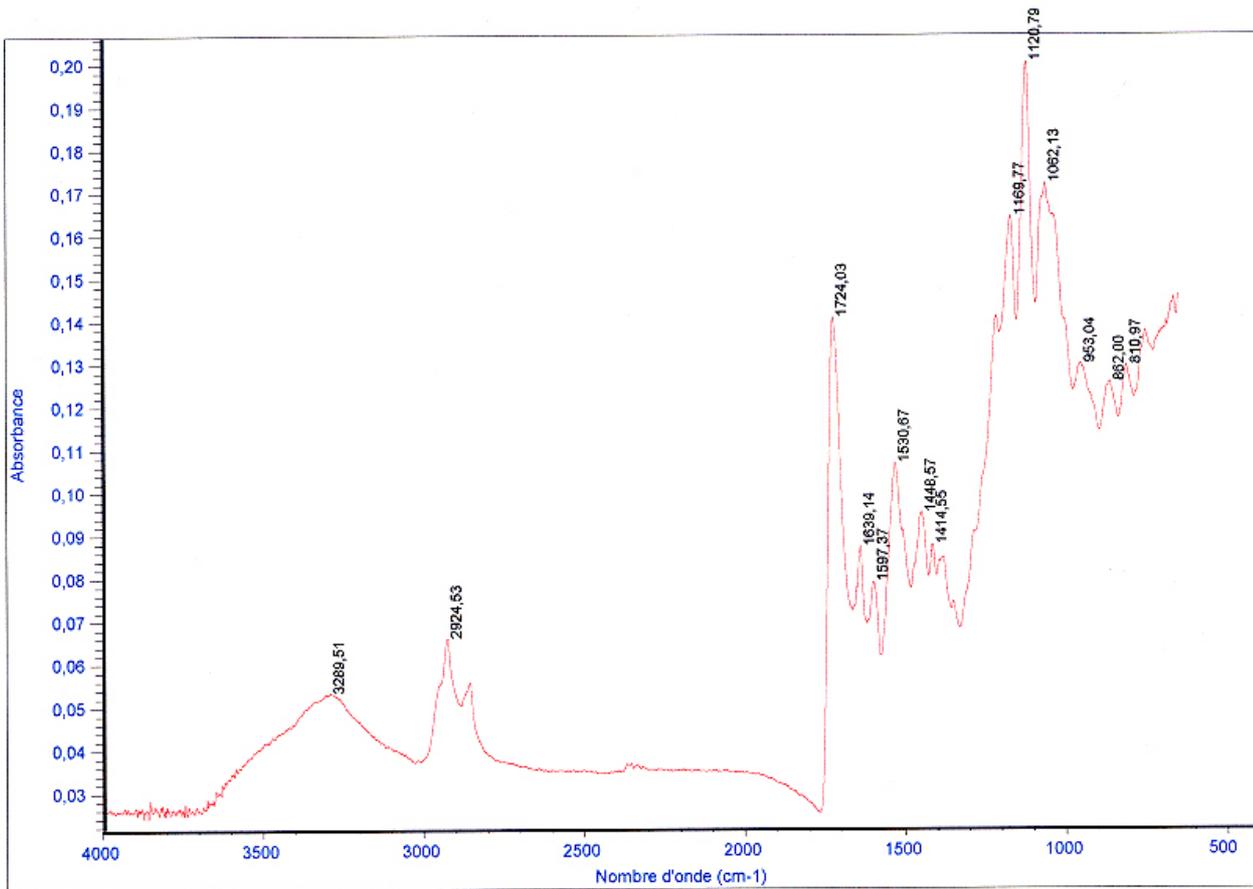


Figure II - 15 : Spectre infra-rouge sur la mousse de polyuréthane par réflexion totale atténuée

Une mousse de PU se caractérise également par la géométrie de ses cellules. Au cours de cette étude, toutes les mousses caractérisées ont un **PPI** (Pores Per Inch) de **110**. Nous savons par la relation (I-1) que la longueur de l'arête des pentagones est liée au PPI :

$$a = \frac{15,58}{PPI}, \quad \text{où } a \text{ est donné en mm}$$

Les arêtes ont par conséquent une longueur moyenne de 142  $\mu\text{m}$ .

De plus, le volume moyen des cellules a été mesuré à l'aide de la technique de tomographie à rayons X et a été estimé à 0,071  $\text{mm}^3$  [10]. **En assimilant la cellule à une sphère, on trouve que le diamètre moyen des cellules est de 514  $\mu\text{m}$ .**

## II.2. Mousses de nickel

La mousse de nickel peut contenir quelques éléments chimiques de par le procédé de fabrication comme du cuivre, du chrome, du fer, du chlore, du carbone et enfin du soufre. Une analyse chimique à la microsonde de Castaing nous a permis de contrôler que ses éléments sont présents uniquement sous forme de traces. **Les mousses de nickel ont une pureté supérieure à 99,9%.**

Au cours de cette étude nous avons considéré six densités relatives :

- ✓ 350 g/m<sup>2</sup> (épaisseur 1,6 mm, soit  $\rho^*/\rho = 0,025$ )
- ✓ 420 g/m<sup>2</sup> (épaisseur 1,6 mm, soit  $\rho^*/\rho = 0,029$ )
- ✓ 350 g/m<sup>2</sup> (épaisseur 1,3 mm, soit  $\rho^*/\rho = 0,030$ )
- ✓ 500 g/m<sup>2</sup> (épaisseur 1,6 mm, soit  $\rho^*/\rho = 0,035$ )
- ✓ 700 g/m<sup>2</sup> (épaisseur 1,6 mm, soit  $\rho^*/\rho = 0,061$ )
- ✓ 900 g/m<sup>2</sup> (épaisseur 1,4 mm, soit  $\rho^*/\rho = 0,072$ )

Nous avons mesuré l'épaisseur des brins par analyse d'images conventionnelle au cœur de la mousse et à sa surface pour deux densités relatives différentes 0,035 et 0,061. Nous en avons déduit le TDR (Thickness Deposition Ratio) défini par :

$$TDR = \frac{e_{brins\ surface}}{e_{brins\ coeur}}$$

$\rho^*/\rho$	$e_{brins\ surface}$ ( $\mu m$ )	$e_{brins\ coeur}$ ( $\mu m$ )	TDR
0,035 [10]	11	8	1,4
0,061	14	9	1,6

Tableau II - 2 : Mesure de l'épaisseur des brins de nickel pour deux densités relatives 0,035 et 0,061

Les joints de grains des mousses recuites sont clairement apparents par la formation de sillons thermiques ou « thermal grooving » (cf. Figure II - 16 (a)). La taille de grains de la mousse de densité relative de 0,035 est de 8  $\mu m$ , voisine de l'épaisseur des brins de nickel, avec toutefois une dispersion assez élevée comme le

montre la Figure II - 17. De ce fait, les grains de la mousse de nickel sont colonnaires (cf. Figure II - 16 (b)).

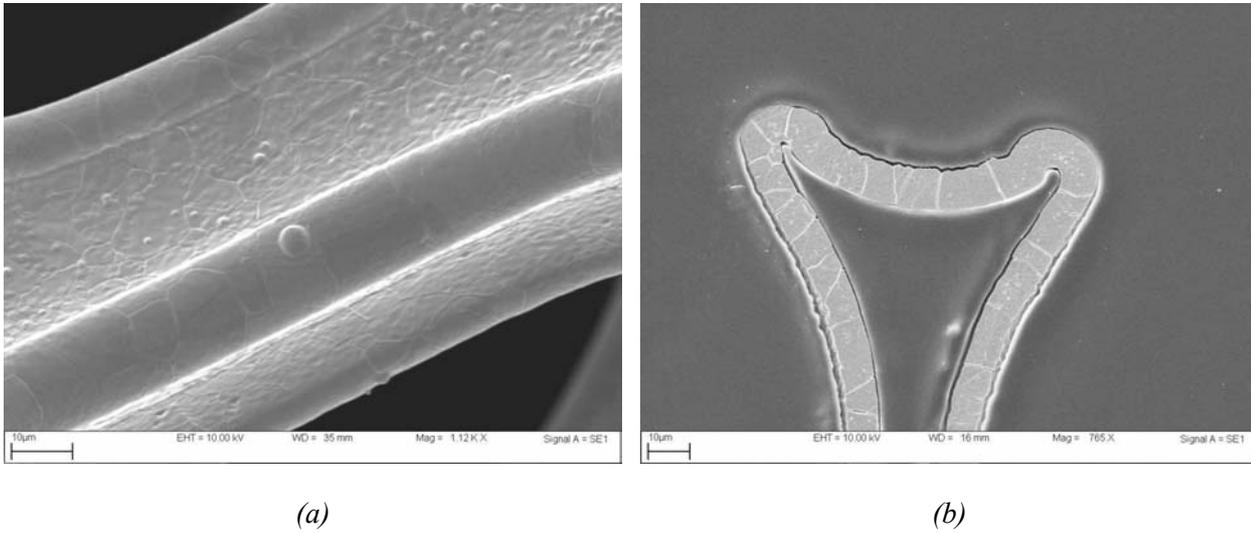


Figure II - 16 : Micrographies MEB de la mousse de nickel après le traitement de recuit (a) en surface et (b) en coupe polie après attaque chimique

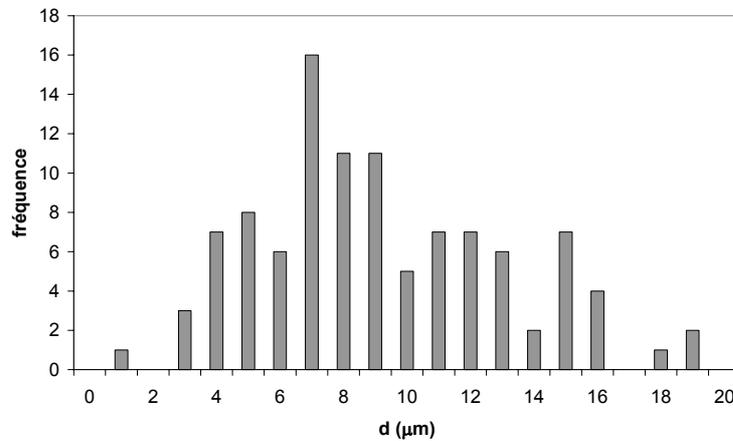


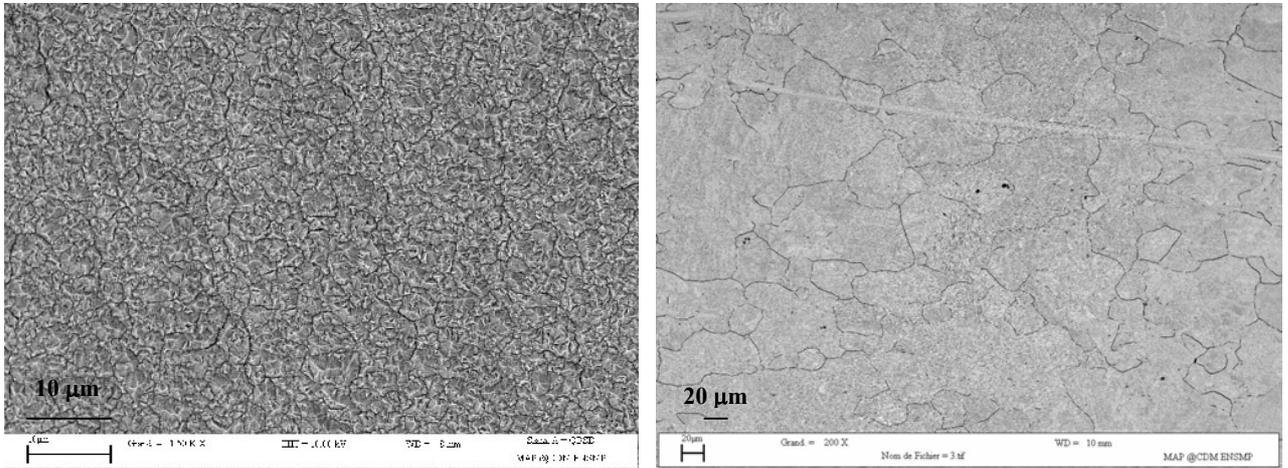
Figure II - 17 : Distribution de la taille de grains mesurée sur la mousse de nickel recuite par NiTECH à 1000°C

### II.3. Feuillards de nickel

Les parois des brins de nickel des mousses étant fines, nous avons voulu enrichir notre analyse en étudiant également des feuillards de nickel ayant des épaisseurs différentes : 10 et 50 μm. Ils nous sont fournis par la société Goodfellow. Le feuillard de 10 μm semble avoir été fabriqué par dépôt électrolytique ou dépôt CVD d'après la microstructure observée. Goodfellow n'a pas pu, ou voulu nous fournir de

renseignement précis quant au procédé de fabrication. Il a une pureté de 99,95%. Le feuillard de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est, quant à lui, livré à l'état recuit et contient 99,98% de nickel.

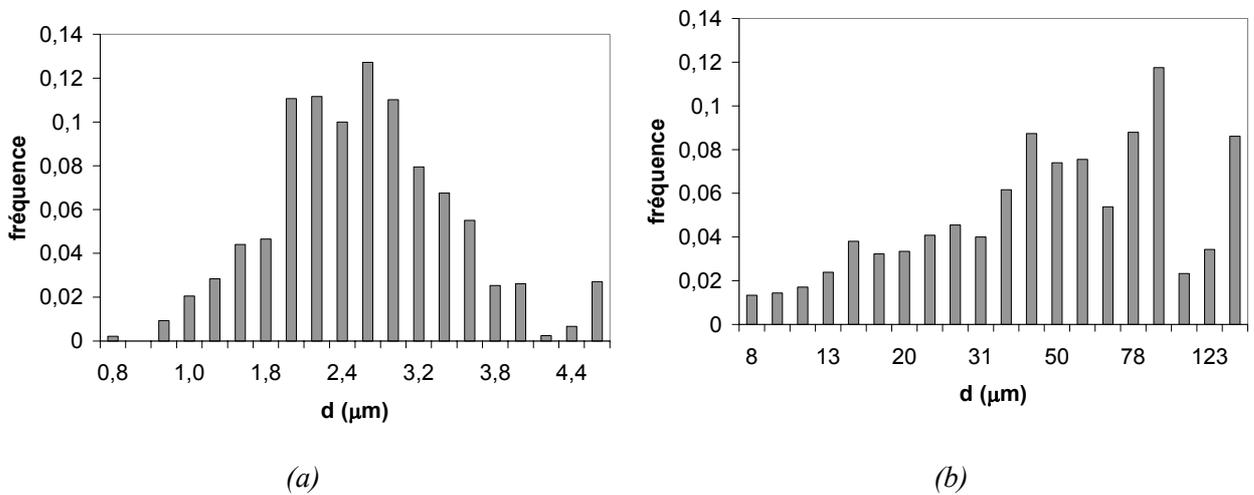
Les tailles de grains moyennes mesurées sont de 3 et 57  $\mu\text{m}$  pour les feuillards respectivement de 10 et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



(a)

(b)

Figure II - 18 : Micrographies MEB de la surface des feuillards de (a) 10 et (b) 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur



(a)

(b)

Figure II - 19 : Distributions de la taille de grains pour les feuillards de (a) 10 et (b) 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

## **Résumé**

*Nous avons exposé dans une première partie l'ensemble des moyens techniques qui ont été nécessaires pour cette étude.*

*Nous avons ensuite, dans une seconde partie, présenté quelques résultats préliminaires à l'étude concernant la microstructure des différents matériaux étudiés (mousse, feuillard). Les mousses produites par NiTECH ont été caractérisées en termes de composition chimique, de taille des cellules et d'épaisseur des brins de nickel selon la densité relative ou encore de taille de grains pour les mousses comme pour les feuillards. Par la suite, nous ferons varier certaines de ces caractéristiques comme la taille de grains ou la densité relative afin d'en observer l'influence sur les propriétés mécaniques.*

## Références

- [1] Y. Maniette, « *Microtomy : a convenient method for preparing transmission electron microscopy samples in ceramic science* », Journal of Materials Science Letters, vol. 9, pp. 48-50, 1990
- [2] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, « *Thermal analysis : fundamentals and applications to polymer science* », 2<sup>nd</sup> ed. J. Wiley and Sons, 1999
- [3] C. Margueritat-Regenet, « *Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al, infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage* », Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2002
- [4] S. Tarral-Baslé, « *Réparation et rechargement par brasage-diffusion des alliages intermétalliques  $\gamma$ -TiAl au moyen de mélanges de poudres TiAl / TiCuNi : aspect microstructural et mécanique des assemblages* », Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2000
- [5] R. Botter, G. Bouchoux, « *Spectrométrie de masse* », Techniques de l'Ingénieur, P 2615
- [6] V. Randle, « *Microtexture determination and its applications* », The Institute of Materials, 1992
- [7] A.F. Gourgues, « *Electron backscatter diffraction and cracking* », Mater. Sci. and Technology, vol. 18 pp.119-133, 2002
- [8] S.I. Wright, « *A review of automated orientation imaging microscopy (OIM)* », Journal of computer-assisted microscopy, vol. 5, pp. 207-221, 1993
- [9] C. Jasserand, « *Mousses de polyuréthane pour la fabrication de mousses de nickel* », Rapport de stage DESS Chimie et Génie de la formulation, NiTECH, 2001
- [10] T. Dillard, « *Caractérisation et simulation numérique du comportement mécanique des mousses de nickel : Morphologie 3D, réponse élastoplastique et rupture* », Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2004

# ***Chapitre III :***

## ***Dégradation thermique du***

### ***polyuréthane***

*Après un dépôt de nickel de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , la mousse de polymère, en l'occurrence un polyuréthane, est brûlée sous air lors d'un traitement thermique atteignant au maximum 600°C. La mousse de nickel défile alors dans le gradient thermique d'un four sous air. Elle reste seulement quelques secondes à 600°C, puis rentre, avant son refroidissement complet, dans une zone de recuit sous atmosphère réductrice (balayage d'azote hydrogéné). La première partie de ce traitement est appelée par NiTECH étape de pyrolyse, ce qui est un abus de langage puisqu'il s'agit en fait d'une combustion du polyuréthane sous atmosphère oxydante, alors qu'une pyrolyse s'effectue nécessairement sous une atmosphère neutre. A la sortie du four de combustion, les brins de la mousse de nickel sont alors creux. Cette étape étant très consommatrice en énergie, une étude d'optimisation en température et en temps de maintien a donc été réalisée.*

*La première partie de ce chapitre sera consacrée à la compréhension des phénomènes de dégradation thermique du polyuréthane. Dans la littérature, il existe peu d'études consacrées à cet aspect, en particulier pour le polyuréthane. Par ailleurs, il existe des multitudes de polyuréthanes différents suivant leur mode de synthèse et les produits utilisés. Des analyses thermogravimétriques permettront de suivre l'évolution de la dégradation thermique du PU suivant la température. Des analyses thermiques différentielles, complétées par des analyses par spectrométrie de masse et infra-rouge, nous aideront ensuite à discerner les mécanismes de dégradation du polymère et à identifier les produits de dégradation.*

*Dans une seconde partie, la cinétique de dégradation étant déterminée en « statique » par thermogravimétrie, le modèle cinétique sera confronté aux résultats expérimentaux en « dynamique » afin de le valider dans les conditions réelles de fabrication. On pourra ainsi prévoir, à partir d'un cycle non classique, l'évolution de la combustion du polymère. Le partenaire industriel sera alors en mesure de choisir les conditions du traitement thermique engendrant une dégradation optimale.*

## Sommaire

<b>I. IDENTIFICATION DES PHENOMENES .....</b>	<b>59</b>
I.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	59
I.2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.....	62
I.2.1. <i>Pyrolyse</i> .....	63
I.2.2. <i>Combustion</i> .....	64
I.3. ANALYSE DES PRODUITS VOLATILISES.....	65
I.3.1. <i>Spectrométrie de masse</i> .....	65
I.3.2. <i>Spectrométrie infra-rouge</i> .....	66
I.4. INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFE .....	68
I.5. INFLUENCE DU DEPOT DE NICKEL.....	69
<b>II. CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYURETHANNE .....</b>	<b>71</b>
II.1. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION .....	72
II.1.1. <i>Méthode de Kissinger</i> .....	73
II.1.2. <i>Méthode de Flynn &amp; Wall</i> .....	78
II.1.3. <i>Discussion</i> .....	81
II.2. DETERMINATION DE LA CINETIQUE SANS DECONVOLUTION DE CHAQUE PHENOMENE.....	82
II.2.1. <i>Détermination de la fonction <math>f(\alpha)</math></i> .....	83
II.2.2. <i>Détermination du facteur pré-exponentiel <math>A</math></i> .....	86
II.3. DETERMINATION DE LA CINETIQUE AVEC DECONVOLUTION DE CHAQUE PHENOMENE .....	93
II.3.1. <i>Détermination de l'énergie d'activation du troisième phénomène</i> .....	96
II.3.2. <i>Détermination de la fonction <math>f(\alpha)</math></i> .....	96
II.3.3. <i>Détermination du facteur pré-exponentiel <math>A</math></i> .....	99
II.4. UTILISATION DU MODELE A L'ECHELLE INDUSTRIELLE .....	104
II.4.1. <i>Validation du modèle pour des vitesses de chauffe élevées</i> .....	104
II.4.2. <i>Optimisation du cycle de dégradation thermique</i> .....	107
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>111</b>

## **I. Identification des phénomènes**

Afin de comprendre la dégradation de la mousse de polyuréthane pendant une pyrolyse (sous gaz inerte) ou une combustion (sous air), des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour suivre l'évolution de la perte de masse suivant un cycle thermique simple pré-programmé. Cette méthode est classiquement utilisée pour étudier la dégradation d'un large domaine de matériaux, et notamment les polymères [1]. Cette technique a été mise en œuvre sur de la mousse de polyuréthane sans le dépôt de nickel pour éviter la formation d'oxydes pouvant interférer sur l'évolution de la perte de masse. Parallèlement, des analyses par spectrométrie de masse et infra-rouge ont permis, par recoupement avec les résultats précédents, de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du polyuréthane.

### **I.1. Analyse thermogravimétrique**

Cette étape de dégradation thermique, lorsqu'elle est réalisée chez NiTECH, est faite à 600 °C sous air avec une vitesse de chauffe en « dynamique » d'environ 300°C/min. On entend ici par « dynamique » le fait que l'échantillon se déplace dans le gradient thermique du four, par opposition avec « statique » où c'est le cycle en température que l'on contrôle, à position fixée de l'échantillon. Les essais effectués au laboratoire à l'aide de la thermobalance consistent en des dégradations « statiques » avec une vitesse de chauffe contrôlée de 1 à 100°C/min.

Dans le cas présent, les ATG ont été menées à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 100°C/min., sous air, sous azote et sous argon. Les échantillons, ayant une masse de l'ordre de 20 mg, ont été placés dans un creuset en acier inoxydable. Un deuxième cycle à vide a ensuite été réalisé pour déduire du premier cycle la contribution due à l'oxydation du creuset.

La *Figure III - 1* représente une analyse thermogravimétrique de la décomposition du polymère sous air synthétique à 10°C/min. En observant la dérivée première de la perte de masse par rapport à la température, on note la présence de trois pics distincts dont deux sont prépondérants *A* et *B*. ***La dégradation complète du polyuréthane s'opère selon trois mécanismes différents intervenant en séquence avec un recouvrement partiel. Le troisième phénomène s'effectue avec une vitesse de dégradation plus faible que les deux précédents et est notable uniquement sous air.*** La *Figure III - 2* présente une ATG sous azote confirmant en tout point l'effet peu marqué du troisième phénomène. ***Aussi, dans un premier temps, l'étude de la cinétique de la dégradation du polyuréthane négligera ce troisième phénomène.***

Sous azote, le premier phénomène noté *A* commence à 217°C et atteint un maximum à 308°C. Le deuxième phénomène noté *B* commence lorsque la température atteint 344°C et atteint une vitesse de dégradation maximale pour 411°C. ***L'allure de la courbe de la dérivée première indique que les différents***

*phénomènes ne sont pas dissociables.* Cette remarque ne sera pas sans conséquence pour la suite de l'étude. En effet, la superposition des phénomènes rend le calcul de l'énergie d'activation et l'étude de la cinétique de dégradation plus complexes. *Notons également qu'une expérience similaire a été réalisée sous atmosphère réductrice (N<sub>2</sub>/ 10% H<sub>2</sub>) et que la dégradation est en tout point semblable à celle sous atmosphère neutre.*

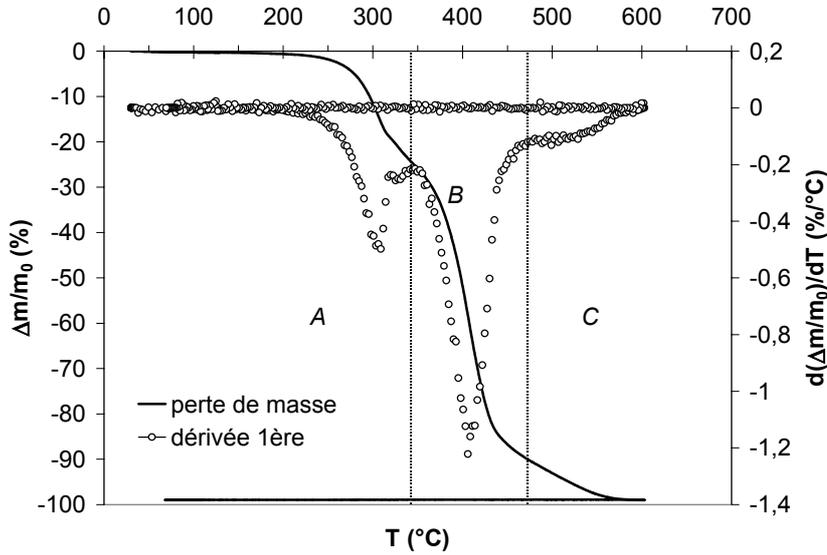


Figure III - 1 : Evolution de la perte de masse et de sa dérivée première par rapport à la température dans le cas d'un essai à 10°C/min. sous air synthétique jusqu'à 600°C

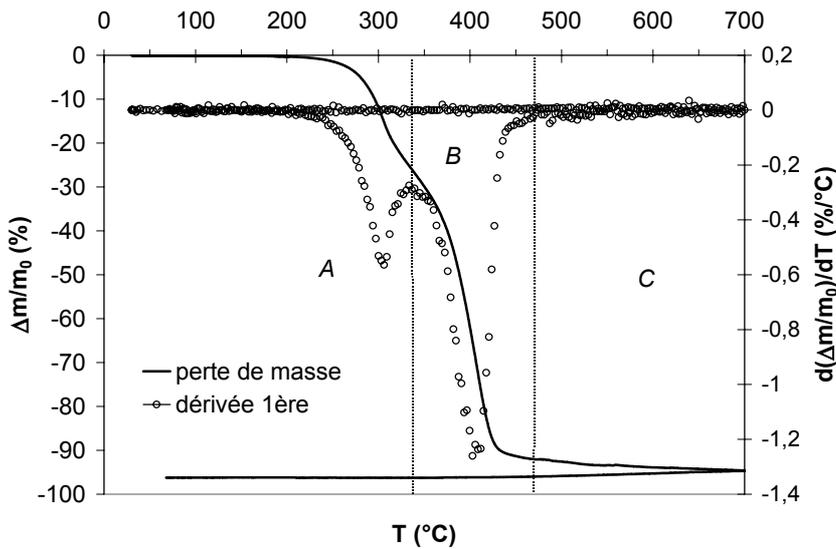


Figure III - 2 : Evolution de la perte de masse et de sa dérivée première par rapport à la température dans le cas d'un essai à 10°C/min. sous azote jusqu'à 700°C

La Figure III - 3 montre l'influence de l'atmosphère utilisée sur la décomposition du polymère. Les températures auxquelles la dégradation commence sont similaires sous air et sous azote. Par contre, elle est plus élevée sous argon. Ceci est certainement lié au fait que l'argon est un gaz moins conducteur de la chaleur que les deux autres (cf. Tableau III - 1). La décomposition est presque complète sous air contrairement à l'azote et à l'argon. **En effet, sous atmosphère neutre, on a noté la présence d'un résidu brun au fond du creuset. Sous air, l'oxygène permet une combustion complète de ce résidu.**

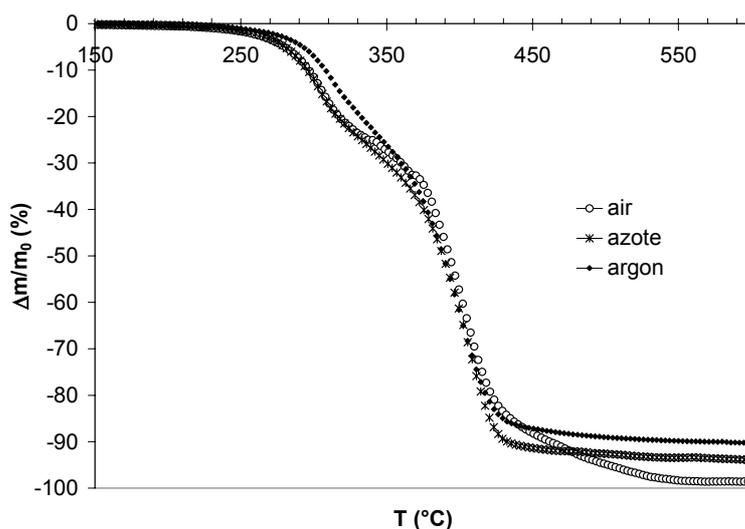


Figure III - 3 : Influence de l'atmosphère sur la dégradation thermique du polyuréthane à 10 °C/min.

	<i>K</i> air ( $10^{-5} \cdot \text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	<i>K</i> azote ( $10^{-5} \cdot \text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	<i>K</i> argon ( $10^{-5} \cdot \text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$T = 300 \text{ K}$	6,3	6,1	4,2
$T = 500 \text{ K}$	9,6	9,2	6,4
$T = 700 \text{ K}$	12,5	11,8	8,1

Tableau III - 1 : Conductivités thermiques des trois atmosphères de dégradation utilisées [2]

Pour connaître précisément les températures caractéristiques de chacun des phénomènes, deux essais à 10°C/min. ont été pris en compte, et une moyenne des résultats a été considérée. Les températures ont été déterminées grâce à la dérivée seconde (cf. Tableau III - 2). **La dégradation commence à environ 200°C, avec une vitesse de réaction maximale à 305 – 315°C. La dégradation s'accélère de nouveau à partir de 350°C jusqu'à 450°C. Ensuite, le composé se dégrade plus lentement avec plus de 90% de l'échantillon brûlé, quelle que soit l'atmosphère.**

	$\Delta m/m_{0\text{ fin}} (\%)$	<b>1<sup>er</sup> phénomène</b>		<b>2<sup>ème</sup> phénomène</b>	
		$T_{\text{début}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{max}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{début}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{max}} (^\circ\text{C})$
Air	99	214	306	342	409
Azote	94	217	308	344	411
Argon	92	225	314	348	400

Tableau III - 2 : Températures caractéristiques des deux phénomènes majeurs à 10 °C/min. et sous différentes atmosphères,  $T_{\text{max}}$  étant la température pour laquelle la vitesse de la réaction est la plus élevée (moyenne de deux essais)

La littérature apporte des éléments de comparaison. Par exemple, Grassie & Perdomo Mendoza ont étudié la dégradation de différents polyuréthanes [3], [4], [5], [6]. A partir de 250°C, la perte de masse s'initie et devient vraiment significative à partir de 300°C. Sous une atmosphère oxydante, la réaction est très rapide vers 320-330°C. Sous atmosphère inerte (azote), des différences de dégradation sont observées selon la nature du polyuréthane. La dégradation commence à une température un peu plus élevée entre 300 et 310°C et un résidu plus ou moins important est récupéré.

Guichard [7] a observé trois étapes lors de ses pyrolyses. Les deux premières étapes sont en réalité très proches l'une de l'autre, et correspondent à notre phénomène A. Quant à la dernière étape, elle peut être assimilée au phénomène que nous avons appelé B. A aucun moment de ses expériences, elle n'a noté la présence du phénomène C liée certainement au fait que ses échantillons n'ont pas été portés suffisamment haut en température (< 500°C). Elle a pu attribuer un mécanisme chimique à chacune des étapes observées :

- ✓ La première étape est associée à la volatilisation de l'agent réticulant.
- ✓ La seconde étape est liée à la cyclisation du pré-polymère (polybutadiène dans son cas) et au début de la dépolymérisation.
- ✓ Enfin la dernière étape correspond à la fin de la dépolymérisation du pré-polymère.

## I.2. Analyse Thermique Différentielle

Afin de mieux comprendre l'origine des trois phénomènes observés lors de nos ATG et valider certains mécanismes proposés dans la littérature, des analyses thermiques différentielles ont été menées à 10°C/min. sur des mousses de nickel après électrolyse. La quantité de polyuréthane contenue dans l'échantillon représente environ 10% en masse (cf. Figure III - 4).

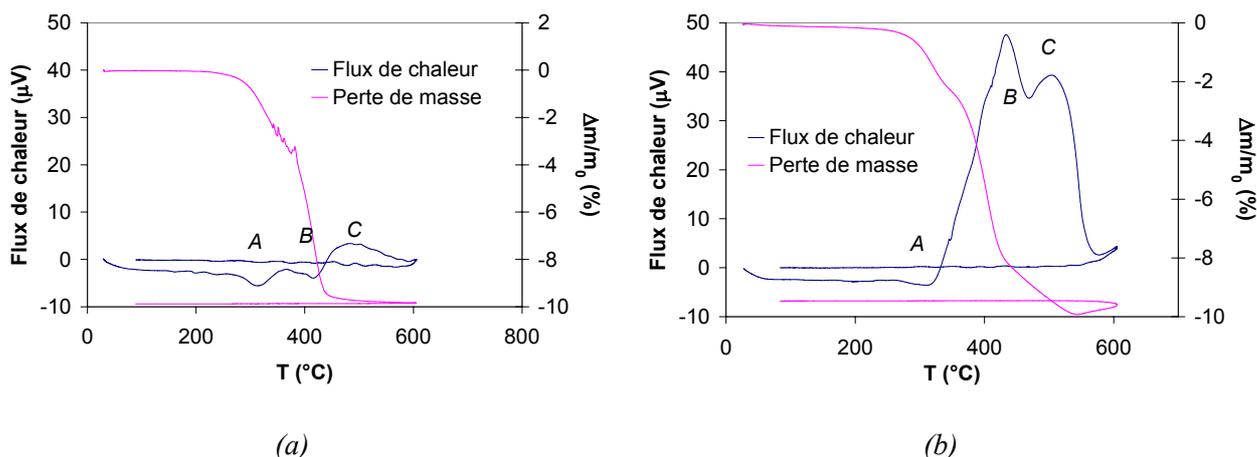


Figure III - 4 : Courbes d'ATD à 10 °C/min. (a) sous azote et (b) sous air

### 1.2.1. Pyrolyse

En général, la dégradation des polymères avec des groupes azotés commence entre 200 et 400°C. Pour connaître précisément les phénomènes dus à la dégradation, la pyrolyse est un bon moyen pour s'affranchir des réactions hétérogènes et rapides qui ont lieu en présence d'oxygène. Cependant, la combustion du polymère telle qu'elle est réalisée dans le procédé NiTECH sera étudiée en seconde partie.

Sous azote, à 10°C/min., les phénomènes notés *A* et *B* sont endothermiques et le phénomène *C* est exothermique (cf. Figure III - 4 (a)).

Guichard [7] a réalisé des expériences avec les mêmes conditions opératoires et a trouvé des résultats sensiblement différents. Selon elle, le pic *A* est exothermique mais elle ne note aucune différence avec le pic *B* qui est endothermique (cf. Tableau III - 3). Comme les deux premières étapes qu'elle observe sont proches l'une de l'autre, la volatilisation de l'agent réticulant, caractérisée par un pic endothermique, est très certainement masquée par la forte exothermicité de la cyclisation du pré-polymère. Dans notre cas, le polyuréthane est réticulé et il n'est pas synthétisé à partir de polybutadiène mais à partir de polyester. Aussi, il se peut que seule la volatilisation de l'agent réticulant soit responsable du pic endothermique *A*. Le second pic endothermique *B* peut être attribué à la dépolymérisation du « liquide » formé. Le pic *C* étant exothermique, il correspond à la combustion du résidu carboné par les traces d'oxygène contenues dans l'azote.

**Deux phénomènes principaux *A* et *B* sont observés. Le troisième phénomène *C* est visible principalement sous air et est associé à une vitesse de réaction assez lente. Le phénomène *A* peut être attribué à la volatilisation de l'agent de réticulation et à la « fusion » de la mousse de polyuréthane. Le pic *B* peut correspondre à la dépolymérisation du pré-polymère.**

<i>atmosphère</i>	<i>expérience</i>	<i>Pic A</i>	<i>Pic B</i>	<i>Pic C</i>
azote (pyrolyse)	notre expérience	endothermique	endothermique	exothermique
azote (pyrolyse)	Guichard [7]	exothermique	endothermique	-
air (combustion)	notre expérience	endothermique	exothermique	exothermique
air (combustion)	Rogaume [8]	exothermique	exothermique	-

Tableau III - 3 : Caractères endothermiques et exothermiques des pics ATD observés lors de la dégradation de polymères issue de la littérature et de nos propres résultats

### ***1.2.2. Combustion***

Maintenant, si on s'intéresse aux mécanismes de dégradation du polyuréthane mis en jeu pendant la combustion, le phénomène *A* est associé à un pic endothermique alors que les phénomènes *B* et *C* sont associés à des pics exothermiques (cf. Figure III - 4 (b)). La présence d'oxygène modifie les réactions et rend difficile l'identification des mécanismes, l'accès aux espèces intermédiaires étant quasiment impossible. Peu d'articles traitent de la combustion des polyuréthanes. Seules des études toxicologiques (dues à la présence de polyuréthane dans des objets quotidiens), ou bien très générales (très peu d'études spécifiques associées à un type de mousse) ont été recensées. Toutefois, des études de combustion de polymère par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) ont été réalisés par Rogaume [8]. Il a observé deux pics exothermiques, le premier s'amorçant à 200°C avec un maximum à 315°C. Rogaume l'attribue à la première décomposition de la mousse sous la forme d'un « liquide ». Le second pic apparaît à 330°C avec un maximum à 385°C et est dû à la dégradation (dépolymérisation) et à la combustion du liquide précédemment formé. La différence entre les résultats de Rogaume et les nôtres se trouve de nouveau sur le pic *A* indiquant que la volatilisation de l'agent réticulant (événement endothermique) n'est peut-être pas visible du fait de la forte exothermicité de la cyclisation du composé. Les caractères énergétiques de chacun des pics sont reportés dans un tableau de synthèse (cf. Tableau III - 3).

Skidmore et Sewell [9] [10] lors de la ***combustion d'un polyuréthane***, et Woolley [11] lors de sa ***pyrolyse, ont constaté dans les deux cas, la formation d'un « liquide » très visqueux contenant le polyol, et le dégagement de fumées jaunes contenant l'ensemble de l'azote***. Skidmore et Sewell ont analysé les fumées jaunâtres et ont trouvé qu'elles contenaient essentiellement des polyurées dont les groupes terminaux sont des isocyanates. En effet, l'analyse chimique massique a indiqué 64,3% de carbone, 5,3% d'hydrogène, et 17,4% d'azote, et est identique à celle de la réaction entre une molécule d'eau et deux molécules de Toluène Diisocyanate. ***Pendant le troisième phénomène, le résidu « liquide » contenant le polyol est brûlé, sous air, conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> et d'hydrocarbures légers.***

### **I.3. Analyse des produits volatilisés**

Une analyse des produits volatilisés peut nous aider à comprendre les mécanismes de décomposition du polyuréthane. Deux méthodes ont été utilisées, l'analyse par spectrométrie de masse et l'analyse par spectrométrie infra-rouge. La confrontation à la bibliographie relative à la dégradation de polyuréthanes, synthétisés de différentes manières, confortera l'identification des mécanismes réactionnels.

#### ***I.3.1. Spectrométrie de masse***

Des échantillons ont été chauffés à 10°C/min. jusqu'à 500°C sous air (combustion) et sous argon (pyrolyse). Les différents gaz issus de la dégradation thermique ont été analysés par spectrométrie de masse au laboratoire. Nous n'avons pas pu déterminer précisément la température d'émanation de chacun des produits qui se volatilisent. Il est également très difficile d'avoir accès à ces températures dans la littérature. De nombreux paramètres ont une influence sur la nature et les quantités des produits formés, à savoir :

- ✓ le taux d'oxygène
- ✓ la température et la vitesse d'échauffement de l'échantillon
- ✓ le conditionnement du solide (mousses, granulés ou fils plus ou moins épais ... )

D'autre part, le spectromètre de masse que nous employons, utilise comme méthode d'ionisation le bombardement électronique. Celui-ci conduit à des fragmentations des composés en de plus petites molécules. On peut alors observer un recouvrement des signaux ioniques de différents fragments ou différentes molécules. L'identification des composés est ainsi difficile, surtout lorsque plusieurs molécules complexes sont émises au même moment ce qui est souvent le cas lors de la dégradation de polymères. Nous avons néanmoins pu réussir à détecter les molécules légères, les plus lourdes n'étant pas décelables avec l'équipement dont nous disposons au laboratoire. Les gaz détectés ont été les mêmes pour les deux atmosphères (air et argon) et sont listés ci-après :

- ✓H<sub>2</sub>O
- ✓CO<sub>2</sub>
- ✓alcools
- ✓CO
- ✓composés cyanurés
- ✓cétones
- ✓NO

Les espèces apparaissant dès le début de la décomposition sont l'eau et le dioxyde de carbone. Rogaume [8] a utilisé comme technique d'analyse un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier pour des essais à 850°C et 1000°C sous azote. Pour ces deux températures, les mêmes espèces ont été trouvées, seules les quantités émises diffèrent. Lors d'une combustion, Rogaume a décelé uniquement du dioxyde de carbone, de l'eau, du monoxyde de carbone, du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote. L'absence de composés cyanurés peut s'expliquer par le fait qu'ils ont très certainement réagi avec l'oxygène de l'air, les essais étant réalisés à des températures élevées (850°C ou 1000°C).

L'atmosphère n'a que peu d'influence sur la nature des espèces volatilisées. Néanmoins, l'air se montre plus efficace pour obtenir une dégradation totale (*cf. Figure III - 3*).

***La présence de composés cyanurés lors d'une dégradation à basse température (600°C) sous atmosphère inerte comme sous air conforte la nécessité d'un équipement de post-combustion dans le procédé de fabrication, étant donnée la haute toxicité de ces produits.***

### ***1.3.2. Spectrométrie infra-rouge***

Pour améliorer les résultats précédents et avoir la possibilité d'analyser des molécules lourdes, une autre expérience a été envisagée : une chromatographie en phase gazeuse couplée en amont à une ATG et utilisant un détecteur infra-rouge à transformée de Fourier. Ce détecteur permet d'identifier les éléments en fonction de leur nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Cette ATG a été menée à 10°C/min., sous azote, sur une mousse de polyuréthane de NiTECH par S. Alamerçery, A Bonhomme et M. F. Grenier-Loustalot du CNRS de Solaize [12].

De l'eau et du dioxyde de carbone sont détectés à partir de 60°C, et en quantités plus importantes de 145°C à 540°C.

De 209°C à 360°C, un pic situé à 2275  $\text{cm}^{-1}$  et caractéristique des isocyanates est observé. Ce domaine de températures correspond au phénomène que nous avons appelé *A*.

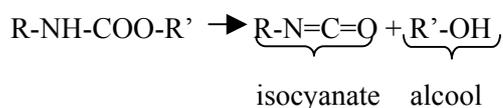
De 280°C à 460°C, la présence de diéthylène glycol a été notée (3638  $\text{cm}^{-1}$ , 1136  $\text{cm}^{-1}$ , 1058  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que celle d'une cétone (1766  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce domaine de températures correspond à la fin du phénomène *A* et en totalité au phénomène *B*

***Il semble alors que la dégradation sous azote et à basse température soit assimilable à une dépolymérisation conduisant aux réactifs de départ.***

La pyrolyse des polyuréthanes a été largement étudiée par Dyer [13] [14] [15] [16] et Saunders [17] qui ont mis en évidence l'existence de trois mécanismes principaux.

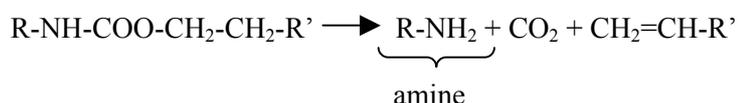
Mécanisme 1 : la dépolymérisation

Il s'agit en fait de la dépolymérisation du polymère qui s'opère communément entre 300 et 400°C et qui aboutit à la libération de l'alcool et de l'isocyanate de départ selon la réaction suivante :



Mécanisme 2 : formation d'amines

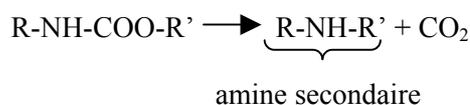
Ce mécanisme existe principalement lorsque l'alcool utilisé pour former l'uréthane contient un hydrogène  $\beta$ . On observe alors, vers une température comprise entre 250 et 400°C, une dissociation qui entraîne la formation d'amines. Ce mécanisme, concurrent du premier, se déroule suivant la réaction suivante :



Le transfert de l'hydrogène  $\beta$  vers l'azote demande une énergie de réaction plus élevée que pour le transfert de l'hydrogène N-H vers l'oxygène. Ainsi, la réaction de dépolymérisation (mécanisme 1) rentre en concurrence avec celle du mécanisme 2, sachant que la présence de certains groupements favorise plutôt l'un ou l'autre des mécanismes.

Mécanisme 3 : formation d'amines secondaires

Ce mécanisme évoqué par Dyer et Saunders permet la formation d'amines secondaires et de dioxyde de carbone :



***Au regard des résultats obtenus par spectrométrie infra-rouge, la mousse de polyuréthane semble se décomposer selon le mécanisme 1 conduisant à un isocyanate et un alcool.***

Les études menées par Matuszak et Frisch [18] sur la dégradation de polyuréthanes formés à partir de Toluène Diisocyanate (TDI) et Ethylène Glycol (EG), soit les mêmes précurseurs que dans notre cas, ont indiqué que les réactions de dépolymérisation sont mineures et qu'en général, le mécanisme 2 est prépondérant. Néanmoins, ces deux mécanismes étant en concurrence, nos résultats peuvent tout aussi bien refléter un mécanisme 1 qu'un mécanisme 2.

### I.4. Influence de la vitesse de chauffe

Nous avons montré que trois phénomènes (A, B, et C) non distincts s’opèrent pendant la dégradation du polyuréthane à 10°C/min. quelle que soit l’atmosphère. Mais qu’en est-il pour d’autres vitesses ? Des ATG ont donc été réalisées à différentes vitesses de chauffe variant de 10 à 100°C/min. sous trois atmosphères (air, azote et argon).

Quelle que soit la vitesse de chauffe et quelle que soit l’atmosphère, les trois phénomènes sont présents (cf. Figure III - 5). Toutefois, le premier phénomène tend à « disparaître » pour des vitesses rapides. En fait, la plage de recouvrement des deux premiers phénomènes A et B est de plus en plus importante pour des vitesses de chauffe élevées et le premier phénomène est alors masqué par le deuxième. Nous observons également que les phénomènes s’initient pour des températures plus élevées quand les vitesses de chauffe augmentent. A vitesse rapide, correspondant à un temps de séjour plus court à haute température, la dégradation du polyuréthane est moins importante.

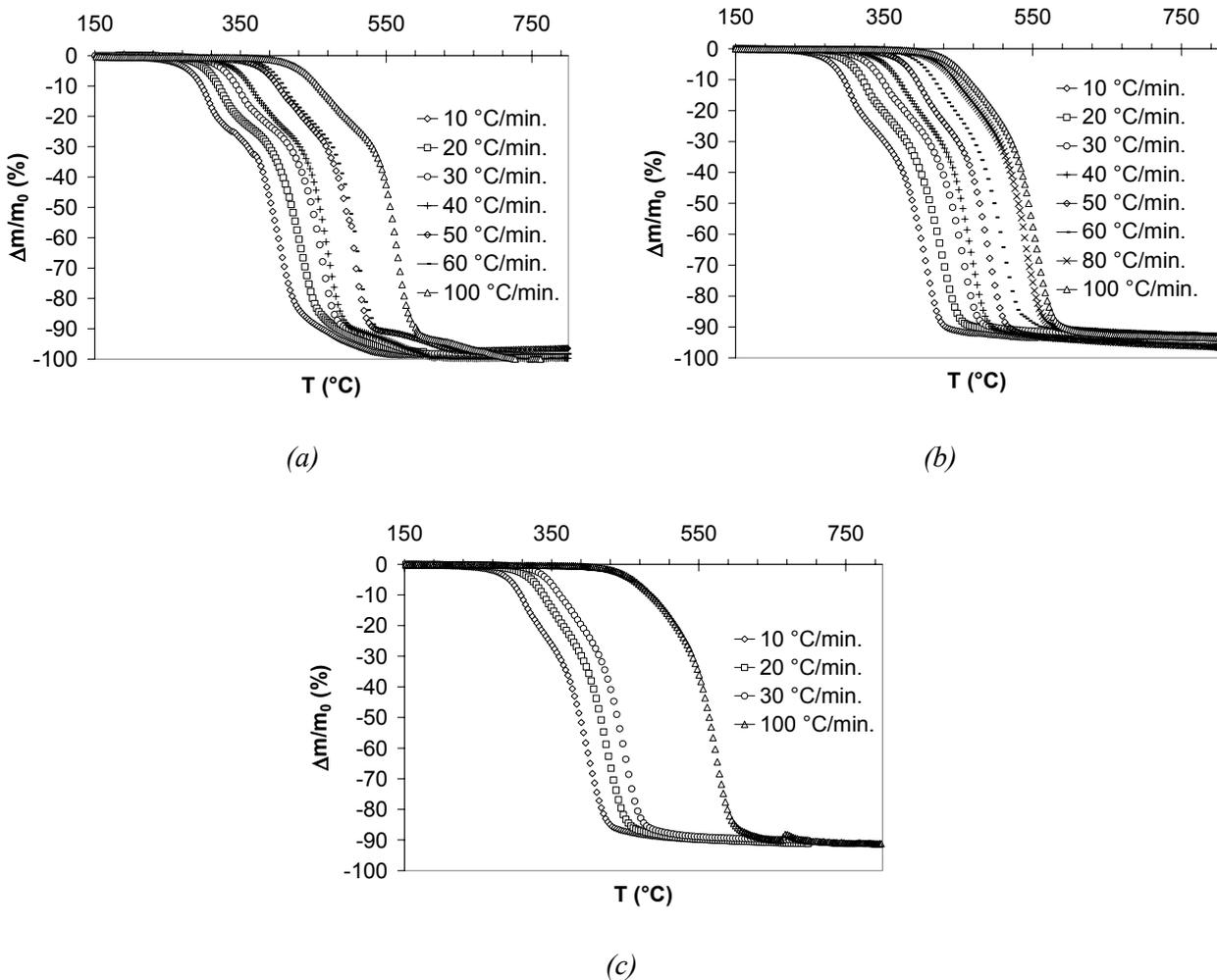


Figure III - 5 : Evolution de la perte de masse de la mousse de polyuréthane selon l’atmosphère utilisée (a) air, (b) azote et (c) argon pour différentes vitesses de chauffe

## I.5. Influence du dépôt de nickel

Le choix délibéré de considérer, en premier lieu, la dégradation du polymère avant métallisation et dépôt électrolytique a été fait afin de s'affranchir de l'oxydation du nickel. On peut se demander quelles auraient été les différences majeures entre une mousse de polyuréthane revêtue et non revêtue de nickel sur sa cinétique de dégradation. Sur la *Figure III - 6*, les pertes de masse consécutives à une dégradation sous air du polymère vierge et revêtu de nickel ont été superposées. Les échelles de perte en masse révèlent que la quantité de polyuréthane à l'intérieur de la mousse de nickel est de l'ordre de 12%. La décomposition du polyuréthane de la mousse de nickel présente, au départ, un léger retard, puis tend progressivement à se rapprocher de celle du PU vierge. D'une part, le nickel constitue un écran thermique et d'autre part, permet le piégeage des fumées jaunes libérées, conduisant à un décalage de la perte de masse vers des températures plus élevées. Qui plus est, ces gaz, par l'effet de la température ont tendance à se dilater, provoquant l'éclatement de certains brins comme le montre la *Figure III - 7*. Le nickel étant rompu à certains endroits à l'issue du premier phénomène, le processus de dégradation est alors sensiblement le même dans les deux cas.

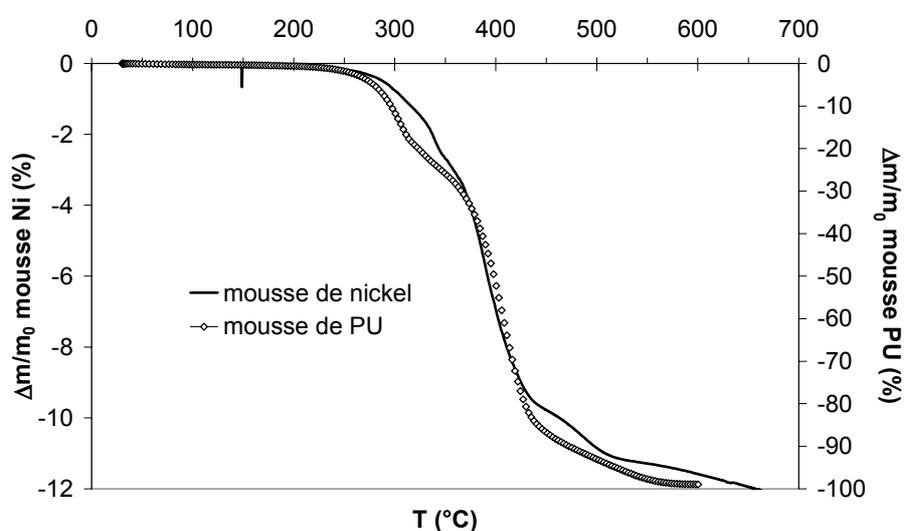


Figure III - 6 : Dégradation sous air à 10°C/min. de la mousse de polyuréthane avant et après électrolyse

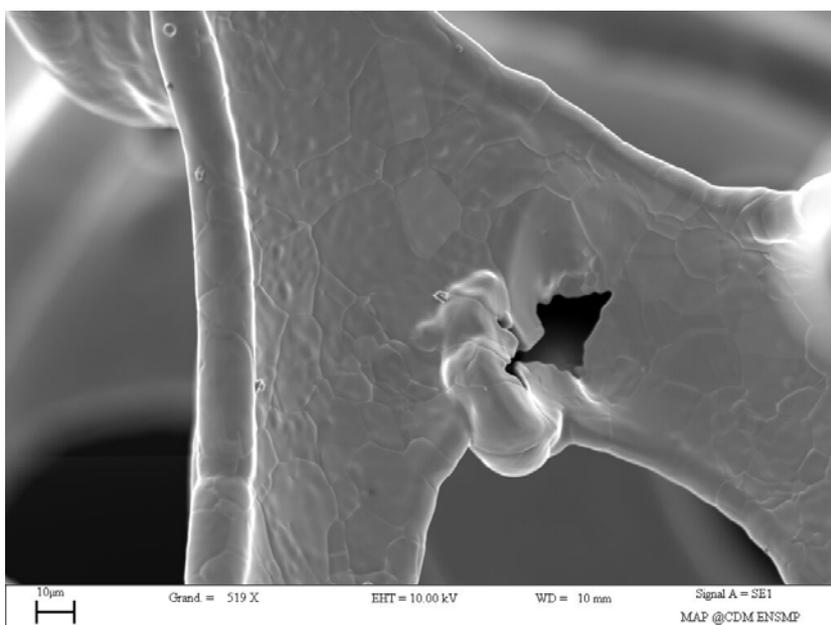
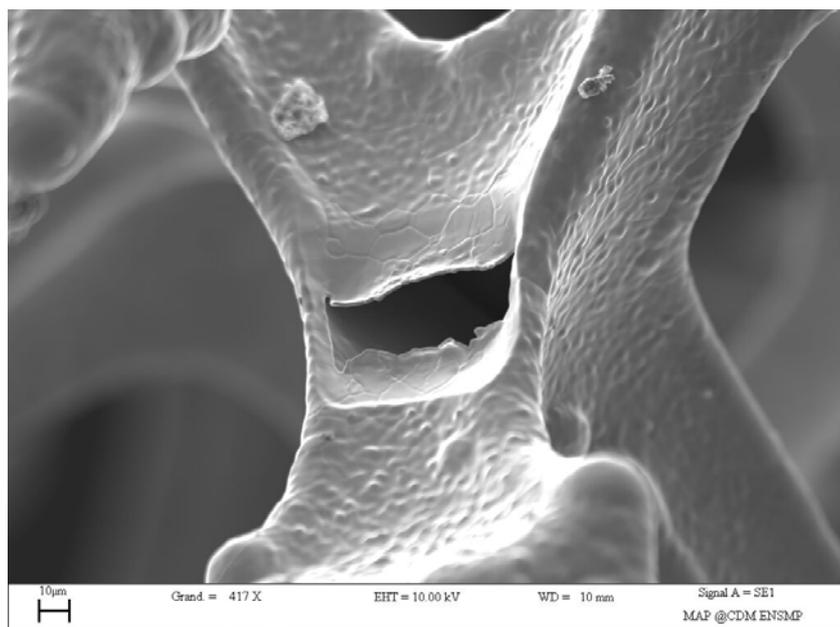


Figure III - 7 : Micrographies MEB de la surface de brins de nickel éclatés sous l'effet de la pression des gaz

## II. Cinétique de la dégradation thermique du polyuréthane

Les réactions de dégradation sont thermiquement activées et la décomposition débute lorsque le polymère atteint une énergie suffisante pour surmonter la barrière d'énergie potentielle empêchant la décomposition. La loi cinétique de dégradation s'exprime usuellement par :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha)} \quad (III - 1)$$

où  $\alpha$  est le degré de conversion et  $k$  une fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$\boxed{k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

avec  $E_a$ , l'énergie d'activation de la réaction de dégradation, et  $A$ , une constante pré-exponentielle (parfois appelée le facteur de fréquence).

Le degré de conversion  $\alpha$  est défini par l'expression suivante :

$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$ , où  $m_0$  est la masse initiale de l'échantillon,  $m_t$  la masse au temps  $t$  et  $m_\infty$  la masse à la fin de l'expérience.

Les paramètres cinétiques  $E_a$  et  $A$  ainsi que la fonction  $f(\alpha)$  peuvent être déterminés à partir d'ATG réalisées en anisotherme ou en isotherme. Pour les essais isothermes, l'échantillon est rapidement amené à la température désirée, sans si possible la dépasser, et est maintenu à ce palier pendant un temps relativement long. Pour les ATG anisothermes, la perte de masse de l'échantillon est mesurée lors d'une montée en température, à une vitesse de chauffe constante. Dans le cas des polymères, leur morphologie, ainsi que leur structure, peuvent changer durant la rapide montée en température du cycle isotherme [1]. Ces changements prématurés sont le plus souvent incontrôlés et leurs apparitions compliquent l'analyse des résultats. Ainsi, les ATG anisothermes sont ici préférées aux cycles isothermes.

Les différentes raisons qui nous ont amenés à réaliser une ATG anisotherme plutôt qu'une ATG isotherme sont listées ci-après :

- ✓ Les essais sont plus rapides et les résultats sont bien plus faciles à interpréter.
- ✓ Le processus de dégradation peut être expérimenté sur un large domaine de température.
- ✓ Plusieurs étapes de la dégradation peuvent être observées au cours d'une seule expérience.

De plus, ce cycle de dégradation est plus proche de celui utilisé industriellement. L'énergie d'activation et la constante pré-exponentielle  $A$  ont été évaluées à partir d'ATG anisothermes réalisées à :

- ✓ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100°C/min. sous air
- ✓ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100°C/min. sous azote
- ✓ 10, 20, 30, 100°C/min. sous argon

La perte en masse des échantillons calculée par ATG est directement reliée au degré de conversion  $\alpha$ .

La perte en masse est définie par :  $\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} = -\alpha \cdot \left(1 - \frac{m_\infty}{m_0}\right)$

D'où,  $\alpha = \frac{-m_0}{m_0 - m_\infty} \cdot \frac{\Delta m}{m_0} \approx -\frac{\Delta m}{m_0}$  puisque dans notre cas, la dégradation du PU est pratiquement complète (cf. *Figure III - 3*), se traduisant par  $m_\infty \approx 0$ .

## **II.1. Détermination de l'énergie d'activation**

Pour l'exploitation des courbes ATG anisothermes, il existe différentes méthodes dans la littérature qui sont exposées dans cette partie. Les méthodes de dépouillement des ATG anisothermes sont basées sur des conditions restrictives de calcul, ce qui conduit à des imprécisions pour la détermination de l'énergie d'activation. Pour cette raison, plusieurs méthodes en particulier ont été considérées car toutes ne seront pas validées. Nous détaillerons tout d'abord la méthode développée par Kissinger puis celle de Flynn & Wall. Une autre méthode, similaire à celle de Kissinger mais applicable à n'importe quel stade de la dégradation, sera exposée en *Annexe 3*.

### **II.1.1. Méthode de Kissinger**

D'après Kissinger [19], la vitesse de dégradation maximale est toujours atteinte pour un même degré de conversion  $\alpha_m$  quelle que soit la vitesse de chauffe  $\lambda$ . La cinétique du degré de conversion à partir d'une réaction solide 1  $\rightarrow$  solide 2 + gaz, peut s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (III - 2)$$

avec  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , où  $n$  est l'ordre de la réaction.

L'équation (III-2) exprime le fait que plus la vitesse de dégradation est faible, plus la quantité de polyuréthane décomposée est élevée. La dégradation atteint une vitesse maximale pour :  $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ . Si

la vitesse de chauffe  $\lambda = \frac{dT}{dt}$  est constante, en dérivant par rapport au temps l'équation (III-2), il est montré que  $d\alpha/dt$  est maximal pour la température  $T_m$  et le degré de conversion  $\alpha_m$ . On peut alors écrire :

$$\frac{E_a \lambda}{RT_m^2} = An \cdot (1-\alpha_m)^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \quad (III - 3)$$

Les vitesses de chauffe  $\lambda$  variant d'une expérience ATG à l'autre, il est montré que la vitesse de dégradation maximale est atteinte pour un même degré de conversion  $\alpha_m$  tandis que la température  $T_m$  est amenée à changer. Pour un mécanisme donné, défini par ( $E_a$ ,  $n$  et  $A$ ), l'équation (III-3) peut encore s'écrire :

$$\ln\left(\frac{\lambda}{T_m^2}\right) = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + cste \quad (III - 4)$$

Dans ce cas le facteur  $A$  est considéré comme une constante.

La dérivation de l'équation (III-4) nous permet de déterminer l'énergie d'activation qui est en fait la pente, à un facteur près, de la droite  $\ln(\lambda/T_m^2)$  en fonction de  $1/T_m$  :

$$\frac{d\left(\ln \frac{\lambda}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_a}{R}$$

Dans le *Tableau III - 4* ont été répertoriés les températures  $T_m$  pour lesquelles la vitesse de dégradation est maximale ainsi que les degrés de conversion  $\alpha_m$  correspondant à cette température. Ces valeurs ont été relevées pour les deux premiers phénomènes et ignorées pour le troisième. On fait ici l'hypothèse que le degré de conversion atteint la valeur de 1 à la fin du deuxième phénomène et non du troisième. Par ailleurs, nous obtenons bien un degré de conversion  $\alpha_m$  constant quelle que soit la vitesse de chauffe et l'atmosphère :  $\alpha_{m1} = 0,14-0,16$ , pour le premier phénomène et  $\alpha_{m2} = 0,71-0,80$  pour le second. Nous sommes bien dans le cadre des hypothèses de Kissinger.

$\lambda$ (°C/min.)	<i>1<sup>er</sup> phénomène</i>			<i>2<sup>ème</sup> phénomène</i>		
	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\alpha_{m1}$	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\alpha_{m2}$
10	306	-14,33	0,16	410	-65,99	0,73
20	331	-13,97	0,15	442	-69,56	0,77
30	354	-13,76	0,15	468	-73,19	0,80
40	377	-13,65	0,15	475	-65,99	0,73
50				509	-73,15	0,81
60				513	-69,59	0,77
100				565	-75,09	0,80

(a)

$\lambda$ (°C/min.)	<i>1<sup>er</sup> phénomène</i>			<i>2<sup>ème</sup> phénomène</i>		
	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\alpha_{m1}$	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\alpha_{m2}$
10	308	-14,33	0,16	411	-72,86	0,80
20	334	-14,04	0,15	435	-70,81	0,78
30	357	-13,61	0,15	462	-73,05	0,80
40	380	-12,74	0,14	474	-71,80	0,79
50				500	-69,72	0,76
60				515	-70,23	0,78
80				548	-69,57	0,77
100				555	-71,27	0,78

(b)

$\lambda$ (°C/min.)	<i>1<sup>er</sup> phénomène</i>			<i>2<sup>ème</sup> phénomène</i>		
	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\alpha_{m1}$	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta m/m_0$ (%)	$\alpha_{m2}$
10	314	-13,22	0,15	400	-63,93	0,73
20	345	-13,03	0,15	431	-66,21	0,75
30				453	-61,90	0,71
100				569	-64,23	0,72

(c)

Tableau III - 4 : Perte de masse et degré de conversion à la température  $T_m$  (a) sous air, (b) sous azote, et (c) sous argon

La Figure III - 8 représente les droites  $\ln(\lambda/T_m^2)$  en fonction de  $1/T_m$  pour les trois atmosphères utilisées : air, azote, argon, et ce pour différentes vitesses de chauffe. Concernant le premier phénomène, la température  $T_m$  est mesurée pour  $\lambda = 10, 20, 30,$  et  $40^\circ\text{C}/\text{min.}$  pour l'air et l'azote et pour  $\lambda = 10$  et  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$  pour l'argon. Comme nous l'avons déjà indiqué, le premier phénomène tend à « disparaître » pour les vitesses de chauffe rapides, rendant impossible la détermination de la température  $T_m$  au-delà de  $40^\circ\text{C}/\text{min.}$  Toutefois, la plage des vitesses de chauffe considérées a une influence sur la valeur de l'énergie d'activation. Lorsque la vitesse la plus lente est prise en compte ( $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ ), l'énergie d'activation est plus élevée comme représenté sur la Figure III - 8 (a). Par exemple, sous air, pour le premier phénomène, l'énergie d'activation varie de 51 à 62 kJ/mol. Pour pouvoir comparer aisément les énergies d'activation résultant de réaction sous différentes atmosphères, les mêmes domaines de vitesses de chauffe ont été choisis sauf pour l'argon où la détermination de  $T_m$  devient impossible au-delà de  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$

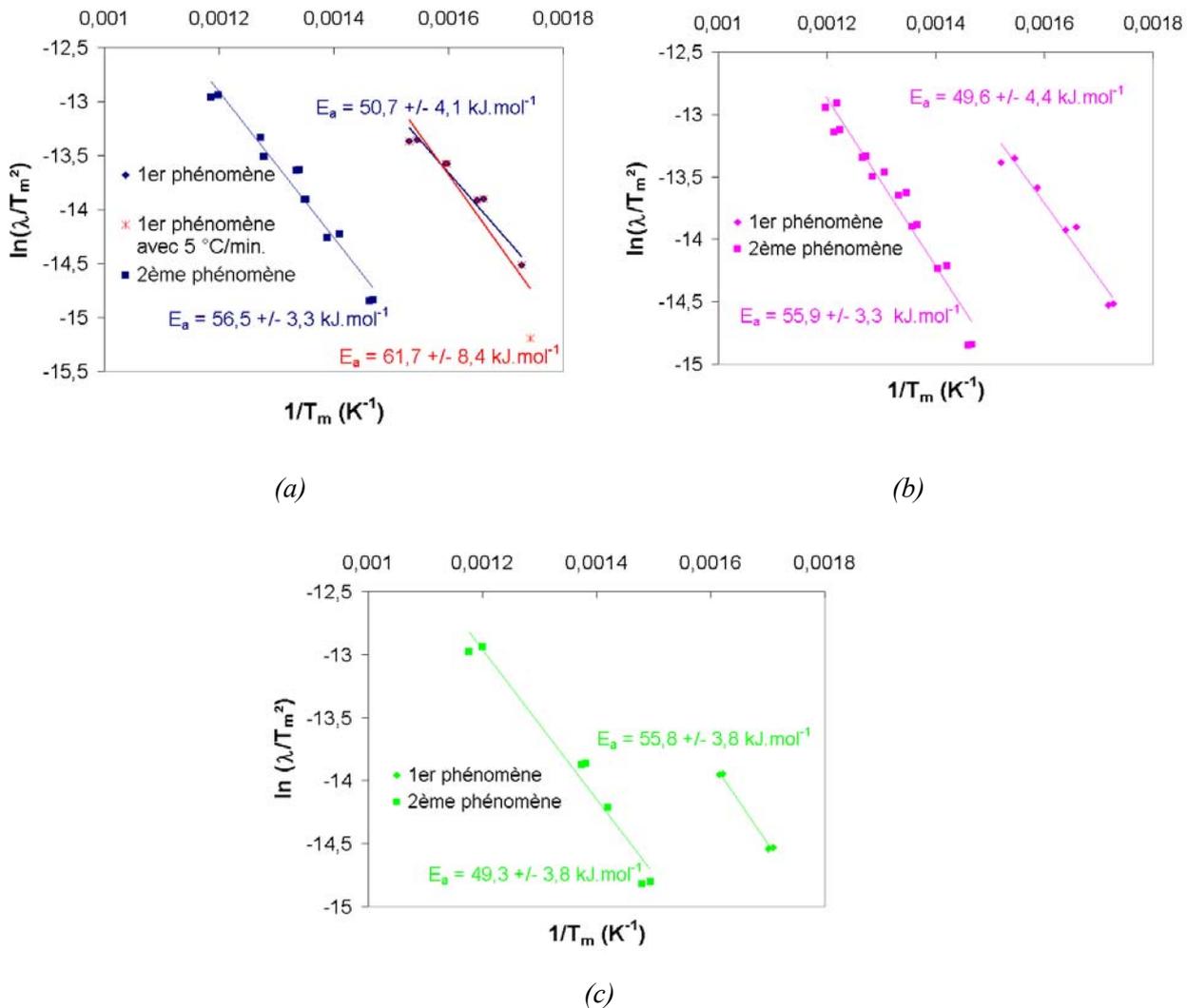


Figure III - 8 : Calcul des énergies d'activation avec la méthode Kissinger (a) sous air, (b) sous azote et (c) sous argon

Il est constaté qu'une faible erreur sur la mesure, ou bien sur la lecture de la température conduit à un faible écart pour les valeurs de  $\ln(\lambda/T_m^2)$  mais à un important écart pour les valeurs de  $1/T_m$ , (cf. Figure III - 9). Compte tenu de cette remarque, il existe une imprécision sur la pente de la courbe  $\ln(\lambda/T_m^2) = f(1/T_m)$ , et donc sur la valeur de l'énergie d'activation.

Selon les résultats obtenus avec la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation prend les valeurs suivantes :

pour le premier phénomène : air,  $E_a = 50,7 \pm 4,1$  kJ/mol., pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40^\circ\text{C}/\text{min}$ .

azote,  $E_a = 49,6 \pm 4,4$  kJ/mol., pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40^\circ\text{C}/\text{min}$ .

argon,  $E_a = 55,8 \pm 3,8$  kJ/mol., pour  $\lambda = 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

pour le second phénomène : air,  $E_a = 56,5 \pm 3,3$  kJ/mol., pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

azote,  $E_a = 55,9 \pm 3,3$  kJ/mol., pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

argon,  $E_a = 49,3 \pm 3,8$  kJ/mol., pour  $\lambda = 10, 20, 30, 100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Quelle que soit l'atmosphère, l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 50-55 kJ/mol pour chacun des deux phénomènes étudiés.**

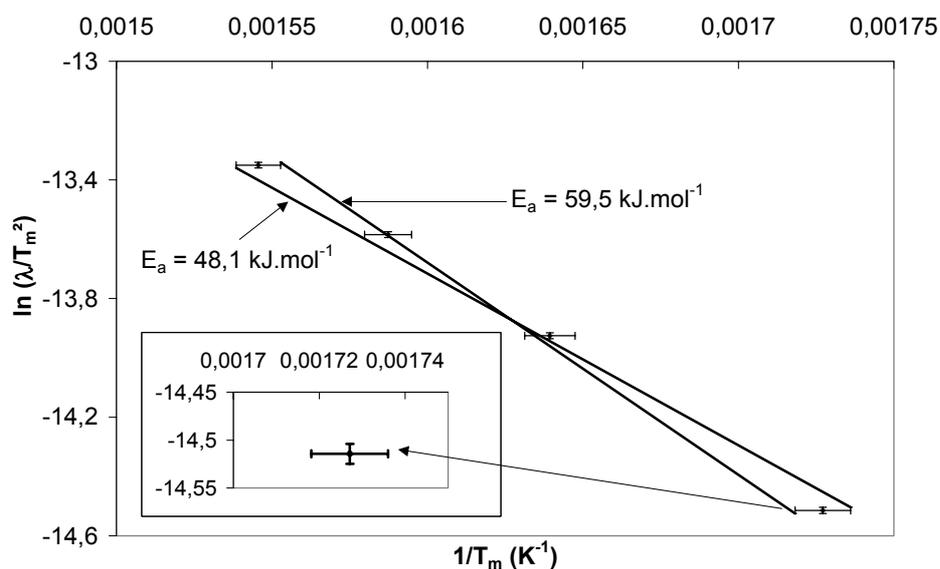


Figure III - 9 : Influence d'une erreur de  $\pm 3^\circ\text{C}$  sur l'estimation de la température  $T_m$  sous air pour le 1<sup>er</sup> phénomène et pour 10, 20, 30, et  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### II.1.2. Méthode de Flynn & Wall

La cinétique de dégradation s'écrit de la façon suivante [20] :

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\lambda} \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (III - 5)$$

où les notations sont les mêmes que précédemment, avec  $A$ ,  $f(\alpha)$  et  $E_a$  indépendants de  $T$  puis  $A$  et  $E_a$  indépendants de  $\alpha$ . En séparant les variables et en intégrant, on obtient :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\lambda} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \dots = \frac{AE_a}{\lambda R} \cdot p\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad \text{si } g(0) = 0.$$

Soit sous la forme logarithmique :

$$\log(g(\alpha)) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log\lambda + \log p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec  $\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -2,315 - 0,457 \times \left(\frac{E_a}{RT}\right)$ , pour  $\frac{E_a}{RT} \geq 20$ , selon Doyle [21]. En dérivant la relation précédente, on obtient l'expression suivante :

$$\boxed{\frac{d(\log \lambda)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-0,457}{R} E_a} \quad (III - 6)$$

Ainsi, en traçant  $\log \lambda$  en fonction de  $1/T$ , l'énergie d'activation peut être calculée pour différentes valeurs du degré de conversion. La vraie valeur de l'énergie d'activation peut être mieux approchée en corrigeant la valeur de  $-0,457$  dans l'expression de  $\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ . En effet, pour  $E_a/RT$  connu, les valeurs de la pente  $\frac{d(\log \lambda)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$  sont répertoriées dans les articles de Flynn & Wall ou Doyle.

La *Figure III - 11* représente les résultats obtenus pour des valeurs du degré de conversion variant de 0,1 à 0,9 en considérant en (a) le premier phénomène et en (b) le second, pour une ATG sous air. **La difficulté rencontrée dans notre étude, à savoir la non indépendance des phénomènes rend cette méthode plus difficilement applicable.** En effet, il n'est pas aisé de déterminer le degré de conversion relatif à chacun des phénomènes. **Néanmoins, en faisant une approximation au niveau de la détermination de la**

fin de chacun des phénomènes, nous parvenons à appliquer la méthode de Flynn & Wall permettant une comparaison avec la méthode de Kissinger. Nous avons tout simplement considéré que la fin du premier phénomène correspondait au début du deuxième phénomène, revenant à faire l'hypothèse de la non-superposition des phénomènes.

On définit alors deux degrés de conversion  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  de la manière suivante :

$$\alpha_1 = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{fin1}}$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{fin1} - m_t}{m_{fin1} - m_\infty}$$

où  $m_0$ , est la masse à  $t = 0$ ,  $m_t$  la masse au temps  $t$ ,  $m_{fin1}$  la masse à la fin de la première étape de la dégradation, et  $m_\infty$  la masse à la fin de la dégradation.

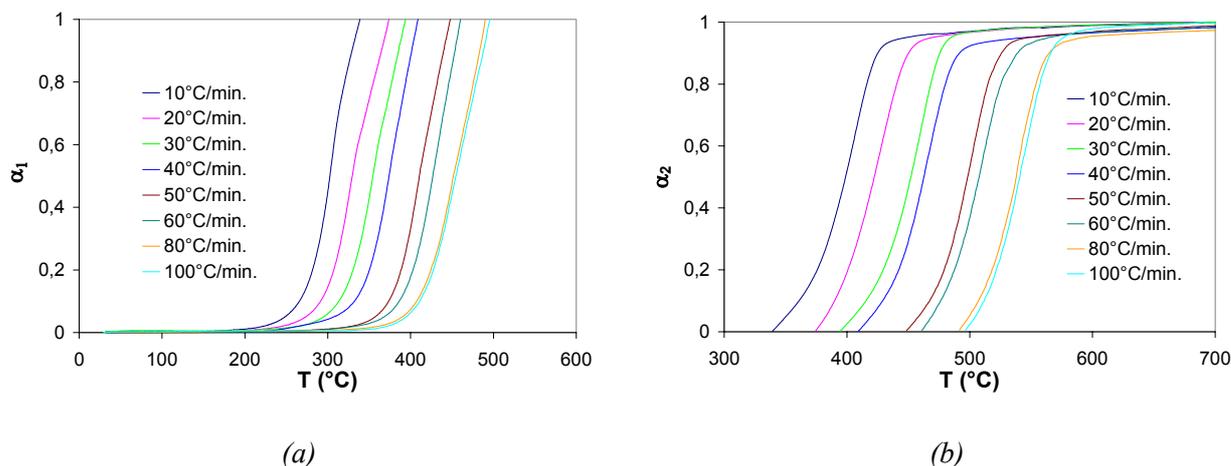
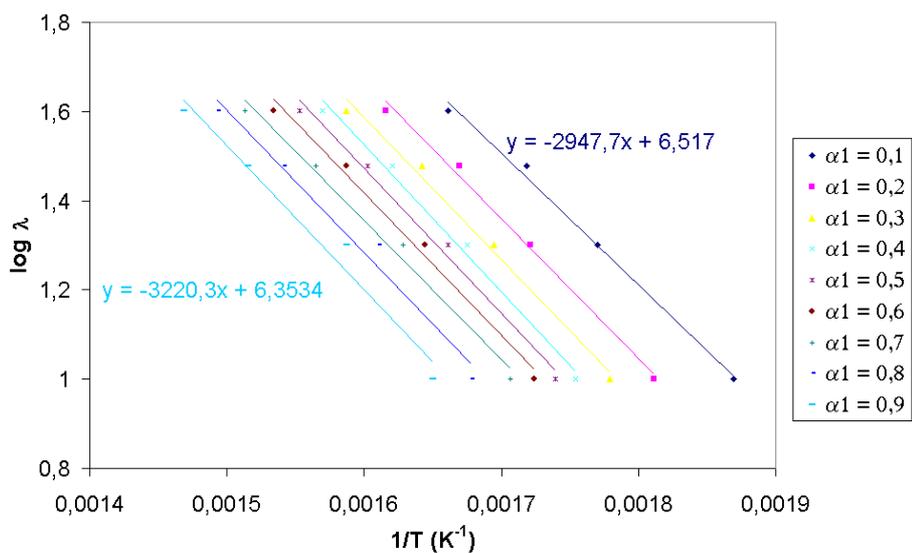
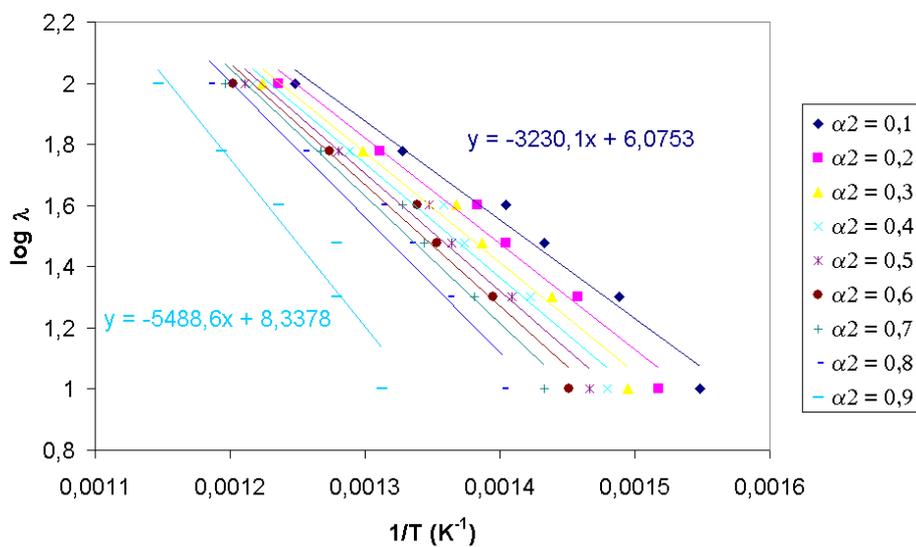


Figure III - 10 : Degrés de conversion sous azote pour (a) le premier et (b) le second phénomène

On peut noter que toutes les droites de la Figure III - 11 (a) sont quasiment parallèles pour  $\alpha$  variant de 0,1 à 0,9. La détermination de l'énergie d'activation est issue de la moyenne de ces neuf pentes, en prenant la même plage de vitesses de chauffe que dans la méthode de Kissinger, soit de 10 à 40°C/min pour l'air et l'azote. Maintenant, en ce qui concerne le deuxième phénomène, les droites sont relativement parallèles pour un taux de conversion  $\alpha_2$  variant de 0,1 à 0,6, traduisant la présence d'un seul mécanisme de dégradation relatif à cette gamme de perte de masse. Au-delà d'un  $\alpha_2$  de 0,6, on observe un fort changement de pente qui peut s'expliquer par le fait que nous avons ici ignoré la superposition des phénomènes. Le domaine de vitesses exploré est le même que celui utilisé pour la méthode de Kissinger soit un  $\lambda$  variant de 10 à 100°C/min. Afin de coller au mieux à la réalité, l'énergie d'activation a été calculée avec un degré de dégradation  $\alpha_2$  ne dépassant pas 0,6. Toutes les valeurs obtenues de  $E_a$  sont reportées dans le Tableau III - 5.



(a)



(b)

Figure III - 11 : Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Flynn & Wall sous air pour (a) le premier et (b) le second phénomène

	<i>1<sup>er</sup> phénomène</i>	<i>2<sup>ème</sup> phénomène</i>
air	$E_a = 57,5 \pm 4,3$ kJ/mol.	$E_a = 66,1 \pm 9,3$ kJ/mol.
azote	$E_a = 56,1 \pm 2,8$ kJ/mol.	$E_a = 59,7 \pm 6,4$ kJ/mol.
argon	$E_a = 59,5 \pm 13,5$ kJ/mol.	$E_a = 58,3 \pm 4,4$ kJ/mol.

Tableau III - 5 : Energies d'activation calculées par la méthode de Flynn & Wall

### II.1.3. Discussion

Dans le *Tableau III - 6* est regroupé l'ensemble des résultats obtenus avec les deux méthodes de calcul de l'énergie d'activation présentées dans cette partie et ceux issus de la méthode de Boland & al. décrite en *Annexe 3*.

	méthode	1 <sup>er</sup> phénomène	2 <sup>ème</sup> phénomène	Domaine de validation
		$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	
air				inexistant
	Kissinger	$50,7 \pm 4,1$	$56,5 \pm 3,3$	vérifie $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ à $\alpha_m = \text{cste}$
	Boland & al.	$49,3 \pm 3,4$	-	$\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ non validée
	Flynn & Wall	$57,5 \pm 4,3$	$66,1 \pm 9,3$	$\frac{E_a}{RT} \geq 20$ non vérifié
azote				inexistant
	Kissinger	$49,6 \pm 4,4$	$55,9 \pm 3,3$	vérifie $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ à $\alpha_m = \text{cste}$
	Boland & al.	$42,2 \pm 5,5$	-	$\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ non validée
	Flynn & Wall	$56,1 \pm 2,8$	$59,7 \pm 6,4$	$\frac{E_a}{RT} \geq 20$ non vérifié
argon				inexistant
	Kissinger	$55,8 \pm 3,8$	$49,3 \pm 3,8$	vérifie $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ à $\alpha_m = \text{cste}$
	Boland & al.	$55,4 \pm 13,3$	-	$\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ non validée
	Flynn & Wall	$59,5 \pm 13,5$	$58,3 \pm 4,4$	$\frac{E_a}{RT} \geq 20$ non vérifié

*Tableau III - 6 : Synthèse des valeurs de  $E_a$  obtenues par les trois méthodes avec leur domaine de validité*

Ne disposant que de maigres renseignements, de la part du fournisseur Recticel, sur la formulation exacte du polyuréthane, il est difficile de comparer ces valeurs de  $E_a$  avec celles de la littérature. En effet, l'énergie d'activation du phénomène de dégradation est très différente d'un PU à l'autre, selon le mode de fabrication et les réactifs utilisés. Guichard [7] avait estimé l'énergie d'activation à 200 kJ/mol en ne tenant compte que du deuxième phénomène et en utilisant la méthode de Coats & Redfern [22]. Avec la même méthode, Rogauze [8] a trouvé une valeur de  $E_a$  de 287 kJ/mol pour le deuxième phénomène. Quant à Gaboriaud [23], il avait obtenu une énergie d'activation proche de 145 kJ/mol pour l'ensemble de la dégradation, avec la méthode de Flynn & Wall.

La méthode de Boland & al. détaillée en *Annexe 3* est semblable à la méthode de Kissinger à la différence près qu'elle est, en principe, utilisable en tout point du processus de la dégradation. Toutefois, lorsque plusieurs phénomènes se chevauchent, cette méthode conserve son intérêt pour le premier phénomène de dégradation mais en aucun cas ne le conserve pour le second dont le point d'inflexion est bien le seul point indépendant des autres phénomènes. Aussi, l'application en ce point de la méthode de Boland & al. revient à appliquer la méthode de Kissinger.

Les énergies d'activation calculées par les trois méthodes sont relativement proches bien que la méthode de Boland & al. ainsi que celle de Flynn & Wall reposent sur des critères de validation non vérifiés. ***Une superposition des phénomènes du processus de dégradation rend inappropriée la méthode de Flynn & Wall et celle de Boland & al., nous amenant à opter pour la méthode de Kissinger.*** Cette méthode demande de repérer la température  $T_m$  de dégradation maximale en fonction de la vitesse de chauffe. Qui plus est, cette valeur de  $T_m$ , fonction croissante de  $\lambda$ , est peu ou pas affectée par la superposition des phénomènes de dégradation et elle peut ainsi être déterminée avec précision pour le premier et le second phénomène par la dérivée première de la perte de masse. Le troisième phénomène représentant une faible perte de masse, sa valeur de  $E_a$  associée est difficilement déterminable. C'est la raison pour laquelle nous l'avons négligé dans un premier temps.

## **II.2. Détermination de la cinétique sans déconvolution de chaque phénomène**

Connaissant désormais les énergies d'activation, nous avons déterminé la fonction  $f(\alpha)$  et la constante pré-exponentielle  $A$  pour des dégradations sous air, sous azote et sous argon. Les différentes étapes du calcul ne seront détaillées que pour l'atmosphère oxydante. La fin de chaque phénomène est déterminé approximativement avec l'aide de la dérivée première de la perte de masse par rapport à la température, selon la même procédure que pour la méthode Flynn & Wall. Ainsi, on considère que la fin d'un phénomène correspond au début du phénomène suivant. De nouveau, nous ne tiendrons pas compte du troisième phénomène assimilant la fin de la dégradation à celle du second phénomène.

### **II.2.1. Détermination de la fonction $f(\alpha)$**

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes de détermination de la cinétique de dégradation à partir d'ATG anisothermes : Rose & al. [24], Criado & al. [25] ou encore Horowitz & al. [26]. Seule la méthode de Criado sera ici détaillée.

Cette méthode permet de déterminer la cinétique de dégradation thermique, connaissant l'énergie d'activation de chacun des phénomènes mis en jeu. Elle est basée sur l'obtention d'une courbe « maîtresse », c'est-à-dire une courbe indépendante des conditions opératoires, et qu'il est facile d'obtenir à partir de données expérimentales.

La loi cinétique s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (III - 7)$$

ou :

$$dg(\alpha) = \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dt$$

et peut facilement s'intégrer :  $g(\alpha) = [g(\alpha)]_0^\alpha = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dt$

avec  $g(0) = 0$  (ce qui interdit le modèle cinétique du type réaction d'ordre décrit en *Annexe 4*),

soit :

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\lambda R} \cdot \exp(-x) \cdot \frac{\Pi(x)}{x} \quad \text{avec } x = \frac{E_a}{RT}$$

La relation  $\Pi(x)$  utilisée par Criado & al. est celle de Senum & Yang :

$$\Pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$$

La fonction suivante  $z(\alpha)$  peut alors être définie :

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha/dt}{\lambda} \cdot \Pi(x) \cdot T = f(\alpha) \cdot g(\alpha)$$

Les fonctions  $z(\alpha)$  ont été calculées pour différentes fonctions  $f(\alpha)$  (cf. *Annexe 4*) et sont représentées sur la *Figure III - 12*. Les énergies d'activation considérées sont celles calculées par la méthode de Kissinger. Ainsi, la fonction  $f(\alpha)$  qui décrit le mieux les ATG anisothermes est  $A_{8/21}$  pour le premier phénomène et  $A_{1/4}$  pour le second.

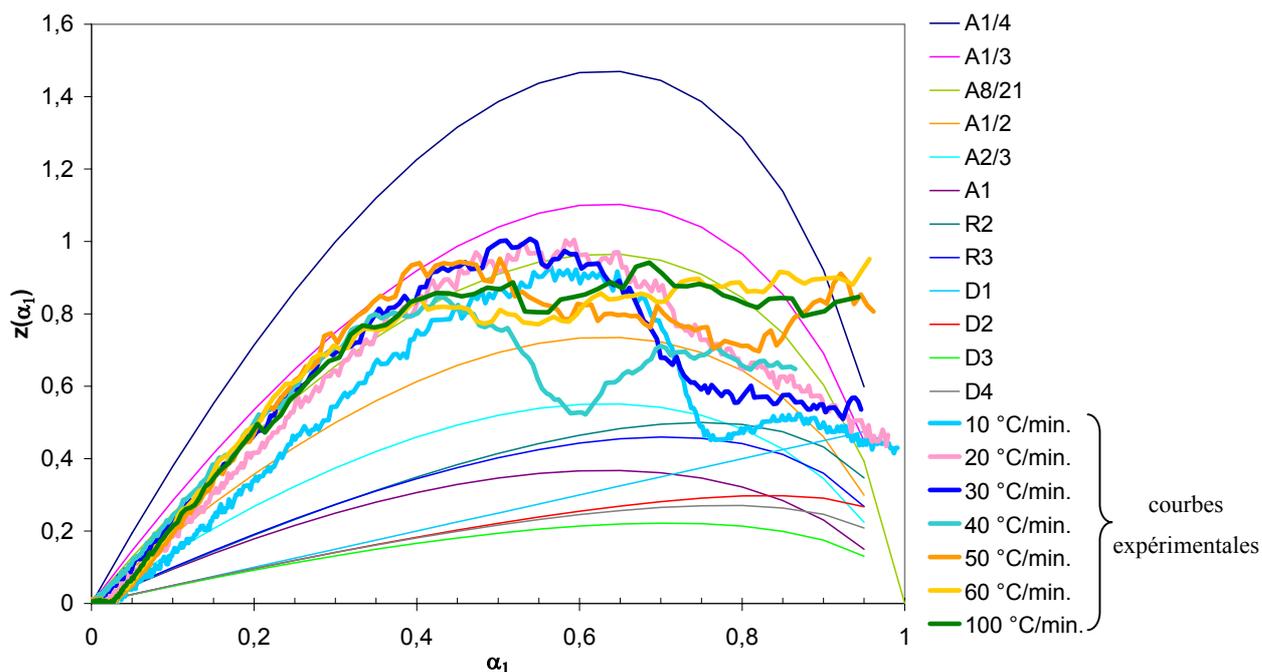
1<sup>er</sup> phénomène :

$$f(\alpha) = A_{8/21} = (21/8) \cdot (1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{(13/21)}$$

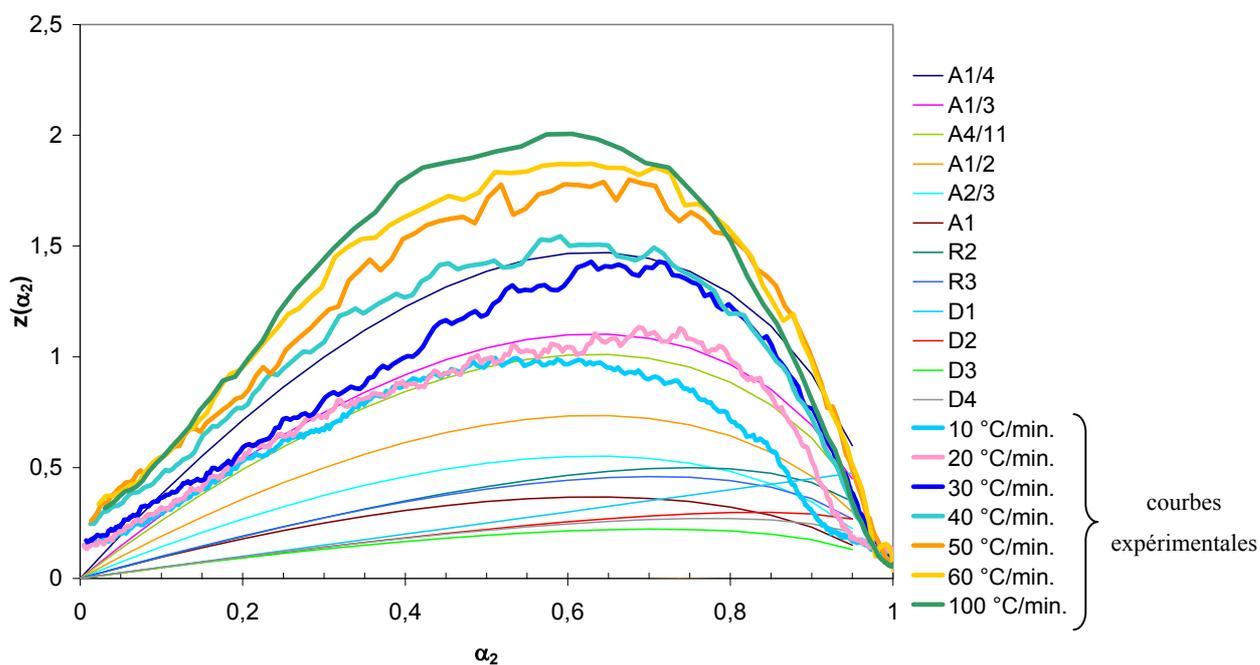
2<sup>nd</sup> phénomène :

$$f(\alpha) = A_{1/4} = 4 \cdot (1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$$

Pour le second phénomène, une courbe « maîtresse » moyenne a été évaluée car, contrairement au premier phénomène, on observe une évolution de  $z(\alpha)$  suivant  $\lambda$ . Ceci laisse présumer que les modèles cinétiques dont on dispose en *Annexe 4* sont insatisfaisants, nous obligeant dans une seconde étape à prendre en compte cette dépendance en  $\lambda$ .



(a)



(b)

Figure III - 12 : Construction de la courbe « maîtresse »  $z(\alpha)$  grâce à la méthode de Criado et identification de la fonction cinétique  $f(\alpha)$  pour (a)  $E_a = 50,7 \text{ kJ/mol}$  (1<sup>er</sup> phénomène) et (b)  $E_a = 56,5 \text{ kJ/mol}$  (2<sup>ème</sup> phénomène) sous air

### II.2.2. Détermination du facteur pré-exponentiel A

La valeur de la constante pré-exponentielle  $A$  de l'équation (III-7), permettant la meilleure approximation du degré de conversion  $\alpha$  par les fonctions  $A_{8/21}$  et  $A_{1/4}$ , est calculée pour chacune des vitesses de chauffe et pour chacun des phénomènes identifiés lors d'une dégradation sous air (cf. Tableau III - 7).

$\lambda$ (°C/min.)	1 <sup>er</sup> phénomène	2 <sup>ème</sup> phénomène
	$A$ (s <sup>-1</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )
10	106,5	47,7
20	140	62,5
30	127,5	74,9
40	103,5	99,9
50	75,5	90,2
60	83,7	104,0
100	71,7	96,4

Tableau III - 7 : Facteur pré-exponentiel pour les deux phénomènes identifiés lors des ATG sous air

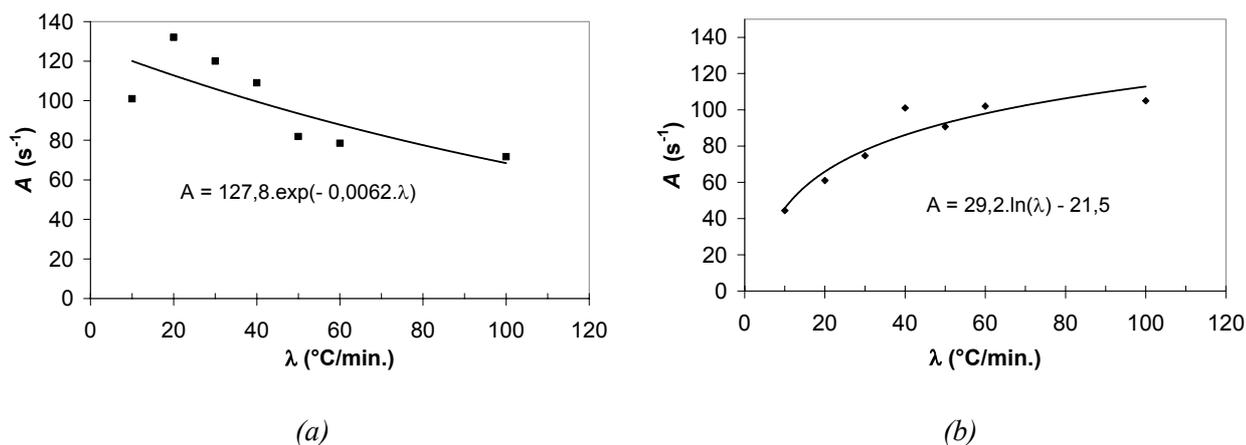


Figure III - 13 : Tracés de  $A$  en fonction de  $\lambda$  pour (a) le 1<sup>er</sup> phénomène et (b) le 2<sup>ème</sup> phénomène

Il est clair que les valeurs de  $A$  évolue avec  $\lambda$  (cf. Figure III - 13). C. Margueritat-Regenet [27] avait elle aussi trouvé une dépendance de  $A$  en fonction de  $\lambda$  lors de la dégradation d'un revêtement en époxy sur des fibres de carbone. Le phénomène de dégradation s'exprime alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_n(\alpha)$$

Finalement, on a :

pour la première étape :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{8/21}(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 127,8 \cdot \exp(-0,0062 \cdot \lambda) \cdot \exp\left(\frac{-50700}{RT}\right) \cdot (21/8)(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(13/21)}$$
(III - 8)

et pour la seconde étape :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{1/4}(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (29,2 \cdot \ln(\lambda) - 21,5) \exp\left(\frac{-56500}{RT}\right) \cdot (4)(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$$
(III - 9)

où  $\lambda$  est en °C/min,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T$  en K et  $\alpha$  n'a pas d'unité.

La Figure III - 14 permet une comparaison entre les courbes expérimentales et celles résultant du modèle cinétique pour la première étape du processus de dégradation.

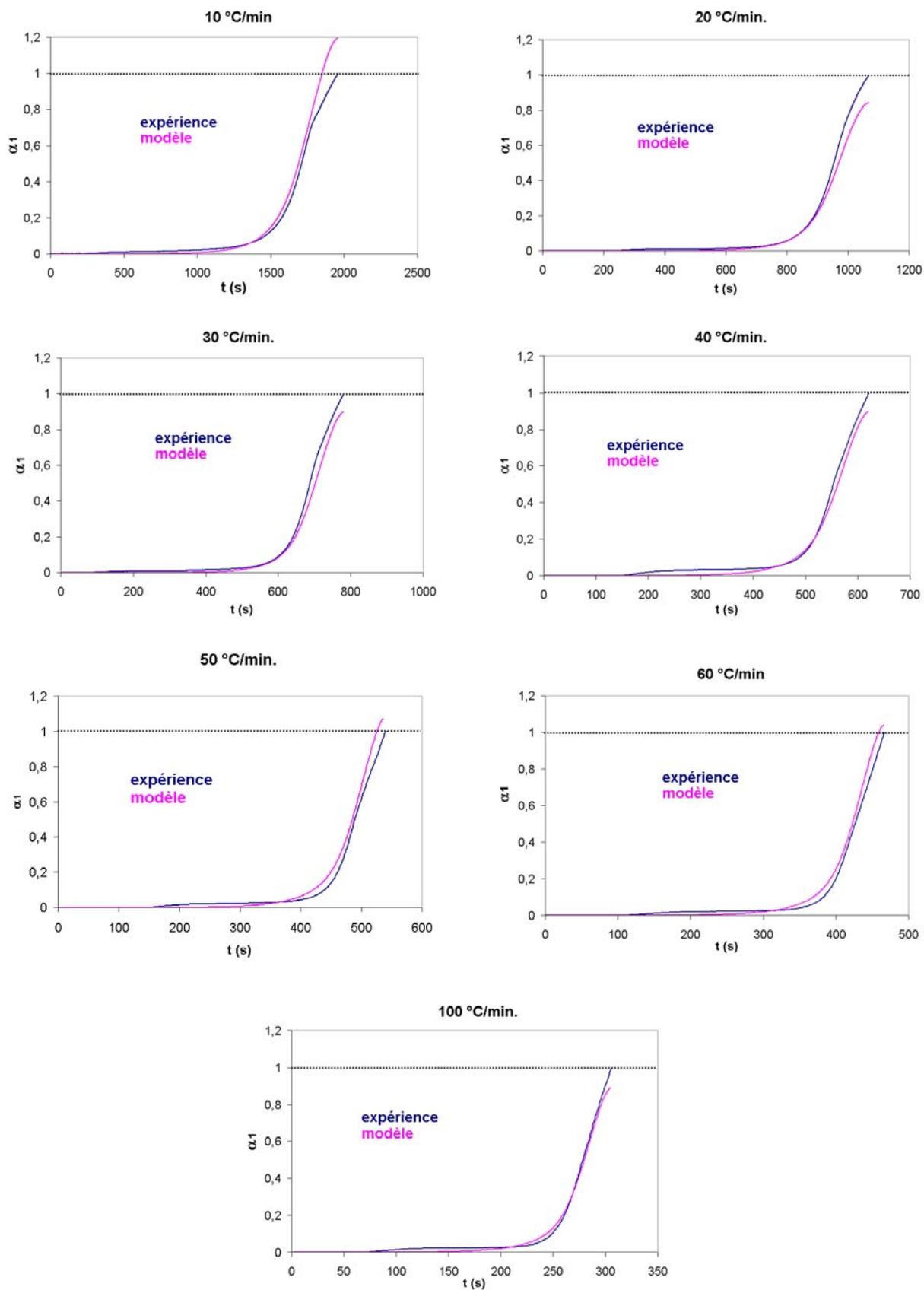


Figure III - 14 : Comparaison entre l'expérience et le modèle cinétique du degré de conversion  $\alpha$  en fonction du temps pour le 1<sup>er</sup> phénomène et pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100$  °C/min. sous air

La difficulté majeure réside ici dans la présence d'au moins deux phénomènes pour décrire complètement le processus de dégradation. Les équations (III-8) et (III-9) décrivent une évolution du degré de conversion de 0 à 1 pour chacun des deux phénomènes. Par conséquent, il est nécessaire de modifier ces relations avec des facteurs qui permettent de superposer ces deux phénomènes sur un même graphe et d'obtenir un degré de conversion maximal proche de l'unité pour la dégradation totale du PU. Aussi, les valeurs  $\alpha_m$  correspondant à une vitesse maximale de dégradation ont permis, grâce aux courbes expérimentales, de trouver en moyenne que  $\left(\frac{\alpha_{1m}}{\alpha_m}\right)_{1^{er} ph} = 3,69$ , avec  $\alpha_1$  le degré de conversion du premier

phénomène et  $\alpha$ , le degré de conversion de la dégradation totale. ***Ainsi, il suffit de diviser les valeurs calculées de  $\alpha_1$  par 3,69 afin d'en déduire les valeurs de  $\alpha$  correspondantes sur une échelle de 0 à 1.***

De la même façon pour le second phénomène, il a été trouvé que  $\left(\frac{1-\alpha_{2m}}{1-\alpha_m}\right)_{2^{nd} ph} = 1,38$  et il s'ensuit

naturellement que  $\alpha = 1 - \left(\frac{1-\alpha_2}{1,38}\right)$

En utilisant ces deux relations, la dégradation complète peut alors être décrite comme représenté sur la *Figure III - 15*. La validation de ce modèle a consisté à confronter les valeurs expérimentales de la température  $T_m$  et du degré de conversion  $\alpha_m$  du *Tableau III - 4* avec celles issues du modèle.

L'estimation de la température  $T_m$  est précise quelle que soit le phénomène considéré et on obtient en moyenne une différence n'excédant pas 6 et 3°C, pour respectivement le premier et le deuxième phénomène. En ce qui concerne les valeurs du degré de conversion  $\alpha_m$  pour lequel la vitesse de dégradation est maximale, l'écart moyen est de 0,02 (soit 11% d'erreur) pour le premier phénomène et de 0,06 (soit 6%) pour le second phénomène.

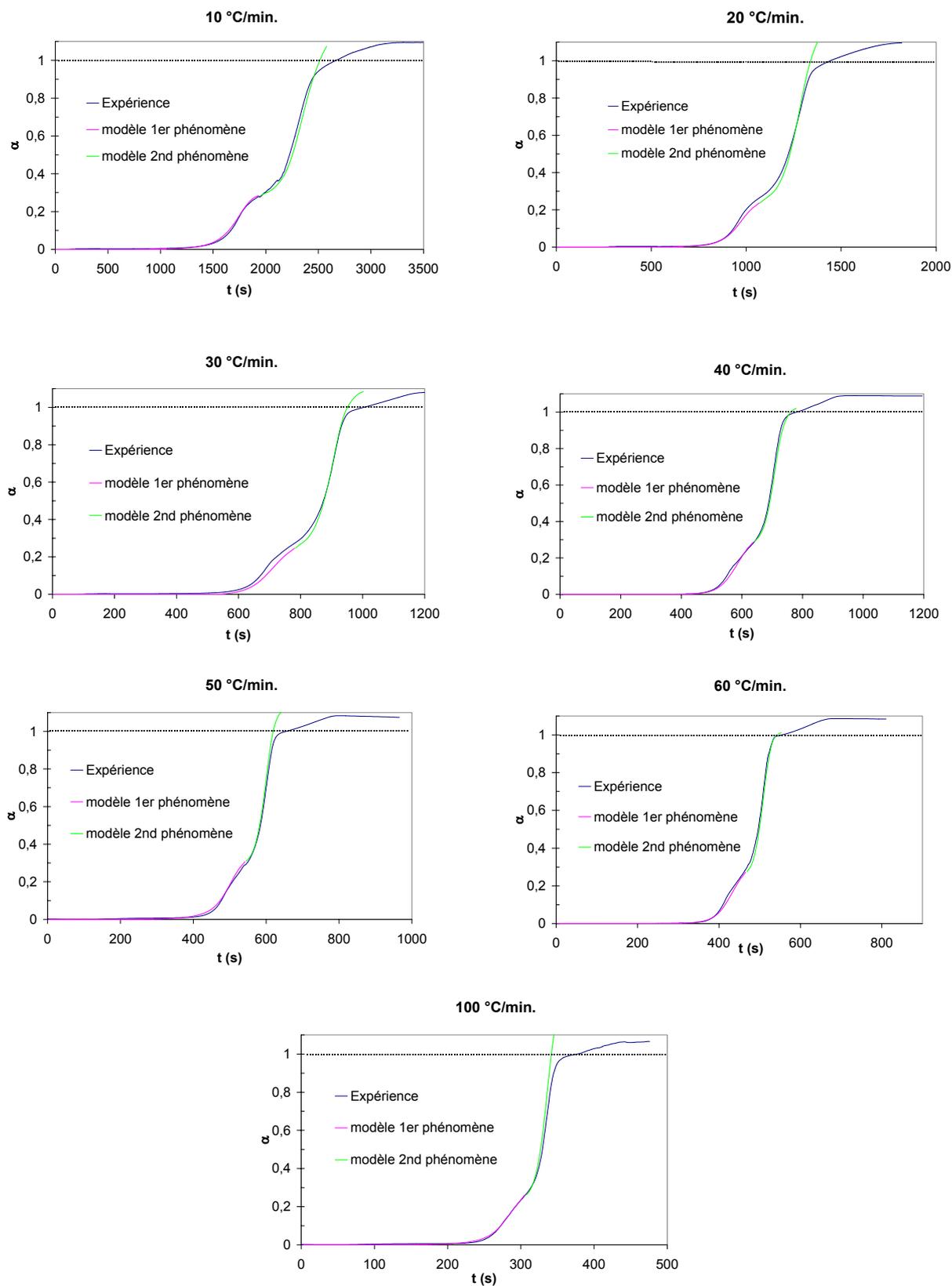


Figure III - 15 : Comparaison entre l'expérience et le modèle cinétique du degré de conversion  $\alpha$  en fonction du temps pour la dégradation complète sous air et pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

$\lambda$ (°C/min)	$T_{m \text{ exp}}$ (°C)	$T_{m \text{ mod}}$ (°C)	$T_{m \text{ mod}} - T_{m \text{ exp}}$ (°C)	$\frac{ \Delta T_m }{T_{m \text{ exp}}}$ (%)	$\alpha_{m \text{ exp}}$	$\alpha_{m \text{ mod}}$	$\alpha_{m \text{ mod}} - \alpha_{m \text{ exp}}$	$\frac{ \Delta \alpha_m }{\alpha_{m \text{ exp}}}$ (%)
10	306	308	2	0,6	0,16	0,18	0,02	12
20	331	334	3	0,9	0,15	0,13	-0,02	13
30	354	361	7	2,0	0,15	0,14	-0,01	7
40	377	389	12	3,2	0,15	0,17	0,02	13
			moyenne=6°C	1,7%			moyenne=0,02	11%

(a)

$\lambda$ (°C/min)	$T_{m \text{ exp}}$ (°C)	$T_{m \text{ mod}}$ (°C)	$T_{m \text{ mod}} - T_{m \text{ exp}}$ (°C)	$\frac{ \Delta T_m }{T_{m \text{ exp}}}$ (%)	$\alpha_{m \text{ exp}}$	$\alpha_{m \text{ mod}}$	$\alpha_{m \text{ mod}} - \alpha_{m \text{ exp}}$	$\frac{ \Delta \alpha_m }{\alpha_{m \text{ exp}}}$ (%)
10	410	412	2	0,5	0,73	0,74	0,01	1
20	442	440	-2	0,4	0,77	0,73	-0,04	5
30	468	463	-5	1,1	0,80	0,73	-0,07	9
40	475	475	0	0,0	0,73	0,66	-0,07	10
50	509	504	-5	1,0	0,81	0,78	-0,03	4
60	513	510	-3	0,6	0,77	0,69	-0,08	10
100	565	561	-4	0,7	0,80	0,76	-0,04	5
			moyenne=3°C	0,6%			moyenne=0,06	6%

(b)

Tableau III - 8 : Comparaison entre les valeurs expérimentales ( $T_m$ ,  $\alpha_m$ ) et celles issues du modèle pour (a) le 1<sup>er</sup> phénomène et (b) le 2<sup>ème</sup> phénomène du processus de dégradation sous air

La même étude a été réalisée pour des dégradations sous atmosphère neutre (azote et argon). Les lois cinétiques sont les suivantes :

sous azote, pour le premier phénomène,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{4/11}(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 97,1 \cdot \exp(-0,0051 \cdot \lambda) \exp\left(\frac{-49600}{RT}\right) \cdot (11/4)(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(7/11)}$$

sous azote, pour le second phénomène,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{5/19}(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (14,8 \cdot \ln(\lambda) + 22,1) \exp\left(\frac{-55900}{RT}\right) \cdot (19/5)(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(14/19)}$$

sous argon, pour le premier phénomène,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{8/21}(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 296,6 \cdot \exp(-0,0055 \cdot \lambda) \exp\left(\frac{-55800}{RT}\right) \cdot (21/8)(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(13/21)}$$

et enfin, sous argon, pour le second phénomène,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot A_{1/4}(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (5,2 \cdot \ln(\lambda) + 5,7) \exp\left(\frac{-49300}{RT}\right) \cdot (4) \cdot (1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$$

Alors que l'on avait déjà remarqué que les énergies d'activation de chaque phénomène étaient semblables d'une atmosphère à l'autre, cette étude cinétique montre que l'ordre des réactions  $n$  est du même ordre de grandeur pour les trois atmosphères, soit environ 2/5 pour le premier phénomène et 1/4 pour le deuxième. A l'avenir, on s'affranchira des deux études relatives aux atmosphères inertes, celle de l'air étant la plus complexe par les réactions additionnelles de combustion.

	<i>1<sup>er</sup> phénomène</i>				<i>2<sup>ème</sup> phénomène</i>			
	$T_{m\ mod} - T_{m\ exp}$ (°C)	$\frac{ \Delta T_m }{T_{m\ exp}}$ (%)	$\alpha_{m\ mod} - \alpha_{m\ exp}$	$\frac{ \Delta \alpha_m }{\alpha_{m\ exp}}$ (%)	$T_{m\ mod} - T_{m\ exp}$ (°C)	$\frac{ \Delta T_m }{T_{m\ exp}}$ (%)	$\alpha_{m\ mod} - \alpha_{m\ exp}$	$\frac{ \Delta \alpha_m }{\alpha_{m\ exp}}$ (%)
<b>air</b>	6	1,7	0,02	11	3	0,6	0,06	6
<b>azote</b>	9	2,6	0,03	20	4	0,7	0,07	9
<b>argon</b>	8	2,6	0,04	25	5	1,0	0,07	10

Tableau III - 9 : Erreur commise avec le modèle pour l'estimation de  $T_m$  et  $\alpha_m$  (moyenne d'au moins huit essais)

Dans le *Tableau III - 9* sont reportés les écarts obtenus avec le modèle cinétique pour les trois atmosphères étudiées. La première ligne reprend les données du *Tableau III - 8* pour l'air. L'appréciation par le modèle, de la température  $T_m$  est acceptable, avec une erreur au plus égale à 2,6%, de même que celle sur le degré de conversion  $\alpha_m$  dont l'erreur maximale est de 25% pour le premier phénomène et seulement de 10% pour le deuxième phénomène. ***Ce modèle fournit donc une estimation correcte de la cinétique de dégradation de la mousse de polyuréthane dans les domaines de température et de vitesse de chauffe étudiés.*** Toutefois, il est légitime de penser que cette méthode est incomplète puisque le troisième phénomène est négligé et que la superposition des phénomènes est ignorée tout au long de la dégradation thermique. Les phénomènes n'étant pas indépendants les uns des autres, nos efforts se sont alors portés sur la réelle contribution de la perte de masse de chacun des phénomènes pris séparément par la méthode dite de déconvolution.

### II.3. Détermination de la cinétique avec déconvolution de chaque phénomène

Pour obtenir un modèle plus précis, nous nous sommes attachés à déconvoluer chaque courbe expérimentale réalisée en ATG anisotherme. Ainsi, la dégradation thermique du PU relative à chacun des phénomènes identifiés pourra être prise en compte et le troisième phénomène ne sera plus omis. L'étude a uniquement été menée sous air car nous avons vu que l'ordre des réactions  $n$  est assez semblable quelle que soit l'atmosphère. Il a été choisi de décrire le processus de dégradation thermique par une fonction de type « sigmoïde ».

$$\alpha = B \cdot \left( 1 - \exp(-C \cdot t^n) \right) \quad (III - 10)$$

où  $\alpha$  est le degré de conversion,  $B$  est une constante qui exprime le fait que le degré de conversion de chaque phénomène n'est pas compris entre 0 et 1. Cependant, l'addition des trois équations (une par phénomène identifié) doit résulter en un degré de conversion compris entre 0 et 1.  $C$  est une constante et enfin  $t$  est le temps exprimé en seconde.

En dérivant par rapport au temps la courbe expérimentale  $\alpha(t)$ , on obtient une courbe dérivée  $d\alpha/dt$  présentant deux à trois pics, plus ou moins bien discernables selon la vitesse de chauffe utilisée (cf. Figure III - 16). Aussi, la déconvolution a été effectuée sur la courbe dérivée qui s'exprime ainsi :

$$\frac{d\alpha}{dt} = B \cdot C \cdot n \cdot t^{n-1} \cdot \exp(-C \cdot t^n) \quad (III - 11)$$

Pour chaque vitesse de chauffe,  $\lambda$  variant de 10 à 100°C/min., la loi décrivant le mieux la courbe expérimentale sera déterminée et par conséquent un jeu de paramètres  $B$ ,  $C$ , et  $n$  sera déduit. Néanmoins, il est nécessaire, a priori, de connaître l'ordre de grandeur de chaque constante pour pouvoir obtenir rapidement ce jeu de paramètres.

La constante  $B$  doit correspondre à la valeur du degré de conversion à la fin de chaque phénomène. Pour avoir un ordre de grandeur de cette constante, les courbes dérivées ont été considérées comme des fonctions lorentziennes dont l'expression est la suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = y'(t) = y_0 + \left( \frac{2D}{\pi} \right) \left( \frac{w}{4 \cdot (t - t_m)^2 + w^2} \right) \quad (III - 12)$$

où  $y_0$  est l'abscisse de la ligne de base,  $D$  est l'aire du pic,  $t_m$  le temps pour lequel la courbe atteint son maximum et  $w$  la largeur du pic à mi-hauteur. Dans notre cas, le paramètre  $y_0$  est égal à zéro et le temps  $t_m$  ainsi que  $w$  sont facilement estimables d'après les courbes dérivées des ATG expérimentales (cf. Figure III - 16). En utilisant le logiciel Origin7, la valeur de  $D$  peut alors être déduite en minimisant l'écart entre sa valeur théorique (équation (III-12)) et sa valeur expérimentale par la méthode des moindres carrés. L'équation (III-12) ainsi obtenue ne peut cependant pas être utilisée pour les calculs à venir car elle ne décrit pas parfaitement les courbes ATG. Par contre, il était nécessaire de l'établir pour connaître de manière approximative la constante  $B$  de l'équation (III-10). Il ne nous reste plus qu'à définir les ordres de grandeur des constantes  $C$  et  $n$ .

D'après la dérivée seconde  $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ , on obtient :  $t_m = \left( \frac{n-1}{n \cdot C} \right)^{1/n}$ .

Donc :

$$\frac{d\alpha(t_m)}{dt} = y'_m = \left( \frac{B \cdot C \cdot n}{e} \right) \left( \frac{n-1}{n \cdot C} \right)^{\frac{n-1}{n}} \cdot \exp(1/n)$$

ou encore :

$$y'_m = \left( \frac{B \cdot (n - 1)}{e \cdot t_m} \right) \cdot \exp(1/n)$$

soit

$$t_m \cdot y'_m = \left( \frac{B \cdot (n - 1)}{e} \right) \cdot \exp(1/n) \approx \frac{B}{e} \cdot n \quad \text{pour } n > 15$$

Il s'ensuit l'équation :

$$n = \frac{(t_m \cdot y'_m) \cdot e}{B} \quad (III - 13)$$

Et l'équation :

$$C = \left( \frac{n - 1}{n} \right) \cdot t_m^{-n} \quad (III - 14)$$

A partir d'une valeur approximative de  $B$  et des équations (III-13) et (III-14), une valeur approchant de ces deux paramètres,  $n$  et  $C$ , est obtenue. L'ensemble de ces trois valeurs ont ensuite été affinées en réalisant différentes itérations de minimisation de l'écart entre la courbe théorique  $d\alpha/dt$ , qui en fait ne dépend plus que de  $B$ , et la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés.

Trois jeux de paramètres (un par phénomène) ont par conséquent été trouvés, à savoir  $B_1, C_1, n_1$ , pour le premier pic,  $B_2, C_2, n_2$ , pour le second et  $B_3, C_3, n_3$  pour le dernier.

La Figure III - 16 est un exemple de déconvolution à partir de la courbe dérivée  $d\alpha/dt$  pour une ATG anisotherme sous air réalisée à la vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . La somme des trois équations représente assez bien l'allure de la courbe dérivée expérimentale.

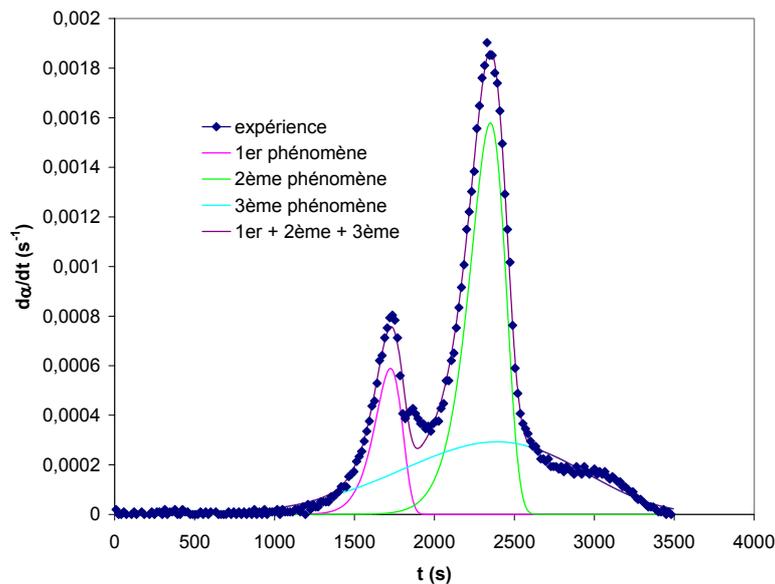


Figure III - 16 : Déconvolution des trois phénomènes identifiés lors d'un essai d'ATG anisotherme jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , sous air synthétique à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### II.3.1. Détermination de l'énergie d'activation du troisième phénomène

Jusqu'à présent, le troisième phénomène était négligé, repoussant le calcul de son énergie d'activation. Dans le cas où sous air, il convient de définir ce troisième phénomène, la méthode de Kissinger ne s'avère pas assez précise pour déterminer sa valeur de  $E_a$  puisque la vitesse de dégradation associé à ce phénomène présente difficilement un pic (cf. Figure III - 1). Mise à part cette difficulté d'apprécier précisément la température  $T_m$ , une perte de masse relativement faible est associée à ce troisième phénomène. Ceci dit, la méthode de Boland & al., applicable en tout point de la dégradation, reste valable bien que le critère de validité n'est, de nouveau, pas satisfait. Pour une valeur du degré de conversion où le dernier phénomène opère seul, soit  $\alpha = 0,95$ , la courbe  $\ln(\lambda/T^2)$  en fonction de  $1/T$  permet d'en déduire une valeur de  $E_a$  proche de  $66,9 \pm 6,9$  kJ/mol.

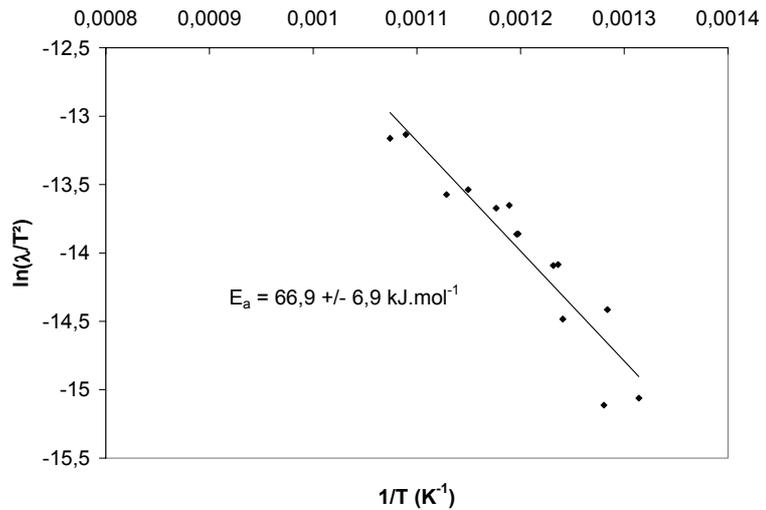


Figure III - 17 : Calcul de l'énergie d'activation  $E_a$  avec la méthode de Kissinger ( $\alpha = 0,95$ ) pour le 3<sup>ème</sup> phénomène sous air

### II.3.2. Détermination de la fonction $f(\alpha)$

Ayant désormais calculé chacune des énergies d'activation, nous avons utilisé la méthode de Criado reposant sur l'obtention d'une courbe « maîtresse » pour déterminer la fonction  $f(\alpha)$  qui « fitte » au mieux nos paramètres expérimentaux. La courbe « maîtresse »  $z(\alpha)$  a pour définition :

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha/dt \cdot \Pi(x) \cdot T}{\lambda} = f(\alpha) \cdot g(\alpha)$$

Grâce à l'équation (III-10) et à la déconvolution, les courbes  $\alpha(t)$  de tous les phénomènes sont connues et varient de 0 à une valeur  $B$ , inférieure à 1. En revanche, pour calculer la courbe « maîtresse »  $z(\alpha)$  (cf. Annexe 4), le degré de conversion doit varier de 0 à 1. Nous avons alors normalisé par  $B$  les valeurs de  $\alpha$  de chaque phénomène. Les fonctions  $z(\alpha/B)$  ont pu de ce fait être tracées sur le même graphe (cf. Figure III - 18), pour des vitesses de chauffe  $\lambda$  égales à 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100°C/min, en prenant comme énergies

d'activation celles calculées par la méthode de Kissinger pour les deux premiers phénomènes, et celle calculée par la méthode de Boland & al. pour le dernier phénomène.

Dans tous les cas, les courbes  $z(\alpha/B)$  sont assez dispersées et une courbe « maîtresse » moyenne a donc été choisie.

Les fonctions  $f(\alpha)$  qui décrivent le mieux le premier, le second et le troisième phénomène sont respectivement,  $A_{1/3}$ ,  $A_{2/9}$ , et  $A_1$ .

$$\text{1}^{\text{er}} \text{ phénomène : } \boxed{f(\alpha) = A_{1/3} = 3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(2/3)}}$$

$$\text{2}^{\text{ème}} \text{ phénomène : } \boxed{f(\alpha) = A_{2/9} = (9/2)(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(7/9)}}$$

$$\text{3}^{\text{ème}} \text{ phénomène : } \boxed{f(\alpha) = A_1 = (1-\alpha)}$$

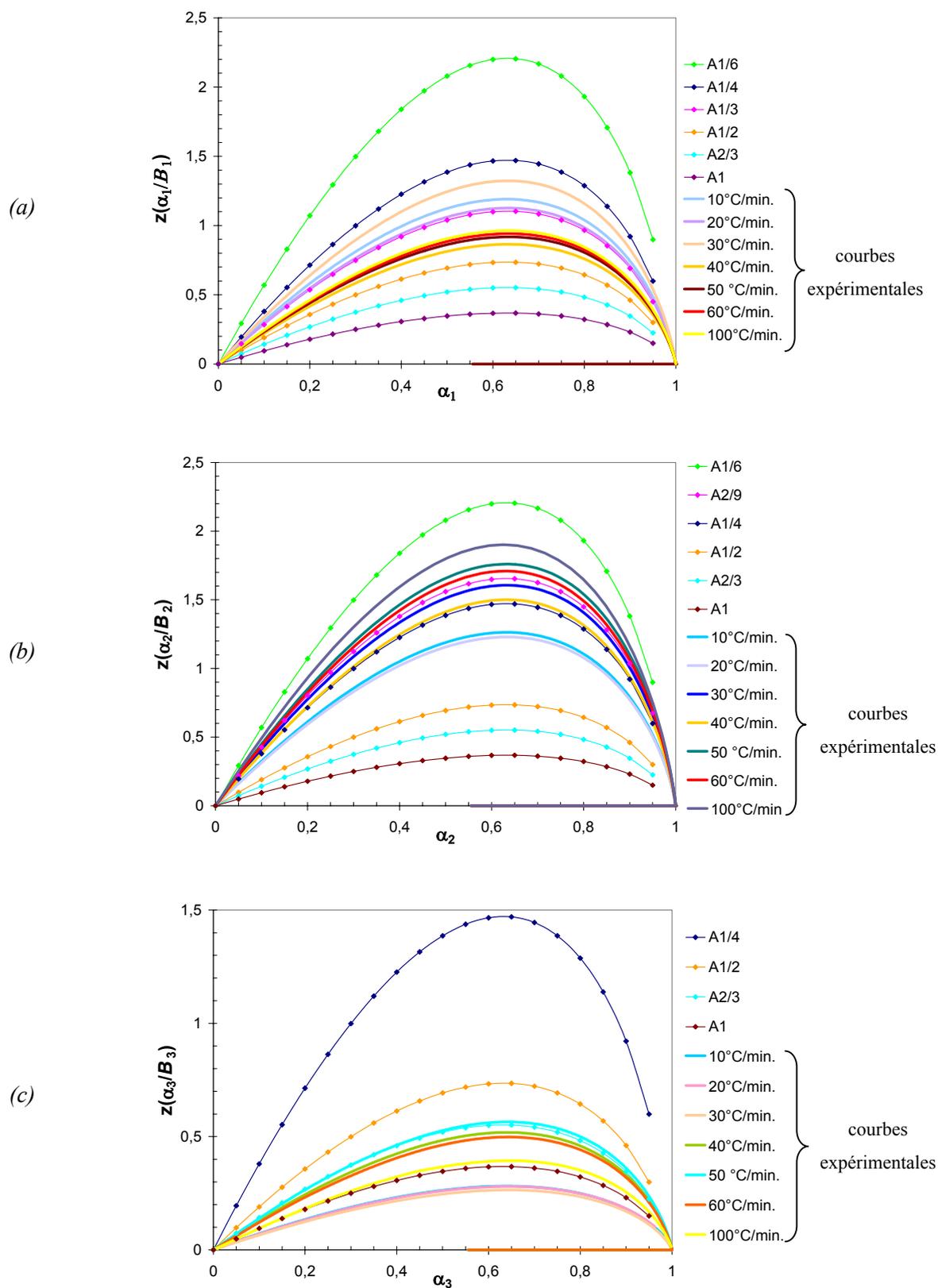


Figure III - 18 : Détermination de la fonction  $f(\alpha)$  à partir d'une courbe « maîtresse »  $z(\alpha)$  par la méthode de Criado pour des ATG sous air à  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100^\circ\text{C}/\text{min.}$  avec (a)  $E_a=50,7 \text{ kJ/mol}$  pour le 1<sup>er</sup> phénomène, (b)  $E_a=56,5 \text{ kJ/mol}$  pour le 2<sup>ème</sup>, (c)  $E_a=66,9 \text{ kJ/mol}$  pour le 3<sup>ème</sup>

### II.3.3. Détermination du facteur pré-exponentiel $A$

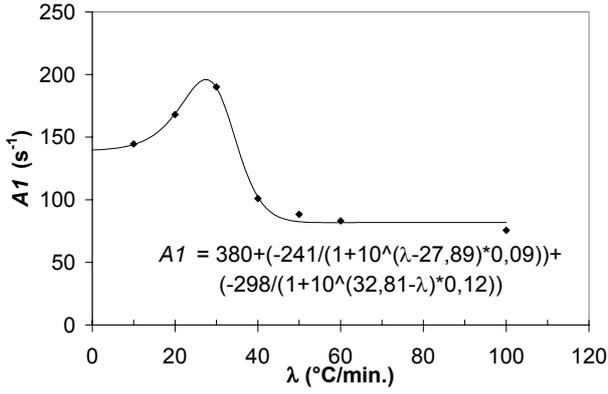
Les facteurs pré-exponentiels  $A$  de l'équation (III-7) conduisant à la meilleure estimation du degré de conversion  $\alpha$  à partir de la fonction  $A_n$  du phénomène considéré, sont reportés dans le *Tableau III - 10*. De nouveau, les valeurs de  $A$  ne sont pas indépendantes de la vitesse de chauffe. Pour le deuxième phénomène, l'évolution de  $A_2$  est monotone et suit une loi logarithmique (cf. *Figure III - 19 (b)*). Par contre, pour le premier et le troisième phénomène, l'évolution de ce paramètre n'est pas monotone (cf. *Figure III - 19 (a) et (c)*) et suit une loi plus complexe, de type « biphasique » :

$$A = A_{\min} + \left( \frac{A_{\max 1} - A_{\min}}{1 + 10^{((\lambda - x_1) \cdot h_1)}} \right) + \left( \frac{A_{\max 2} - A_{\min}}{1 + 10^{((x_2 - \lambda) \cdot h_2)}} \right)$$

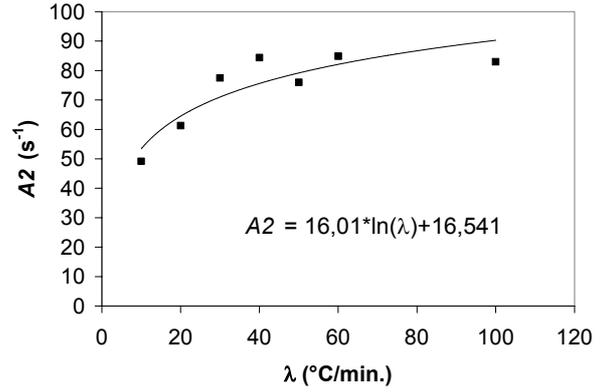
Les relations  $A_1(\lambda)$  et  $A_3(\lambda)$  ont été définies grâce au logiciel Origin 7.

$\lambda$ (°C/min.)	<i>1<sup>er</sup> phénomène</i>	<i>2<sup>ème</sup> phénomène</i>	<i>3<sup>ème</sup> phénomène</i>
	$A_1$ (s <sup>-1</sup> )	$A_2$ (s <sup>-1</sup> )	$A_3$ (s <sup>-1</sup> )
10	144,5	49,2	293
20	168,0	61,2	387
30	190,0	77,4	588
40	100,9	84,4	102
50	88,4	76,0	180
60	83,1	84,8	71
100	75,6	82,9	169

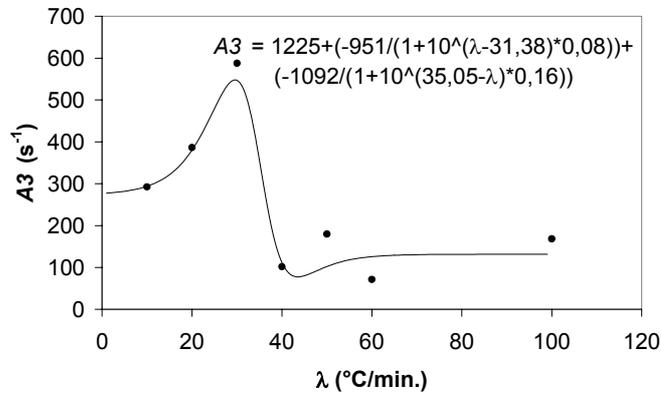
*Tableau III - 10 : Facteur pré-exponentiel pour les trois phénomènes identifiés sous air*



(a)



(b)



(c)

Figure III - 19 : Tracés de  $A$  en fonction de  $\lambda$  pour le (a) 1<sup>er</sup>, (b) 2<sup>ème</sup> et (c) 3<sup>ème</sup> phénomène

Connaissant ainsi toutes les relations  $A(\lambda)$  pour chaque phénomène, il ne nous reste plus qu'à déterminer les valeurs de  $B$  correspondant au degré de conversion final de chacun des phénomènes s'il agissait seul. Après calcul, les valeurs de  $B1$ ,  $B2$ , et  $B3$  apparaissent indépendantes de  $\lambda$  et valent :

$$B1 = 0,187 \pm 0,014$$

$$B2 = 0,612 \pm 0,053$$

$$B3 = 0,232 \pm 0,029$$

Il a ainsi été obtenu :

pour le premier phénomène :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A1(\lambda) \cdot B1 \cdot \exp\left(\frac{-50700}{RT}\right) \cdot A_{1/3}(\alpha) \quad (III - 15)$$

pour le second :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A2(\lambda) \cdot B2 \cdot \exp\left(\frac{-56500}{RT}\right) \cdot A_{2/9}(\alpha) \quad (III - 16)$$

Et pour le troisième :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A3(\lambda) \cdot B3 \cdot \exp\left(\frac{-66900}{RT}\right) \cdot A_1(\alpha) \quad (III - 17)$$

Le modèle cinétique réside tout simplement dans la somme de ces trois équations (III-15), (III-16) et (III-17). La validation de ce modèle peut s'apprécier en reportant sur un même graphe, les courbes  $\alpha(t)$  déduites de ce modèle, et les courbes expérimentales déduites des ATG sous air pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60$  et  $100$  °C/min. (cf. Figure III - 20). Les valeurs de  $\alpha_m$  et  $T_m$  issues du modèle et de l'expérience pour les deux premiers phénomènes sont reportées dans le Tableau III - 11.

L'estimation de la température  $T_m$  pour la condition  $d^2\alpha/dt^2 = 0$  est précise que l'on considère le premier ou le second phénomène. L'erreur commise pour l'appréciation de la température  $T_m$  est acceptable, avec un écart moyen d'au plus égal à  $10$  °C, correspondant à une erreur d'environ  $3\%$  (cf. Tableau III - 11). Quant au degré de conversion  $\alpha_m$ , une erreur maximale de  $12\%$  peut être commise. Le modèle cinétique donne donc une estimation correcte de la dégradation thermique de la mousse de polyuréthane. ***Ce modèle est bien plus complet et plus rigoureux que le précédent par la prise en compte du troisième phénomène et la déconvolution des phénomènes. Qui plus est, l'emploi de facteur multiplicatif B a permis de placer sur une même échelle variant de 0 à 1, les valeurs du degré de conversion de chacun des phénomènes identifiés.*** A ce stade, il est nécessaire de vérifier que ce modèle fonctionne pour des vitesses de chauffe bien supérieures à  $100$ °C/min. observées couramment dans le procédé industriel.

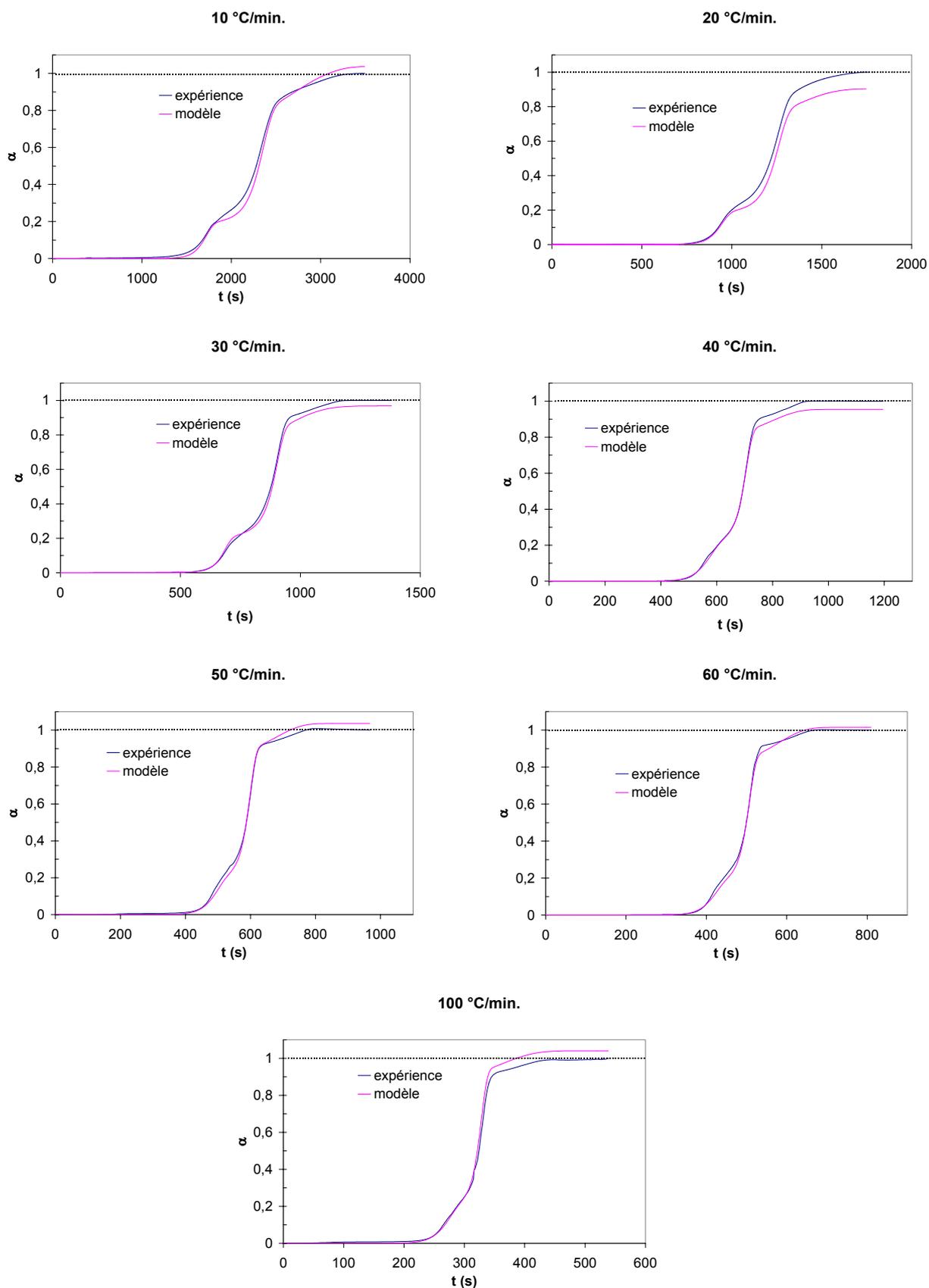


Figure III - 20 : Comparaison entre l'expérience et le modèle cinétique du degré de conversion  $\alpha$  en fonction du temps pour la dégradation complète du polymère sous air et pour  $\lambda = 10, 20, 30, 40, 50, 60,$  et  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ .

$\lambda$ (°C/min)	$T_{m\ exp}$ (°C)	$T_{m\ mod}$ (°C)	$T_{m\ mod}-T_{m\ exp}$ (°C)	$\frac{ \Delta T_m }{T_{m\ exp}}$ (%)	$\alpha_{m\ exp}$	$\alpha_{m\ mod}$	$\alpha_{m\ mod}-\alpha_{m\ exp}$	$\frac{ \Delta\alpha_m }{\alpha_{m\ exp}}$ (%)	
10	306	307	1	0,3	0,15	0,14	-0,01	7	
20	331	332	1	0,3	0,14	0,14	0,00	0	
30	354	351	-3	0,8	0,14	0,14	0,00	0	
40	377	387	10	2,7	0,14	0,14	0,00	0	
moyenne=4°C				1%				moyenne=0,002	2%

(a)

$\lambda$ (°C/min)	$T_{m\ exp}$ (°C)	$T_{m\ mod}$ (°C)	$T_{m\ mod}-T_{m\ exp}$ (°C)	$\frac{ \Delta T_m }{T_{m\ exp}}$ (%)	$\alpha_{m\ exp}$	$\alpha_{m\ mod}$	$\alpha_{m\ mod}-\alpha_{m\ exp}$	$\frac{ \Delta\alpha_m }{\alpha_{m\ exp}}$ (%)	
10	410	408	-2	0,5	0,67	0,59	-0,08	12	
20	442	439	-3	0,7	0,71	0,64	-0,07	10	
30	468	465	-3	0,6	0,74	0,67	-0,07	9	
40	475	475	0	0,0	0,67	0,61	-0,06	9	
50	509	506	-3	0,6	0,76	0,68	-0,08	10	
60	513	515	2	0,4	0,76	0,71	-0,05	7	
100	565	560	-5	0,9	0,75	0,73	-0,02	3	
moyenne=3°C				0,5%				moyenne=0,06	9%

(b)

Tableau III - 11 : Comparaison entre les valeurs expérimentales ( $T_m$ ,  $\alpha_m$ ) et celles issues du modèle pour le (a) 1<sup>er</sup> phénomène et (b) 2<sup>ème</sup> phénomène du processus de dégradation sous air

## II.4. Utilisation du modèle à l'échelle industrielle

Le modèle cinétique de dégradation thermique du polymère, précédemment établi, est valable pour des vitesses de chauffe  $\lambda$  variant de 10 à 100°C/min. Ce domaine étant relativement restreint, il est intéressant de tester le modèle pour des vitesses de chauffe bien supérieures. Ceci est d'autant plus nécessaire que dans les fours utilisés industriellement par NiTECH, les rampes de températures sont rapides, de l'ordre de 300°C/min. De plus, le modèle cinétique a été obtenu par des ATG anisothermes pour une dégradation « statique » alors qu'industriellement, elle est « dynamique » dont le profil thermique présente en tout point des vitesses de chauffe différentes. Dans ce paragraphe, nous nous efforcerons à tester le modèle en réalisant des essais dans un four du laboratoire, en s'approchant au mieux des conditions industrielles, c'est-à-dire un défilement de la mousse de PU dans un four chauffé à une température donnée.

### II.4.1. Validation du modèle pour des vitesses de chauffe élevées

Des dégradations thermiques de la mousse de PU ont été réalisées dans un four tubulaire du laboratoire, à résistances chauffantes en SiC. La mousse de polyuréthane a été déposée dans un creuset en alumine, puis introduite dans le four maintenu à une température constante. Le creuset se déplace à une vitesse imposée dans le four sous air, et un thermocouple, de type K, placé au contact de la mousse enregistre à tout instant sa température. En mesurant la différence de masse après le passage du creuset dans le four, on en déduit le degré de conversion par la relation :  $\alpha \approx \frac{-\Delta m}{m_0}$ . Un exemple de cycle thermique réalisé au laboratoire est représenté sur la *Figure III - 21*, avec celui réalisé par NiTECH et celui issu d'une ATG anisotherme.

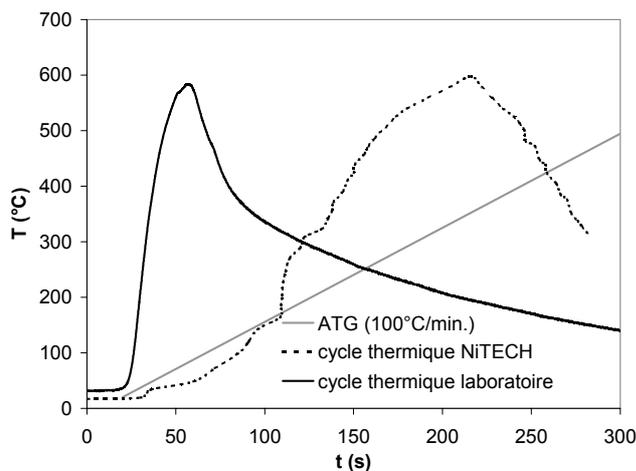


Figure III - 21 : Cycles thermiques de dégradation du polyuréthane, l'un réalisé en ATG à 100°C/min., le second réalisé chez NiTECH avec une vitesse de chauffe moyenne de 300°C/min. et le troisième effectué au laboratoire avec une vitesse de chauffe imposée de 880°C/min. en moyenne

Disposant de l'histoire thermique  $T(t)$  de la mousse de polyuréthane, sa cinétique de dégradation pour le phénomène considéré s'écrit selon la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\lambda) \cdot B \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) \cdot A_n\left(\frac{\alpha}{B}\right) \quad \text{avec } \lambda = \frac{dT}{dt}$$

En intégrant, on obtient :

$$\frac{1}{B} \cdot \int_0^{\alpha/B} \frac{d\alpha}{A_n\left(\frac{\alpha}{B}\right)} = \int_0^t A(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) dt = I(t), \quad \text{avec } A_n(\alpha) = \frac{1}{n} \cdot (1 - \alpha) \left(-\ln(1 - \alpha)\right)^{1-n}$$

Le membre de gauche dont la variable d'intégration est  $\alpha$ , s'intègre aisément grâce au tableau figurant en *Annexe 4*. Connaissant la fonction  $T(t)$  et l'énergie d'activation nous pouvons calculer pas à pas

$A(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right)$  et ainsi obtenir la fonction  $I(t)$ .

Il s'ensuit :  $\left(-\ln\left(1 - \frac{\alpha}{B}\right)\right)^n = I(t)$

et par conséquent :  $\frac{\alpha}{B} = 1 - \exp\left(-I(t)^{\frac{1}{n}}\right)$  (III - 18)

Dans notre cas, où la dégradation thermique sous air du PU s'opère selon trois phénomènes distincts, on obtient :

$$\alpha = B1 \cdot \left(1 - \exp(-I(t)^3)\right) + B2 \cdot \left(1 - \exp(-I(t)^{4,5})\right) + B3 \cdot \left(1 - \exp(-I(t))\right)$$

Les histoires thermiques proches de celles réalisées par l'industriel n'étant pas monotones, les valeurs de  $\lambda$  peuvent donc être positives comme négatives. La relation d'équivalence temps/température indique que le degré de dégradation est le même, que la valeur de la vitesse soit positive (au chauffage), ou négative (au refroidissement) (cf. *Annexe 5*). Nous avons donc considéré la valeur absolue de  $\lambda$ .

Les degrés de conversion mesurés après les cycles thermiques ainsi que ceux obtenus par le modèle sont récapitulés dans le *Tableau III - 12*. De manière générale, le modèle donne des résultats plutôt satisfaisants. Toutefois, nous avons noté pour certains essais (5 sur 17) des erreurs supérieures à 20%. La fonction logarithmique  $A2(\lambda)$ , définie entre 10 et 100°C/min., peut ne pas être étrangère à cet écart. La fonction logarithmique devient rapidement faible puis négative pour des faibles valeurs de  $\lambda$ . Aussi, pour des vitesses inférieures à 10 °C/min. nous décidons de fixer  $A2(\lambda)$  à 53 s<sup>-1</sup>. Pour des degrés de conversion

autour de 0,5, le modèle sous-estime  $\alpha$  aux faibles vitesses de chauffe, et surestime  $\alpha$  aux fortes vitesses de chauffe. L'écart moyen est de 0,07 entre les valeurs expérimentales et le modèle, ce qui est tout à fait acceptable.

$\lambda$ (°C/min.)	$T_{max}$ (°C)	$\alpha_{\text{expérimental}}$	$\alpha_{\text{modèle}}$	$ \Delta\alpha $	$\frac{ \Delta\alpha }{\alpha_{\text{exp}}}$ (%)
240	569	0,93	0,91	0,02	2
273	540	0,88	0,78	0,10	11
291	476	0,44	0,26	0,18	41
306	482	0,33	0,23	0,1	30
380	565	0,93	0,89	0,04	4
476	561	0,94	0,89	0,05	5
487	557	0,94	0,87	0,07	7
498	521	0,28	0,29	0,01	4
509	481	0,17	0,13	0,04	23
572	578	0,84	0,88	0,04	5
656	669	0,96	0,92	0,04	4
682	603	0,95	0,91	0,04	4
755	628	0,94	0,92	0,02	2
816	591	0,56	0,78	0,22	39
880	589	0,35	0,58	0,23	66
897	550	0,35	0,32	0,03	9
950	521	0,10	0,10	0,00	0
				moyenne=0,07	moyenne=15%

Tableau III - 12 : Essais de dégradation « dynamiques » et confrontation des résultats expérimentaux avec le modèle

### II.4.2. Optimisation du cycle de dégradation thermique

Lors du processus de dégradation thermique du polyuréthane chez NiTECH, la mousse défile sur un convoyeur parcourant 1m/min., dans un four sous air maintenu à une température maximale de 600°C. Le profil thermique  $T(x)$  alors obtenu est présenté sur la Figure III - 22.

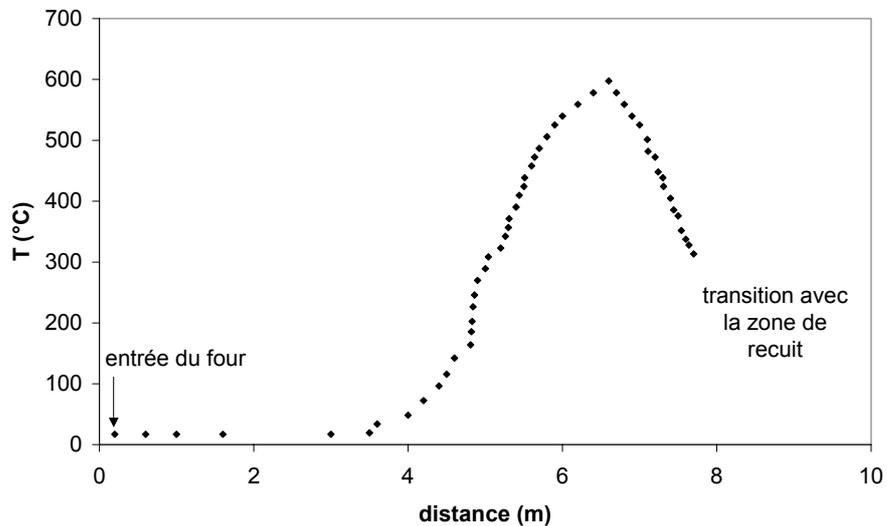


Figure III - 22 : Profil thermique du four de dégradation chez NiTECH

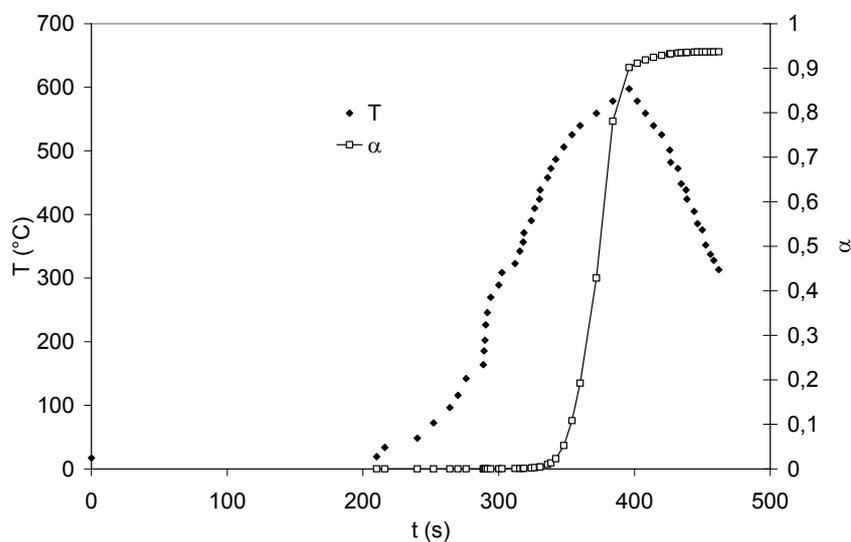


Figure III - 23 : Prédiction du degré de conversion par le modèle pour le traitement thermique industriel

Pour le cycle thermique de chez NiTECH, le modèle prévoit une dégradation quasi-totale du polymère comme le montre la Figure III - 23. Afin de réaliser des réductions de coût de production, une diminution de la température du four serait très certainement un moyen efficace, mais en contre partie, il faudrait diminuer la vitesse de déplacement du convoyeur. Aussi, nous avons simulé des profils thermiques proches

de celui réalisé chez NiTECH avec une température maximale de 550 et 500°C (cf. Figure III - 24). Une température plus basse que 500°C est difficilement envisageable, dans la mesure où déjà à 10°C/min., le polyuréthane doit atteindre une température de l'ordre de 480-500°C pour qu'une combustion complète s'opère. Le modèle démontre que si la mousse de PU est portée jusqu'à 550°C, sa totale dégradation demande de diminuer la vitesse de défilement de 60 à 45 m/h., puis de 45 à 42 m/h. pour une température maximale de 500°C (cf. Figure III - 25). La différence de vitesse de défilement diffère peu entre 500 et 550°C. Par contre, entre 500 et 600°C, la productivité de mousse diminuerait de 18 mètres par heure. Le meilleur compromis entre les dépenses énergétiques et le rendement est difficilement estimable. Toutefois, lorsque le marché n'est pas très favorable, et que la demande n'est pas très importante, il serait avantageux de traiter la mousse à 500°C.

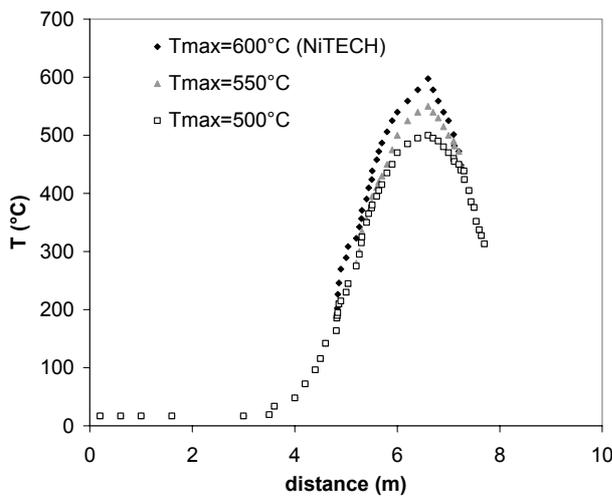


Figure III - 24 : Profils thermiques du four de NiTECH avec une température maximale de 600, 550 ou 500°C.

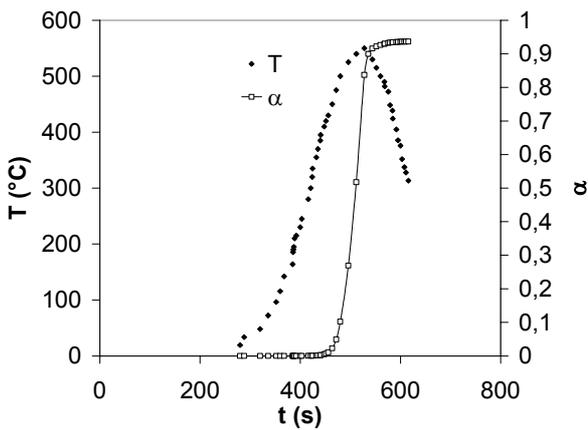


Figure III - 25 : Simulation de la dégradation thermique du polymère avec une histoire thermique proche de celle de NiTECH mais une température maximale de 550°C et une vitesse de défilement de 45 m/h.

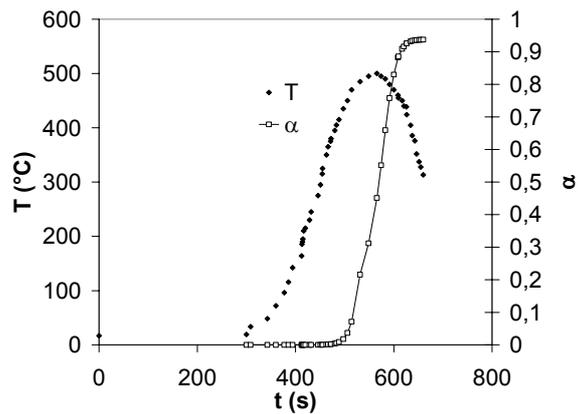


Figure III - 26 : Simulation de la dégradation thermique du polymère avec une histoire thermique proche de celle de NiTECH mais une température maximale de 500°C et une vitesse de défilement de 42 m/h.

## **Conclusion**

*Dans cette partie consacrée à l'étude de la dégradation thermique du polyuréthane, des ATG anisothermes en « statique » nous ont permis d'identifier plusieurs phénomènes responsables de cette décomposition, aussi bien sous atmosphère neutre (azote et argon) que sous atmosphère oxydante (air synthétique). Cette technique est communément utilisée pour l'analyse des dégradations des polymères qui sont bien souvent complexes. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la présence de trois phénomènes dont deux majeurs pour une gamme de vitesses allant de 10 à 100°C/min. L'atmosphère ne change pas de manière significative l'allure de la courbe relative à la perte de masse sauf pour le troisième phénomène. La dégradation du PU se traduit par une perte de masse de plus de 90% quelle que soit l'atmosphère. On observe, sous atmosphère neutre, la présence d'un résidu brun à la fin de l'ATG. Cependant, sous air, la dégradation est proche de 100 % et un troisième phénomène est apparent, avec toutefois une cinétique relativement lente. La déconvolution indique l'existence d'une superposition entre les phénomènes qui ne sont donc pas indépendants les uns des autres. Les températures d'apparition du premier phénomène s'étendent de 200 à 350°C, et pour le second de 350 à 450°C pour une vitesse de chauffe de 10°C/min.*

*L'identification des réactions physico-chimiques a ensuite été effectuée par Analyse Thermique Différentielle, puis confrontée à celle trouvée dans la littérature. Le premier phénomène est attribué à la volatilisation de l'agent réticulant. La mousse se transforme en un « liquide » visqueux contenant le polyol et des fumées jaunes s'échappent. La seconde étape est à rapprocher de la dépolymérisation du pré-polymère. Sous air, cette étape est fortement exothermique car elle correspond à la combustion du « liquide » préalablement formé. Le dernier phénomène, correspond, quant à lui, à la combustion du résidu brun.*

*Par ailleurs des ATG anisothermes sous azote, couplées à un spectromètre infra-rouge ont été effectuées au CNRS de Solaize et nous ont indiqué que le polyuréthane semblait se décomposer selon une dépolymérisation conduisant aux réactifs de départ, à savoir, un alcool (EG : Ethylène Glycol) et un isocyanate (TDI : Toluène DiIsocyanate).*

*Dans un second temps, les ATG anisothermes nous ont permis de déterminer les énergies d'activation grâce à diverses méthodes, celle de Kissinger, de Flynn & Wall ou encore de Boland & al. La superposition des phénomènes rendant plus complexe le dépouillement des résultats, la méthode qui apparaît alors moins affectée par ce problème est celle de Kissinger. Les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur (50-55 kJ/mol) pour chacun des deux premiers phénomènes et pour toutes les atmosphères. Dans une première approche la fonction  $f(\alpha)$  et le facteur pré-exponentiel  $A$  de la loi d'Arrhenius ont été déterminés en appréciant, au jugé, le début et la fin de chaque phénomène et en*

*négligeant la superposition des phénomènes. La loi ainsi obtenue nous a toutefois permis de décrire assez précisément l'évolution du degré de conversion  $\alpha(t)$  des deux premiers phénomènes. Cependant, cette méthode n'étant pas parfaitement rigoureuse en raison de la non prise en compte de la superposition, il a été fait le choix de déconvoluer chacune des courbes ATG afin de connaître la contribution réelle de chaque phénomène sur la perte de masse. Le troisième phénomène opérant sous air a pu être alors pris en compte. La fonction  $f(\alpha)$  et le facteur pré-exponentiel  $A$  ont de nouveau été calculés pour l'ensemble des phénomènes. Le modèle ainsi obtenu permet de suivre correctement la décomposition du polymère jusqu'à la fin de la dégradation pour des vitesses de chauffe variant de 10 à 100°C/min.*

*Afin de valider le modèle pour des vitesses de chauffe supérieures à 100°C/min., nous avons effectué, au laboratoire, des cycles thermiques « dynamiques » et rapides. Les valeurs mesurées du degré de conversion ont été confrontées à celles calculées par le modèle. Ce dernier fournit des résultats relativement corrects avec un pourcentage d'erreur de 15% en moyenne. Néanmoins, lorsque la dégradation est autour de 50 %, le modèle surestime le degré de conversion pour les vitesses de chauffe les plus rapides, et pour les vitesses les plus faibles, il le sous-estime. Lorsque la dégradation dépasse 80%, le modèle présente une erreur inférieure à 13% par rapport aux valeurs expérimentales.*

*Par la suite, une simulation avec le cycle thermique réalisé chez NiTECH a été réalisée. Le modèle prévoit une dégradation totale du polymère, confirmant que le cycle de dégradation du PU avait déjà été bien optimisé par l'industriel. A partir de ce cycle à 600°C avec une vitesse moyenne de 300°C/min., nous avons envisagé des cycles avec des températures maximales inférieures, à savoir : 500 et 550°C. Le modèle démontre alors que la complète dégradation du polyuréthane nécessite de réduire la vitesse de défilement du convoyeur de 60 à 45 m/h. ( $T=550^\circ\text{C}$ ) puis à 42 m/h. ( $T=500^\circ\text{C}$ ). Une différence de 100°C réduit les dépenses énergétiques mais diminue de manière non négligeable la productivité de la mousse de nickel. Cette solution serait donc envisageable pour les périodes où la demande n'est pas très importante et donc lorsque la recherche de productivité maximale n'est pas la priorité.*

## Références

- [1] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, « *Applications of thermal analysis* », in « *Thermal analysis : fundamentals and applications to polymer science* », 2<sup>nd</sup> edition, J. Wiley and Sons, 1999
- [2] Encyclopédie des gaz, AirLiquide/Elsevier, 1976
- [3] N. Grassie, G. A. Perdomo Mendoza, « *Thermal degradation of polyether-urethanes : Part 1- Thermal degradation of poly(ethylene glycols) used in the preparation of polyurethanes* », Polymer Degradation and Stability 9, pp. 155-165, 1984
- [4] N. Grassie, G. A. Perdomo Mendoza, « *Thermal degradation of polyether-urethanes : Part 2- Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(ethylene glycol)* », Polymer Degradation and Stability 10, pp. 43-54, 1985
- [5] N. Grassie, G. A. Perdomo Mendoza, « *Thermal degradation of polyether-urethanes : Part 3- Polyether-urethanes prepared from methylene bis(4-phenylisocyanate) and low molecular weight poly(ethylene glycols)* », Polymer Degradation and Stability 10, pp. 267-286, 1985
- [6] N. Grassie, G. A. Perdomo Mendoza, « *Thermal degradation of polyether-urethanes : Part 4- Effect of ammonium polyphosphate on the thermal degradation of polyether-urethanes prepared from methylene bis(4-phenylisocyanate) and low molecular weight poly(ethylene glycols)* », Polymer Degradation and Stability 11, pp. 145-166, 1985
- [7] D. Guichard, « *Contribution à la caractérisation de la dégradation du polybutadiène hydroxytéchélique et des polyuréthanes* », Thèse de l'Université de Haute-Alsace, 1993
- [8] Y. Rogaupe, « *Physico-chimie de la dégradation thermique des molécules azotées : Cas du polyamide et du polyuréthane* », Thèse de l'université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique et faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 1999
- [9] D.W. Skidmore, P.R. Sewell, « *The evolution of toxic gases from heated polymers-II. Nitrogen oxides* », European Polymer Journal, vol. 10, pp. 871-874, 1974
- [10] D.W. Skidmore, P. R. Sewell, « *The evolution of toxic gases from heated polymers-III. Isocyanate products* », European Polymer Journal, vol. 11, pp. 139-142, 1975

- [11] W.D. Woolley, « *Nitrogen-containing products from the thermal decomposition of flexible polyurethane foams* », British Polymer Journal, vol. 4, pp. 27-43, 1972
- [12] S. Alameray, A. Bonhomme, M.F. Grenier-Loustalot, « *Compte-rendu d'essais chromatographiques mousse PU polyester et mousse PU polyéther* », CNRS de Solaize, 2001
- [13] E. Dyer, G.E. Newborn, « *Thermal degradation of carbamates of methylenebis-(4-phenyl isocyanate)* », Journal of the American Chemical Society, vol. 80, pp. 5495-5501, 1958
- [14] E. Dyer, G.C. Wright, « *Thermal degradation of alkyl N-phenylcarbamates* », Journal of the American Chemical Society, vol. 81, pp. 2138-2143, 1959
- [15] E. Dyer, R.E. Read, « *Thermal degradation of O-1-hexadecyl N-1-naphthylcarbamates and related compounds* », Journal of Organic Chemistry, vol. 26, pp. 4388-4394, 1961
- [16] E. Dyer, R. J. Hammond, « *Thermal degradation of N-substituted polycarbamates* », Journal of Polymer Science, Part A, vol. 2, pp. 1-14, 1964
- [17] J.H. Saunders, « *The reactions of isocyanates and isocyanate derivatives at elevated temperatures* », Rubber Chemistry and technology, vol. 32, pp. 337-345, 1959
- [18] M. L. Matuszak, K. C. Frisch, « *Thermal degradation of linear polyurethanes and model biscarbamates* », Journal of Polymer Science, vol. 11, pp. 637-648, 1973
- [19] H.E. Kissinger, « *Reaction kinetics in Differential thermal analysis* », Analytical chemistry, vol. 29, pp. 1702-1706, 1957
- [20] J.H. Flynn, L.A. Wall, « *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data* », Journal of Polymer Science, Polymer Letters, vol. 4, pp. 323-328, 1966
- [21] C.D. Doyle, « *Kinetic analysis of thermogravimetric data* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 5, n°15, pp.285-292, 1961
- [22] A.W. Coats, J.P. Redfern, « *Kinetic parameters from thermogravimetric data* », Nature, vol. 201, pp. 68-69, 1964
- [23] F. Gaboriaud, « *Comportement thermique d'un polyuréthane : dégradation, autoinflammation, combustion* », Thèse de l'Université de Poitiers, 1984

- [24] N. Rose, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, « *Thermal oxidative degradation of epoxy resins : evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters* », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 45, pp. 387-397, 1994
- [25] J.M. Criado, J. Malek, A. Ortega, « *Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data* », *Thermochimica Acta*, vol.147, pp.377-385, 1989
- [26] H.H. Horowitz, G. Metzger, « *A new analysis of thermogravimetric traces* », *Analytical Chemistry*, vol.35, n°10, pp.1464-1468, 1963
- [27] C. Margueritat-Regenet, « *Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al, infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage* », Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2002

# ***Chapitre IV :***

## ***Propriétés mécaniques des mousses de nickel à température ambiante***

*Le procédé de fabrication de la mousse de nickel développé par NiTECH comporte quatre étapes successives décrites dans le Chapitre I.*

*Pour rappel, le matériau de base est une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes. Une pulvérisation cathodique sur cette mousse conduit à un dépôt de nickel de 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.*

*La mousse rendue ainsi conductrice subit un dépôt électrolytique dans un bain de sulfamate de nickel. A ce stade est défini le grammage de la mousse, correspondant à la masse de nickel déposée par unité de surface. Le produit standard contient 500 grammes de nickel par  $\text{m}^2$  (épaisseur de la mousse = 1,6 mm,  $\rho^*/\rho = 0,035$ ), soit une épaisseur de nickel sur les brins de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Précisons qu'il existe en fait un gradient d'épaisseur du dépôt suivant que les brins sont en surface ou à cœur. Fort logiquement, les brins situés en surface présentent un dépôt plus épais. On définit alors un T.D.R. (Thickness Deposition Ratio) qui est le ratio de l'épaisseur des brins en surface sur celle des brins au cœur de la mousse. Le T.D.R. est estimé à 1,4 pour cette mousse standard.*

*Ensuite, la mousse de polyuréthane est « brûlée » sous air à 600°C conduisant à des brins de nickel creux. La mousse de nickel ainsi obtenue est une parfaite réplique de la mousse à cellules ouvertes de polyuréthane. Par contre, à l'issue de cette étape, étudiée plus précisément dans le Chapitre III, le nickel est oxydé rendant la mousse fragile. Or, le cahier des charges imposé par NiTECH spécifie des valeurs de déformation à la rupture en traction suffisamment importantes pour que la mousse puisse être utilisée dans une batterie, c'est-à-dire pour qu'elle supporte le bobinage avec l'électrolyte. Pour réduire les oxydes préalablement formés et améliorer la ductilité de la mousse métallique, la quatrième étape du procédé consiste en un traitement de recuit sous atmosphère réductrice. Au sein de l'entreprise NiTECH, ce dernier est effectué vers 1000°C pendant quelques secondes. La mousse, d'une largeur de 1,2 m, défile dans un four tunnel et subit le profil thermique du four. Le temps de séjour total dure environ 8 minutes. L'atmosphère est de l'azote hydrogéné contenant 20% en volume d'hydrogène.*

*Cette étape de recuit est l'objet de l'étude décrite dans ce chapitre, afin de l'optimiser pour limiter les dépenses énergétiques – cette étape étant la plus consommatrice d'énergie, environ 1 MW pour produire 100 m<sup>2</sup> de mousse par heure-, mais aussi pour améliorer les propriétés mécaniques de la mousse de nickel.*

*Le produit fourni par NiTECH sera tout d'abord caractérisé tant du point de vue de la métallurgie que des propriétés mécaniques aux différents stades de la production. L'influence du grammage sera également étudiée. En effet, pour réduire les coûts de production, il est envisagé de réduire la quantité de nickel au minimum pour assurer les propriétés mécaniques. Trois mousses ayant le même PPI (Pores Per Inch) égal à 110 et la même épaisseur (1,6 mm) mais de densités différentes (350g/m<sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,025$ ), 420g/m<sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,029$ ), 500g/m<sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,035$ )) seront examinées.*

*Par la suite, différentes conditions de traitement de recuit seront explorées pour comprendre d'une part les mécanismes de croissance de grains dans la mousse de nickel et d'autre part pour étudier l'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques. Des calculs thermodynamiques seront, au préalable, réalisés afin de vérifier que les conditions opératoires choisies permettent bien une réduction des oxydes formés lors de l'étape de combustion du polyuréthane.*

*Ces résultats expérimentaux seront comparés à ceux obtenus dans la littérature pour le nickel massif de haute pureté. D'autre part, la paroi des brins de la mousse étant très fine, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , une étude sera également menée sur des feuillards de nickel. Deux épaisseurs seront considérées, 10 et 50  $\mu\text{m}$ .*

*La texture de chacun des matériaux sera étudiée par la technique EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction).*

*Enfin, une extension du modèle de Gibson et Ashby, prenant en compte le comportement élastoplastique de la mousse de nickel, sera proposée. Ce modèle relie les caractéristiques mécaniques d'un matériau dense à celles de la mousse métallique en prenant en compte sa forte porosité.*

## **Sommaire**

<b>I. CARACTERISATION DES MOUSSES DE NICKEL NITECH.....</b>	<b>118</b>
I.1. APRES ELECTROLYSE .....	118
I.2. APRES PYROLYSE .....	119
I.3. APRES RECUIT .....	121
<i>I.3.1. Utilité du recuit .....</i>	<i>121</i>
<i>I.3.2. Reproductibilité des essais de traction .....</i>	<i>122</i>
<i>I.3.3. Influence de la densité relative .....</i>	<i>123</i>
<i>I.3.4. Effet de l'anisotropie.....</i>	<i>124</i>
I.4. DISCUSSION AUTOUR DE L'ETAPE D'ELECTROLYSE.....	125
<b>II. ETUDE DE L'ETAPE DE RECUIT .....</b>	<b>129</b>
II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CHOIX DES CONDITIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE .....	130
<i>II.1.1. Les mousses de nickel.....</i>	<i>130</i>
<i>II.1.2. Les feuillards de nickel.....</i>	<i>131</i>
II.2. PROPRIETES DE LA MOUSSE ET DES FEUILLARDS APRES TRAITEMENT THERMIQUE .....	132
<i>II.2.1. Mécanismes de croissance des grains .....</i>	<i>132</i>
<i>II.2.2. Etude de la texture.....</i>	<i>144</i>
<i>II.2.3. Caractéristiques mécaniques en traction .....</i>	<i>152</i>
II.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DE GRAINS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES .....	153
<i>II.3.1. Loi de Hall-Petch.....</i>	<i>154</i>
<i>II.3.2. Module plastique .....</i>	<i>160</i>
<b>III. MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE.....</b>	<b>162</b>
III.1. COMPORTEMENT ELASTIQUE DE LA MOUSSE .....	162
<i>III.1.1. Mécanisme de flexion de la mousse.....</i>	<i>162</i>
<i>III.1.2. Module de Young de la mousse .....</i>	<i>164</i>
III.2. COMPORTEMENT ELASTOPLASTIQUE ECROUISSABLE .....	166
III.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	171
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>175</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>178</b>

## I. Caractérisation des mousses de nickel NiTECH

Les mousses de nickel fournies par NiTECH, ont été caractérisées pour différents grammages, 350 g/m<sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,025$ ), 420 g/m<sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,029$ ) et enfin 500 g/m<sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,035$ ), depuis l'étape d'électrolyse jusqu'au recuit. De plus, le procédé de fabrication, avec un défilement de la mousse dans les fours tunnels, entraîne son étirement et un allongement des cellules. Le sens de défilement est appelé le sens long  $L$ , et la direction perpendiculaire, dans le plan de la mousse, est appelée le sens travers  $T$ . Ces deux directions ont été considérées afin de voir si le procédé avait une influence sur l'isotropie du matériau.

### I.1. Après électrolyse

L'électrolyse est effectuée dans un bain de sulfamate de nickel Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Cette étape détermine le grammage de la mousse, c'est-à-dire la quantité de nickel par m<sup>2</sup>. Comme indiqué dans le *Chapitre I*, la surface de la mousse est constituée, à ce stade, de structures pyramidales d'une hauteur de quelques microns. Une mousse de densité relative 0,035, en traction dans le sens  $L$ , apparaît comme très fragile à ce stade (cf. *Figure IV - 1*). La contrainte moyenne à la rupture est élevée et vaut  $4,12 \pm 0,25$  MPa (moyenne de 3 essais), par contre la déformation moyenne à la rupture est seulement de  $1,6 \pm 0,4\%$ . Pour une mousse de densité relative 0,029, la contrainte et la déformation à la rupture valent respectivement 2,9 MPa et 3% [1]. Il est, par ailleurs, important de remarquer que nous n'avons pas noté d'effet de vitesse de déformation sur les courbes de traction. Tous les essais mécaniques de traction décrits dans ce chapitre sont réalisés pour une même vitesse de déformation égale à  $2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Les spécifications requises par NiTECH, concernant la contrainte et la déformation à la rupture sont indiquées dans le *Tableau IV - 1*. Les valeurs de contraintes dépassent largement la valeur exigée, par contre la mousse n'est pas assez ductile à ce stade.

		350 g/m <sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,025$ )	420 g / m <sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,029$ )	500 g / m <sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,035$ )
sens $L$	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	> 0,88	> 1,13	> 1,38
	$\varepsilon_{\text{rupture}}$	> 0,04	> 0,04	> 0,05
sens $T$	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	> 0,63	> 0,75	> 0,81
	$\varepsilon_{\text{rupture}}$	> 0,08	>0,08	> 0,10

Tableau IV - 1 : Caractéristiques mécaniques imposées par le cahier des charges de NiTECH

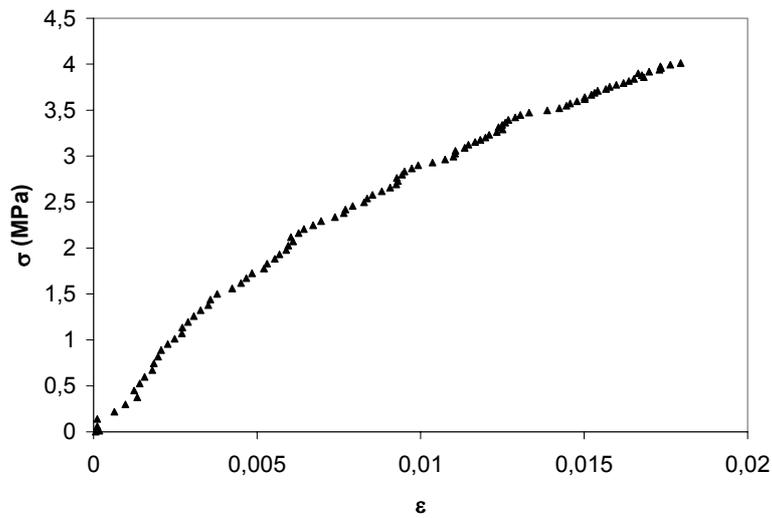


Figure IV - 1 : Courbe de traction dans le sens L d'une mousse après électrolyse (densité relative = 0,035)

## I.2. Après pyrolyse

La mousse de polyuréthane est toujours emprisonnée à l'intérieur des brins au stade du dépôt électrolytique. NiTECH procède alors à une pyrolyse, ce qui est un abus de langage puisque ce traitement est réalisé sous air à 600°C. Cette combustion permet donc une dégradation thermique du polymère dont les produits de dégradation s'échappent, sous forme gazeuse, à travers les brins. On obtient des brins triangulaires creux (cf. Figure IV - 2). Cette combustion conduit aussi à une oxydation du matériau.

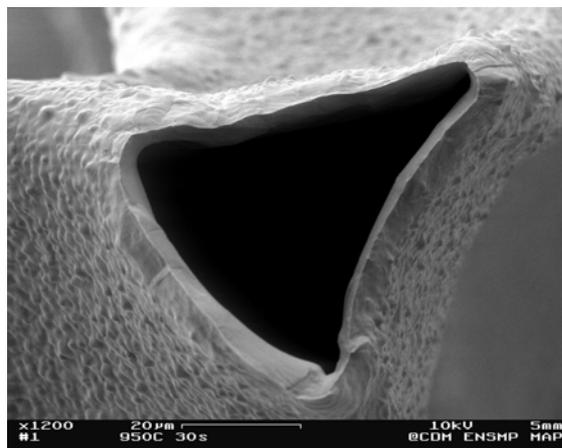
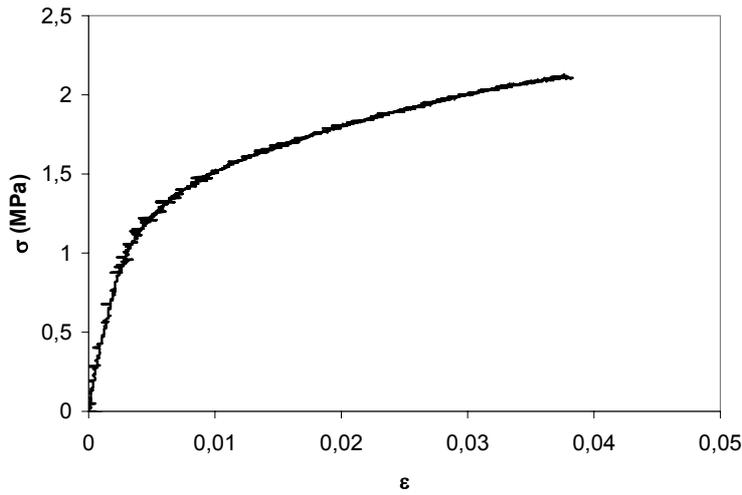


Figure IV - 2 : Micrographie d'un brin de mousse de nickel sectionné après combustion du polymère

Les propriétés mécaniques en traction ont été mesurées dans le sens long. Les propriétés de la mousse traitée sous air de 500 g/m<sup>2</sup>, correspondant à une densité relative  $\rho^*/\rho = 0,035$ , sont synthétisées dans le *Tableau IV - 2*. Le niveau de contrainte à la rupture est tout à fait acceptable. Par contre, cette mousse reste peu ductile. NiTECH avait montré qu’il restait à la fin de cette étape 0,15% (en masse) de carbone. La fragilité de la mousse de nickel est très certainement due à la présence de carbone résiduel mais également d’oxydes rendant la mousse cassante.



*Figure IV - 3 : Courbe de traction dans le sens L d’une mousse après combustion du polyuréthane, de densité relative égale à 0,035*

	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$
après combustion du polymère	2,09 ± 0,01	0,035 ± 0,002

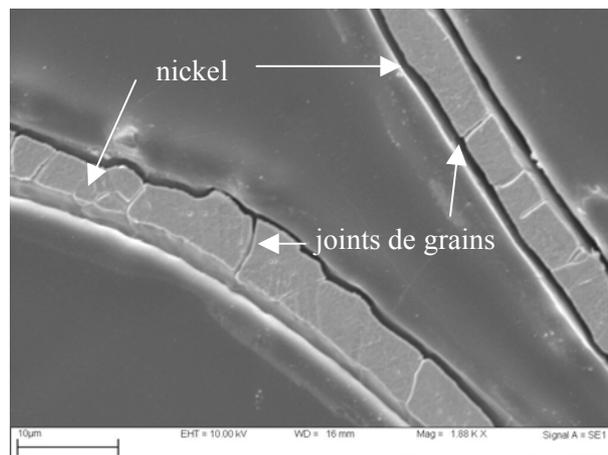
*Tableau IV - 2 : Contrainte et déformation à la rupture en traction dans le sens L pour une mousse de nickel après combustion du polymère ( $\rho^*/\rho = 0,035$ )*

### **I.3. Après recuit**

La mousse est ensuite traitée thermiquement à 1000°C, sous atmosphère contrôlée, pendant quelques secondes. L'atmosphère du four est un mélange d'azote et d'hydrogène contenant 20% en volume d'hydrogène, servant à réduire les oxydes formés lors de l'étape précédente.

#### ***1.3.1. Utilité du recuit***

L'observation au MEB de la surface de la mousse de nickel traitée thermiquement révèle des joints de grains bien apparents par la présence de sillons thermiques (« thermal grooving »). De plus, les grains sont colonnaires, c'est-à-dire un seul grain traverse l'épaisseur d'un brin, parfois encore appelée structure « bambou » (cf. *Figure IV - 4*).



*Figure IV - 4 : Micrographie de la section polie d'un brin de nickel recuit après attaque chimique*

D'autre part, si on superpose les courbes de traction obtenues (sens  $L$ ), à une vitesse de déformation de  $2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , pour des mousses de densité relative 0,035, après électrolyse, après combustion du polymère et après recuit, il est clair que la contrainte à la rupture diminue à la suite du traitement thermique mais reste toutefois acceptable. Par contre, la ductilité est nettement améliorée (cf. *Figure IV - 5 et Tableau IV - 3*). Les caractéristiques mécaniques en traction respectent bien le cahier des charges figurant dans le *Tableau IV - 1*.

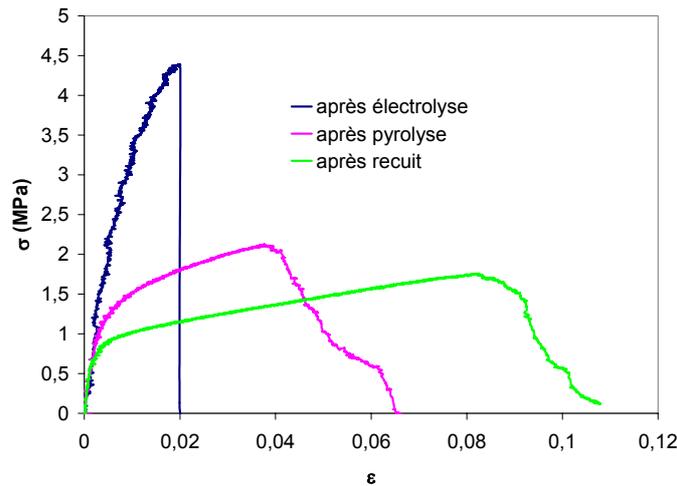


Figure IV - 5 : Comparaison des courbes de traction dans le sens L après chaque stade du procédé de fabrication de la mousse de nickel de densité relative 0,035 ( $\dot{\epsilon} = 2.10^{-4} s^{-1}$ )

	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	$\epsilon_{rupture}$
après électrolyse	$4,12 \pm 0,25$	$0,016 \pm 0,004$
après combustion du polymère	$2,09 \pm 0,01$	$0,035 \pm 0,002$
après recuit	$1,73 \pm 0,05$	$0,080 \pm 0,003$

Tableau IV - 3 : Comparaison des propriétés mécaniques en traction, dans le sens L, pour la mousse de nickel de densité relative 0,035, après électrolyse, combustion et recuit (moyenne de 3 essais pour chaque étape)

### 1.3.2. Reproductibilité des essais de traction

Compte tenu que la mousse de nickel est un matériau assez particulier, dans le sens où il ne contient que quelques pour cent en volume de nickel, la manipulation des éprouvettes de traction est délicate. Le moindre écrasement lors du montage de l'éprouvette entre mors peut modifier fortement les résultats. Il est alors important de vérifier que les essais de traction sont reproductibles. Trois courbes de traction correspondant à une mousse recuite de densité relative égale à 0,035, découpée selon le sens long, ont été superposées sur la Figure IV - 6. Les moyennes des contraintes et déformations à la rupture ont été répertoriées dans le Tableau IV - 3 avec leurs dispersions. La mesure de la contrainte à la rupture est relativement voisine d'un essai à l'autre, pour la déformation à la rupture, la dispersion est légèrement plus élevée. On peut noter que le domaine élastique et l'écroutissage linéaire sont similaires pour les trois essais.

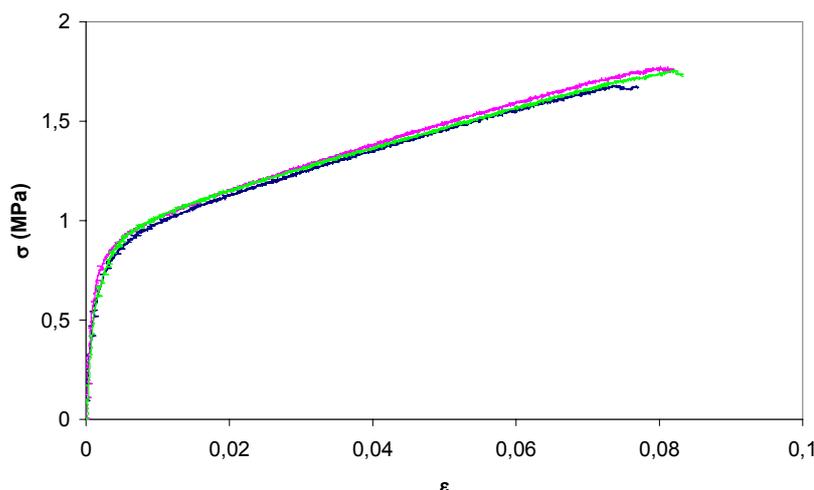


Figure IV - 6 : Courbes de traction dans le sens L ( $\dot{\epsilon} = 2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) pour la mousse de nickel produite par NiTECH après recuit ( $\rho^*/\rho = 0,035$ ),

### 1.3.3. Influence de la densité relative

Les propriétés mécaniques dépendent bien évidemment de la quantité de nickel contenue dans le matériau. La Figure IV - 7 présente les courbes de traction d'une mousse produite par NiTECH, prélevée dans le sens long, de différentes densités variant de 0,025 à 0,035. Plus la densité relative est élevée, plus la limite d'élasticité, le module de Young apparent, la déformation et la contrainte à la rupture sont importants. Les contraintes et déformations à la rupture sont reportées dans le Tableau IV - 4. Ces valeurs respectent en tout point le cahier des charges imposé par NiTECH pour les trois grammages et les deux sens de prélèvement de la mousse (cf. Tableau IV - 1). Toutefois, les caractéristiques mesurées par nos soins ne sont pas nettement supérieures à celles demandées par NiTECH, compte tenu de l'incertitude des mesures. Aussi, il est souhaitable d'améliorer davantage ces propriétés. C'est le but que nous tenterons d'atteindre dans la deuxième partie de ce chapitre, par l'optimisation du recuit.

	350 g/m <sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,025$ )	420 g/m <sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,029$ )	500 g/m <sup>2</sup> ( $\rho^*/\rho = 0,035$ )
$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	1,01 ± 0,05	1,36 ± 0,10	1,73 ± 0,05
$\epsilon_{\text{rupture}}$	0,068 ± 0,004	0,072 ± 0,003	0,080 ± 0,003

Tableau IV - 4 : Contraintes et déformations à la rupture dans le sens L en fonction de la densité relative de la mousse de nickel

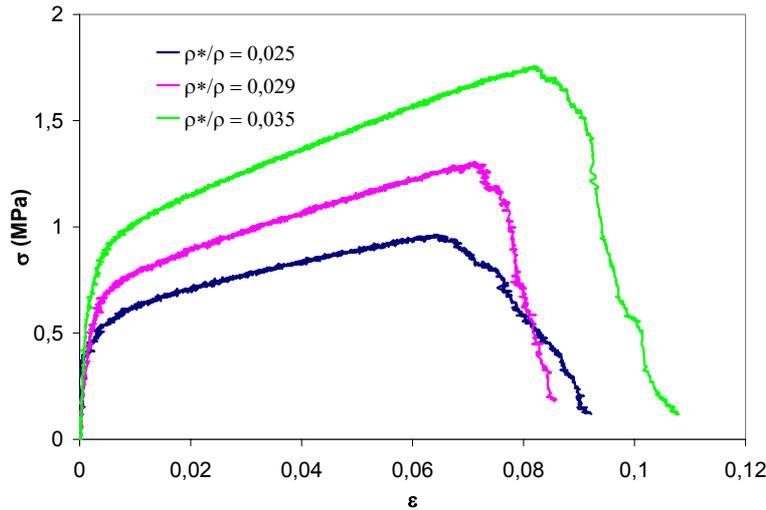


Figure IV - 7 : Influence du grammage de la mousse de nickel recuite par NiTECH sur les propriétés mécaniques en traction mesurées dans le sens L ( $\dot{\epsilon} = 2.10^{-4} s^{-1}$ )

### 1.3.4. Effet de l'anisotropie

La mousse présente une anisotropie de structure provoquée, en partie par le pelage de la mousse de polyuréthane dont la structure périodique présente des bulles elliptiques dans certaines zones et des bulles circulaires dans d'autres zones (cf. Chapitre I). D'autre part, le procédé de fabrication induit de nouvelles déformations lors de chacune des étapes du procédé suite à l'étirement de la mousse. Descamps [2] avait d'ailleurs quantifié la déformation induite à chaque étape :

- ✓ pré-métallisation : déformation de 2%,
- ✓ bain électrolytique : déformation de 3%
- ✓ passage au four (combustion et recuit) : déformation de 1,5%

Cette anisotropie de structure résulte en une anisotropie des propriétés mécaniques car le comportement en traction dépend fortement du sens (long ou travers) dans lequel on prélève l'éprouvette. Badiche [3] avait déjà montré que la mousse de nickel était anisotrope. Dans le sens long, la contrainte à la rupture est beaucoup plus élevée alors que la déformation est, au contraire, plus faible, démontrant que ces deux propriétés sont antinomiques (cf. Figure IV - 8 et Tableau IV - 5). Les caractéristiques dans le sens travers respectent également les valeurs imposées par le cahier des charges (cf. Tableau IV - 1).

**Suivant les applications de la mousse de nickel, on peut au gré des propriétés recherchées, choisir une utilisation dans le sens long ou dans le sens travers.**

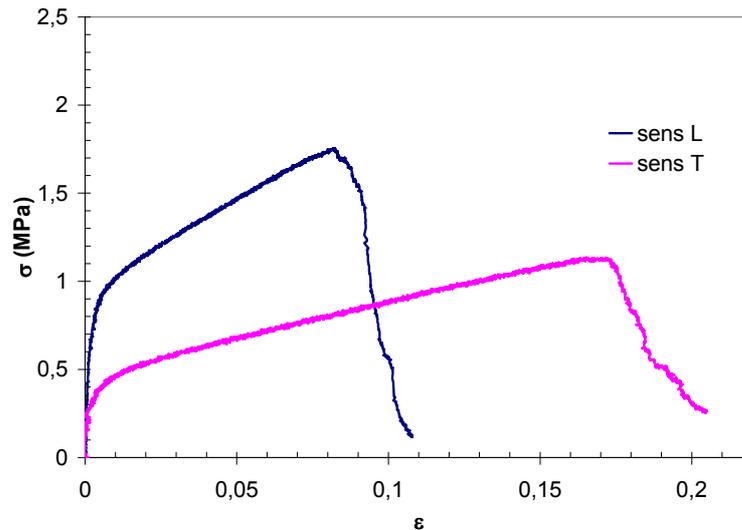


Figure IV - 8 : Comparaison des propriétés mécaniques dans le sens long et dans le sens travers pour une mousse de densité relative égale à 0,035

	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$
sens long	$1,73 \pm 0,05$	$0,080 \pm 0,003$
sens travers	$1,11 \pm 0,03$	$0,160 \pm 0,011$

Tableau IV - 5 : Contraintes et déformations à la rupture dans le sens long et le sens travers de la mousse de nickel recuite d'une densité relative de 0,035

#### I.4. Discussion autour de l'étape d'électrolyse

Une caractérisation mécanique a été menée sur les mousses de nickel produites par NiTECH, après chacune des différentes étapes du procédé. Le but de cette étude est de déterminer les améliorations possibles du procédé de fabrication tant en coût de production de la mousse métallique qu'en propriétés mécaniques.

L'électrolyse ne peut faire l'objet de modifications pour l'instant tant que les conclusions de la thèse débutée en 2001 à l'Ecole des Mines de Saint-Étienne n'ont pas encore été tirées. Cependant, ce dépôt électrolytique étant effectué dans un bain de sulfamate de nickel, la présence de soufre dans la mousse de nickel n'est pas impossible. Cet élément étant un véritable poison pour les propriétés mécaniques du nickel, il s'est avéré nécessaire de rechercher la présence de soufre sous forme de précipités ou d'éléments

ségrégés dans la mousse. Les spécifications concernant la composition chimique de la mousse après recuit sont synthétisées dans le *Tableau IV - 6*.

	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Cl</i>	<i>C</i>	<i>S</i>
(masse %)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,002	< 0,01	< 0,02

*Tableau IV - 6 : Spécifications concernant les concentrations maximales d'impuretés dans la mousse de nickel après recuit*

Une analyse à la microsonde de Castaing a été réalisée pour mesurer la teneur en soufre. La quantité de soufre est tellement faible qu'elle est indétectable par cette technique (< 500 ppm). La seconde solution envisagée pour détecter le soufre a été d'entreprendre des observations au Microscope Electronique à Transmission (MET).

Les lames minces, obtenues par ultra-microtomie, et observées au MET n'ont pas révélé la présence de précipités. Une des micrographies MET obtenues est représentée sur la *Figure IV - 9*. Pour tenter de détecter le soufre, nous avons effectué des analyses chimiques par microanalyse EDS à la fois aux joints et à l'intérieur des grains. L'encadré bleu désigne la zone analysée dans le grain et le spectre correspondant, de couleur bleue, est représenté sur la *Figure IV - 10*. L'encadré rouge montre la zone sondée au niveau du joint de grains et son analyse correspondante (spectre de couleur rouge) est superposée avec celle du grain. Les éléments détectés sont, bien évidemment, le nickel, le cuivre dont la présence est due au support de la lame mince, le silicium et le fer en très petites quantités. Par contre, aucune trace de soufre n'est détectée. Ce résultat est à considérer avec précaution car le soufre peut avoir ségrégué aux interfaces. Dans ce cas, cela se traduirait par un enrichissement aux joints de grains de quelques monocouches atomiques, ce qui est difficilement détectable. Une des méthodes permettant cette analyse aurait été la spectrométrie d'électrons Auger lors de la rupture in-situ de la mousse de nickel.

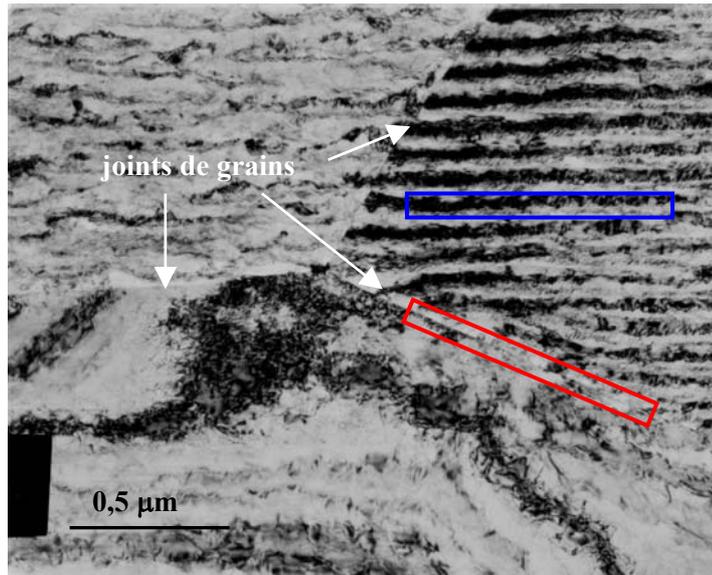


Figure IV - 9 : Micrographie MET d'une coupe d'un brin de mousse de nickel produite par NiTECH : visualisation de joints de grains

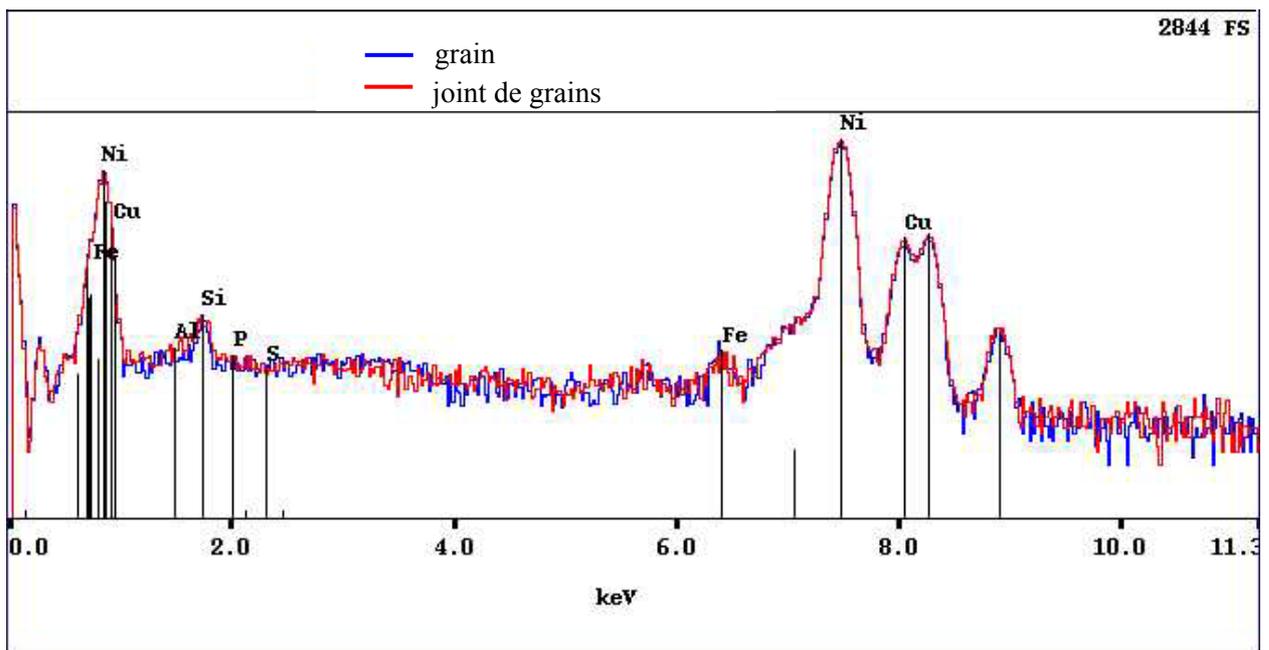


Figure IV - 10 : Spectre en énergie obtenu par microanalyse EDS à l'intérieur d'un grain et au niveau d'un joint de grains

Le soufre est connu depuis fort longtemps pour ségréger à la surface du nickel mais aussi aux joints de grains. Le moteur de la ségrégation interfaciale est l'abaissement de l'énergie libre d'interface, il suffit alors d'un recuit à une température appropriée pendant un temps suffisamment long pour qu'il permette le

transport des atomes d'impuretés aux joints de grains. Hondros & Seah [4] avaient prédit que le facteur d'enrichissement d'un élément serait inversement proportionnel à sa solubilité, ce qu'ils ont vérifié plus tard pour de nombreux systèmes [5, 6] (cf. Figure IV - 11). Ainsi, la solubilité du soufre dans le nickel étant faible, on peut s'attendre à ce que cet élément ségrège facilement aux joints de grains. Cette ségrégation résulte en une fragilisation intergranulaire, et à température ambiante en une incapacité du matériau à se déformer [7, 8]. Pour le nickel, la ségrégation intergranulaire peut apparaître avec des recuits à des températures supérieures à 600°C [7]. En général, pour les nuances de nickel industriel, il faut maintenir le métal en température pendant plusieurs heures. Dans notre cas, les traitements thermiques sont relativement courts (quelques minutes) et ne permettent sans doute pas l'activation de la diffusion des atomes de soluté. Toutefois, nous ne pourrions affirmer l'absence de ségrégation que lors de l'étude de l'étape de recuit (cf. paragraphe II). Si la mousse traitée thermiquement présentait une rupture majoritairement intergranulaire et une chute de la ductilité pour certains traitements, on serait en droit d'impliquer la présence de ségrégation interfaciale du soufre.

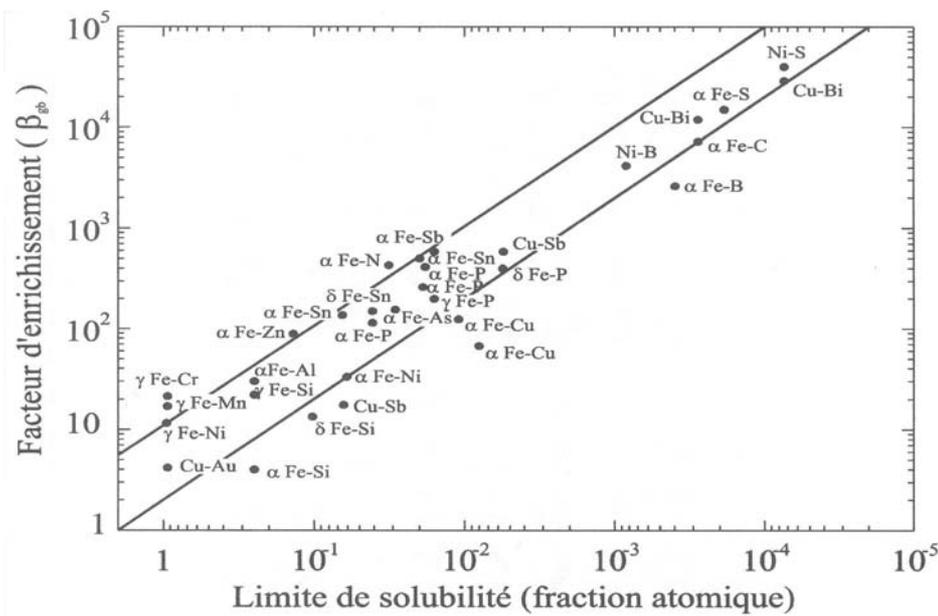


Figure IV - 11 : Relation entre la limite de solubilité d'un élément et de son taux de ségrégation au joint de grains (les couples sont donnés dans l'ordre matrice-ségrégant) d'après [9]

## II. Etude de l'étape de recuit

Après avoir caractérisé le produit fourni par NiTECH aux différents stades de sa production, l'étape qui offre des potentialités tant en gain de productivité qu'en propriétés mécaniques est sans contexte l'étape du traitement thermique. Le recuit est jusqu'à maintenant effectué à 1000°C sous atmosphère réductrice. Aussi, dans le cas présent, différentes conditions expérimentales de traitement thermique ont été explorées afin de mieux comprendre les processus mis en jeu. Les mousses recuites au laboratoire, de densité relative 0,035, ont été caractérisées métallurgiquement par analyse de la taille de grains et de la texture mais aussi mécaniquement par des essais de traction. L'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques a donc pu être étudiée. Finalement, un modèle inspiré par Gibson et Ashby [10] et étendu au cas élastoplastique est proposé afin de prévoir les caractéristiques mécaniques de la mousse de nickel connaissant sa densité relative, les propriétés du métal dense et la taille de grains (*cf. paragraphe III*). Une comparaison avec le nickel dense et massif a été faite ainsi qu'avec des feuillards de nickel. La comparaison avec des produits minces est justifiée par le fait que les brins de nickel sont très fins, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, lors du recuit, on parvient très facilement à une structure « bambou », et on peut s'attendre à observer, sur les propriétés mécaniques, un effet de l'épaisseur de l'échantillon comme cela est fréquemment le cas pour les produits plats [11]. La microstructure de la mousse est schématisée sur la *Figure IV - 12*, de l'échelle millimétrique (cellule) à l'échelle micrométrique (brin).

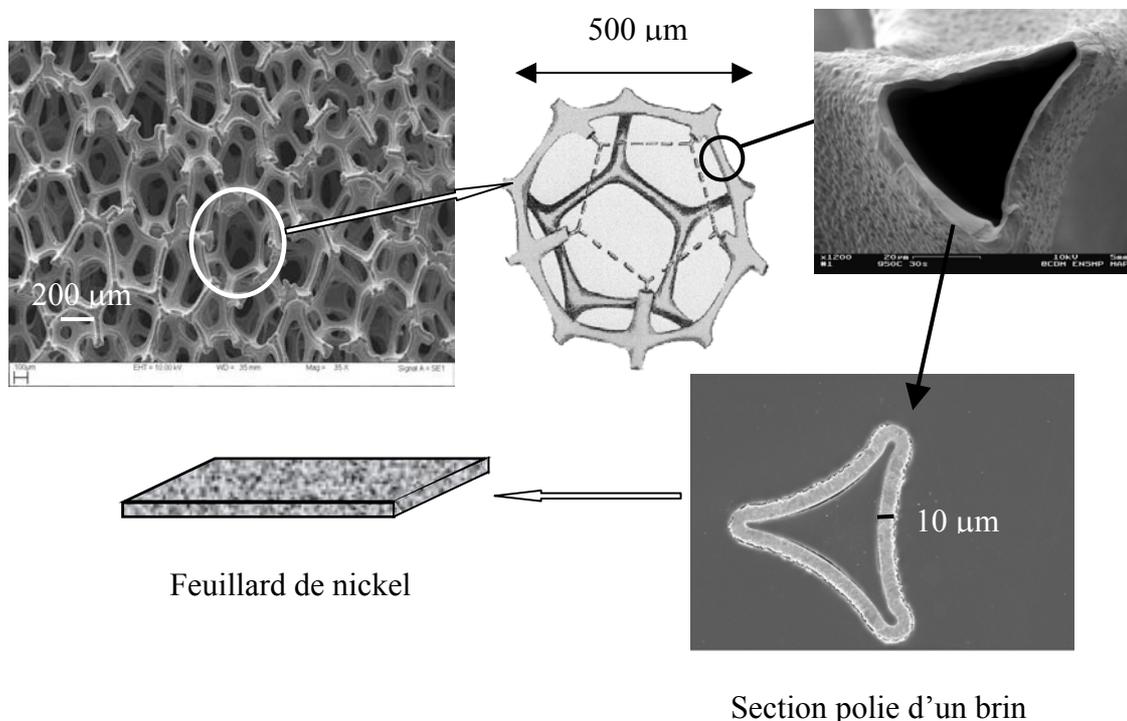
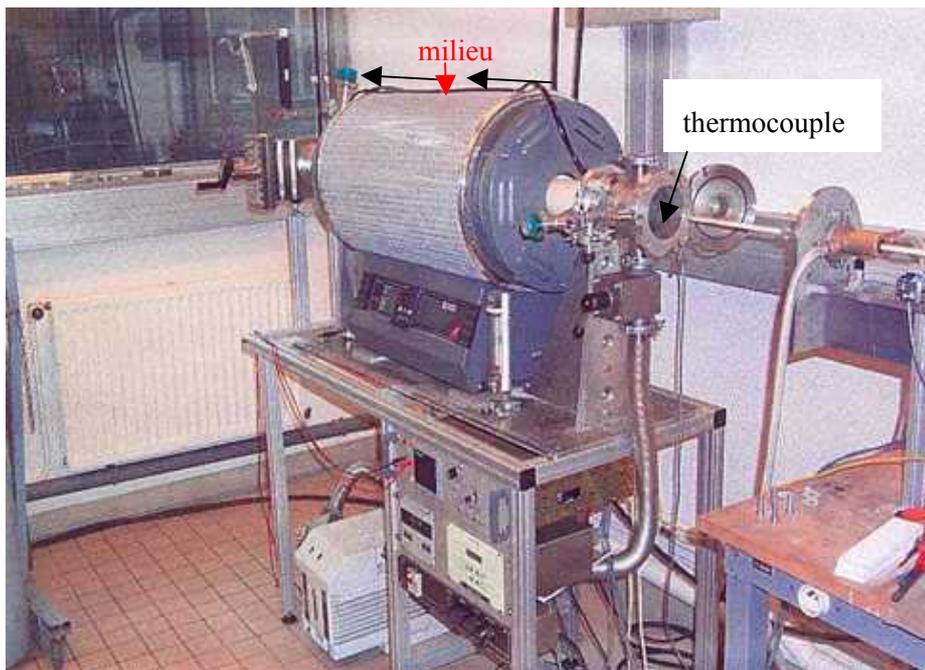


Figure IV - 12 : Zoom sur la microstructure de la mousse de nickel

## **II.1. Dispositif expérimental et choix des conditions de traitement thermique**

### ***II.1.1. Les mousses de nickel***

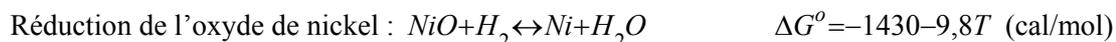
La mousse de nickel après l'étape de pyrolyse est déposée sur un support lui-même constitué de mousse de nickel. Cette navette, en contact avec un thermocouple de type K, est introduite jusqu'au milieu du four à une vitesse de chauffe de 5°C/s (cf. *Figure IV - 13*). L'échantillon est maintenu à 850, 950, ou 1050°C pendant des paliers variant de 30 s à 8 min. (cf. *Tableau IV - 7*), avant d'être refroidi puis récupéré à la sortie du four. Les températures de recuit ne peuvent néanmoins pas être trop basses car les temps de maintien étudiés sont relativement courts et la température de recristallisation du nickel est de 370°C [12]. L'atmosphère utilisée est de l'azote hydrogéné avec une concentration en hydrogène de 10% en volume, deux fois inférieure à celle utilisée par NiTECH.



*Figure IV - 13 : Four utilisé au laboratoire pour le traitement de recuit*

Les conditions expérimentales ont été choisies de manière à permettre la réduction des oxydes de NiO formés à l'issue de la « pyrolyse », et à ne pas endommager le tapis du four utilisé par NiTECH qui est en acier inoxydable 314L. Des calculs thermodynamiques ont été effectués pour vérifier la validité de ces choix de temps et température. Cette étape doit permettre également l'élimination des traces de carbone résiduel après dégradation thermique.

Les équilibres mis en jeu sont les suivants ( $p_{H_2} = 0,1 \text{ atm}$ ) :



Afin que les réactions de réduction du NiO et d'oxydation du carbone se produisent, il est nécessaire de remplir les conditions spécifiées dans le *Tableau IV - 8*. La valeur maximale du point de rosée mesurée par Descamps dans le four était de  $29^\circ\text{C}$  [2]. Il n'y a donc aucun souci pour la bonne réalisation du recuit.

Température (°C)	850			950			1050		
	temps (min.)	0,5	2	8	0,5	2	8	0,5	2

*Tableau IV - 7 : Récapitulatif des traitements thermiques explorés*

$T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$
$7,4 \cdot 10^{-3} < p_{H_2O} < 26,8 \text{ atm}$	$2,2 \cdot 10^{-3} < p_{H_2O} < 25,5 \text{ atm}$	$4,0 \cdot 10^{-3} < p_{H_2O} < 24,4 \text{ atm}$
$0 < T_{\text{rosée}} < 228^\circ\text{C}$	$0 < T_{\text{rosée}} < 225^\circ\text{C}$	$0 < T_{\text{rosée}} < 223^\circ\text{C}$

*Tableau IV - 8 : Conditions à remplir pour réduire NiO et oxyder le carbone résiduel (pression partielle de vapeur d'eau)*

### ***II.1.2. Les feuillards de nickel***

Les feuillards utilisés ont une épaisseur de 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Ils sont fournis par la société Goodfellow. Le feuillard de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est probablement élaboré par dépôt électrolytique ou dépôt CVD et sa microstructure, présentée plus tard dans le *paragraphe II.2.2*. va dans ce sens. Il a une teneur en nickel de 99,95 %, tandis que celui de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est livré à l'état recuit par Goodfellow et contient 99,98 %

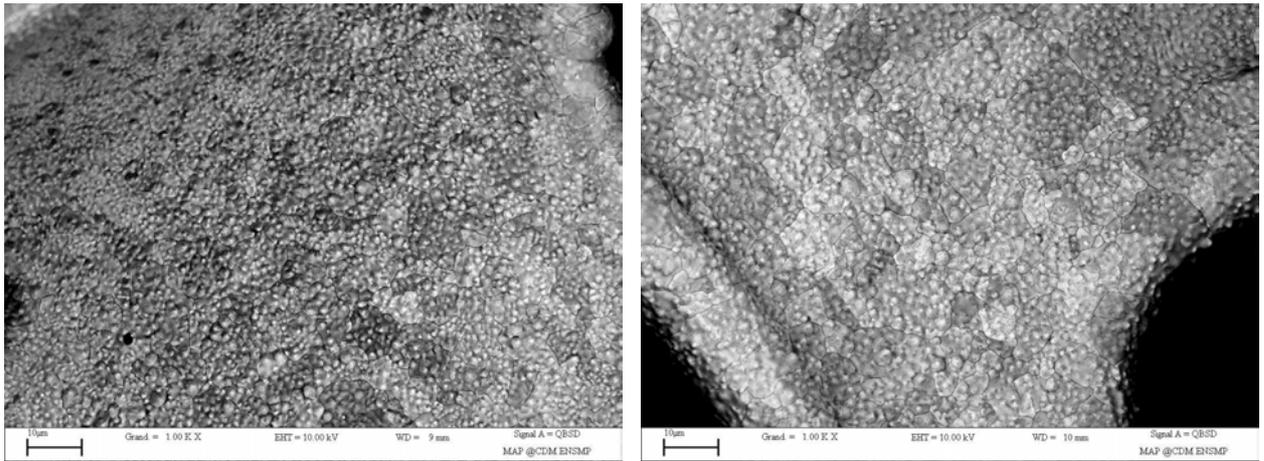
de nickel. Goodfellow ne nous a pas fourni de renseignements précis quant au procédé d'élaboration et aux conditions opératoires du recuit. Les deux types de feuillards ont été traités thermiquement dans le même four que celui utilisé pour les mousses. Les températures de recuit ont varié entre 400 et 1300°C, soit un domaine plus large que pour les mousses. Les temps de maintien ont, quant à eux, varié entre 3 et 6 h.

## **II.2. Propriétés de la mousse et des feuillards après traitement thermique**

### ***II.2.1. Mécanismes de croissance des grains***

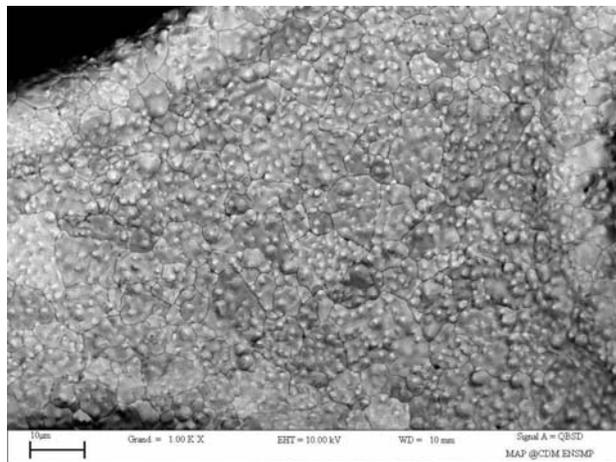
#### ***II.2.1.1. La mousse de nickel***

Une fois les échantillons recuits, la taille de grains a été mesurée. Les micrographies MEB de chaque maintien en température sont présentées sur la *Figure IV - 14* pour 850°C, sur la *Figure IV - 15* pour 950°C et enfin sur la *Figure IV - 16* pour 1050°C. La forte rugosité à la surface des grains héritée très certainement de l'électrolyse diminue fortement lorsque la température ou le temps augmente. Les tailles de grains ont été mesurées par analyse d'images conventionnelle. A partir des micrographies MEB, les contours des joints de grains ont été redessinés comme indiqué sur la *Figure IV - 17*, car il a fallu discerner les joints de grains des macles. L'image résultante a été binarisée de sorte que les joints de grains apparaissent en blanc tandis que l'intérieur des grains apparaît en gris. Le logiciel Scion a ensuite été utilisé pour mesurer l'aire des grains par le dénombrement de pixels associés à chaque sous-ensemble gris. Le diamètre moyen des grains a été déduit en assimilant ces sous-ensembles à des grains circulaires. La taille de grains moyenne des mousses de nickel varie de 5 à 12  $\mu\text{m}$  et la *Figure IV - 18* présente son évolution en fonction du traitement thermique. Au regard de la distribution des tailles de grains, on peut noter que la dispersion est importante. Par ailleurs, pour les faibles tailles de grains, la structure dans l'épaisseur du brin est polycristalline et devient monocristalline lorsque la taille de grains devient égale à l'épaisseur du brin.



(a)

(b)



(c)

*Figure IV - 14 : Micrographies MEB de la surface de la mousse de nickel après des traitements thermiques à 850°C sous azote hydrogéné (10% H<sub>2</sub>) pendant (a) 30 s, (b) 2 min. et (c) 8min.*

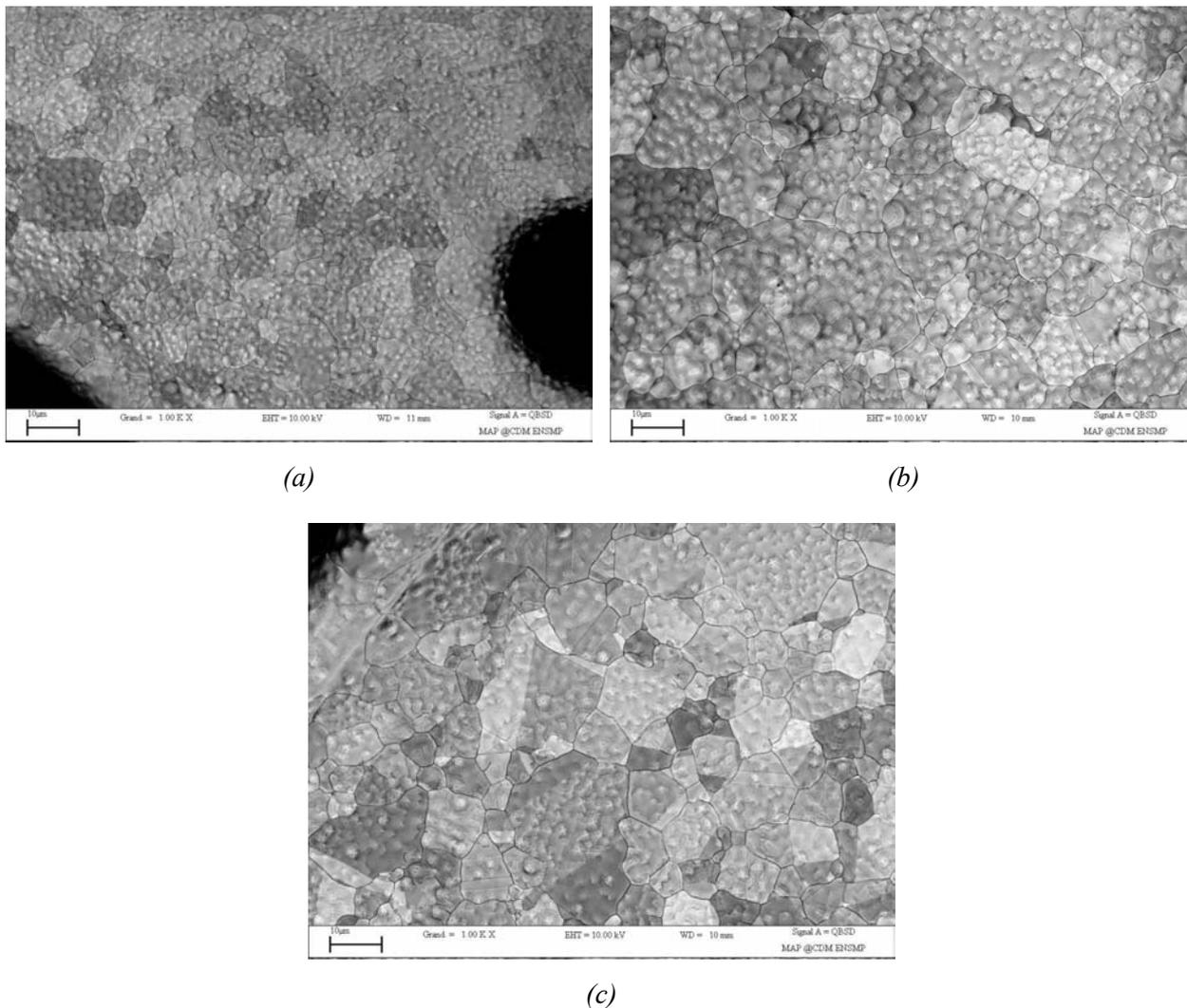


Figure IV - 15 : Micrographies MEB de la surface de la mousse de nickel après des traitements thermiques à 950°C sous azote hydrogéné (10% H<sub>2</sub>) pendant (a) 30 s, (b) 2 min. et (c) 8min.

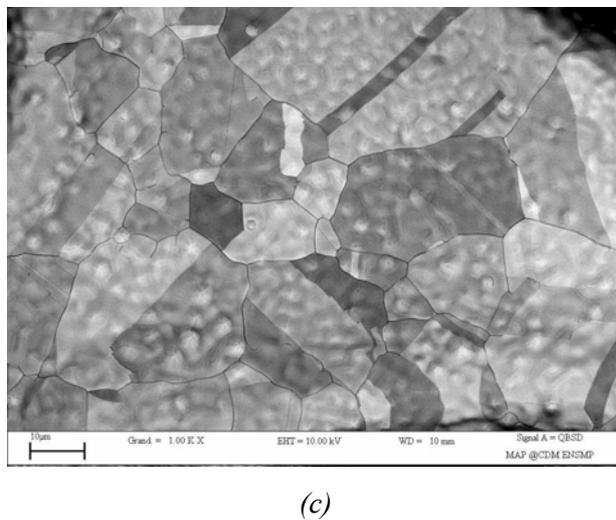
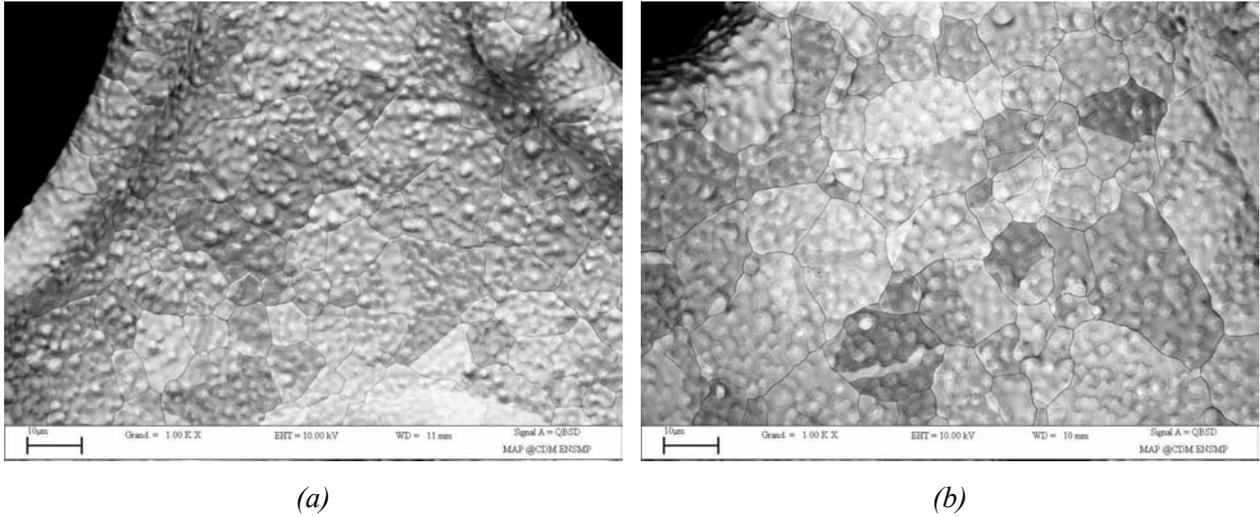


Figure IV - 16 : Micrographies MEB de la surface de la mousse de nickel après des traitements thermiques à 1050°C sous azote hydrogéné (10% H<sub>2</sub>) pendant (a) 30 s, (b) 2 min. et (c) 8min.

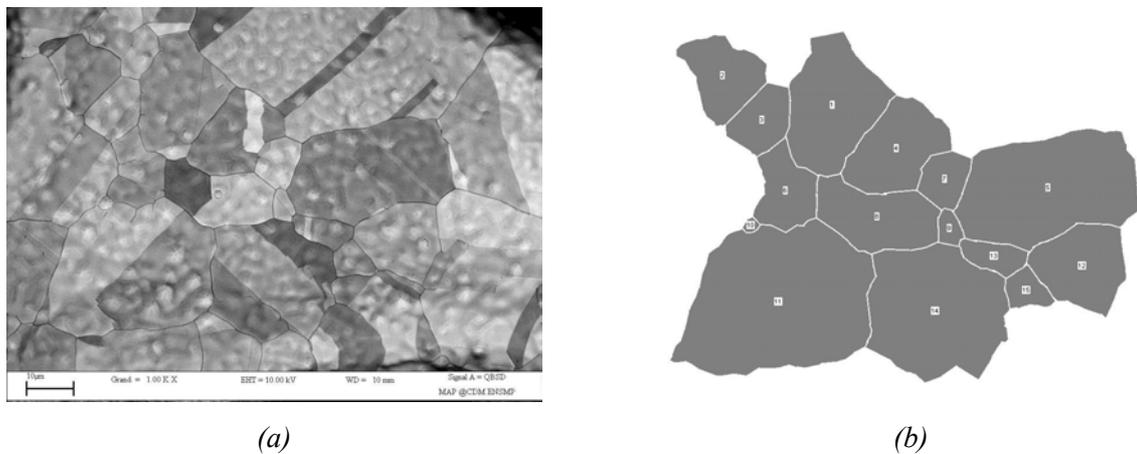


Figure IV - 17 : Procédure de la mesure de la taille de grains (a) micrographie MEB de la surface d'un brin de nickel après recuit et (b) tracé correspondant des joints de grains

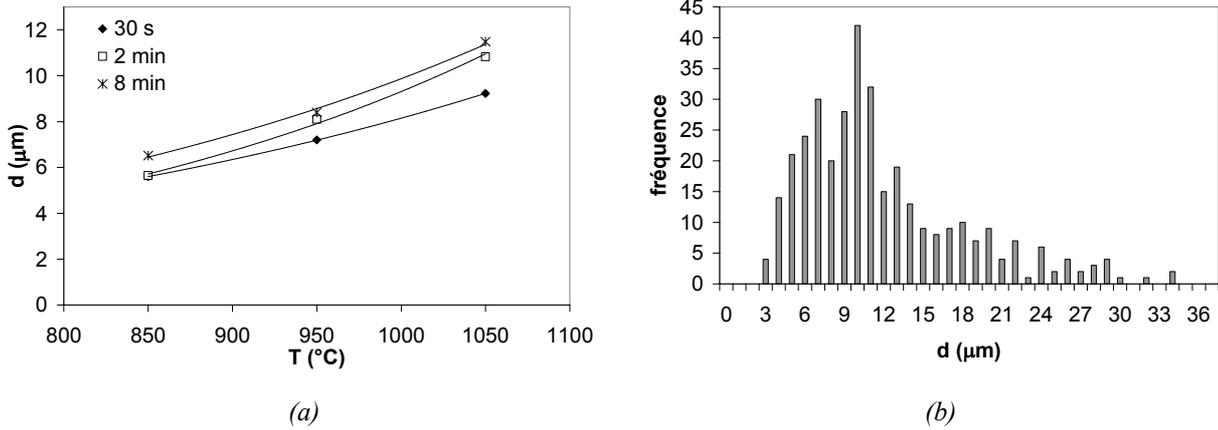


Figure IV - 18 : Mesures des tailles de grains pour les mousses de nickel traitées au laboratoire : (a) évolution de la taille moyenne des grains,  $d$ , en fonction de la température de traitement thermique et (b) histogramme représentant la dispersion de la taille de grains pour une mousse de nickel traitée à  $1050^{\circ}\text{C}$  pendant 8 min. ( $d = 12 \mu\text{m}$  en moyenne)

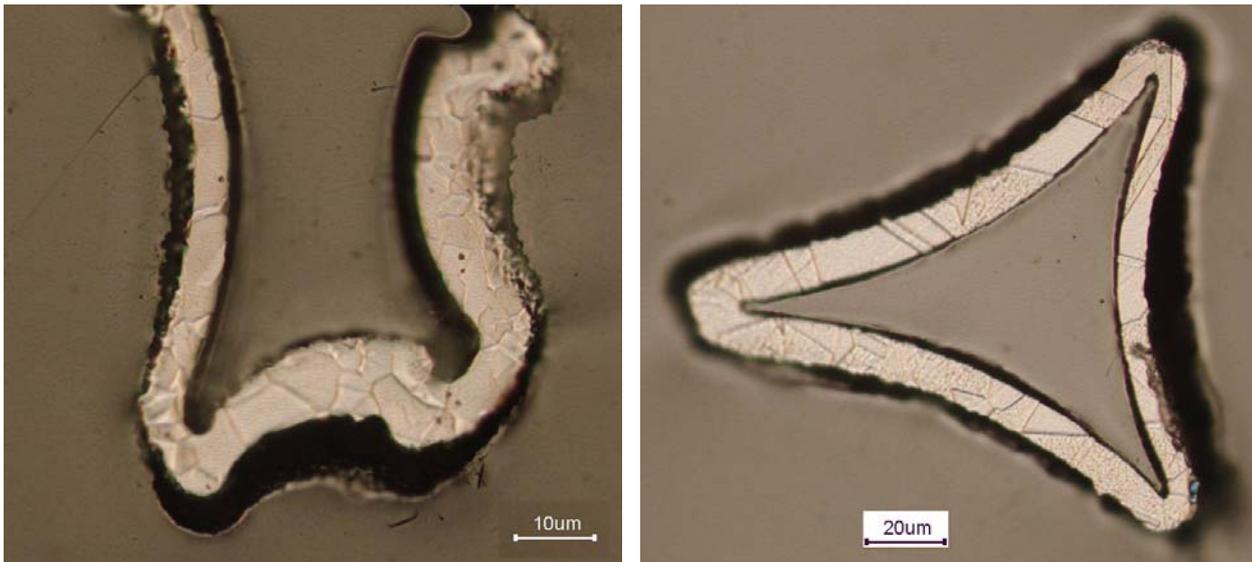


Figure IV - 19 : Micrographies optiques de mousses de nickel en coupe après attaque chimique pour un traitement thermique (a) à  $850^{\circ}\text{C}$  pendant 2 min. ( $d = 6 \mu\text{m}$ ) et (b) à  $1050^{\circ}\text{C}$  pendant 8 min. ( $d = 12 \mu\text{m}$ )

De ces tailles de grains, on peut quantifier l'énergie d'activation associée au phénomène de croissance des grains dans la mousse de nickel. On trouve dans la littérature différentes relations exprimant la croissance des grains.

La première loi de croissance du grain est celle de Hillert qui s'écrit :

$$\boxed{d^n - d_0^n = k \cdot t} \quad (IV - 1)$$

avec  $d$  la taille moyenne des grains,  $d_0$  la taille de grains initiale,  $n$  l'exposant de la croissance de grains,  $t$  le temps.

Le paramètre cinétique  $k$  est une fonction dépendante de la température et suit la loi

$$d'Arrhenius : k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où  $k_0$  est une constante,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température de traitement thermique.

Ne connaissant pas la valeur de  $d_0$ , nous faisons l'hypothèse qu'elle est voisine de zéro, comme la plupart des auteurs utilisant la relation (IV-1). Dans ce cas,  $d = (k \cdot t)^{1/n}$  et on retrouve la relation employée par Randle & Horton qui ont étudié le grossissement des grains pour le nickel pur et massif [13]. Ainsi, pour une température de traitement constante, on détermine le coefficient  $n$  qui est l'inverse de la pente de la droite  $\ln(d) = f(\ln(t))$ . Pour un temps de maintien constant, on calcule  $-E_a/nR$  qui est la pente de la droite  $\ln(d) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Nous avons ainsi trouvé  $n = 16$  et  $E_a/n = 35$  kJ/mol, soit  $E_a = 567$  kJ/mol. Ces valeurs sont un peu étonnantes dans le sens où  $n$  et l'énergie d'activation sont anormalement élevés. Randle & Horton ont trouvé, pour des tailles de grains comprises entre 124 et 360  $\mu\text{m}$ , des résultats plus cohérents, soit  $n = 2$ , et  $E_a = 200$  kJ/mol, ce qui est plus proche des énergies d'auto-diffusion du nickel en volume ( $E_a = 284$  kJ/mol [14]) ou aux joints de grains ( $E_a = 115$  kJ/mol [14]). Rappelons toutefois que nous avons fait l'hypothèse que la taille de grains initiale est voisine de zéro. Or, nos tailles de grains après recuit sont assez faibles, 12  $\mu\text{m}$  au plus, et on ne peut sans doute pas négliger  $d_0$  par rapport à  $d$ . Regardons alors l'influence de  $d_0$  sur les valeurs de  $n$  et  $E_a$  calculées (cf. *Tableau IV - 9*). La taille de grains initiale ne modifie guère l'énergie d'activation et aucunement le coefficient  $n$  lorsque l'on utilise la relation (IV-1).

$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	0	1	2	3	4	5
$n$	16	16	16	16	16	16
$E_a$ (kJ/mol)	567	573	574	574	575	581

*Tableau IV - 9 : Influence de la taille de grains initiale sur le calcul de  $n$  et  $E_a$  avec l'équation (IV-1) pour la mousse de nickel*

Considérons une autre expression utilisée par Iordache & al. [15] qui ont étudié la cinétique de croissance de grains dans un nickel nanocristallin :

$$d - d_0 = k \cdot t^{1/n} \tag{IV - 2}$$

On calcule  $n$  de la même manière que précédemment. Pour un temps de maintien constant, la pente de la droite  $\ln(d - d_0) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est cette fois  $-E_a/R$ . Iordache & al. ont trouvé  $n = 6-7$  et  $E_a = 102$  kJ/mol. Avec cette expression, la taille de grains initiale a une influence considérable sur les valeurs calculées et on se rapproche des données trouvées dans la littérature lorsque  $d_0$  vaut 5  $\mu\text{m}$  (cf. *Tableau IV - 10*). Cette valeur de  $d_0$  correspond en réalité à la taille de grains mesurée après un recuit associé au couple ( $T, t$ ) le plus petit.

$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	0	1	2	3	4	5
$n$	16	14	12	9,5	7,5	5
$E_a$ (kJ/mol)	35	41	48	58	76	116

*Tableau IV - 10 : Influence de la taille de grains initiale sur le calcul de  $n$  et  $E_a$  avec l'équation (IV-2) pour la mousse de nickel*

### **II.2.1.2. Les feuilards de nickel**

A l'instar des mesures sur les mousses de nickel, les tailles de grains ont été obtenues par analyse d'images, de manière classique, en les assimilant à des grains circulaires. La *Figure IV - 20* présente l'évolution de la taille de grains pour des traitements thermiques de 3 h. à des températures fort différentes, 600°C et 1100°C. Concernant les feuilards d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$ , les grains ont des tailles moyennes variant de 3 à 31  $\mu\text{m}$  (cf. *Figure IV - 21*). Deux configurations sont observées, la première présente plusieurs grains dans l'épaisseur (cf. *Figure IV - 22 (a)*) et la seconde présente une microstructure « bambou » (cf. *Figure IV - 22 (b)*).

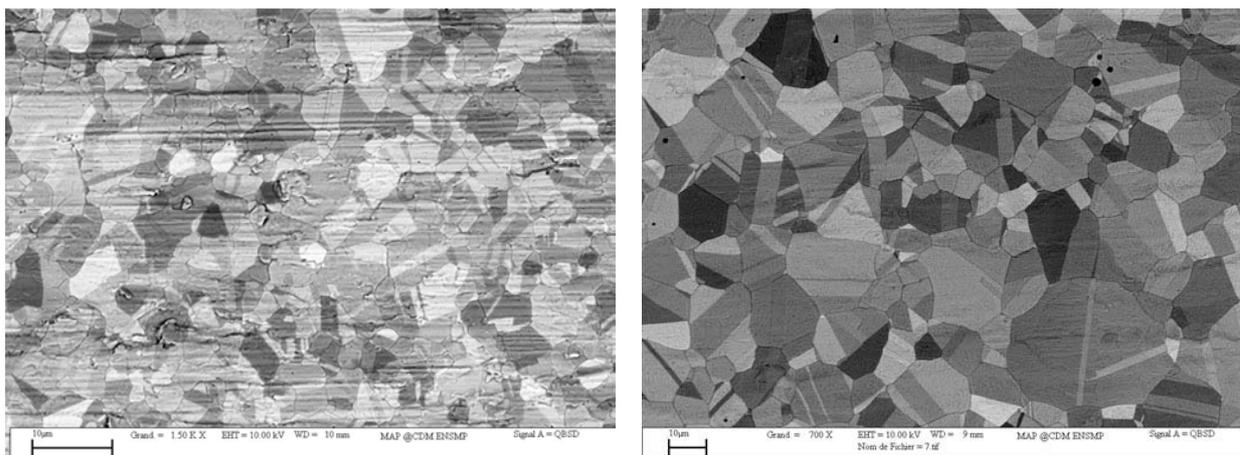


Figure IV - 20 : Micrographies MEB de la surface de feuillards d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  traités pendant 3 h. à (a) 600°C et (b) 1100°C

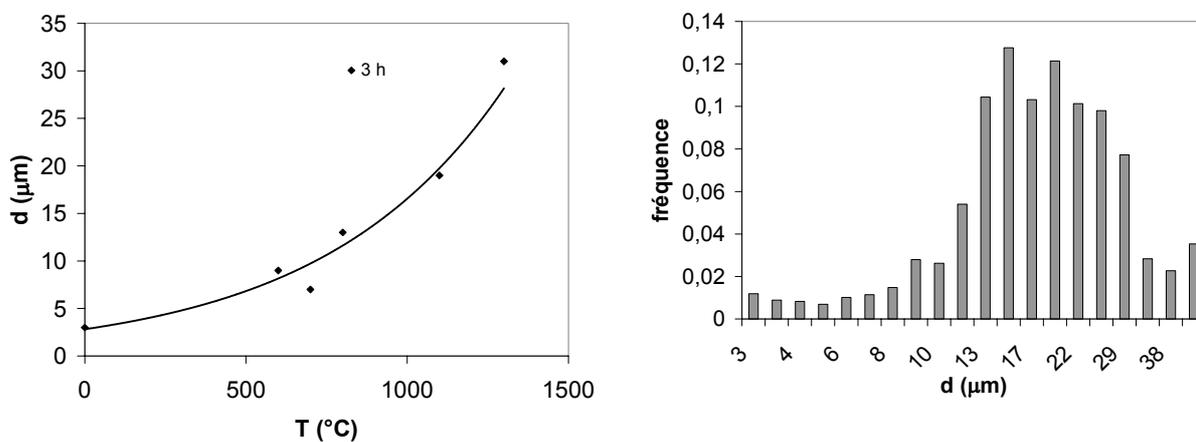


Figure IV - 21 : Mesures des tailles de grains pour les feuillards de nickel traitées au laboratoire : (a) évolution de la taille moyenne des grains pour le feuillard d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  en fonction de la température pour un traitement de 3 heures et (b) histogramme représentant la dispersion de la taille de grains pour un feuillard de 10  $\mu\text{m}$  traité à 1100°C pendant 3 h. ( $d = 19 \mu\text{m}$  en moyenne)

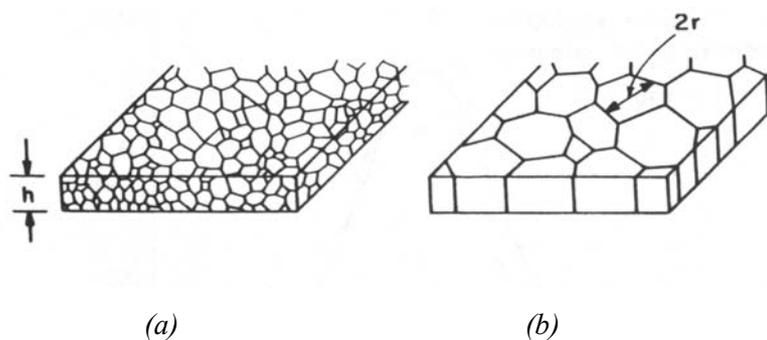


Figure IV - 22 : Configurations possibles après recuit d'un feuillard de 10  $\mu\text{m}$  (a) plusieurs grains dans l'épaisseur et (b) microstructure « bambou »

Pour le feuillard de 50  $\mu\text{m}$ , les tailles moyennes varient de 57 à 240  $\mu\text{m}$  (cf. Figure IV - 23), et les grains sont, de ce fait, presque toujours colonnaires sauf à l'état brut de réception. Pour ce dernier feuillard, les joints de grains sont difficilement observables et la quantité importante de macles a rendu délicate la détermination de la taille de grains. Aussi, nous avons parfois fait appel à la technique EBSD pour obtenir une taille moyenne de grains selon que l'on considère ou non les joints de macles comme étant des joints de grains (cf. Figure IV - 24).

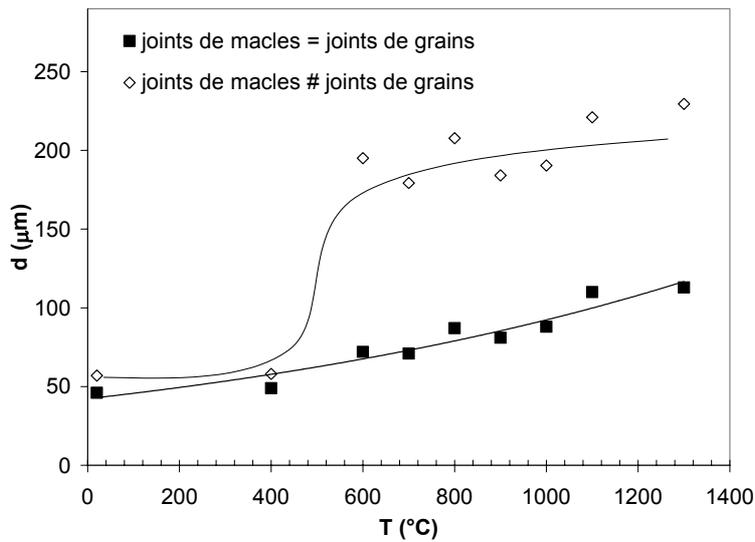


Figure IV - 23 : Evolution de la taille moyenne de grains pour le feuillard d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  après un traitement thermique de 3 heures à différentes températures

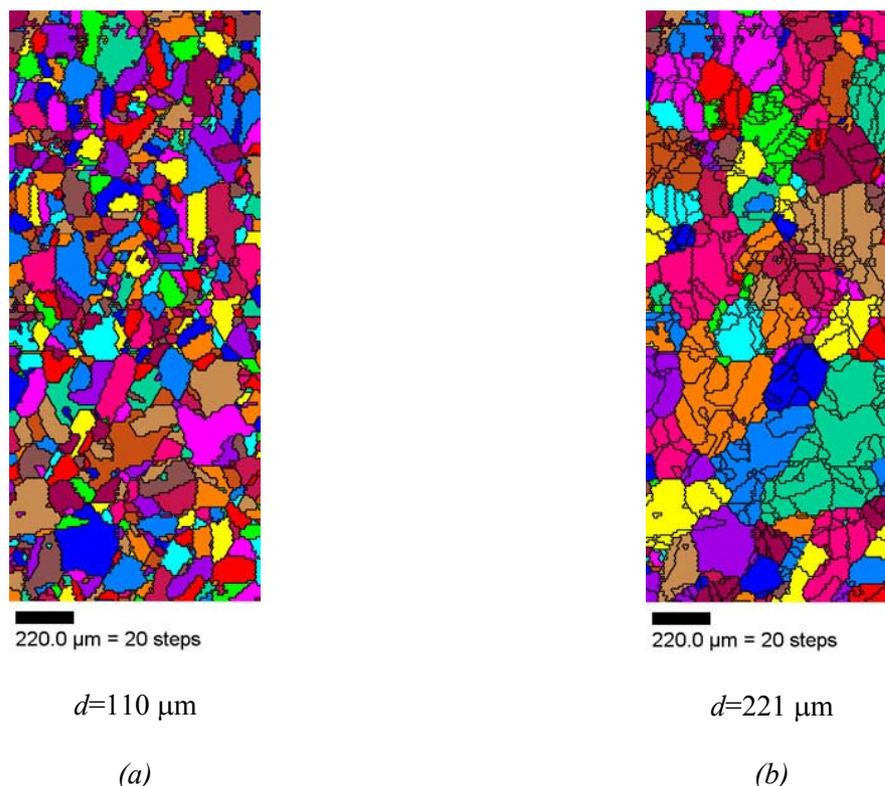


Figure IV - 24 : Cartographies des grains grâce à la technique EBSD pour le feuillard de  $50 \mu\text{m}$  après un traitement thermique à  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 heures (a) les lignes noires indiquent des désorientations entre grains supérieures à  $15^\circ$  et (b) cartographie des grains de la même zone après avoir éliminé les joints de macles ( $60^\circ\langle 111 \rangle$ )

La taille moyenne des grains du feuillard de  $50 \mu\text{m}$  atteint rapidement  $200 \mu\text{m}$ . En principe, la croissance normale des grains stagne une fois que la taille de grains est comparable à l'épaisseur du film [11, 16]. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet d'épaisseur de l'échantillon [17]. La croissance normale des grains atteint un taux de saturation (elle ralentit puis s'arrête) une fois que la structure est totalement colonnaire, c'est-à-dire une fois que tous les joints de grains rencontrent les deux surfaces libres du film. La force motrice de la croissance de grain, dans un film ayant une microstructure « bambou », devient alors plus faible en comparaison avec celle d'un matériau dense, cependant elle n'est pas nulle. Pour expliquer le ralentissement du grossissement des grains dans les feuillets, il est nécessaire d'invoquer le développement d'une force de résistance. Par exemple, Mullins [16] a démontré que la formation de sillons thermiques (« thermal grooving ») aux endroits où les joints de grains interceptent la surface du feuillard est responsable d'un ralentissement de la migration des joints par un phénomène d'ancrage du joint. La théorie de Mullins a été étendue par Frost et al. [18] et la croissance des grains dans les films a pu être assez bien modélisée.

Si on considère un seul grain dans un film d'épaisseur  $S$  dont les joints sont ancrés par la formation de sillons thermiques (cf. Figure IV - 25), l'angle  $\theta_g$  du sillon est déterminé par l'équilibre entre les forces provenant de l'énergie du joint de grains  $\gamma_b$  et l'énergie de la surface  $\gamma_{sur}$  et s'exprime par :

$$\theta_g = \arcsin\left(\frac{\gamma_b}{2\gamma_{sur}}\right) \approx \frac{\gamma_b}{2\gamma_{sur}} \quad (IV - 3)$$

Le joint de grains peut se désancrer du sillon si, à la surface, il dévie d'un angle d'environ égal à  $\theta_g$  par rapport à la perpendiculaire correspondant à un rayon de courbure  $R_2$  de :

$$R_2 = \frac{S}{2 \cdot \sin\theta_g} \quad (IV - 4)$$

La pression d'ancrage due au « thermal grooving » s'écrit donc :

$$P_g = \frac{\gamma_b}{R_2} = \frac{\gamma_b^2}{S\gamma_{sur}} \quad (IV - 5)$$

Cette pression s'oppose à celle due au rayon de courbure  $R_1$ ,  $P$  ( $P = \alpha\gamma_b/R_1$ ,  $\alpha$  étant une constante).

Si  $P_g > P$ , la croissance de grains est inexistante, et on peut alors en déduire une taille de grains limite au delà de laquelle les grains ne grossissent plus :

$$d_l = \frac{2\alpha S\gamma_{sur}}{\gamma_b} = \frac{cS\gamma_{sur}}{\gamma_b} \quad (IV - 6)$$

La constante  $c$  a été estimée à 0,6 par Mullins [16] et à 0,9 par les simulations numériques de Frost et al [18]. Comme  $\gamma_{sur} \approx 3\gamma_b$ , la taille de grains limite pour la croissance normale est, par conséquent, égale à 2 à 3 fois l'épaisseur, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de Beck et al. [19].

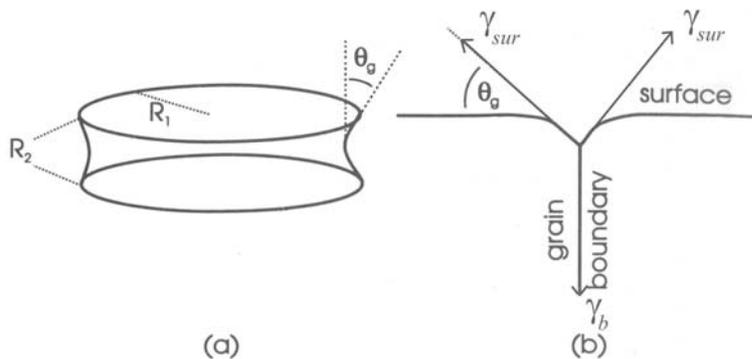
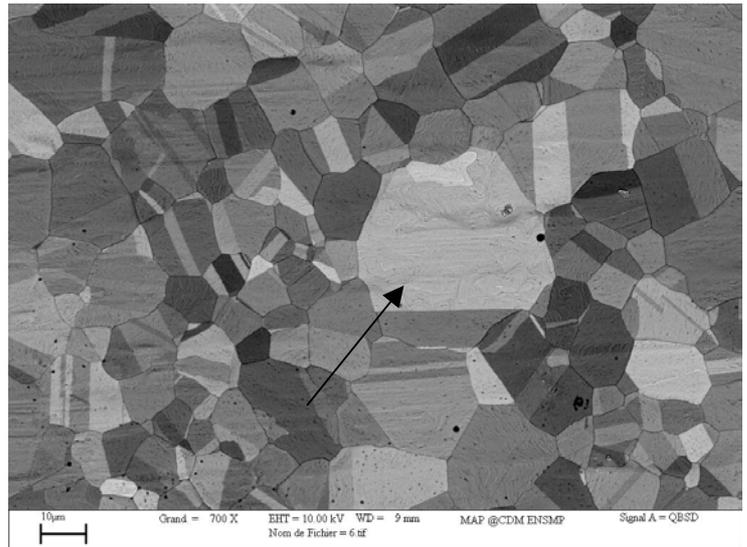


Figure IV - 25 : Sillons thermiques dans un échantillon mince : (a) forme d'un grain isolé dans un feuillard et (b) sillon thermique à la surface

Dans notre cas, la taille de grains atteint rapidement 200  $\mu\text{m}$ , puis croît assez lentement et sature vers 240  $\mu\text{m}$ , soit environ 5 fois l'épaisseur du feuillard. La taille de grains maximale atteinte par le feuillard de 10  $\mu\text{m}$  est, quant à elle, de 31  $\mu\text{m}$ , soit 3 fois son épaisseur. Aussi, au-delà de 30  $\mu\text{m}$ , la croissance de grains est anormale. Dans ce cas, une petite fraction de grains continue à grossir très rapidement aux dépens des autres grains. En réalité, on observe ce phénomène dès que la taille moyenne des grains,  $d$ , atteint 19  $\mu\text{m}$ , soit 2 fois l'épaisseur du feuillard, pour lequel quelques grains de taille nettement supérieure à celle des grains voisins sont repérés (cf. Figure IV - 26)



*Figure IV - 26 : Micrographie MEB de la surface d'un feuillard d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  traité thermiquement à 1100°C-3h. : visualisation d'une croissance anormale de grains*

Un phénomène similaire a déjà été observé dans des feuilles de métaux purs tels que Au [20], Zn [21], et Pt [22]. Pour expliquer ce mécanisme, le grossissement des grains dans un feuillard mince n'est peut-être pas provoqué seulement par la courbure des joints de grains mais aussi par la différence d'énergie de surface entre deux grains adjacents [23]. Les simulations numériques 2D réalisées par Srolovitz [24] et Rollett et al. [25] représentent assez bien la croissance anormale des grains dans les films minces.

Si la différence d'énergie de surface entre deux grains adjacents vaut  $\Delta\gamma_{sur}$  alors la force motrice nécessaire pour la migration d'un joint de grains est définie par  $P_s = \beta\Delta\gamma_{sur}/S$ . La vitesse de croissance nécessaire pour éliminer l'ancrage dû au « thermal grooving » prend la forme suivante :

$$v = M \cdot (P_s - P_g) = \frac{M}{S} \left( \beta \cdot \Delta\gamma_{sur} - \frac{\gamma_b^2}{\gamma_{sur}} \right) \quad (IV - 7)$$

où  $M$  représente la mobilité du joint de grains. La condition requise pour observer une croissance anormale se traduit par  $v > 0$  :

soit :

$$\beta \cdot \Delta\gamma_{sur} > \frac{\gamma_b^2}{\gamma_{sur}} \quad (IV - 8)$$

ou bien

$$\frac{\Delta\gamma_{sur}}{\gamma_{sur}} > \beta^* \cdot \left( \frac{\gamma_b}{\gamma_{sur}} \right)^2 \quad (IV - 9)$$

La constante  $\beta^*$  a été calculée par Mullins [16] et par Frost et al. [26] comme étant égale à 1/6.

En prenant  $\gamma_{sur} \approx 3\gamma_b$ ,  $\Delta\gamma_{sur} > 0,02\gamma_{sur}$ , on montre ainsi que quelques pour cent de différence de l'énergie de surface suffisent pour permettre une croissance anormale dans un film mince. Ceci peut expliquer les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude avec des tailles de grains plus de 3 fois supérieures à l'épaisseur du feuillard. L'origine de la différence  $\Delta\gamma_{sur}$  peut être la dépendance de l'énergie de surface par rapport à l'orientation de la normale à la surface dans le repère cristallographique c.f.c. (diagramme de Wulff). Ceci nous amène à nous intéresser à la texture des mousses et des feuillards dans le paragraphe suivant.

L'énergie d'activation  $E_a$  pour le feuillard d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ , associée à la migration des joints de grains, calculée avec l'équation (IV-2) est de 120 kJ/mol entre 400 et 600°C et seulement de 4 kJ/mol pour des températures supérieures à 600°C (cf. Figure IV - 27) en posant  $d_0 = 57 \mu\text{m}$ . Au-delà de cette température de 600°C où  $d = 3$  à  $4d_0$ , l'effet d'épaisseur de l'échantillon ralentit fortement la migration des joints de grains. Pour le feuillard de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, l'énergie d'activation est estimée à 98 kJ/mol, en considérant que la taille de grains initiale est celle du recuit le plus faible, soit 7  $\mu\text{m}$ . On retrouve, dans les deux cas, des valeurs d'énergie d'activation proches de celle de l'auto-diffusion du nickel aux joints de grains qui est de 115 kJ/mol [14].

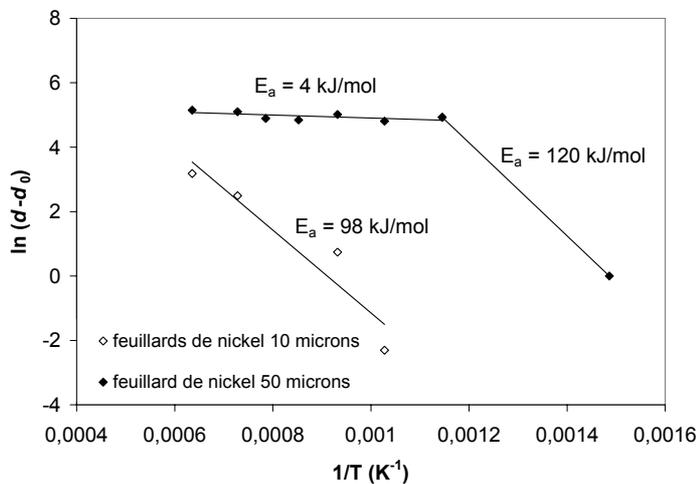


Figure IV - 27 : Calcul de l'énergie d'activation de la migration des joints de grains pour les feuillards de 10 et 50  $\mu\text{m}$

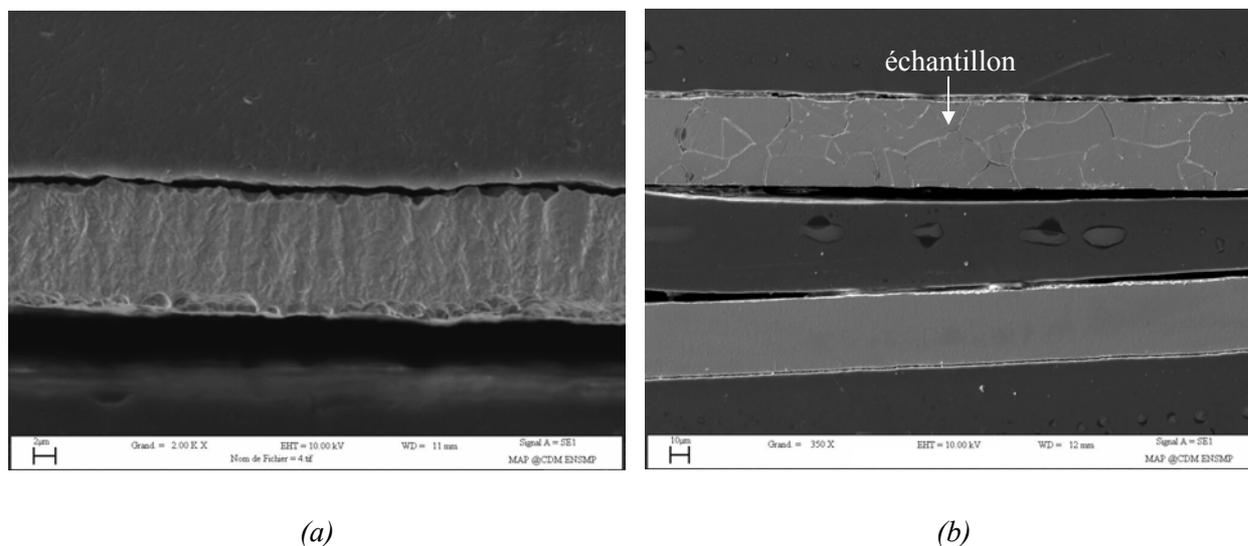
### II.2.2. Etude de la texture

La technique EBSD a été utilisée pour étudier la structure cristallographique de la mousse de nickel. Le procédé électrolytique pourrait induire une texture du métal après traitement thermique. Ainsi, on peut

vérifier le caractère isotrope ou anisotrope du dépôt recuit. La même étude a été conduite sur les feuillets de nickel, pour constater la présence ou non de texture marquée après traitement thermique. Rappelons que le feuillet d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  a une pureté de 99,95 % et est élaboré par un dépôt électrolytique ou CVD tandis que celui de 50  $\mu\text{m}$  contient 99,98 % de nickel et est livré à l'état recuit par le fournisseur Goodfellow. Les premières expériences menées en EBSD ont été réalisées sur les feuillets car cette technique demande une préparation métallographique moins complexe que pour les mousses.

La technique EBSD a permis de déterminer l'orientation cristalline locale grâce à l'indexation de clichés de Kikuchi (la méthode est détaillée dans le *Chapitre II*).

Les films ont, tout d'abord été observés au MEB avant recuit pour connaître la structure du matériau brut de réception. Dans le cas du film le plus mince, on observe des grains colonnaires comme montré en *Figure IV - 28 (a)*. Par contre, le film le plus épais, qui lui est fourni après un recuit, contient déjà des grains assez gros (environ 60  $\mu\text{m}$ ) quasiment sans direction privilégiée (cf. *Figure IV - 28 (b)*).



*Figure IV - 28 : Micrographies en coupe après attaque chimique du feuillet d'épaisseur (a) 10  $\mu\text{m}$  et (b) 50  $\mu\text{m}$*

D'après la littérature, il est démontré que la normale à l'échantillon, pour des films métalliques recuits de structure c.f.c., présente deux orientations préférentielles qui sont  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  et une troisième qui est aléatoire [27, 28]. L'évolution de la structure cristallographique suivant la température de traitement thermique est illustrée sur la *Figure IV - 29* pour le feuillet de 50  $\mu\text{m}$  brut de réception, sur la *Figure IV - 30* après un recuit à 700  $^{\circ}\text{C}$  pendant 3 h., et enfin sur la *Figure IV - 31*, après un recuit à 1100  $^{\circ}\text{C}$  pendant 3 h. Le feuillet fourni par Goodfellow légèrement texturé, ne présente pas, après traitement thermique, de texture particulière. Le même constat peut être fait pour le feuillet d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  comme présenté sur les figures de pôles de la *Figure IV - 32* alors qu'au départ il présente des grains colonnaires et est normalement texturé. La normale à ce feuillet (perpendiculaire au plan (RD, TD)) semble présenter une

orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$ . Toutefois, la fraction surfacique du maximum de fréquence de ces plans est si peu élevée que l'on peut conclure à l'absence de texture particulière, et dans le plan du feuillard, l'orientation cristalline des grains est isotrope.

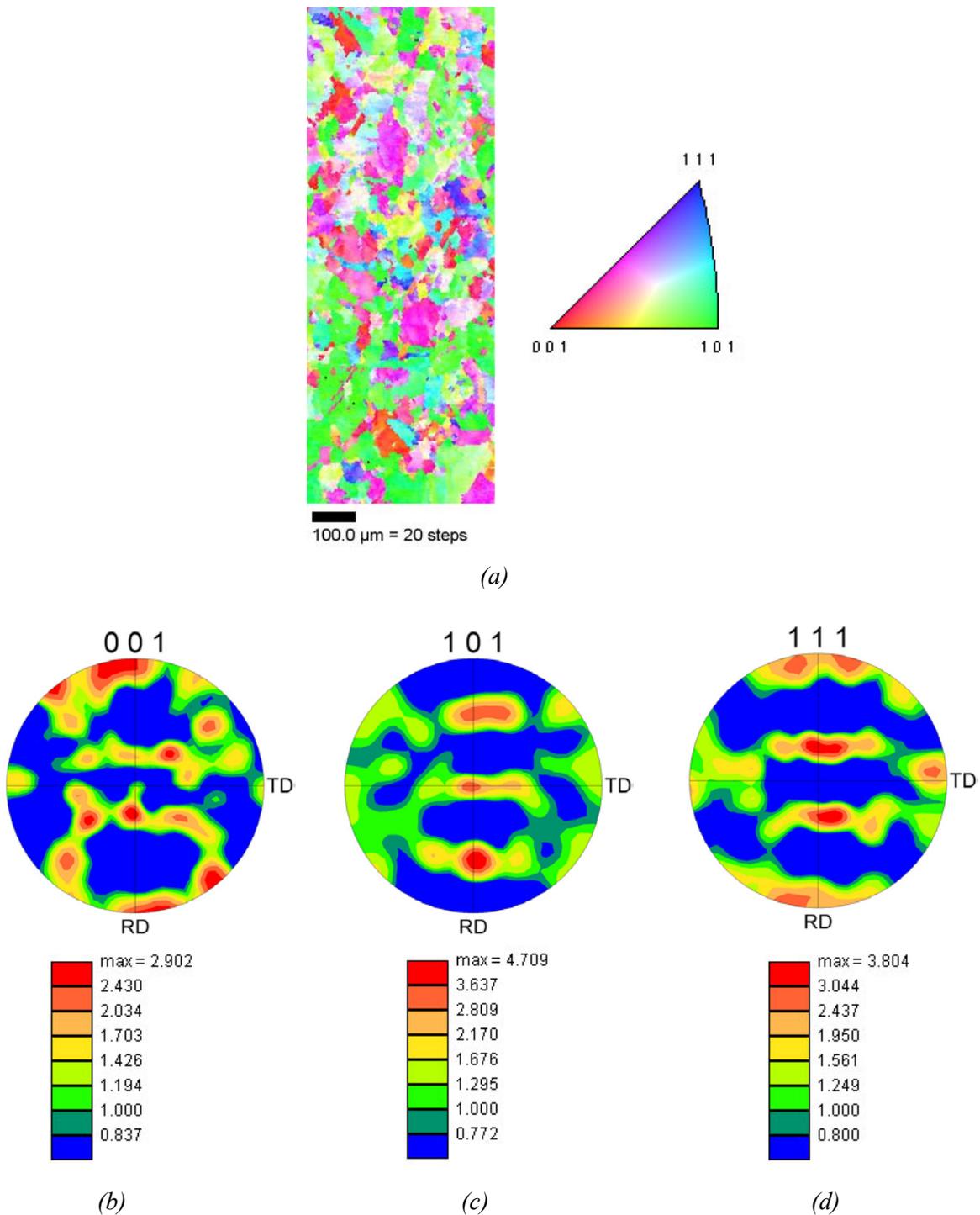


Figure IV - 29 : Feuillard de 50  $\mu\text{m}$  brut de réception, (a) carte de l'orientation cristalline de la normale à l'échantillon, (b) figure de pôle  $\{001\}$ , (c) figure de pôle  $\{101\}$ , (d) figure de pôle  $\{111\}$

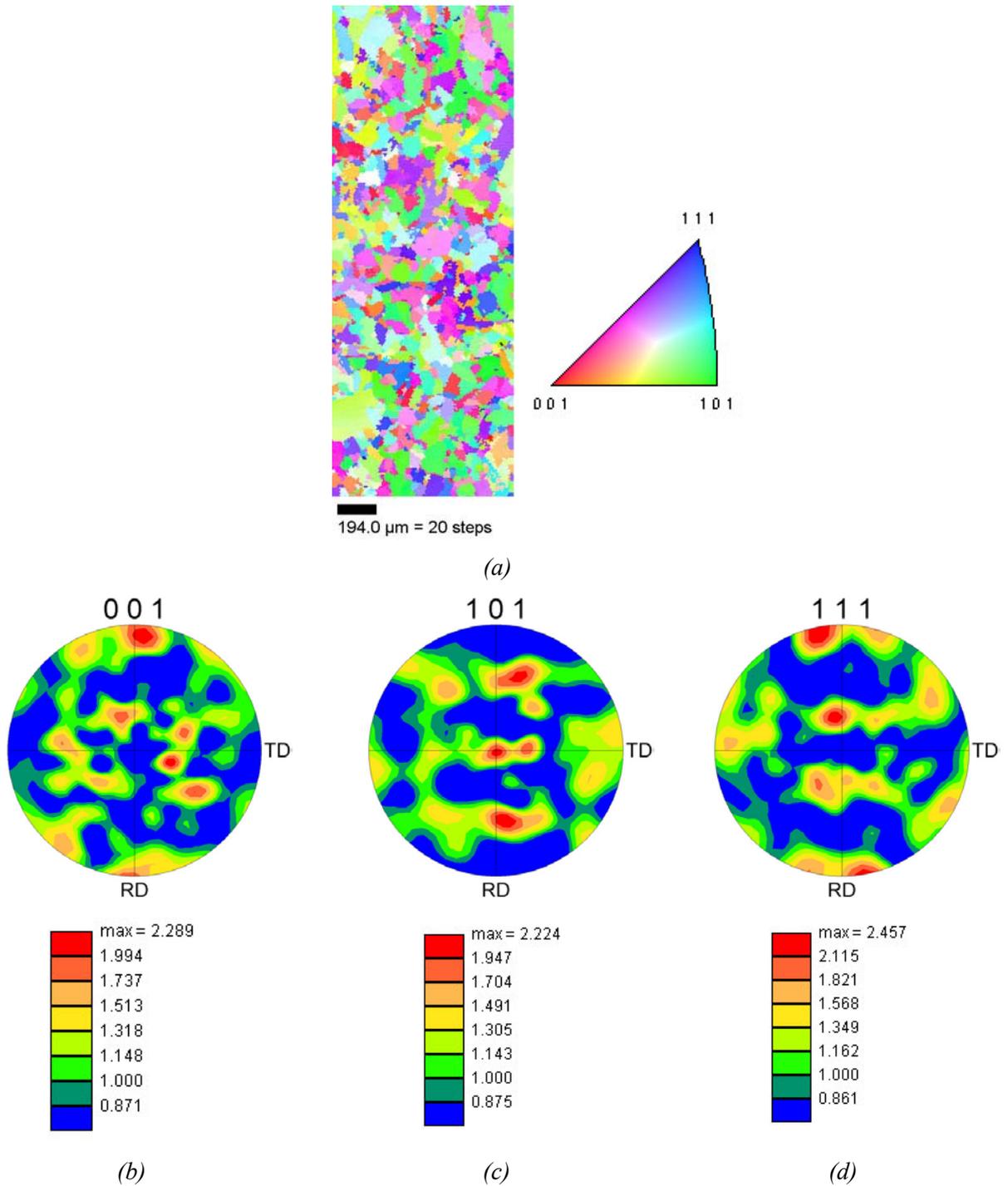


Figure IV - 30 : Feuillard de 50 μm traité à 700 °C pendant 3 h., (a) carte de l'orientation cristalline de la normale à l'échantillon, (b) figure de pôle {001}, (c) figure de pôle {101}, (d) figure de pôle {111}

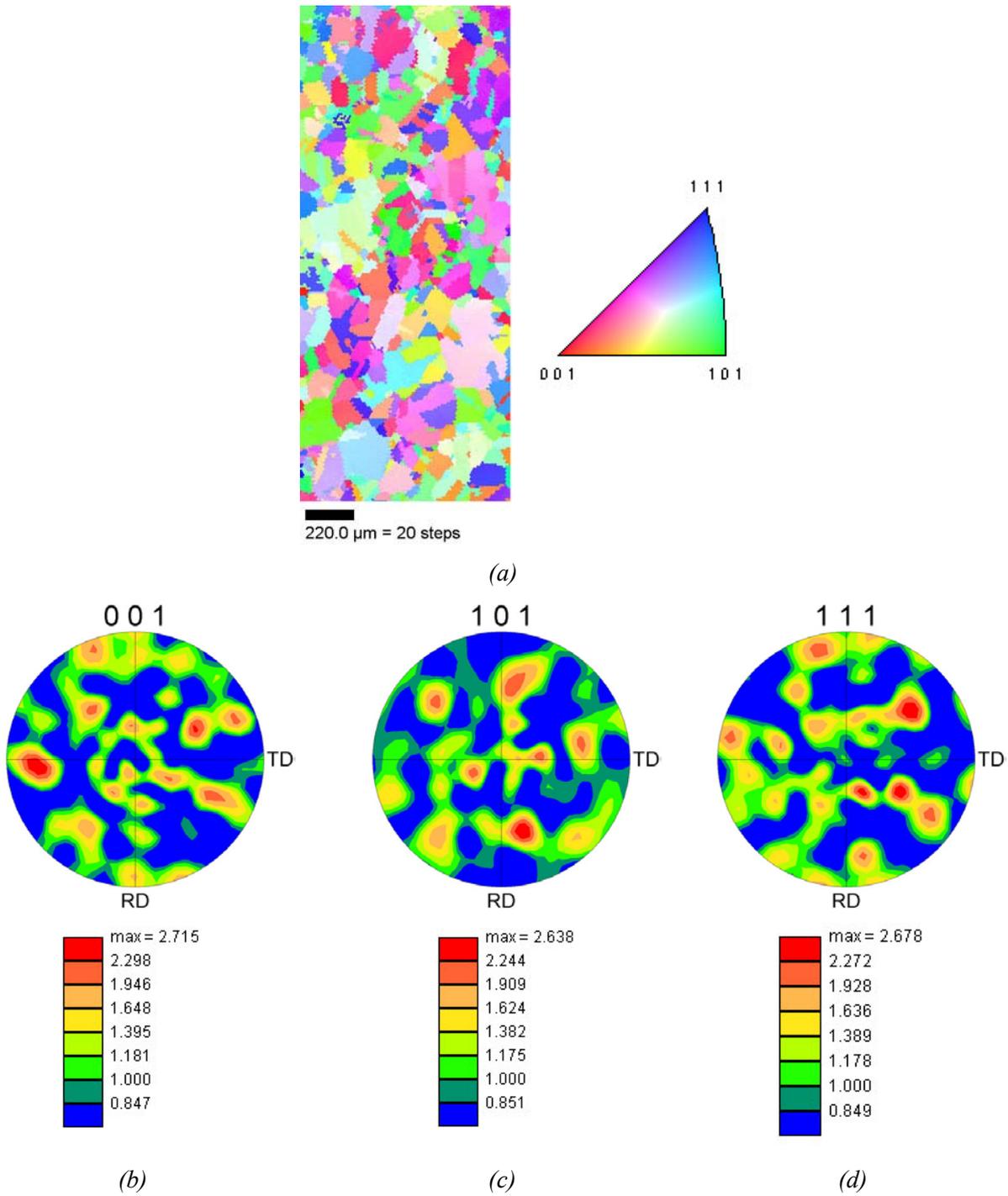


Figure IV - 31 : Feuillard de 50  $\mu\text{m}$  traité à 1100 °C pendant 3 h., (a) carte de l'orientation cristalline de la normale à l'échantillon, (b) figure de pôle  $\{001\}$ , (c) figure de pôle  $\{101\}$ , (d) figure de pôle  $\{111\}$

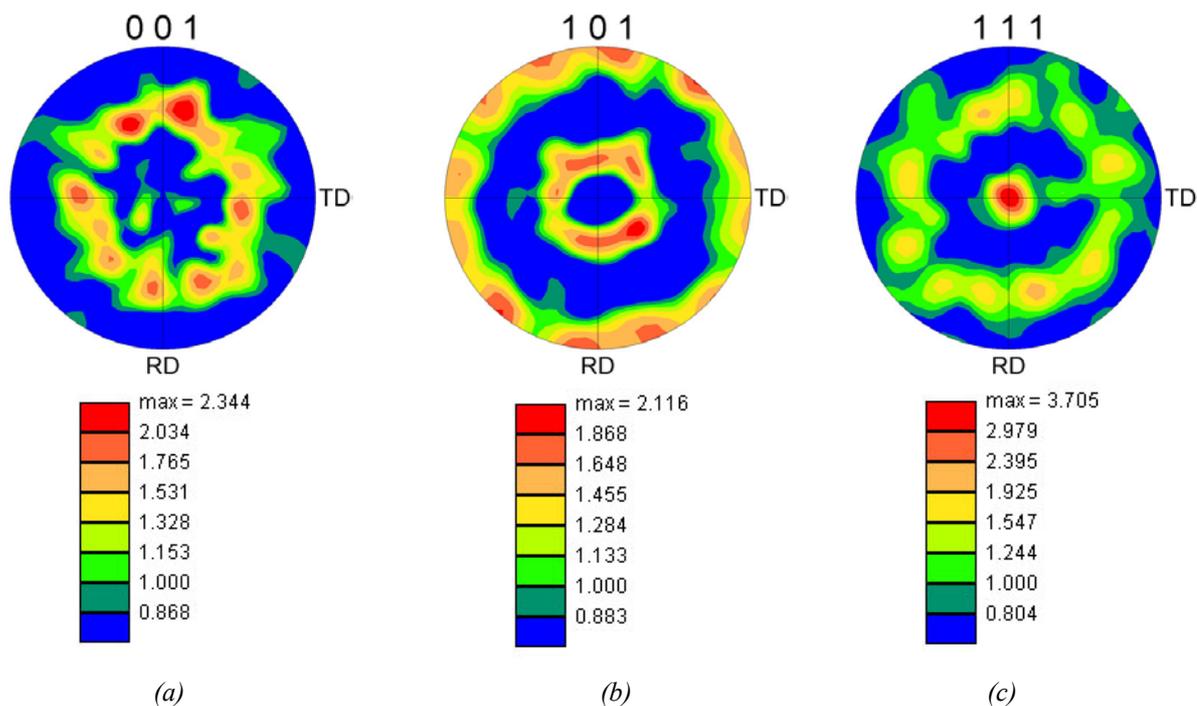


Figure IV - 32 : Feuillard de 10  $\mu\text{m}$  traité à 1100  $^{\circ}\text{C}$  pendant 3 h (a) figure de pôle {001}, (b) figure de pôle {101}, (c) figure de pôle {111}

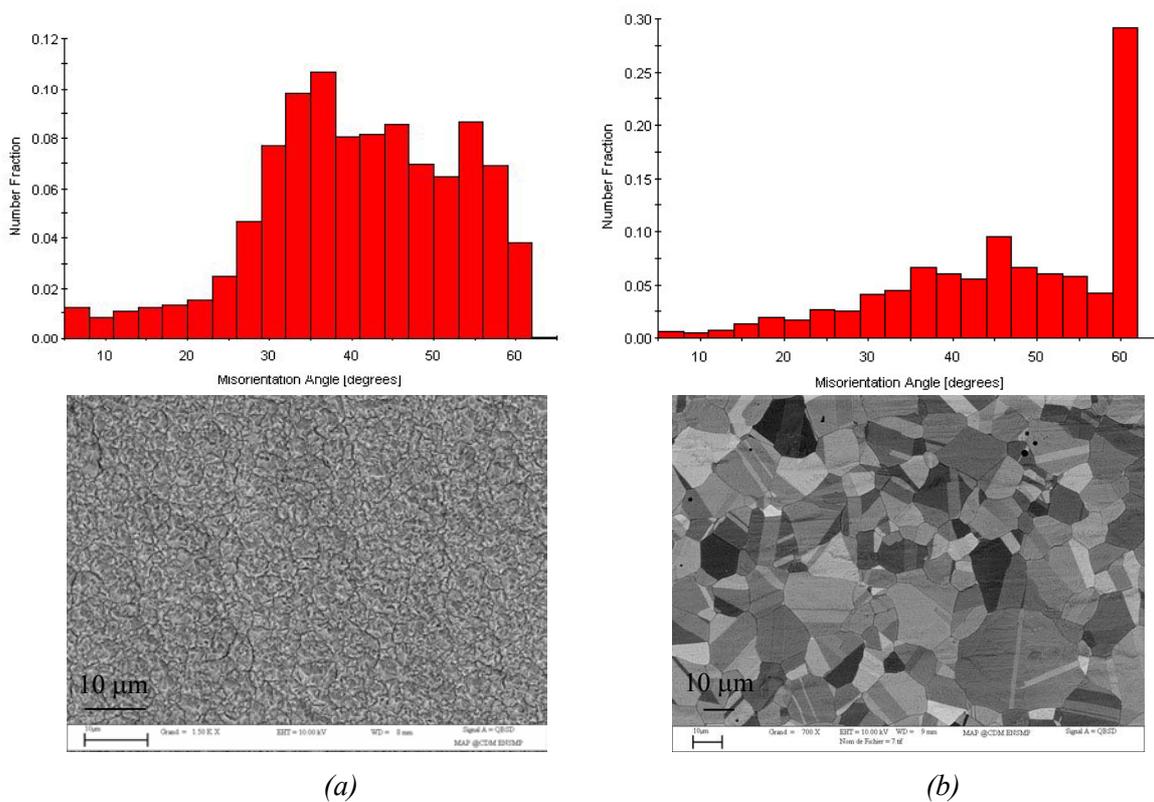


Figure IV - 33 : Distributions des angles de désorientation entre grains voisins et micrographies MEB des grains (a) pour le feuillard de 10  $\mu\text{m}$  brut de réception et (b) après un recuit à 1100  $^{\circ}\text{C}$  pendant 3 heures

Pour les deux feuillards, une présence importante de macles a été notée. Dans les métaux c.f.c. à faible et moyenne énergie de défaut d'empilement  $\gamma_{SFE}$ , il est fréquent d'observer de nombreuses macles dites macles de recuit. Le nickel ayant une énergie moyenne  $\gamma_{SFE}$  de  $128 \text{ mJ.m}^{-2}$  [23], il n'est pas exclu d'observer du maillage [29]. Les joints de macles pour ce réseau cristallin ont une orientation de  $60^\circ \langle 111 \rangle$ . La *Figure IV - 33* montre l'évolution des désorientations entre grains voisins pour le feuillard brut de réception et le feuillard recuit. Il apparaît que les valeurs des angles de désorientation pour le film brut sont variées contrairement au film recuit où un angle de désorientation de  $60^\circ$  est fréquemment observé. Cet angle correspond aux nombreux joints de macles présents sur la micrographie MEB correspondante.

Après avoir montré que les feuillards de nickel recuits présentent des textures peu marquées, nous avons voulu savoir ce qu'il en était dans les mousses de nickel recuites. Le nickel étant déposé électrolytiquement, la structure cristalline de la mousse après recuit pourrait découler de ce dépôt électrolytique. La surface de la mousse après électrolyse présente d'ailleurs des petits îlots de forme pyramidale.

La préparation métallographique consiste à enrober la mousse de nickel pour en obtenir une coupe polie. La présence de résine nous interdit d'effectuer une cartographie par déplacement automatique du faisceau électronique. Les pointés ont donc été faits manuellement, un par un, le long du pourtour de différentes sections triangulaires de brins de la mousse comme représenté sur la *Figure IV - 34*. Pour chaque pointé, le logiciel OIM<sup>®</sup> nous a permis d'obtenir les trois angles d'Euler et l'indice de confiance correspondant. Il est donc possible, grâce à une matrice de passage  $M$ , décrite dans le *Chapitre II*, d'obtenir les coordonnées d'une orientation dans le repère du cristal. Il est apparu judicieux de déterminer les coordonnées  $(h, k, l)$  du vecteur normal au brin dans le repère du cristal, comme montré en *Figure IV - 34*. Dans le repère  $(X_S, Y_S, Z_S)$  de l'échantillon (avec  $X_S$  et  $Y_S$  appartenant au plan de section), ce vecteur a pour coordonnées  $(\cos\alpha, \sin\alpha, 0)$ . La matrice de passage a alors été multipliée par ce vecteur selon l'équation suivante :

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = M \cdot \begin{bmatrix} \cos\alpha \\ \sin\alpha \\ 0 \end{bmatrix} \quad (IV - 10)$$

Les 120 vecteurs ainsi calculés ont été représentés dans le triangle standard de la *Figure IV - 35*. En observant cette figure, on peut donc conclure à l'absence d'orientation cristalline préférentielle pour la mousse de nickel de même que pour les feuillards.

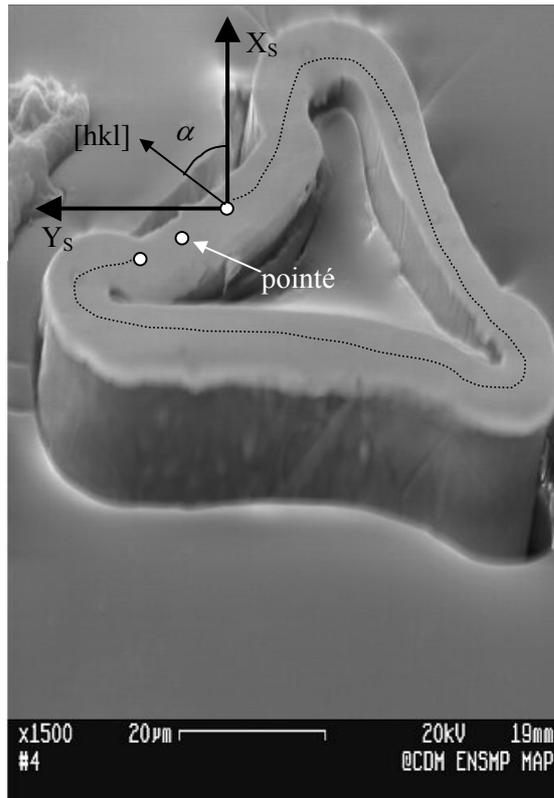


Figure IV - 34 : Coupe d'un brin de mousse recuite utilisée pour la méthode EBSD

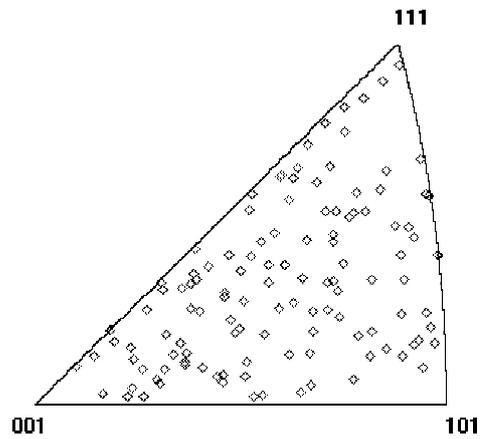


Figure IV - 35 : Figure de pôle inverse des directions normales des brins (120 points)

### II.2.3. Caractéristiques mécaniques en traction

Les feuillards, après avoir été recuits, ont été soumis à des essais de traction. La *Figure IV - 36* présente les courbes de traction « types » obtenues à partir des feuillards.

Les mousses de nickel ayant une densité relative de 0,035 ont aussi été testées en traction dans le sens *L* après avoir été recuites au laboratoire selon les conditions répertoriées dans le *Tableau IV - 7*. Les résultats concernant la contrainte et la déformation à la rupture sont reportés sur la *Figure IV - 37*. Si on compare les propriétés obtenues avec celles des mousses recuites par NiTECH (cf. *Tableau IV - 4*), on constate une amélioration des caractéristiques quel que soit le traitement thermique considéré. En règle générale, pour une température donnée, lorsque le temps de maintien est plus long, la contrainte à la rupture diminue mais la déformation à la rupture augmente. Cette remarque se vérifie mieux pour la contrainte que pour la déformation, il est vrai que l'incertitude sur la déformation à la rupture est généralement plus importante. Suivant l'utilisation de la mousse, un compromis doit être trouvé entre résistance à la rupture et ductilité.

Le *Tableau IV - 11* synthétise les données expérimentales obtenues sur les feuillards et les mousses tout en les comparant avec des données bibliographiques du nickel pur dense. Les feuillards ont des propriétés mécaniques du même ordre de grandeur que le nickel dense, en particulier le feuillard de plus faible épaisseur et recuit à haute température. Par contre, il est évident que les mousses ont des caractéristiques bien plus faibles compte tenu de la quantité de nickel (environ 3,5% en volume) dans la structure. Le *paragraphe III* traitera d'ailleurs d'un modèle permettant de relier les propriétés de la mousse à celle du matériau dense connaissant la porosité du matériau cellulaire.

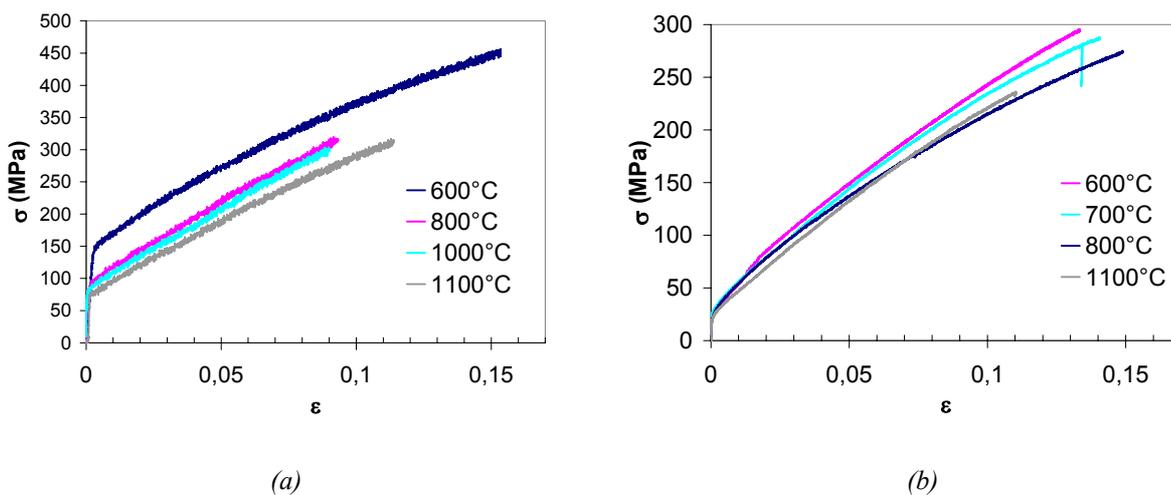


Figure IV - 36 : Courbes de traction rationnelles « types » pour les feuillards d'épaisseur (a) 10 µm et (b) 50 µm pour différentes températures de recuit pendant 3 h.

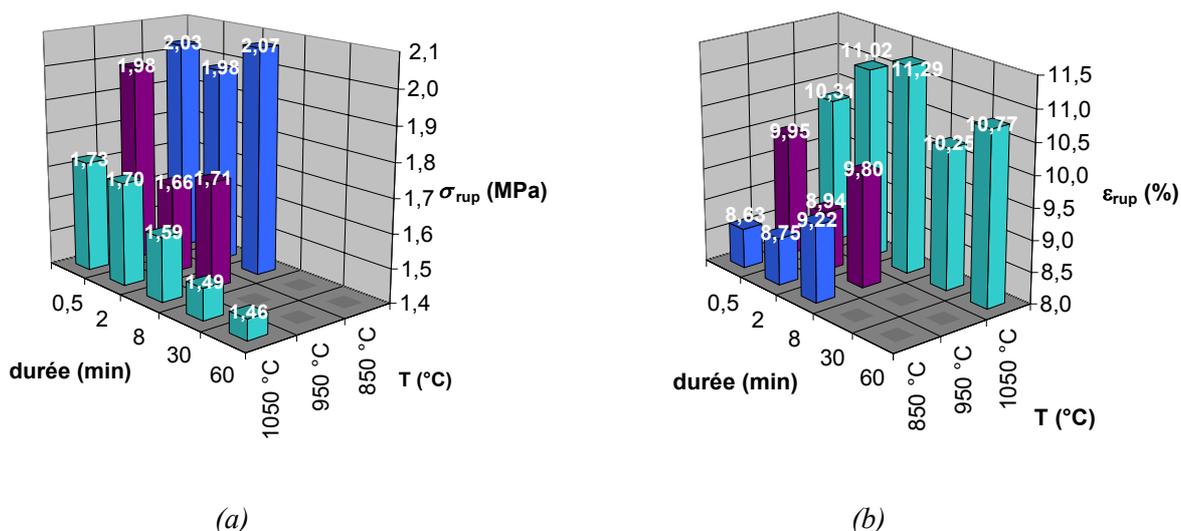


Figure IV - 37 : Evolution des propriétés mécaniques de la mousse standard ( $\rho^*/\rho = 0,035$ ) en fonction du recuit, (a) contrainte à la rupture et (b) déformation à la rupture (moyenne sur 4 essais)

	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	$\epsilon_{rupture}$	E (MPa)
Nickel pur dense [12]	59	317	0,3	207000
Nickel pur recuit [30]	60	310	0,4	-
Feuillards de nickel	22 - 154	196 - 386	0,07 - 0,17	
Mousses de nickel ( $\rho^*/\rho = 0,035$ )	0,53 - 0,82	1,5 - 2,1	0,09 - 0,11	576 [31]

Tableau IV - 11 : Synthèse des principales propriétés mécaniques du nickel pur dense d'après la bibliographie et les résultats expérimentaux pour les feuillards et les mousses de nickel

### II.3. Influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques

Selon le paragraphe précédent, les caractéristiques mécaniques des feuillards et de la mousse sont comprises dans des domaines assez larges selon le recuit considéré. Il nous est alors apparu primordial d'étudier l'effet du recuit et de la taille de grains sur les propriétés mécaniques en traction. Cette influence, déjà bien étudiée par de nombreux auteurs, et connue sous le nom d'effet Hall-Petch, résulte d'une augmentation de la limite d'élasticité avec une diminution de la taille de grains [32, 33].

Elle s'exprime par :

$$\sigma_{0,2\%} = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (IV - 11)$$

où  $\sigma_{0,2\%}$  en MPa, est la limite d'élasticité,  $d$  la taille de grains en mm,  $\sigma_0$  et  $k$  des constantes relatives au matériau étudié.

La taille de grains peut aussi avoir des conséquences sur la déformation plastique du matériau et donc sur le module d'écroutissage appelé  $H$ .

Mais qu'en est-il de l'effet de taille de grains sur les propriétés mécaniques d'un matériau cellulaire, pour lequel les dimensions géométriques et les surfaces peuvent avoir plus d'incidence que les caractéristiques métallurgiques ?

### ***II.3.1. Loi de Hall-Petch***

Nous nous sommes attachés à suivre l'évolution de la limite d'élasticité suivant la taille de grains, d'une part pour les films minces et d'autre part dans un matériau cellulaire à parois fines, la mousse de nickel. La question posée précédemment a suscité quelques travaux et publications. Arzt a d'ailleurs écrit un article faisant une revue des effets de taille liés à la microstructure mais aussi à la géométrie de l'échantillon [11]. De nombreux travaux portent sur les propriétés mécaniques des films. Il s'agit souvent d'études relatives au domaine de la microélectronique et par conséquent concernent des films d'épaisseurs nanométriques sur un substrat. Certains auteurs trouvent des relations de type Hall-Petch entre la limite d'élasticité et l'épaisseur du film et non entre la limite d'élasticité et la taille de grains comme Volinsky et al. [34] qui se sont eux-mêmes inspirés de l'approche de Wei et Hutchinson [35]. Des modèles ont été développés, permettant de prédire les propriétés des films, dont les plus connus sont ceux de Nix [36] et Freund [37]. Mais ces modèles, encore une fois, s'appliquent à des films très minces déposés sur un substrat qui n'est pas sans effet sur le grossissement des grains et le piégeage des dislocations. Dans ce cas, on s'appuie sur le schéma de la *Figure IV - 38*. A gauche, la surface est oxydée et par conséquent impénétrable par une dislocation de diamètre  $d$ , et à droite la surface est libre d'oxyde et donc une demi-boucle de dislocation suffit à renforcer la structure. Dans notre cas, les deux surfaces sont libres et cette théorie n'est pas applicable.

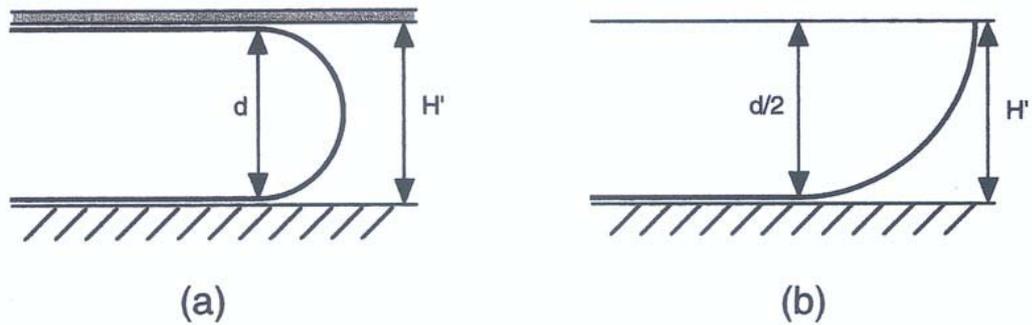


Figure IV - 38 : Contraintes dimensionnelles sur la plasticité d'un film mince sur un substrat : la limite élastique peut être estimée en connaissant le diamètre d'une boucle de dislocation piégée à l'intérieur du film, (a) la surface du film est impénétrable et (b) la surface est libre d'après Arzt [11]

En plus des contraintes géométriques, la loi de Hall-Petch peut être perturbée par des contraintes métallurgiques. En effet, la théorie de Hall-Petch repose sur le renforcement du matériau par l'empilement des dislocations sur les joints de grains. Il existe par conséquent une taille critique de grains ne permettant pas cet empilement. De nombreux travaux ont été effectués à partir de microstructures à grains nanométriques. Pour le nickel, il a été trouvé que cette taille critique est de 2,5 nm [38, 39], ce qui est bien inférieur aux tailles de grains obtenues dans notre cas.

Il a tout d'abord été vérifié que la limite d'élasticité de la mousse et des films variait bien selon la taille de grains,  $d$ , à la puissance  $-1/2$ . En regardant la Figure IV - 39, un premier constat peut être fait concernant les feuillards de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour lesquels la microstructure est toujours « bambou ». Les limites d'élasticité mesurées pour ces derniers sont relativement constantes alors qu'elles diminuent fortement pour le feuillard de 10  $\mu\text{m}$  dont les grains ne sont pas toujours colonnaires. Nous avons alors fait la distinction entre les feuillards de 10 et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La Figure IV - 39 nous indique que les puissances de  $d$  sont égales à  $-0,55$  pour les feuillards de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et  $-0,59$  pour les mousses. Elles sont suffisamment proches de  $-0,5$  pour conclure que les deux matériaux obéissent à une loi de type Hall-Petch.

Les lois ainsi obtenues pourront être comparées à quelques relations trouvées dans la littérature pour le nickel dense :

$$\sigma_{0,2\%} = 18,29 + 6,32 \cdot (d)^{-1/2} \quad [40] \quad \text{pour } 10 < d < 118 \mu\text{m}$$

$$\sigma_{0,2\%} = 21,80 + 4,97 \cdot (d)^{-1/2} \quad [41] \quad \text{pour } 10 < d < 661 \mu\text{m}$$

$$\sigma_{0,2\%} = 14,14 + 10,18 \cdot (d)^{-1/2} \quad [42] \quad \text{pour } 207 \text{ nm} < d < 223 \mu\text{m}$$

Dans les relations précédentes, la taille de grains  $d$  est exprimée en mm et  $\sigma_{0,2\%}$  en MPa. Nous avons exploité plus particulièrement la troisième relation, de Wilcox et Clauer qui est la plus complète.

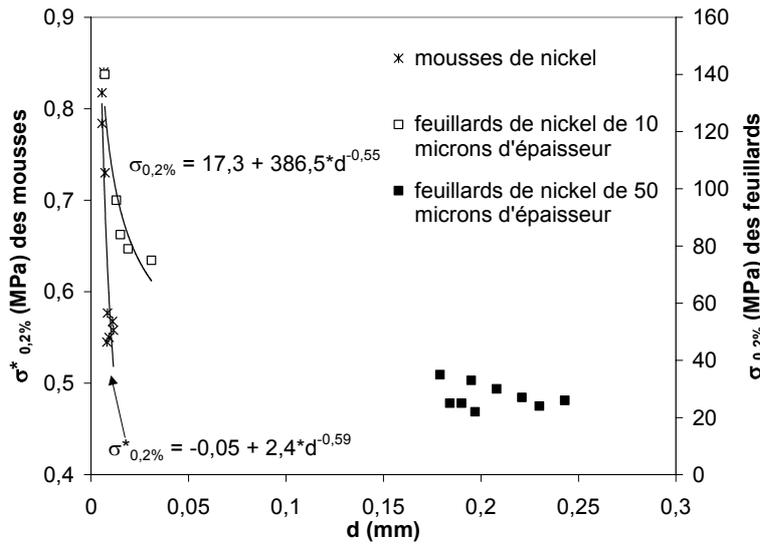


Figure IV - 39 : Evolution de la limite d'élasticité des feuilards et de la mousse selon la taille de grains

Sur un même graphe (cf. Figure IV - 40) ont été reportées les données relatives au nickel dense d'après la relation de Wilcox et Clauer, et celles relatives aux feuilards et à la mousse de nickel. De nouveau, nous avons discerné les feuilards de 10 et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La loi obtenue pour celui de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est relativement proche de celle trouvée par Wilcox et Clauer pour le nickel dense. La valeur de  $k$  est très voisine, et la valeur de  $\sigma_0$ , qualifiée de limite d'élasticité du monocristal est par contre inférieure dans le cas des feuilards.

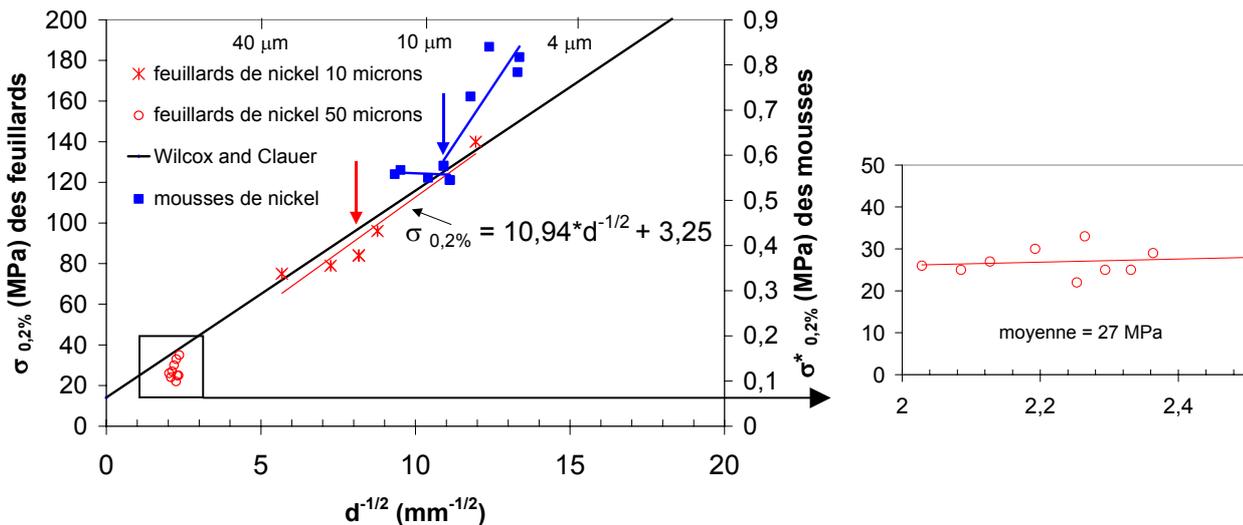


Figure IV - 40 : Loi de Hall-Petch pour les feuilards et les mousses comparée à celle du nickel dense tirée de la littérature

Les points figurant dans l'encart de la *Figure IV - 40* correspondent au film d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ , et sont très proches les uns des autres. En effet, on avait remarqué que la taille de grains atteignait rapidement 200  $\mu\text{m}$  avant que la croissance des grains ralentisse. La taille de grains varie seulement de 195 à 240  $\mu\text{m}$  pour les feuillards recuits. On a par conséquent une microstructure « bambou » quel que soit le recuit considéré. De plus, la limite d'élasticité varie peu puisqu'elle est comprise entre 22 et 33 MPa. Aussi, la pente de cet amas de points ( $k = 0,5 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ) est faible. Pour le feuillard de 10  $\mu\text{m}$ , la taille de grains varie de 7 à 31  $\mu\text{m}$ . Deux configurations distinctes sont alors observées, celle où il y a quelques grains dans l'épaisseur et celle où les grains sont colonnaires, traversant toute l'épaisseur du feuillard. Dans un premier temps, nous avons tracé une loi globale pour tous les points relatifs à ce feuillard. Néanmoins, on peut observer une rupture de pente (indiquée par une flèche rouge), pour une taille de grains de 15  $\mu\text{m}$ , soit 1,5 fois l'épaisseur du feuillard, à partir de laquelle la limite d'élasticité décroît plus lentement pour une taille de grains croissante. Dans ce cas, la microstructure est qualifiée de « bambou », et la pente  $k$  vaut  $3,5 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ . Les données obtenues pour une taille de grains inférieure à 15  $\mu\text{m}$  obéissent à la loi de Hall-Petch selon l'équation :

$$\sigma_{0,2\%} = 14,47 \cdot d^{-1/2} - 32,78 \quad (\text{IV} - 12)$$

La constante  $\sigma_0$  est dans ce cas négative, ce qui n'a pas de sens physique. Toutefois, la loi de Hall-Petch transcrit le durcissement du matériau par l'effet de la microstructure mais néglige l'effet dû à la géométrie. Il aurait été, en effet, préférable d'établir une loi de type :

$$\sigma_{0,2\%} = a + b \cdot d^{-1/2} + c \cdot h^x \quad (\text{IV} - 13)$$

avec  $h$  l'épaisseur du feuillard,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  des constantes, et  $x$  une puissance valant -1 pour Arzt [11] et  $-1/2$  pour Volinsky & al. [34]. Cependant, n'ayant étudié que deux épaisseurs il était impossible d'établir une telle relation. Pour l'exploitation d'un modèle de plasticité des mousses décrit dans le *paragraphe III* de ce chapitre, nous considérerons l'équation (IV-12) pour des tailles de grains inférieures à 15  $\mu\text{m}$  et nous poserons une valeur moyenne de  $\sigma_{0,2\%}$ , soit 82 MPa, pour des tailles de grains supérieures à cette taille critique.

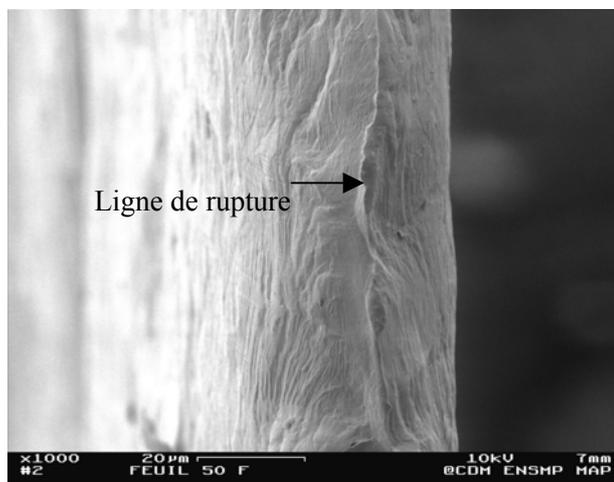
Concernant les mousses de nickel, un même constat que précédemment peut être fait. Pour une taille de grains plus grande que 8  $\mu\text{m}$  (épaisseur moyenne des brins), un changement de pente significatif s'opère. Au-delà de cette valeur, la présence d'un plateau est notée pour lequel la limite d'élasticité oscille seulement entre 0,55 et 0,58 MPa.

**La loi de Hall-Petch est valable pour les matériaux cellulaires à parois fines (à peine 10  $\mu\text{m}$ ) ou les feuillards minces et denses de cette étude. Cependant, une fois que la microstructure devient « bambou », une invariance de  $\sigma_{0,2\%}$  est observée. La géométrie du matériau n'est donc pas sans conséquence sur les propriétés mécaniques et en l'occurrence sur la limite d'élasticité.**

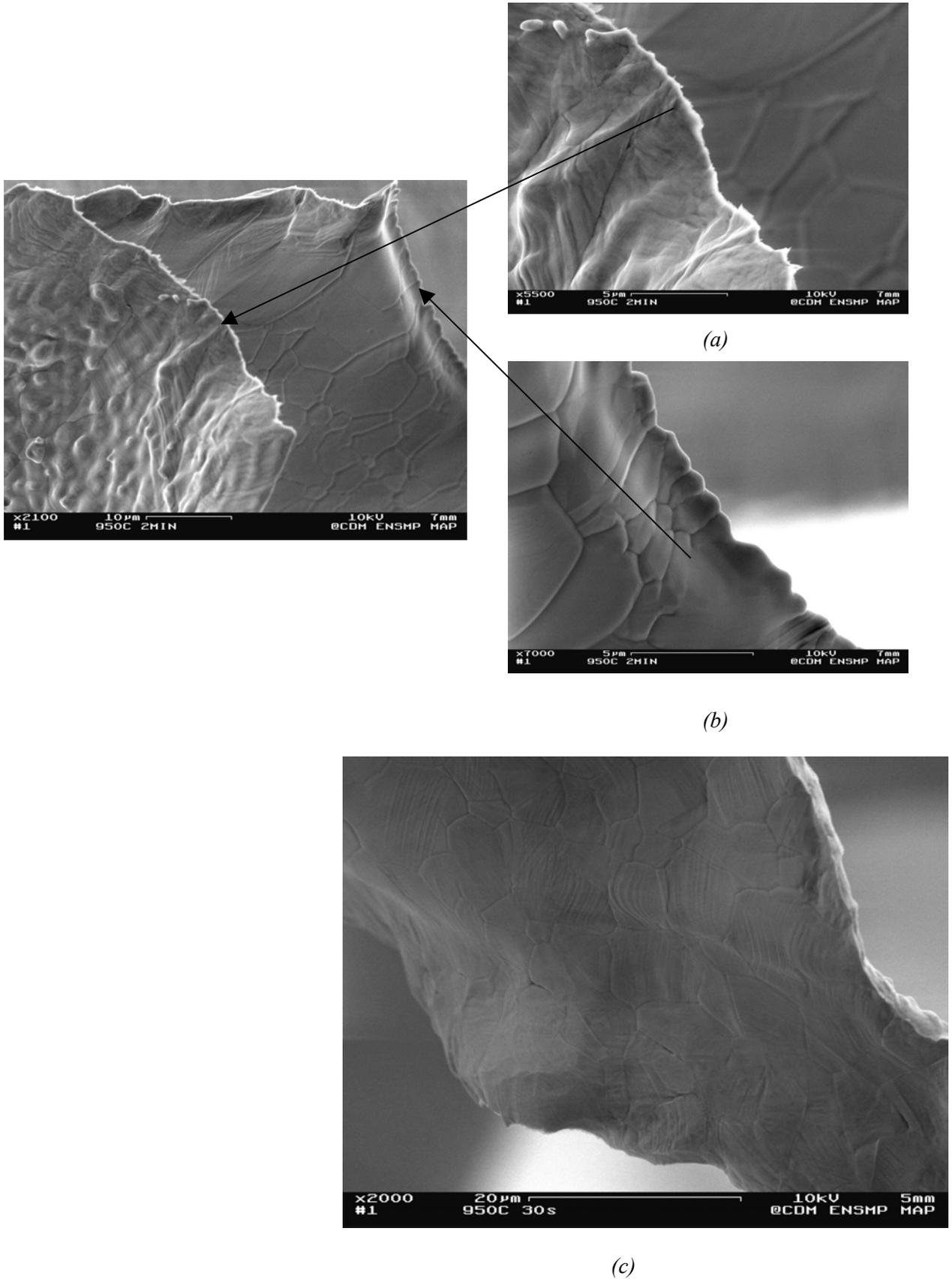
Ceci peut se comprendre à l'observation notamment des faciès de rupture. La *Figure IV - 41* présente une micrographie du faciès de rupture d'un feuillard recuit ayant un seul grain dans l'épaisseur. La ligne verticale marque le plan de rupture où se localise la striction ultime. On observe de nombreuses lignes de glissement à la surface du feuillard, indiquant que les dislocations s'échappent facilement par les surfaces libres.

La *Figure IV - 42* présente l'état des brins après rupture de la mousse recuite selon deux modes : rupture transgranulaire avec présence de lambeaux montrant un déchirement ductile du nickel et une rupture intergranulaire avec une surface lisse. Le mode de rupture le plus fréquemment observé dans la mousse est transgranulaire. Grâce à cette constatation, nous pouvons par ailleurs répondre à l'interrogation posée dans la discussion du paragraphe *I.4*, à savoir la présence ou non de ségrégation de soufre. A la vue des essais mécaniques qui ne présentent pas de chute de ductilité quelque soit le traitement thermique considéré, ainsi qu'à l'observation micrographique du mode de rupture, on peut conclure à une absence de soufre ségrégué aux joints de grains. Toutefois, si les durées de recuit avaient été plus longues peut-être aurait-on observé ce phénomène.

**La *Figure IV - 42 (c)* indique la présence de nombreuses lignes de glissement à la surface de la mousse proche de la localisation de la rupture. Ceci est rendu possible car les recuits ont été effectués sous azote hydrogéné interdisant toute oxydation de la surface des brins et autorisant les dislocations à s'échapper librement. Ceci confirme bien que la microstructure avec les grains colonnaires conduit à une invariance des propriétés mécaniques.**



*Figure IV - 41 : Faciès de rupture d'un feuillard d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  recuit à 900°C pendant 6 h.*



*Figure IV - 42 : Faciès de rupture d'une mousse de nickel recuite, (a) rupture transgranulaire, (b) rupture intergranulaire et (c) lignes de glissement à la surface des brins*

### II.3.2. Module plastique

Il est à présent recherché l'influence de la taille de grains sur la capacité du matériau à se déformer, c'est-à-dire sur l'écroutissage linéaire du matériau. Le nickel présente un comportement élastoplastique écroutissable qui peut être décrit par un critère de von Mises et une loi d'écroutissage isotrope linéaire :

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}^e + \tilde{\varepsilon}^p$$

$$f(\sigma) = J_2(\tilde{\sigma}) - R = \sqrt{\frac{3}{2}\tilde{s}\cdot\tilde{s}} - R, \quad \text{avec } R = R_0 + H p$$

où  $R_0$  est la limite d'élasticité,  $H$  le module plastique,  $\tilde{s}$  le déviateur des contraintes,  $\tilde{\varepsilon}^e$  la déformation élastique,  $\tilde{\varepsilon}^p$  la déformation plastique, et  $p$  la déformation plastique cumulée.

Pour un chargement uniaxial et monotone :  $p = \varepsilon^p$ , composante de  $\tilde{\varepsilon}^p$  dans la direction de sollicitation.

D'autre part, si le matériau présente un comportement élastique décrit par  $\sigma = E\varepsilon^e$ , on obtient :

$$\sigma = E \cdot \left( \varepsilon - \left( \frac{R - R_0}{H} \right) \right)$$

Et la condition  $|\sigma| = R$  nous conduit à  $d\sigma = \left( \frac{1}{\frac{1}{E} + \frac{1}{H}} \right) d\varepsilon = P \cdot d\varepsilon$ .

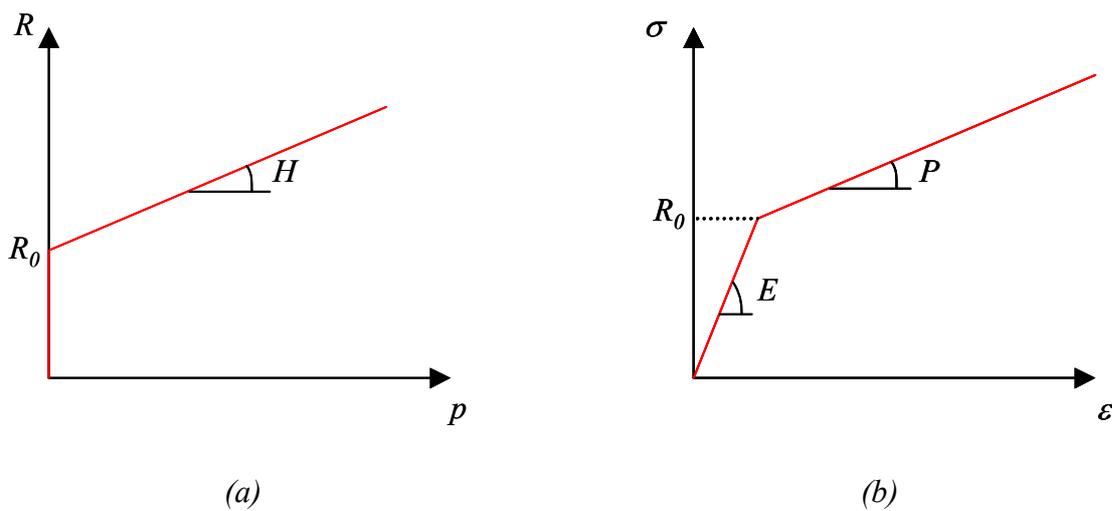


Figure IV - 43 : Représentation schématique du comportement élastoplastique écroutissable (a) en fonction de la déformation plastique cumulée et (b) en fonction de la déformation totale

A partir de la pente  $P$  d'écroûissage, le module plastique  $H$  peut être déduit :

$$H = \frac{EP}{E - P}$$

Les modules plastiques ont été tracés en fonction de la taille de grains sur la *Figure IV - 44 (a)* pour les feuillards. A l'instar de la limite d'élasticité, il apparaît deux populations de points selon l'épaisseur du film considéré. Le module plastique  $H$  reste constant pour le feuillard d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  dont les grains sont colonnaires. Par contre, le module plastique associé au feuillard de 10  $\mu\text{m}$  diminue de 2500 à 1450 MPa pour une taille de grains variant de 7 à 31  $\mu\text{m}$ . Le plateau n'est certainement pas encore visible pour cette gamme de taille de grains. Pour l'exploitation d'un modèle de plasticité des mousses décrit dans la *partie III* de ce chapitre, nous considérerons l'équation  $H = -572\ln(d) + 3388$  obtenue pour le film d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  car proche de l'épaisseur des brins de la mousse.

Pour les mousses de nickel, la *Figure IV - 44 (b)* indique également une diminution de  $H^*$  avec une augmentation de la taille de grains. Cependant, la variation n'est pas très conséquente puisque le module plastique varie entre 9 et 13 MPa.

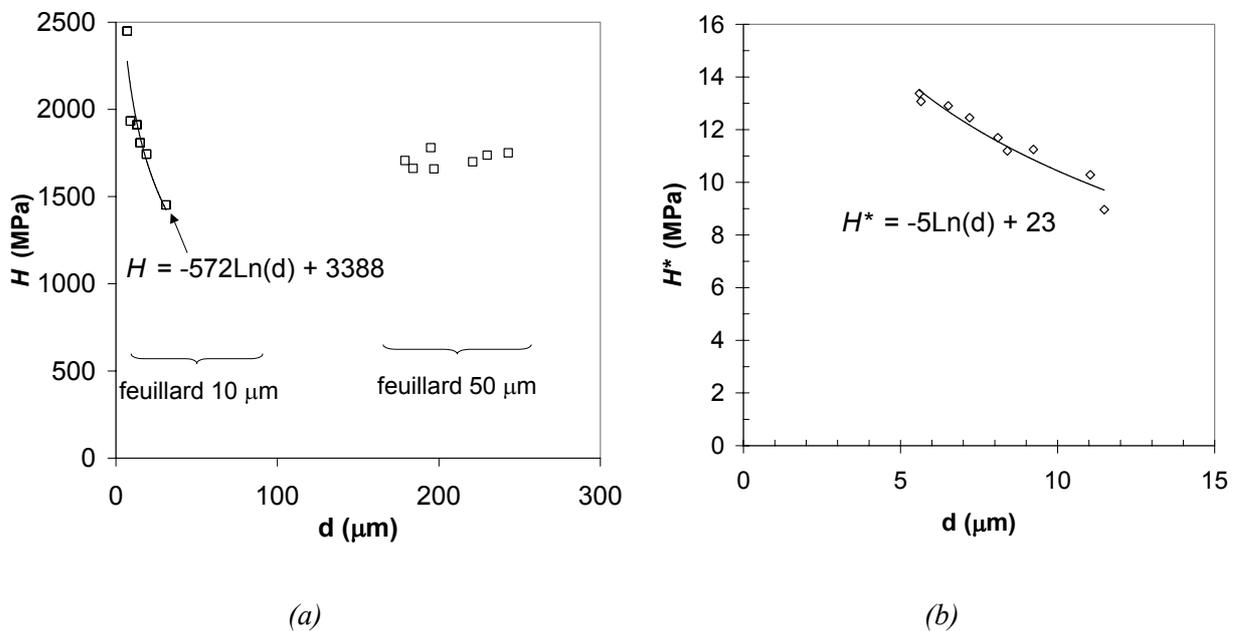


Figure IV - 44 : Evolution du module plastique en fonction de la taille de grains (a) pour les feuillards de nickel et (b) pour les mousses de nickel

### **III. Modélisation du comportement mécanique**

La modélisation du comportement mécanique des matériaux cellulaires à porosité ouverte revient à étudier la déformation d'un réseau de poutres. Ainsi, on peut prédire les caractéristiques mécaniques de la mousse à partir de celles du matériau massif dont elle est constituée. Le choix de la géométrie du réseau de poutres (cellule tétraédrique pour Warren & Kraynik [43], réseau aléatoire de Voronoi, ...) influence bien évidemment les caractéristiques mécaniques fournies par le modèle [3, 44].

La théorie d'Ashby [45], en collaboration avec Gibson [10], développée dans ce chapitre, repose sur une géométrie simple. Elle est souvent citée en référence dans la littérature, notamment pour les mousses métalliques et se montre, en général, efficace [46, 47, 48, 49, 50]. Toutefois, pour d'autres types de matériaux cellulaires, on trouve des modèles originaux, notamment celui de Delannay qui a étudié les propriétés élastiques de « mats » de fibres en acier inoxydable [51, 52]. Son modèle [53] permet de déterminer les caractéristiques élastiques de la structure cellulaire selon l'orientation des fibres.

Pour notre étude, nous avons développé un modèle simple, inspiré de celui de Gibson et Ashby, mais étendu au cas élastoplastique, et prenant en compte l'effet de la taille de grains [54]. Dans la première partie, les bases théoriques du comportement purement élastique de la mousse sont rappelées. Dans la seconde partie, le comportement élastoplastique est entièrement traité. Enfin dans la dernière partie, le modèle sera confronté aux résultats expérimentaux.

#### **III.1. Comportement élastique de la mousse**

##### ***III.1.1. Mécanisme de flexion de la mousse***

L'un des mécanismes principaux de la déformation des mousses en traction comme en compression, est la flexion des brins des cellules. Un modèle simplifié de la structure de la mousse consiste à la considérer comme un assemblage quasi-périodique de cellules. Le schéma d'une cellule élémentaire de la mousse est représenté sur la *Figure IV - 45*. On étudie tout d'abord la flexion d'une poutre sur deux appuis simples (*cf. Figure IV - 46*), de longueur  $l$  et dont on ne considère que la moitié par symétrie. Un état de contraintes planes est considéré. Les axes de coordonnées  $x_1$  et  $x_2$  sont représentés sur la *Figure IV - 46* et dont l'origine est le point O. On applique sur la section droite de la poutre passant par A un moment  $M$  et on suppose, dans un premier temps, que sa réponse est purement élastique.

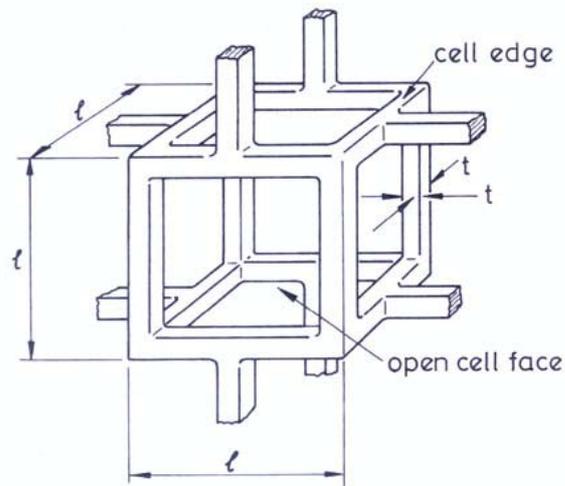


Figure IV - 45 : Schéma d'une cellule ouverte élémentaire de la mousse constituée par des poutres massives [10]

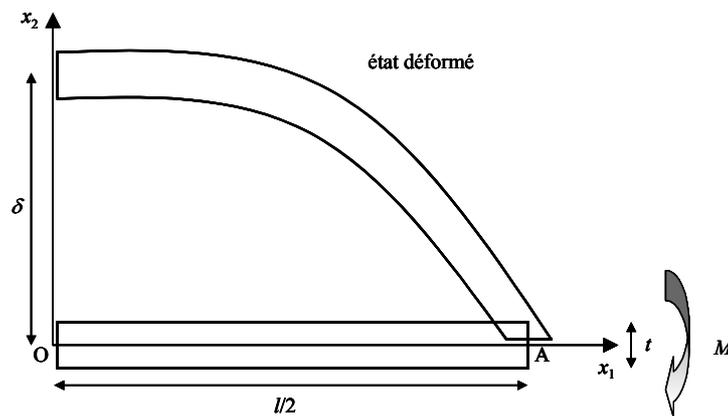


Figure IV - 46 : Flexion simple d'une poutre de longueur  $l/2$ , de section carrée de côté  $t$

Comme le chargement de traction est uniaxial,  $\sigma_{11}$  est la seule composante du tenseur des contraintes et est linéaire dans la section droite.

$$\sigma_{11} = k \cdot x_2 \quad (IV - 14)$$

Le moment de flexion s'écrit alors :

$$M = \int_{-t/2}^{t/2} x_2 \cdot \sigma_{11} \cdot t \cdot dx_2 = \int_{-t/2}^{t/2} k \cdot x_2^2 \cdot t \cdot dx_2 = k \cdot \frac{t^4}{12} = k \cdot I \quad (IV - 15)$$

d'où  $k = \frac{M}{I}$ , avec  $I = \frac{t^4}{12}$

Dans le cas de l'élasticité isotrope, le tenseur des déformations est :

$$\tilde{\varepsilon}^e = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_{11}}{E} & 0 & 0 \\ 0 & -\nu \cdot \frac{\sigma_{11}}{E} & 0 \\ 0 & 0 & -\nu \cdot \frac{\sigma_{11}}{E} \end{pmatrix}$$

On a donc :

$$\varepsilon_{11} = \frac{M \cdot x_2}{E \cdot I}$$

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = -\nu \cdot \frac{M \cdot x_2}{E \cdot I}$$

En supposant que nous sommes dans le cadre de petites déformations, on en déduit le champ de déplacement  $(u_1, u_2)$ , en vérifiant les conditions aux limites définies par :

$$u_1(x_1 = l/2, x_2 = 0) = u_2(x_1 = l/2, x_2 = 0) = 0 :$$

$$u_1 = \varepsilon_{11} \cdot x_1 = \frac{M \cdot x_1 \cdot x_2}{E \cdot I}$$

et :

$$u_2 = -\nu \cdot \frac{M \cdot x_2^2}{2E \cdot I} + \frac{M}{2E \cdot I} \left( \left( \frac{l}{2} \right)^2 - x_1^2 \right)$$

On peut alors calculer la flèche de la poutre définie comme le déplacement vertical  $u_2$  au point O ( $x_1=0, x_2=0$ ).

$$\delta = \frac{M}{2E \cdot I} \cdot \left( \frac{l}{2} \right)^2 \tag{IV - 16}$$

### ***III.1.2. Module de Young de la mousse***

Pour relier le comportement de la mousse à celui des poutres élémentaires en flexion, on définit la contrainte macroscopique uniaxiale au sein de la mousse par  $\sigma^* \propto \frac{F}{l^2}$ , où  $F$  est la force transmise aux poutres élémentaires comme indiqué sur la *Figure IV - 47*. Le moment vu alors par les brins qui se déforment est proportionnel à  $\frac{Fl}{2}$ .

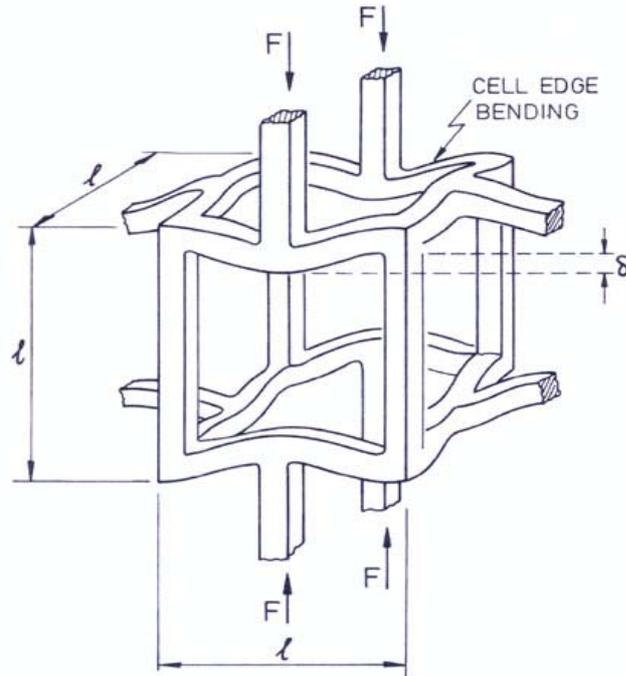


Figure IV - 47 : Brins de la mousse en flexion sous un chargement en compression [10]

On peut alors définir la déformation macroscopique de la mousse à l'aide de la flèche d'une poutre élémentaire :

$$\varepsilon^* \propto \frac{2\delta}{l} \quad (IV - 17)$$

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \propto \frac{F}{2\delta \cdot l} = \frac{4F \cdot E \cdot I}{M \cdot l^3} \propto \frac{8E \cdot I}{l^4} \quad (IV - 18)$$

On a donc :

$$\frac{E^*}{E} \propto \frac{2}{3} \left( \frac{t}{l} \right)^4 \quad (IV - 19)$$

On utilise la notion de densité relative  $\Phi$  afin de comparer les mousses entre elles :  $\Phi = \frac{\rho^*}{\rho}$ , où  $\rho$  est la densité du nickel ( $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ), et  $\rho^*$  celle de la mousse de nickel.

La masse de la mousse de nickel s'écrit :  $m \propto \rho \cdot l \cdot t^2 \cdot n$ , avec  $n$  le nombre de cellules élémentaires.

D'où :  $m \propto \rho \cdot \left( \frac{t}{l} \right)^2 \cdot D \cdot d \cdot e$ , où  $D$ ,  $d$ , et  $e$  sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de la feuille de mousse.

On a  $\rho^* = \frac{g}{e} = \frac{m}{D \cdot d \cdot e}$ , où  $g$  est le grammage de la mousse (masse par unité de surface  $Dd$ ).

$$\Phi = \frac{\rho^*}{\rho} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2 \tag{IV - 20}$$

Finalemment :

$$\boxed{\frac{E^*}{E} \propto \frac{2}{3} \left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^2} \tag{IV - 21}$$

### III.2. Comportement élastoplastique écrouissable

Le nickel présente un comportement élastoplastique écrouissable qui peut être décrit par une fonction de charge  $f$  de type von Mises et une loi d'écrouissage isotrope linéaire :

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}^e + \tilde{\varepsilon}^p$$

$$f(\sigma) = J_2(\tilde{\sigma}) - R = \sqrt{\frac{3}{2} \tilde{\sigma} : \tilde{\sigma}} - R, \quad \text{avec } R = R_0 + H p$$

$$\dot{\tilde{\varepsilon}}^p = \dot{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \tilde{\sigma}}$$

Reprenons l'analyse précédente de la poutre en flexion simple mais dans le cas où le matériau est élastoplastique écrouissable suivant la loi de comportement ci-dessus. Avant plastification, le matériau

présente un comportement élastique régi par la relation  $\sigma_{11} = E \varepsilon_{11} = \frac{M x_2}{I} = \frac{12 M x_2}{t^4}$ .

La contrainte maximale de traction est atteinte pour  $x_2 = t/2$ , alors  $\sigma_m = \frac{M \cdot t}{2I}$

Il y a plastification à partir de la surface libre de la poutre lorsque  $\sigma_m$  atteint la limite d'élasticité qui a pour valeur  $R_0$ . Le moment correspondant  $M_e$  est alors égal à :

$$M_e = \frac{2R_0 \cdot I}{t} \tag{IV - 22}$$

Lorsque le moment augmente, au-delà de  $M_e$ , la plasticité envahit peu à peu la poutre. On distingue alors un cœur élastique  $|x_2| \leq a$  et une zone plastique  $|x_2| > a$ , comme indiqué sur la Figure IV - 48.

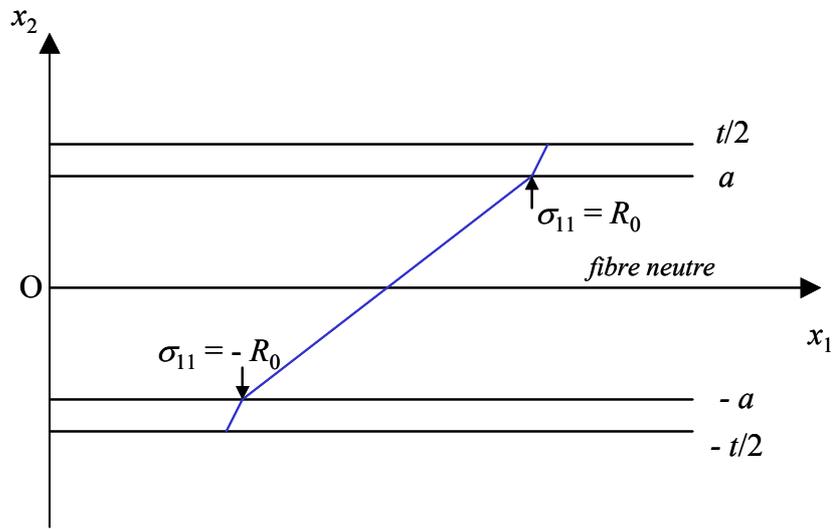


Figure IV - 48 : Flexion simple d'une poutre élastoplastique : cœur élastique pour  $x_2 \in [-a; +a]$ , et zone plastique pour  $|x_2| > a$

La continuité de la déformation  $\varepsilon_{11}$  en  $x_2 = +a$  et  $x_2 = -a$ , entraîne celle de la contrainte à la frontière des zones élastique et plastique en supposant que  $p=0$  en  $x_2 = +a$ , soit  $\sigma_{11} = ka = R_0$ , d'où  $k = R_0/a$ .

$$\text{Pour } |x_2| \leq a, \sigma_{11} = \frac{R_0}{a} \cdot x_2 \quad \text{et} \quad M = \frac{R_0 \cdot I}{a}$$

On suppose que les sections droites restent droites et donc que  $\varepsilon_{11}$  est linéaire en  $x_2$ .

$$\text{Comme } |\sigma_{11}| = R_0 + H \cdot p,$$

$$\text{pour } x_2 \geq a, \sigma_{11} = E\varepsilon_{11}^e = E \cdot (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{11}^p) = E \cdot \left( \varepsilon_{11} - \frac{\sigma_{11} - R_0}{H} \right)$$

$$\text{et pour } x_2 \leq -a, \sigma_{11} = E \cdot \left( \varepsilon_{11} - \frac{\sigma_{11} + R_0}{H} \right)$$

On obtient finalement :

$$\checkmark \text{ pour } x_2 \geq a \quad \sigma_{11} = \frac{R_0}{\frac{H}{E} + 1} \left( \frac{H}{E} \cdot \frac{x_2}{a} + 1 \right) \quad (IV - 23)$$

$$\checkmark \text{ pour } x_2 \leq -a \quad \sigma_{11} = \frac{R_0}{\frac{H}{E} + 1} \left( \frac{H}{E} \cdot \frac{x_2}{a} - 1 \right) \quad (IV - 24)$$

Le moment de flexion au sein de la poutre s'écrit alors :  $M = t \cdot \int_{-t/2}^{t/2} \sigma \cdot x_2 \cdot dx_2$

En séparant la contribution élastique de celle plastique dans l'expression du moment, on a :

$$M = t \cdot \left( \int_0^a \frac{2 \cdot R_0 \cdot x_2^2}{a} dx_2 + \int_{-t/2}^{-a} \frac{R_0}{\frac{H}{E} + 1} \left( \frac{H \cdot x_2^2}{E \cdot a} - x_2 \right) dx_2 + \int_a^{t/2} \frac{R_0}{\frac{H}{E} + 1} \left( \frac{H \cdot x_2^2}{E \cdot a} + x_2 \right) dx_2 \right)$$

$$M = 2tR_0 \cdot \left( \frac{-a^2}{6 \left( \frac{H}{E} + 1 \right)} + \left( \frac{t}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\frac{H}{E} + 1} \cdot \left( \frac{1}{2} + \frac{H \cdot t}{E \cdot 6a} \right) \right) \quad (IV - 25)$$

Lorsque le matériau est parfaitement plastique ( $H = 0$ ), la charge limite est :

$$M_\infty = tR_0 \cdot \left( \left( \frac{t}{2} \right)^2 - \frac{a^2}{3} \right)$$

Lorsque  $a$  s'approche de zéro, c'est-à-dire lorsque la poutre se plastifie presque à cœur, on a :

$$M_{a \rightarrow 0} \approx \frac{t^3 R_0}{4} \cdot \frac{1}{\frac{H}{E} + 1} \cdot \left( 1 + \frac{Ht}{3Ea} \right)$$

Dans la zone élastique :

$$\varepsilon_{11}^e = \frac{\sigma_{11}}{E} = \frac{R_0 \cdot x_2}{E \cdot a}$$

et

$$\varepsilon_{22}^e = \frac{-\nu}{E} \cdot \sigma_{11} = \frac{-\nu}{E} \cdot R_0 \cdot \frac{x_2}{a}$$

d'où :

$$u_1 = \frac{R_0 \cdot x_1 \cdot x_2}{E \cdot a}$$

et

$$u_2 = -\nu \cdot \frac{R_0 \cdot x_2^2}{2E \cdot a} + \frac{R_0}{2a \cdot E} \left( \left( \frac{l}{\sqrt{2}} \right)^2 - x_1^2 \right)$$

La flèche au point ( $x_1 = 0, x_2 = 0$ ) est alors égale à :

$$\delta = \frac{R_0}{2aE} \cdot \left( \frac{l}{\sqrt{2}} \right)^2$$

Dans la zone plastique (pour  $x_2 \geq a$ ) :

$$\varepsilon_{11} = \frac{R_0 \cdot x_2}{E \cdot a}$$

$$\varepsilon_{11}^p = \varepsilon_{11} - \frac{\sigma_{11}}{E} = \frac{R_0}{E+H} \left( \frac{x_2}{a} - 1 \right) = -2 \cdot \varepsilon_{22}^p$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{-\nu}{E} \cdot \sigma_{11} + \varepsilon_{22}^p = \frac{-\nu \cdot R_0}{E+H} - \frac{\nu \cdot H \cdot R_0 \cdot x_2}{(E+H)Ea} - \frac{R_0 \cdot x_2}{2a \cdot (E+H)} + \frac{R_0}{2 \cdot (E+H)}$$

En raison de la déformation plastique de la poutre lors du chargement, il subsiste une flèche  $\delta_p$  à la décharge liée à la courbure plastique de la poutre. En supposant que la décharge est élastique, on utilise le principe de superposition pour calculer cette flèche plastique. Le champ de déplacement  $u_2$  final à la décharge est alors égal à la somme du déplacement obtenu après l'application du moment maximal  $M$  et du déplacement dû au retour élastique :

$$u_2^{final}(x_1, x_2) = u_2^{charge}(x_1, x_2) + u_2^{décharge}(x_1, x_2)$$

On obtient :

$$u_2^{final}(x_1, x_2) = -\frac{\nu}{E} \cdot \frac{R_0}{2} \cdot \frac{x_2^2}{a} + \frac{R_0}{2a \cdot E} \left( \left( \frac{l}{\sqrt{2}} \right)^2 - x_1^2 \right) + \frac{\nu}{2} \cdot \frac{M}{E \cdot I} x_2^2 - \frac{M}{2E \cdot I} \left( \left( \frac{l}{\sqrt{2}} \right)^2 - x_1^2 \right)$$

D'où :

$$\delta_p = u_2^{final}(0,0) = \left( \frac{R_0}{2a \cdot E} - \frac{M}{2E \cdot I} \right) \cdot \left( \frac{l}{\sqrt{2}} \right)^2$$

En remplaçant  $a$  par sa valeur dans l'expression :  $M_{a \rightarrow 0} \approx \frac{t^3 R_0}{4} \cdot \frac{1}{\frac{H}{E} + 1} \cdot \left(1 + \frac{Ht}{3Ea}\right)$

On obtient :

$$\delta_p = \left( \frac{M}{2HI} - \frac{3R_0}{2Ht} \right) \cdot \left( \frac{l}{2} \right)^2$$

Si on s'intéresse maintenant au comportement de la mousse, avec  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon^{*e}$ ,  $\varepsilon^{*p}$  les déformations uniaxiales macroscopiques de la mousse de nickel, on peut définir la zone plastique à l'aide de la flèche résiduelle  $\delta_p$  d'une poutre élémentaire de la cellule présentée en *Figure IV - 47*.

$$\sigma^* \propto \frac{F}{l^2} \propto \frac{2M}{l^3}$$

Donc en remplaçant  $M$  par sa valeur :

$$\sigma^* \propto \frac{4HI}{l^3} \cdot \left( \frac{4\delta_p}{l^2} + \frac{3R_0}{2Ht} \right)$$

$$\sigma^* \propto \frac{4H \cdot I}{l^3} \cdot \left( \frac{2}{l} \varepsilon^{*p} + \frac{3}{2Ht} R_0 \right) = R_0^* + H^* \varepsilon^{*p}$$

Il en résulte alors :

$$\boxed{\frac{R_0^*}{R_0} \propto \frac{1}{2} \left( \frac{t}{l} \right)^3 \propto \frac{1}{2} \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (IV - 26)$$

$$\boxed{\frac{H^*}{H} \propto \frac{2}{3} \left( \frac{t}{l} \right)^4 \propto \frac{2}{3} \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2} \quad (IV - 27)$$

Il est intéressant de remarquer que le module plastique et le module de Young de la mousse suivent une même loi en fonction de la porosité. Dans le cas présent, la porosité calculée à partir du grammage des mousses fait intervenir à la fois la porosité ouverte (mousse à cellules ouvertes) et la porosité fermée (poutre creuse à section triangulaire).

### III.3. Résultats expérimentaux

Grâce au modèle proposé, il est désormais possible de connaître le module de Young  $E^*$ , la limite d'élasticité  $R_0^*$ , et le module plastique  $H^*$  de la mousse, à partir de la taille de grains et de la densité relative de la mousse ainsi que des propriétés du matériau dense.

D'après l'équation (IV-21), on a  $\frac{E^*}{E} = \frac{2}{3} \cdot A \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2$ , où  $A$  est une constante.

Badiche [3] avait vérifié expérimentalement l'exposant de la densité relative et avait trouvé 2,08 pour le sens  $L$  et 2 pour le sens  $T$ .

Le module de Young des mousses de nickel a été mesuré pour trois densités relatives différentes :  $\rho^*/\rho = 0,025$ ,  $\rho^*/\rho = 0,029$ , et  $\rho^*/\rho = 0,035$  [31]. Sachant que le module de Young pour le nickel dense est égal à 207 GPa (cf. *Tableau IV - 11*), nous pouvons calculer la constante  $A$ .

$\rho^*/\rho$	$E^*$ expérimental (MPa)	$E^*$ modèle (MPa)	$A = E^* \text{ exp} / E^* \text{ mod}$	$\frac{2}{3} \cdot A$
0,025	315	86	3,67	2,44
0,029	362	124	2,91	1,94
0,035	576	169	3,41	2,27
			moyenne :	moyenne :
			$A = 3,33$	$\frac{2}{3} \cdot A = 2,22$

*Tableau IV - 12 : Calcul de la constante A*

On a finalement :  $\frac{E^*}{E} = 2,22 \cdot \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2$  (IV - 28)

D'autre part concernant la limite d'élasticité  $R_0^* = \sigma_{0,2\%}^*$ , on a la relation (IV-26) :  $R_0^* = \frac{B}{2} \cdot \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^{\frac{3}{2}} R_0$ ,

où  $B$  est une constante.

La loi de Hall-Petch a été établie expérimentalement pour les feuillards d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  et suit la relation :

$$R_0 = 14,47 \cdot d^{-1/2} - 32,78$$

Cette relation expérimentale a été injectée dans l'équation (IV-26). La valeur de la limite d'élasticité de la mousse pour une taille de grains donnée a donc pu être calculée. La moyenne de  $B$  est de 1,5 pour toutes les tailles de grains considérées. En prenant en compte cette valeur, la limite d'élasticité d'une mousse de nickel est donnée par la relation ci-après connaissant sa porosité et sa taille de grains :

$$R_0^* = 0,75 \cdot \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 14,47d^{-1/2} - 32,78 \right) \quad (IV - 29)$$

Les points expérimentaux et ceux obtenus à partir de l'équation (IV-29) sont reportés sur le graphe de la Figure IV - 49. Le modèle fournit des résultats plutôt corrects avec une erreur moyenne de 8%.

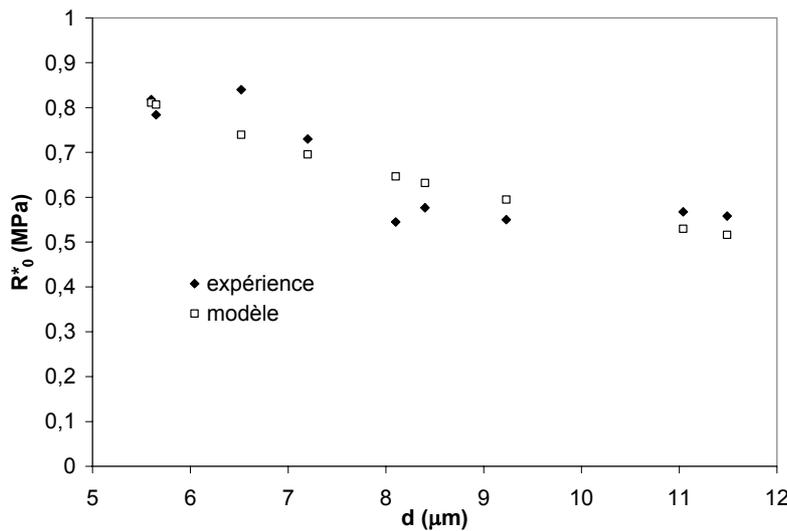


Figure IV - 49 : Confrontation des valeurs de la limite d'élasticité de la mousse obtenues expérimentalement (moyenne de 4 essais) et calculées à partir du modèle

Concernant le module plastique, on a la relation (IV-27) :  $H^* = \frac{2}{3} \cdot C \cdot \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2 H$

L'évolution du module plastique en fonction de la taille de grains a été étudiée au paragraphe II.3.2. Etant donnée la présence de deux populations de points selon l'épaisseur du feuillard (cf. Figure IV - 44 (a)), nous avons considéré plus particulièrement l'équation relative au film de 10 μm car cette épaisseur est plus proche de celle des brins de la mousse de nickel.

On a alors :  $H = -572\ln(d) + 3388$ , avec  $d$  en  $\mu\text{m}$ .

Cette relation expérimentale a été injectée dans l'équation (IV-27), et le module plastique de la mousse pour une taille de grains donnée a pu être alors calculé. La constante  $C$  a pour valeur moyenne 6,3 pour toutes les tailles de grains considérées. Après correction, le module plastique d'une mousse de nickel est donnée par la relation ci-après connaissant sa porosité et sa taille de grains.

$$H^* = 4,2 \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2 (-572\ln(d) + 3388) \quad (IV - 30)$$

Les points expérimentaux et ceux obtenus à partir de l'équation (IV-30) sont reportés sur le graphe de la Figure IV - 50. Le modèle fournit de nouveau des résultats plutôt corrects avec une erreur moyenne de 4,5%.

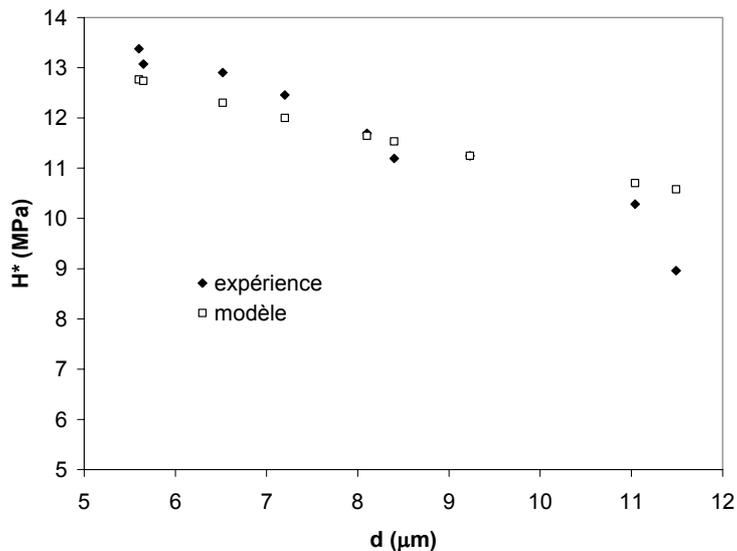


Figure IV - 50 : Confrontation des valeurs du module plastique de la mousse obtenues expérimentalement (moyenne de 4 essais) et calculées à partir du modèle

Le modèle ainsi proposé étant « calé » avec l'expérience pour une densité relative donnée, il est désormais nécessaire de le valider pour un autre grammage. C'est pourquoi, nous avons réalisé des essais de traction sur des échantillons de mousses de densité relative 0,029 ayant subi différents recuits. Il suffit maintenant de reprendre les formules précédentes et de les confronter avec les valeurs expérimentales (cf. Tableau IV - 13).

L'erreur associée à la limite d'élasticité est au plus égale à 10%, quant à celle relative au modèle plastique elle est inférieure à 5% sauf pour une taille de grains pour laquelle elle atteint 17%.

		<i>Expérience</i>	<i>Modèle</i>	<i>Erreur (%)</i>	
		<b><i>E* (MPa)</i></b>	362 [31]	409	13
<i>d (μm)</i>	6	<b><i>R*<sub>0</sub> (MPa)</i></b>	0,59 ± 0,05	0,61	3
		<b><i>H* (MPa)</i></b>	10,63 ± 0,37	8,86	17
	7	<b><i>R*<sub>0</sub> (MPa)</i></b>	0,62 ± 0,05	0,56	10
		<b><i>H* (MPa)</i></b>	8,22 ± 0,4	8,53	4
	8	<b><i>R*<sub>0</sub> (MPa)</i></b>	0,55 ± 0,04	0,52	5
		<b><i>H* (MPa)</i></b>	8,13 ± 0,13	8,24	1

Tableau IV - 13 : Comparaison du module de Young, de la limite d'élasticité et du module plastique obtenus expérimentalement (moyenne de 3 essais) et par le modèle, pour 3 tailles de grains différentes

*On peut donc considérer que ce modèle obtenu, bien que très simple, peut fournir des valeurs relativement précises de trois caractéristiques mécaniques de la mousse de nickel, à savoir : le module de Young, la limite d'élasticité et le module plastique en fonction de la densité relative et de la taille de grains. L'utilité pratique de ce modèle est de prévoir les propriétés d'une mousse avant de lancer sa production. Il aurait été intéressant de pouvoir disposer de mousses avec un domaine de grammage beaucoup plus étendu car les densités relatives n'ont pu varier qu'entre 0,025 et 0,035.*

## **Conclusion**

*Ce chapitre a été entièrement dédié à une caractérisation mécanique des mousses de nickel à cellules ouvertes, après chacun des stades de leur fabrication.*

*La mousse après électrolyse reste très fragile à la suite d'un essai de traction. Aussi, un traitement thermique est indispensable pour obtenir des propriétés correctes. Tout d'abord, il convient de « brûler » la mousse de polymère, ce qui n'améliore pas suffisamment la ductilité de la mousse du fait qu'elle est oxydée. Un recuit est alors effectué à haute température sous atmosphère hydrogénée pour réduire les oxydes formés à l'étape précédente et éliminer toute trace de carbone résiduel fragilisant le nickel. D'un point de vue métallurgique, la mousse fournie par NiTECH présente une microstructure « bambou », c'est-à-dire avec un seul grain dans l'épaisseur des brins de nickel. D'un point de vue mécanique, les propriétés de la mousse ont été nettement accrues avec le traitement de recuit en raison d'un grossissement du grain et répondent au cahier des charges. En effet, pour l'utilisation de la mousse de nickel dans une batterie, l'amélioration de ses propriétés était souhaitable.*

*Les essais réalisés en traction uniaxiale sont reproductibles concernant la contrainte à la rupture, la dispersion pour la mesure de la déformation à la rupture est un peu plus importante.*

*D'autre part, la densité relative de la mousse de nickel influence les propriétés en traction de manière non négligeable. Plus il y a de nickel, plus le module de Young, la limite d'élasticité, la contrainte et la déformation à la rupture sont élevés.*

*Par ailleurs, le sens de prélèvement de l'éprouvette influe sur le comportement en traction de la mousse révélant son caractère anisotrope. L'origine de cette anisotropie est double. Tout d'abord, l'élaboration du matériau de départ (la mousse de polyuréthane) en est, en partie, responsable. En effet, le moussage du polymère ne produit pas des bulles uniformément rondes selon qu'elles se trouvent en haut ou en bas du bain. Par effet de la gravité, les bulles du haut du bain sont plus allongées. Par la suite, on procède au « pelage » de la mousse de polyuréthane par découpe circulaire du bloc, conduisant à une périodicité des morphologies des bulles. La deuxième origine de l'anisotropie est liée au procédé de fabrication de la mousse au cours duquel elle est étirée dans chacun des réacteurs. Pour ces raisons, dans le sens long de la mousse (sens de défilement), la contrainte à la rupture est supérieure à celle mesurée dans le sens perpendiculaire (sens travers), en contre-partie, l'allongement est nettement inférieur.*

*Le mode de rupture est essentiellement transgranulaire. Ceci nous laisse penser qu'il y a absence de ségrégation de soufre aux interfaces. En effet, la ségrégation de soufre aux joints de grains occasionne une*

*rupture essentiellement intergranulaire. De plus, une observation réalisée au MET a montré une absence de précipités dans les grains et aux joints de grains.*

*Par la suite, des recuits ont été effectués au laboratoire sur des mousses après « pyrolyse » réalisées par NiTECH. Des calculs thermodynamiques ont permis l'identification de conditions expérimentales permettant une réduction complète des oxydes.*

*Dans un premier temps, une étude de la croissance des grains a été menée dans le but d'évaluer l'influence de la faible épaisseur du matériau vis-à-vis de ce grossissement. Une étude comparative a été faite sur des produits plats et denses (feuillards de nickel d'épaisseur 10 et 50  $\mu\text{m}$ ). D'après la littérature, on observe une stagnation de la croissance des grains lorsque leur taille atteint deux à trois fois l'épaisseur du feuillard comme celle des brins de la mousse. Concernant la mousse, cette constatation est vérifiée. Par contre, pour les feuillards, les tailles de grains mesurées valent jusqu'à cinq fois leur épaisseur. On a alors une croissance anormale des grains qui est due à la différence d'énergie de surface entre grains adjacents. Cette croissance anormale peut apparaître en raison de la présence d'une texture cristallographique.*

*La technique EBSD a alors été utilisée pour observer la texture cristalline des feuillards et des mousses. Il s'est avéré que ni les feuillards, ni les mousses ne présentent une texture marquée. La croissance anormale est alors due à la différence de tension de surface solide/vapeur de grains adjacents. Ce phénomène est prépondérant dans les produits minces car les grains exposés à la vapeur sont plus nombreux que dans un matériau dense.*

*Les mousses traitées au laboratoire ont des propriétés mécaniques intéressantes, plus élevées que celles obtenues par NiTECH. Pour une température donnée, plus le temps de maintien est long, plus la ductilité de la mousse est importante. Par contre, le matériau cellulaire casse pour une contrainte moindre. Aussi, il convient de choisir le bon compromis entre les niveaux de contrainte et de déformation demandés. Quant aux feuillards de nickel, ils présentent des caractéristiques proches de celles trouvées dans la littérature pour le nickel pur dense.*

*L'influence de la taille de grains sur la limite d'élasticité et sur le module plastique a été ensuite étudiée. Le feuillard d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  obéit à la loi de Hall-Petch pour des tailles de grains inférieures à 15  $\mu\text{m}$  soit 1,5 fois l'épaisseur du feuillard. Par contre, au-delà d'une taille de grains critique, la limite d'élasticité semble devenir constante ou diminuer moins rapidement. C'est ce que l'on appelle l'effet d'épaisseur de l'échantillon. Le feuillard d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ , présentant toujours une microstructure « bambou », a des limites d'élasticité constantes. Le même constat est fait pour la mousse de nickel, mais la contrainte dimensionnelle est ici non pas l'épaisseur de la mousse mais celle des brins de nickel (environ 8  $\mu\text{m}$ ). En ceci, les matériaux cellulaires sont des matériaux surprenants, car un grossissement important des grains influence très peu la limite d'élasticité. La contrainte dimensionnelle du produit prend alors le pas sur l'effet métallurgique. Pour le module plastique, il est observé une légère dépendance avec la taille de*

grains. Toutefois, la rupture de pente lorsque la taille de grains atteint l'épaisseur de l'échantillon est moins nette que pour la limite d'élasticité.

Le but ultime de cette étude du recuit a été de développer un modèle basé sur celui de Gibson et Ashby et étendu au cas élastoplastique. Le mécanisme principal de la déformation sous charge de la mousse, est la flexion des brins des cellules. Le modèle décrit la dépendance des propriétés mécaniques de la mousse en fonction de sa densité relative, de la taille de grains et des propriétés mécaniques du métal dense. La connaissance des propriétés mécaniques des feuillards en fonction de la taille de grains a permis d'élaborer le modèle. Les résultats ainsi obtenus par le modèle ont été confrontés aux données expérimentales acquises sur les mousses lors de cette étude. Les paramètres du modèle ont été ajustés pour la mousse de nickel de densité relative égale à 0,035. Cependant, afin de le valider, les données expérimentales pour une densité relative de 0,029 ont été comparées à celles déduites du modèle. On obtient des valeurs du module de Young, de la limite d'élasticité, et du module plastique proches des valeurs expérimentales. Le modèle, bien que simple, s'avère toutefois capable de décrire avec une assez bonne précision les propriétés de la mousse de nickel.

## Références

- [1] N. Gouné, L. Martinelli, M. Touré, « *Les mousses métalliques et leurs applications* », Rapport de stage 2<sup>ème</sup> année de l'Option Matériaux de L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001
- [2] R. Descamps, « *Mousses métalliques réticulées – Etude de l'élaboration et caractérisation des produits* », Rapport de stage 3<sup>ème</sup> année de l'Option Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996.
- [3] X. Badiche, S. Forest, T. Guibert, Y. Bienvenu, J.-D. Bartout, P. Ienny, M. Croset, H. Bernet, « *Mechanical properties and non-homogeneous deformation of open-cell nickel foams : application of the mechanics of cellular solids and of porous materials* », Materials Science and Engineering A, vol. 289, pp. 276-288, 2000
- [4] E.D. Hondros, M.P. Seah, « *Grain boundary activity measurements by Auger electron spectroscopy* », Scripta metallurgica, vol. 6, pp. 1007-1012, 1972
- [5] M.P. Seah, E.D. Hondros, « *Grain boundary segregation* », Proc. Roy. Soc., London, vol. 335A, (1601), pp. 191-212, 1973
- [6] M.P. Seah, « *Grain boundary segregation* », J. Phys. F (Met. Phys.), vol. 10, n°6, pp. 1043-1064, 1980
- [7] F. Ferhat, G. Saindrenan, D. Roptin, « *Influence des défauts de trempe sur l'apparition de la fragilité intergranulaire du nickel* », Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, vol. 88, n°10, pp. 663-669, 1991
- [8] R. Le Gall, G. Saindrenan, D. Roptin, « *Interfacial damages associated with dynamic segregation of sulfur in nickel* », Annales de Physique, Colloque C3, supplément au n°3, vol. 20, pp. 101-107, 1995

- [9] G. Saindrenan, R. Le Gall, F. Christien, « *Endommagement interfacial des métaux, ségrégation interfaciale et conséquences* », collection Génie des Matériaux, Ellipses, 2002
- [10] L.J. Gibson, M.F. Ashby, « *Cellular solids : Structure and properties* », 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge university press, Cambridge, 1997
- [11] E. Arzt, « *Size effect in materials due to microstructural and dimensional constraints : a comparative review* », Acta materiala, vol. 46, pp. 5611-5626, 1998
- [12] Metals Handbook, « *Properties and selection : Non-ferrous alloys and special-purpose materials* », vol. 2, 10<sup>th</sup> edition, ASM International, 1990
- [13] V. Randle, D. Horton, « *Grain growth phenomena in nickel* », Scripta metallurgica et materiala., vol. 31, pp. 891-895, 1994
- [14] H.J. Frost, M.F. Ashby, « *Deformation mechanism maps : the plasticity and creep of metals and ceramics* », Pergamon, 1982
- [15] M.C. Iordache, S.H. Whang, Z. Jiao, Z.M. Wang, « *Grain growth kinetics in nanostructured nickel* », Nanostructured Materials, vol. 11, pp. 1343-1349, 1999
- [16] W.W. Mullins, « *The effect of the thermal grooving on grain boundary motion* », Acta metallurgica, vol. 6, pp. 414-427, 1958
- [17] C.V. Thompson, « *Grain growth in thin films* », Annual Review of Materials Science, vol. 20, pp. 245-268, 1990
- [18] H.J. Frost, C.V. Thompson, D.T. Walton, « *Simulation of thin film grain structures – I. Grain growth stagnation* », Acta metallurgica et materiala, vol. 38, pp. 1455-1462, 1990

- [19] P.A. Beck, M.L. Holzworth, P.R. Sperry, « *Effect of a dispersed phase on grain growth in Al-Mn alloys* », Transactions of the Metallurgical Society AIME, vol. 180, pp. 163-193, 1949
- [20] S. Mader, R. Feder, P. Chaudhari, « *Recrystallization of (001) oriented gold films into (111) orientation* », Thin Solid Films, vol. 14, pp. 63-78, 1972
- [21] W.A. Miller, W.M. Williams, « *Surface-energy-induced secondary recrystallization in Zinc* », Journal of the Institute of Metals, vol. 93, pp. 125-127, 1964
- [22] M. McLean, H. Mykura, « *Surface energy and the secondary recrystallization of platinum sheet* », Acta metallurgica, vol. 13, pp. 1291-1297, 1965
- [23] F.J. Humphreys, M. Hatherly, « *Recrystallization and Related Annealing Phenomena* », Chapitre 9, Pergamon, 1995
- [24] D.J. Srolovitz, G.S. Grest, M.P. Anderson, « *Computer simulation of grain growth – V. Abnormal grain growth* », Acta metallurgica, vol. 33, pp. 2233-2247, 1985
- [25] A.D. Rollett, D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, « *Simulation and theory of abnormal grain growth – Anisotropic grain boundary energies and mobilities* », Acta metallurgica, vol. 37, pp. 1227-1240, 1989
- [26] H.J. Frost, C.V. Thompson, D.T. Walton, « *Simulation of thin film grain structures – II. Abnormal grain growth* », Acta metallurgica et materiala, vol. 40, pp. 779-793, 1992
- [27] C.V. Thompson, R. Carel, « *Grain growth and texture evolution in thin films* », Materials Science Forum, vol. 204-206, pp. 83-98, 1996
- [28] J. Greiser, P. Müllner, E. Arzt, « *Orientationally resolved grain size distributions in thin films* », Mater. Sci. Forum, vol. 273-275, pp. 237-242, 1998

- [29] C.B. Thomson, V. Randle, « *The effects of strain annealing on grain boundaries and secure triple junctions in nickel 200* », Journal of Materials Science, vol. 32, pp. 1909-1914, 1997
- [30] Smithells Metals Reference Book, 7<sup>th</sup> edition, Brandes & Brook Butterworths, 1992
- [31] T. Dillard, « *Caractérisation et simulation numérique du comportement mécanique des mousses de nickel : Morphologie 3D, réponse élastoplastique et rupture* », Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2004
- [32] E. O. Hall, « *The deformation and ageing of mild steel : III Discussion and results* », Proc. Phys. Soc. (London), vol. B64, pp. 747-753, 1951
- [33] N. J. Petch, « *The cleavage strength of polycrystals* », J. Iron Steel Inst., vol. 174, pp. 25-28, 1953
- [34] A.A. Volinsky, J. Vella, I.S. Adhietty, V. Sarihan, L. Mercado, B.H. Yeung, W.W. Gerberich, « *Microstructure and mechanical properties of electroplated Cu thin films* », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 649, pp. Q5.3.1-Q5.3.4, 2001
- [35] Y. Wei, J.W. Hutchinson, « *Nonlinear delamination mechanics for thin films* », Journal of Mechanics and Physics of Solids, vol. 45, pp. 1137-1159, 1997
- [36] W.D. Nix, « *Mechanical properties of thin films* », Metallurgical Transactions, vol. 20A, pp. 2217-2245, 1989
- [37] L.B. Freund, « *The stability of a dislocation threading a strained layer on a substrate* », Journal of Applied Mechanics, vol. 54, pp. 553-557, 1987
- [38] T.G. Nieh, J. Wadsworth, « *Hall-Petch relation in nanocrystalline solids* », Scripta metallurgica et materiala, vol. 25, pp. 955-958, 1991

- [39] C. Xiao, R.A. Mirshams, S.H. Whang, W.M. Yin, « *Tensile behavior and fracture in nickel and carbon doped nanocrystalline nickel* », Materials Science and Engineering A, vol. 301, pp. 35-43, 2001
- [40] K. C. Hsu cité by A. Mortensen dans un cours de métallurgie à l'EPFL en 2000
- [41] A. W. Thompson, « *Yielding in nickel as a function of grain size or cell size* », Acta metallurgica, vol. 23, pp. 1337-1342, 1975
- [42] B. A. Wilcox, A. H. Clauer, « *The role of grain size and shape in strengthening of dispersion hardened nickel alloys* », Acta metallurgica, vol. 20, pp. 743-757, 1972
- [43] W.E. Warren, A.M. Kraynik, « *The linear elastic properties of open-cell foams* », Journal of Applied Mechanics, vol. 55, pp. 341-346, 1988
- [44] C. Bourgin, T. Guibert, J.-D. Bartout, Y. Bienvenu, S. Forest, H. Bernet, M. Croset, « *Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des mousses de nickel* », Proceedings Colloque National de Métallurgie des Poudres, Grenoble 1998, Société Française de Métallurgie et des Matériaux, Nanterre, France, pp. 393-398, 1998
- [45] M.F. Ashby, « *The mechanical properties of cellular solids* », Metallurgical Transactions A., vol. 14, pp. 1755-1769, 1983
- [46] T.G. Nieh, J.H. Kinney, J. Wadsworth, A.J.C. Ladd, « *Morphology and elastic properties of aluminium foams produced by a casting technique* », Scripta materialia, vol. 38, n° 10, pp. 1487-1494, 1998
- [47] T. Mukai, H. Kanahashi, T. Miyoshi, M. Mabuchi, T.G. Nieh, K. Higashi, « *Experimental study of energy absorption in a close-celled aluminium foam under dynamic loading* », Scripta materialia, vol. 40, n°8, pp. 921-927, 1999

- [48] H. Kanahashi, T. Mukai, Y. Yamada, K. Shimojima, M. Mabuchi, T.G. Nieh, K. Higashi, « *Dynamic compression of an ultra-low density aluminium foam* », Materials Science and Engineering A, vol. 280, pp. 349-353, 2000
- [49] T. Mukai, H. Kanahashi, Y. Yamada, K. Shimojima, M. Mabuchi, T.G. Nieh, K. Higashi, « *Dynamic compressive behavior of an ultra-lightweight magnesium foam* », Scripta materialia, vol. 41, n°4, pp. 365-371, 1999
- [50] T.G. Nieh, K. Higashi, J. Wadsworth, « *Effect of cell morphology on the compressive properties of open-cell aluminium foams* », Materials Science and Engineering A, vol. 283, pp. 105-110, 2000
- [51] F. Delannay, « *Elastic and plastic properties of mats of sintered fibres* », Proceedings Colloque National Journées de Métallurgie des Poudres, Grenoble 1998, Société Française de Métallurgie et des Matériaux, Nanterre, France, pp. 243-248, 1998
- [52] F. Delannay, « *Elastic properties of cellular metals processed by sintering mats of fibres* », Proceedings of International Conference : Metal foams and porous metal structures, Bremen, Germany, 14-16 June, J. Banhart, M.F. Ashby, N.A. Fleck editors, MIT Press-Verlag, 1999
- [53] F. Delannay, « *Modélisation des propriétés élastiques d'une mousse de fibres métalliques* », Proceedings Colloque National Journées d'Automne, Paris 1998, Société Française de Métallurgie et des Matériaux, Nanterre, France, p. 19, 1998
- [54] V. Goussery, Y. Bienvenu, S. Forest, A.-F. Gourgues, C. Colin, J.-D. Bartout, « *Grain size effects on the mechanical behavior of open-cell nickel foams* », Proceedings Int. Conf. Cellular Solids and Metal Foaming Technology, Berlin, Germany, 23-25 June, J. Banhart, N.A. Fleck, A. Mortensen editors, MIT Press-Verlag, pp. 419-424, 2003

# ***Chapitre V :***

## ***Propriétés mécaniques des mousses de nickel à chaud***

*Après avoir étudié dans le chapitre précédent les propriétés mécaniques de la mousse de nickel en traction à température ambiante, il nous a paru intéressant de caractériser le comportement de ce matériau à des températures plus élevées. En effet, ces mousses peuvent être utilisées pour d'autres applications que des batteries Ni-MH (Nickel Métal Hydrure). Un autre marché potentiel, celui des piles à combustible, peut être utilisateur de mousses de nickel. La mousse est alors utilisée comme une membrane jouant différents rôles : celui de collecteur d'électrons, de distributeur et d'échangeur de protons  $H^+$  et de gaz. Deux orientations sont à envisager, celle des piles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à 80-120°C, et celle des piles à sel fondu fonctionnant à 600-650°C. Dans les deux cas, la mousse est comprimée à des contraintes pouvant aller jusqu'à 1 MPa pendant de longues durées. Les mousses métalliques peuvent également être dédiées à des filtres (gaz, liquides) ou être des éléments constitutifs de structures sandwiches fonctionnant à haute température. Dans ce cas, il serait préférable d'adjoindre un autre élément comme le chrome pour limiter l'oxydation du nickel. L'ensemble de ces applications nécessite donc une bonne connaissance du comportement des mousses de nickel à des températures supérieures à la température ambiante. Des essais de fluage en traction uniaxiale seront alors réalisés pour des densités relatives de mousse de 0,025 à 0,072, sous air, à des températures de 100 à 200°C et sous vide primaire pour des températures variant de 500 à 700°C. A partir des résultats expérimentaux, nous déduirons les paramètres caractéristiques de la loi de comportement en fluage, à savoir : l'exposant de Norton  $n$  et l'énergie d'activation  $Q$ . Nous considérerons ensuite deux modèles de comportement en fluage, l'un basé sur celui de Gibson & Ashby, ne prenant en compte que la flexion des brins de nickel comme dans le cas du comportement en traction à température ambiante (Chapitre IV), et le deuxième développé par Hodge & Dunand. Ces modèles de fluage permettent de déduire la vitesse de déformation en fonction de la contrainte réellement appliquée, de la température, de l'énergie d'activation, et de la densité relative de la mousse. Les résultats seront finalement confrontés aux données expérimentales.*

## Sommaire

<b>I. COMPORTEMENT EN FLUAGE DU NICKEL PUR ET MASSIF .....</b>	<b>187</b>
I.1. GENERALITES SUR LES ESSAIS DE FLUAGE .....	187
I.2. EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA TENUE MECANIQUE DU NICKEL .....	189
I.3. LOI DE COMPORTEMENT DU NICKEL EN FLUAGE .....	190
<b>II. COMPORTEMENT EN FLUAGE DE LA MOUSSE DE NICKEL .....</b>	<b>194</b>
II.1. BIBLIOGRAPHIE SUR LE FLUAGE DES MATERIAUX CELLULAIRES .....	194
II.2. COMPORTEMENT AUX BASSES TEMPERATURES .....	196
II.2.1. Conditions expérimentales .....	196
II.2.2. Détermination de la loi de comportement en fluage .....	199
II.3. COMPORTEMENT AUX HAUTES TEMPERATURES .....	206
II.3.1. Conditions expérimentales .....	206
II.3.2. Détermination de la loi de comportement en fluage .....	207
II.3.3. Mode de rupture .....	213
<b>III. MODELISATION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE .....</b>	<b>215</b>
III.1. COMPORTEMENT VISCOPLASTIQUE DE LA MOUSSE .....	215
III.1.1. Déformation de la mousse par flexion des brins .....	215
III.1.2. Déformation de la mousse régie par l'allongement des brins .....	219
III.2. CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	220
III.2.1. Comportement aux basses températures .....	221
III.2.2. Comportement aux hautes températures .....	223
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>226</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>228</b>

## I. Comportement en fluage du nickel pur et massif

### I.1. Généralités sur les essais de fluage

Les essais de fluage consistent à soumettre le matériau à une charge constante pendant des durées assez longues pouvant atteindre plusieurs années. La réponse caractéristique en déformation d'un essai de fluage est présentée sur la *Figure V - 1*. La courbe expérimentale  $\varepsilon^v(t)$  (déformation inélastique viscoplastique) comporte trois étapes plus ou moins apparentes selon le matériau et la température considérés:

✓ stade I : le fluage primaire, pendant lequel la vitesse de déformation diminue, ce qui correspond à une augmentation de résistance du matériau,

✓ stade II : le fluage secondaire, qui fait apparaître une vitesse de déformation constante au cours du temps,

✓ stade III : le fluage tertiaire, caractérisé par une augmentation de la vitesse de déformation, qu'il faut associer à l'apparition d'un endommagement sensible à l'échelle mécanique (cavitation), ou à un adoucissement du matériau (localisation de la déformation) à l'échelle de la microstructure.

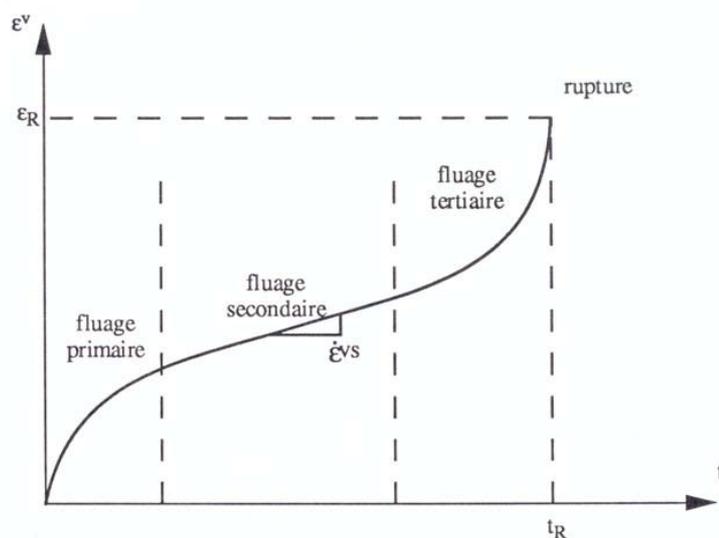


Figure V - 1 : Illustration des trois phases d'un essai de fluage d'après François & al.[1] où  $\varepsilon^v$  est la déformation inélastique viscoplastique et  $\dot{\varepsilon}^{vs}$  la vitesse de déformation inélastique viscoplastique stationnaire

La vitesse de déformation uniaxiale  $\dot{\epsilon}^{vs}$  lors du fluage secondaire, que nous noterons, par la suite,  $\dot{\epsilon}$  est décrite par l'équation :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (V-1)$$

avec  $\dot{\epsilon}_0$  un paramètre prenant en compte la dépendance du taux de déformation avec la température par la loi d'Arrhenius,  $\dot{\epsilon}_0 = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$  où  $A$  est une constante exprimée en  $s^{-1}$ ,  $Q$  est l'énergie d'activation du mécanisme de déformation prépondérant,  $\sigma$  représente la contrainte appliquée,  $\sigma_0$  est une constante caractéristique du matériau et  $n$  est l'exposant de Norton.

Les mécanismes de déformation opérant durant un essai de fluage sont très différents selon les gammes de températures et de contraintes envisagées.

Si la contrainte et la température sont trop faibles pour provoquer le mouvement des défauts responsables de la plasticité, le matériau se comportera de manière élastique, sinon il se comportera de manière plastique. On peut alors distinguer divers domaines :

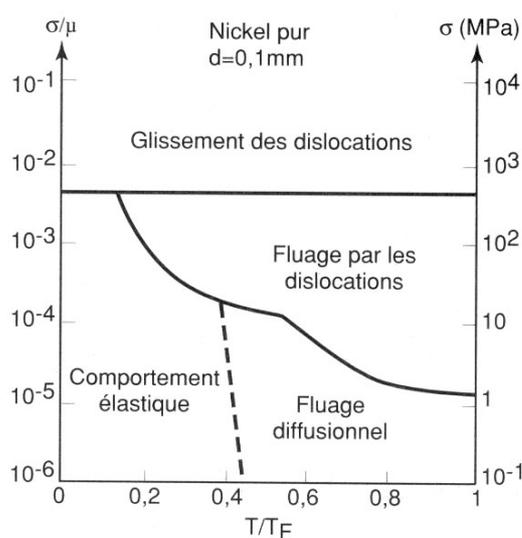
✓ Le domaine des fortes contraintes et basses températures correspond à la viscoplasticité de basse température, dont le mécanisme prépondérant est le glissement des dislocations. Dans le cas du nickel pur, ce domaine est faiblement étendu.

✓ Pour les faibles contraintes et hautes températures on a le domaine correspondant au fluage diffusionnel régi par deux mécanismes distincts. Le premier d'entre eux concerne le fluage de Coble aux températures intermédiaires ( $T/T_F < 0,8$ , avec  $T_F$  la température de fusion du métal en Kelvin) contrôlé par une diffusion intergranulaire, et le second a trait au fluage de Herring-Nabarro aux fortes températures ( $T/T_F > 0,8$ ) gouverné par une diffusion en volume. Dans ce domaine, la vitesse de déformation stationnaire varie linéairement avec la contrainte appliquée.

✓ En dehors de ces conditions, le fluage est régi par un mouvement thermiquement activé des dislocations (montée) et est appelé fluage-dislocations. La vitesse de déformation s'écrit comme une loi puissance de la contrainte appliquée.

En rassemblant de nombreuses données expérimentales et issues de modèles théoriques, Frost et Ashby ont synthétisé sous forme de cartes, connues sous le nom de « cartes d'Ashby » [2], le comportement

plastique et viscoplastique de divers matériaux selon leur microstructure. La *Figure V - 2* illustre un exemple de carte de déformation pour le nickel pur ayant une taille de grains de 100  $\mu\text{m}$ . En ordonnée, à gauche, figure la contrainte de cisaillement  $\sigma$  (parfois notée  $\sigma_s$ ) normalisée par  $\mu$  le module de cisaillement ( $\mu = 78,9 \text{ GPa}$  pour le nickel pur à 300K [2]) et à droite, figure uniquement  $\sigma$ . En abscisse, est représenté le ratio  $T/T_F$ . Ces cartes se révèlent très pratiques mais les frontières des domaines restent toutefois approximatives. Elles sont surtout utiles pour avoir rapidement une idée du phénomène de fluage mis en jeu.



*Figure V - 2 : Exemple d'une carte d'Ashby pour le nickel pur ayant une taille de grain de 100  $\mu\text{m}$  : les frontières délimitant les différents domaines dépendent de la taille de grains [3]*

## **I.2. Effets de l'environnement sur la tenue mécanique du nickel**

Shahinian et Achter [4] ont montré que le comportement en fluage à 649 et 816°C du nickel pur massif (contenant 0,008% de carbone en masse) dépend de la pression partielle d'oxygène à laquelle il est exposé. Ils ont observé sur des éprouvettes lisses que l'effet de l'environnement sur la vitesse de fluage dépendait des conditions de l'essai :

- ✓ à basse contrainte et/ou à haute température, i.e. pour des essais longs, le nickel flue moins vite sous air que sous vide secondaire,

- ✓ pour des essais plus courts, l'effet inverse est observé.

Le premier effet est attribué à un renforcement du nickel, soit par la formation d'oxydes à l'intérieur du métal (oxydation interne), soit par la formation à sa surface externe d'une couche d'oxyde qui « reprendrait » une partie du chargement. Le second effet est attribué à une diminution de l'énergie de surface du métal en présence d'oxygène (formation de fissures favorisée). Les deux phénomènes se trouvent, en pratique, en compétition lors des essais de fluage.

D'après Weertman & Shahinian, la couche d'oxyde réduit la vitesse de fluage à 1100°C mais ne semble pas l'affecter pour des temps assez courts à 900°C ou moins [5].

Stegman & al. [6] ont testé des éprouvettes de nickel pur à 510°C sous 58,6 MPa et à 600°C sous 117 MPa, sous oxygène de haute pureté. Ils ont, à ce propos, montré que la vitesse de fluage dépendait de la valeur de la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$ . L'effet de l'environnement est par conséquent lié principalement à l'oxygène de l'air et non à la seule vapeur d'eau. Le passage en cours d'essai de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  puis 10 torr conduit à une accélération de la vitesse de fluage qui se stabilise, en quelques heures, à la vitesse caractéristique de la pression partielle considérée. De nombreuses fissures de surface sont observées et leur profondeur augmente avec la température et la pression partielle d'oxygène. Le mode de rupture observé est principalement intergranulaire quelle que soit la température considérée. Stegman & al. ont montré l'existence d'une pression d'oxygène « de transition »  $P_t$  qui vaut  $10^{-4}$  torr à 600°C et quelques  $10^{-4}$  torr à 510°C comme l'indique la Figure V - 3. Au-delà de cette pression de transition, la réduction de la durée de vie ne dépend plus de  $P_{O_2}$ .

Au vu de ces constatations, nous ne devons pas négliger l'effet de l'atmosphère environnante sur le comportement en fluage des mousses de nickel.

### I.3. Loi de comportement du nickel en fluage

Dans ce paragraphe, sont synthétisées les données expérimentales du comportement en fluage du nickel pur et massif. D'autre part, les différents mécanismes de déformation des métaux en fluage sont décrits de manière détaillée.

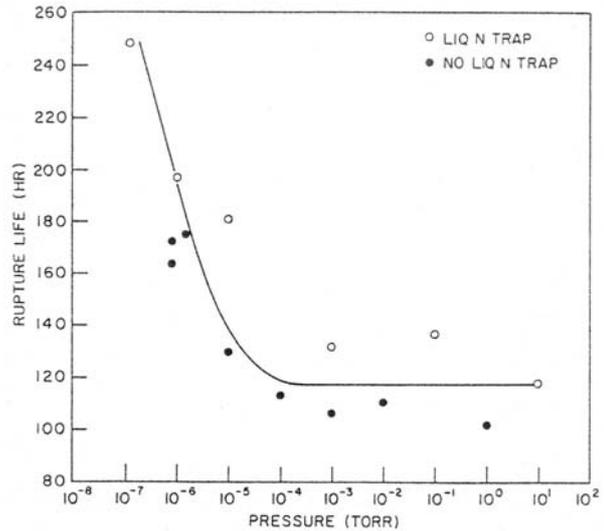


Figure V - 3 : Durée de vie en fluage du nickel pur massif selon la pression partielle d'oxygène à 600°C sous 58,6 MPa : mise en évidence d'une pression de transition ( $\approx 10^{-4}$  torr) [6]

Faibles températures (glissement des dislocations):

Lorsque la contrainte exercée est suffisamment grande, le glissement des dislocations est rendu possible. Ce dernier peut être entravé par des obstacles (dislocations, précipités, solutés, ...) mais aussi par le réseau cristallin lui-même.

✓ Dans le cas de la plasticité limitée par des obstacles, Frost & Ashby [2] ont établi que la vitesse de déformation stationnaire  $\dot{\epsilon}$  peut se mettre sous la forme :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{3} \cdot \dot{\epsilon} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-\Delta F}{kT} \cdot \left(1 - \frac{\sigma_s}{\hat{\tau}}\right)\right) \quad (V-2)$$

avec  $\dot{\gamma}_0 = \frac{\alpha}{b} \left(\frac{\sigma_s}{\mu}\right)^2 \beta \cdot b \cdot \nu$

La quantité  $\Delta F$  représente l'énergie d'activation nécessaire à la dislocation pour franchir l'obstacle,  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T$  la température en K,  $\sigma_s$  la contrainte de cisaillement,  $\hat{\tau}$  la contrainte d'écoulement à 0 K,  $\mu$  le module de cisaillement,  $b$  la norme du vecteur de Burgers,  $\nu$  une fréquence et enfin  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes adimensionnelles.

La valeur moyenne de  $\Delta F$  a pour ordre de grandeur  $\mu \cdot b^3$  ( $\approx 10^{-18} \text{ J}$ ), et est par conséquent élevée par rapport à  $kT$ . Le terme exponentiel devient alors prépondérant et on peut assimiler  $\dot{\gamma}_0$  à une constante.

✓ Dans le cas d'une plasticité limitée par la résistance intrinsèque du réseau cristallin (cas des métaux purs), ces mêmes auteurs ont établi que la vitesse de déformation stationnaire suit la relation :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{3} \cdot \dot{\epsilon} = \dot{\gamma}_p \cdot \left(\frac{\sigma_s}{\mu}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta F}{kT} \cdot \left(1 - \left(\frac{\sigma_s}{\hat{\tau}}\right)^{3/4}\right)^{4/3}\right) \quad (V-3)$$

avec  $\Delta F$  l'énergie libre d'une paire isolée de dislocations,  $\dot{\gamma}_p$  une constante, les autres termes ayant la même signification que précédemment.

L'énergie libre  $\Delta F$  étant, dans ce cas, faible, seule la constante pré-exponentielle variant en  $\sigma_s^2$  doit être retenue.

Températures élevées (fluage-dislocations):

Lorsque la température est supérieure à  $0,3T_F$ , les métaux suivent, au cours du fluage stationnaire, la loi suivante :

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n \quad (V-1)$$

$A$  et  $\sigma_0$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques du fluage du nickel.

Pour des températures généralement supérieures à  $0,6 T_F$ , la montée et le glissement des dislocations sont limités par la diffusion en volume. Divers travaux sur le fluage du nickel pur et massif indiquent dans ce cas une valeur de l'exposant de Norton  $n$  égale à 4,6 [5] (pour  $0,4 < T/T_F < 0,8$  et  $3 < \sigma < 70$  MPa) et une énergie d'activation  $Q_v$  de l'ordre de 275-280 kJ/mol [7, 8, 9]. Ces données, figurant dans l'ouvrage de Frost & Ashby [2], sont celles les plus couramment utilisées. Cependant, Norman & Duran [10] ont noté qu'il existait des disparités dans la littérature, pour l'un et l'autre paramètre ( $n$ ,  $Q_v$ ), selon les références. En l'occurrence, ils ont relevé une valeur de l'exposant de Norton égale à 7 (pour  $0,4 < T/T_F < 0,7$  et  $27 < \sigma < 59$  MPa) calculé par Karashima & al. [11]. De plus, Dennison & al. [12] ont montré que la présence d'impuretés diminuait la vitesse de fluage.

Cependant, pour des températures inférieures à  $0,55 T_F$  ( $46 < \sigma < 248$  MPa), Norman & Duran [10], à partir de leurs propres travaux, ont observé en plus d'un exposant égal à 7 ( $\approx n+2$ ), une faible énergie d'activation de 171 kJ/mol, ce qui suggère la présence d'un domaine de fluage « basses températures ». Canon & Stark [13, 14] ont étudié la diffusion « de cœur », où ce sont les lignes de dislocations qui jouent le rôle de courts-circuits de diffusion. Ils y ont associé une énergie d'activation de 170 kJ/mol. Dans certaines conditions, ce mode de diffusion peut devenir prédominant [15]. Le coefficient de diffusion est alors défini par un coefficient effectif et s'écrit :

$$D_{eff} = f_v D_v + f_c D_c \quad (V-4)$$

où  $D_v$  est le coefficient de diffusion en volume,  $D_c$  celui au cœur des dislocations,  $f_v$  et  $f_c$  sont les fractions d'atomes associées à chacun des types de diffusion.

***Pour les fortes températures et faibles contraintes, la diffusion en volume est prépondérante alors qu'à plus faibles températures ou à plus hautes contraintes c'est la diffusion au cœur des dislocations qui est prédominante.***

Lorsque la température et la contrainte appliquée sont élevées, le fluage-dislocations peut s'accompagner d'une recristallisation appelée alors recristallisation dynamique. Ce phénomène a été observé par Luton & Sellars [16] qui ont étudié le comportement du nickel massif et d'alliages de nickel entre  $0,6$  et  $0,9 T_F$  pour des contraintes supérieures à  $137$  MPa.

*Fluage-diffusion :*

Pour les températures élevées et les très faibles contraintes, la déformation est assurée par le transport de matière par diffusion directe de défauts ponctuels (lacunes) d'où le nom de fluage-diffusion. La diffusion peut s'opérer comme précédemment dans le volume (associée à une énergie d'activation  $Q_v$ ) ou bien aux joints des grains (associée à une énergie d'activation  $Q_b$ ). L'énergie  $Q_b < Q_v$  a été estimée à  $115$  kJ/mol par Wazzan [7] pour le nickel massif.

D'après l'étude bibliographique précédente, les paramètres de fluage du nickel pur et massif sont répertoriés dans le *Tableau V - 1* pour différentes plages de températures et de contraintes.

	<i>glissement des dislocations</i>	<i>fluage-dislocations</i>		<i>fluage-diffusion</i>	
$\sigma$	élevées ( $> R_0$ )	moyennes ( $< R_0$ )		faibles ( $\ll R_0$ )	
$T$	$T < 0,3T_F$	$0,3T_F < T < 0,55T_F$	$T > 0,55T_F$	$0,55T_F < T < 0,8T_F$	$T > 0,8T_F$
$n$	2	6,6	4,6	1	1
$Q$ (kJ/mol)	-	$Q_c = 170$	$Q_v = 275-280$	$Q_b = 115$	$Q_v = 275-280$

*Tableau V - 1 : Synthèse des paramètres de fluage du nickel pur et massif ( $R_0$  est la limite d'élasticité à l'ambiante)*

A l'issue de ce paragraphe sur le comportement en fluage du nickel massif, on peut se demander ce qu'il en est du fluage de produits minces de nickel dense (ex. feuillards). Dans ce domaine, les études sont relativement rares.

## II. Comportement en fluage de la mousse de nickel

### II.1. Bibliographie sur le fluage des matériaux cellulaires

Au début des années 80, Ashby [17], en collaboration avec Gibson [18], a étudié le comportement des matériaux cellulaires à température ambiante mais aussi à chaud. Le fondement de leur théorie repose sur la flexion des brins pour décrire la déformation de la mousse. Afin de simplifier le modèle, les brins sont assimilés à des poutres de longueur  $l$ , et de section carrée  $t^2$ . Lorsqu'une force  $F$  est exercée au centre d'un brin, il fléchit d'une valeur  $\delta$ . Ces grandeurs,  $F$  et  $\delta$ , sont ramenées à l'échelle de la mousse par les expressions,  $F \propto \sigma^* l^2$  et  $\dot{\varepsilon}^* \propto \dot{\delta}/l$ , avec  $\sigma^*$  et  $\dot{\varepsilon}^*$  la contrainte et la vitesse de déformation lors du fluage de la mousse. De plus, la densité relative de la mousse définie par  $\rho^*/\rho$  est proportionnelle à  $(t/l)^2$ . Finalement, la vitesse de déformation en fluage stationnaire des mousses dépend d'un grand nombre de paramètres :

$$\dot{\varepsilon}^* = f(\sigma^*, n, Q, \rho^*/\rho)$$

où  $n$  et  $Q$  sont les paramètres de fluage du métal constitutif du matériau cellulaire.

L'expression exacte, qui sera démontrée au *paragraphe III.1*, se met sous la forme :

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{C \cdot \dot{\varepsilon}_0}{(n+2)} \left( \frac{B(2n+1)}{n} \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{3n+1}{2}} \quad (V-5)$$

De rares travaux ont permis de vérifier la relation (V-5). De plus, aucune référence concernant les mousses de nickel n'a été trouvée. Goretta & al. [19], en 1990, ont testé des mousses d'alumine à cellules ouvertes en compression entre 1200 et 1500°C ( $0,59 < T/T_F < 0,73$ ) pour des contraintes proches de 0,1 MPa. Les densités relatives considérées ont varié entre 0,09 et 0,24. Ces conditions expérimentales correspondent à celles du fluage-diffusion. La valeur de l'exposant de Norton observée est de  $1 \pm 0,1$ , en accord avec la théorie. Quant à la valeur de l'énergie d'activation, elle est de  $504 \pm 20$  kJ/mol ce qui est proche de l'énergie d'activation, pour la diffusion en volume, communément trouvée pour l'alumine dense.

Andrews & al. [20] ont étudié le comportement de mousses en alliage d'aluminium (6101-T6 : 0,6Mg-0,5Si) à cellules ouvertes de la marque Duocel en traction, entre 275 et 350°C ( $0,41 < T/T_F < 0,53$ ). Les densités relatives considérées ont varié entre 0,06 et 0,14 et les contraintes appliquées entre 0,25 et 0,68 MPa. Les paramètres de fluage déterminés au cours de cette étude sont les mêmes que ceux de l'alliage dense, c'est-à-dire  $n = 4,2$  (4,0 pour le matériau massif) et  $Q$  varie de 157 à 203 kJ/mol (173 kJ/mol pour

l'alliage 6101-T6). Des essais de fluage en compression ont également été menés et ont conduit à des paramètres voisins de ceux déterminés en traction.

Ces mêmes auteurs [21] ont réalisé des essais en traction avec les mêmes conditions expérimentales sur des mousses en alliage d'aluminium (contenant du silicium et du fer) à cellules fermées de la marque Alporas. Pour les faibles températures ( $< 300^{\circ}\text{C}$ ), ils ont trouvé les mêmes valeurs de  $n$  et d'énergie d'activation que pour l'alliage massif. Par contre, pour des températures supérieures, ils ont noté une valeur très importante de  $n$  (environ 14-15) et de l'énergie d'activation  $Q$  (400-500 kJ/mol). Cette augmentation de la vitesse de fluage est attribuée à une concentration de contraintes due à l'inhomogénéité de la structure de cette mousse. Par conséquent, certains brins supportent localement des contraintes très élevées et ont une vitesse de fluage très rapide.

Par ailleurs, Cocks & Ashby [22] ont étudié le fluage de la mousse lors d'une sollicitation en compression dont la déformation est régie par la flexion des brins mais aussi par le flambement. Ils ont montré que le flambement des brins est important si la contrainte exercée est grande ( $> \sigma_{el}^*$ ). La grandeur  $\sigma_{el}^*$  est la contrainte limite au-dessus de laquelle on observe une déformation élastique non linéaire. Gibson & Ashby [18] la définissent par l'expression  $\sigma_{el}^* = 0.05E\left(\frac{\rho^*}{\rho}\right)^2$ , où  $E$  est le module de Young du métal dense. En-deçà de cette valeur, la déformation par flexion des brins est prépondérante. Notons que la plupart des travaux réalisés sur le fluage des mousses concernent des essais en compression et la présence de flambement des brins peut effectivement être notée, ce qui n'est pas le cas lors d'essais en traction.

Hodge & Dunand [23] ont, quant à eux, étudié le comportement en fluage en compression de mousses de NiAl à cellules ouvertes. Deux mousses différentes ont été caractérisées, l'une avec un PPI de 20 et une densité relative variant de 0,05 à 0,055, et l'autre présentant un PPI de 30 et une densité relative de 0,066. Les essais de fluage ont été réalisés entre 800 et 1100°C sous des contraintes variant de 0,1 à 0,5 MPa. Encore une fois, les paramètres de fluage  $n$  et  $Q$  sont proches de ceux du métal dense constituant la mousse. Une des originalités de leur étude réside dans la simulation du comportement en fluage de la mousse NiAl par éléments finis en utilisant les paramètres géométriques et la densité relative de la mousse ayant un PPI égal à 20 ( $\rho^*/\rho = 0,05$  et 0,055). Ils ont représenté les cellules de nickel de la même manière que Gibson & Ashby en assimilant les brins à des poutres pleines ou à des poutres creuses. La comparaison de ces deux types de simulation démontre que le comportement en fluage d'une mousse en compression est peu sensible à la géométrie du brin. Par ailleurs, cette modélisation par éléments finis a permis de mettre en évidence que les quatre brins (représentant un tiers de la cellule) parallèles à la direction de sollicitation se déforment par compression tandis que les brins perpendiculaires restent rigides.

Alors, la vitesse de déformation d'une mousse de densité relative  $\rho^*/\rho$  est proche de celle d'une mousse de densité relative  $\rho^*/3\rho$  contenant uniquement des brins parallèles à la direction de compression. Ainsi, Hodge & Dunand ont établi la relation suivante :

$$\dot{\varepsilon}^* = \dot{\varepsilon}_0 \cdot \left( \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \cdot \left( \frac{\rho^*}{3\rho} \right)^{-n} \quad (V-6)$$

Ils ont comparé les résultats obtenus avec l'équation (V-5) de Gibson & Ashby et ceux découlant de l'expression (V-6). La première surestime fortement les vitesses de déformation expérimentales (environ 200 fois plus grandes), tandis que la seconde les sous-estime d'un facteur deux seulement.

Enfin, des recherches connexes sur les procédés de fabrication des mousses demandent parfois la connaissance du comportement à chaud des matériaux cellulaires. Dunand & Teisen [24] ont étudié la fabrication des mousses de titane et de Ti-6Al-4V par voie solide en utilisant la technique HIP (Hot Isostatic Pressure) de la métallurgie des poudres. Le moussage de ces métaux est limité par leur faible aptitude à fluer. Aussi, on préfère les déformer de manière superplastique à chaud. C'est l'existence d'une transformation allotropique impliquant des contraintes internes qui génèrent des déformations plus importantes.

Connaissant désormais le comportement en fluage du nickel massif et des mousses d'après la littérature, nous allons aborder maintenant celui des mousses de NiTECH.

## **II.2. Comportement aux basses températures**

### ***II.2.1. Conditions expérimentales***

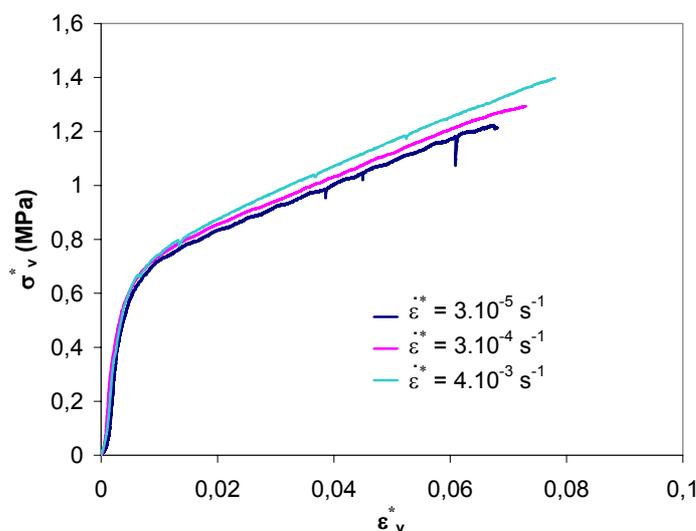
Le comportement en fluage de la mousse de nickel a tout d'abord été étudié sous air à basse température à 100, 150 et 200°C soit respectivement 0,22  $T_F$ , 0,24  $T_F$  et 0,27  $T_F$ . Les travaux réalisés dans ce domaine de températures sont rares pour le nickel massif voire même inexistant pour les mousses.

Les éprouvettes utilisées sont des bandes de 25 mm de large et de 150 mm de long, placées dans une étuve maintenue à la température de l'essai. Il est, à ce stade, intéressant de noter que la température mesurée est la température de l'enceinte et non celle de l'échantillon.

Six densités relatives  $\rho^*/\rho$  ont été utilisées, à savoir : 0,025 (350 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,029 (420 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,030 (350 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,3 mm), 0,035 (500 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,061 (700 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm) et 0,072 (900 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,4 mm). Tous les échantillons ont un PPI

(Pores Per Inch) égal à 110. Ces mousses étant anisotropes (bulles elliptiques), entraînant une anisotropie des propriétés mécaniques, elles ont alors toutes été prélevées dans le sens long.

Des essais de traction uniaxiale à vitesse de déformation constante ont été réalisés aux trois températures. Les vitesses ont varié entre  $3 \cdot 10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . La *Figure V - 4* présente les courbes expérimentales obtenues pour la mousse de densité relative de 0,029 à 200°C. A cette température, la plus élevée des trois, on peut noter un léger effet de la vitesse sur les courbes de traction notamment sur l'écroutissage. Par contre, dans le domaine élastique, la vitesse de déformation n'a aucun effet.



*Figure V - 4 : Courbes de traction rationnelles à 200°C pour une mousse de nickel de densité relative égale à 0,029 soumise à différentes vitesses de sollicitation*

Par ailleurs, des essais de fluage ont été menés à des contraintes constantes s'étendant de 0,2 à 2,9 MPa pour différentes densités relatives de mousses.

***Lorsque la contrainte appliquée est inférieure à la limite d'élasticité, la courbe de fluage atteint une asymptote et par conséquent la vitesse de déformation devient nulle (cf. Figure V - 5). Au contraire, pour une contrainte supérieure à la limite d'élasticité, la mousse de nickel flue (cf. Figure V - 6).***

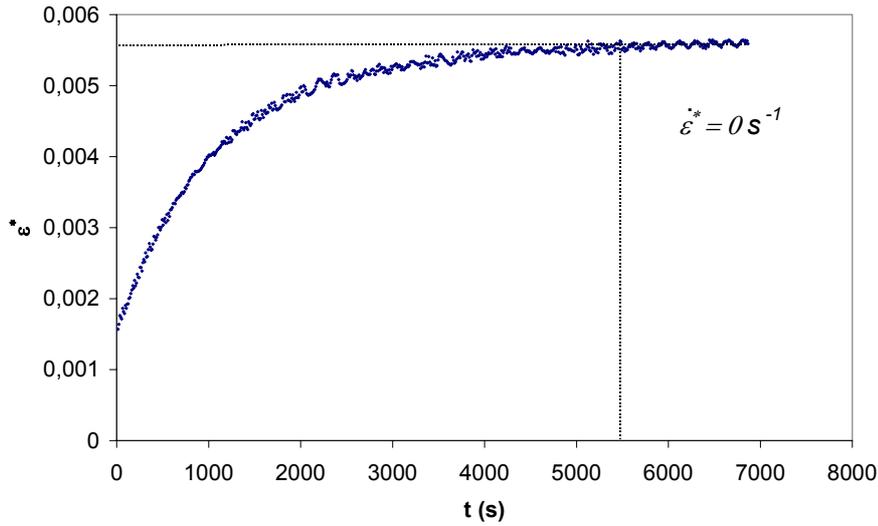


Figure V - 5 : Comportement en fluage d'une mousse de nickel de densité relative de 0,035 à 200°C sous une contrainte de 0,23 MPa

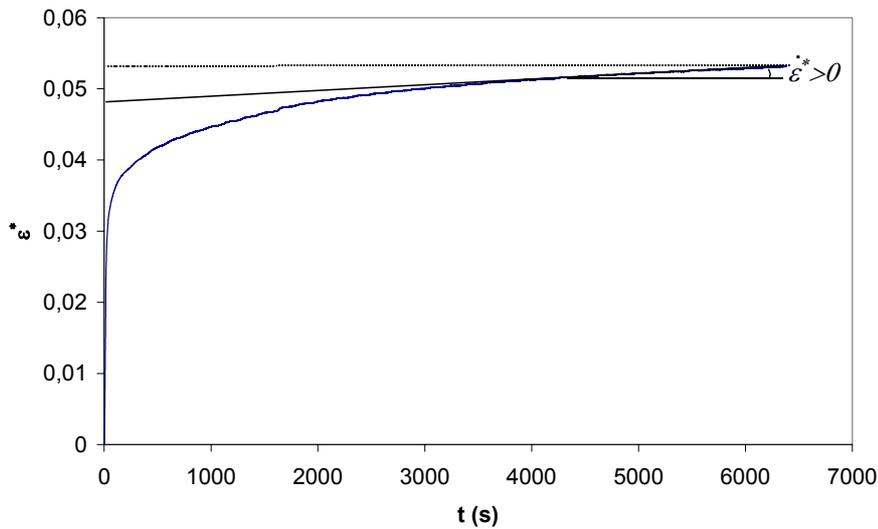


Figure V - 6 : Comportement en fluage d'une mousse de nickel de densité relative de 0,035 à 200°C sous une contrainte de 0,92 MPa

Pour des contraintes appartenant au domaine plastique, le comportement en fluage à basse température de la mousse de nickel ne présente ici que les deux premiers stades (le fluage primaire et le fluage secondaire) étant données les faibles durées d'expérience (< 3 h.). La réponse en déformation est rapide au tout début de l'essai, puis elle ralentit fortement, pour finalement croître de façon linéaire en fonction du temps. Les vitesses de déformation stationnaires observées sont toutefois faibles, de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (cf. Annexe 6).

## II.2.2. Détermination de la loi de comportement en fluage

### Approche numérique :

Nous avons cherché à calculer numériquement les paramètres de fluage par optimisation, en ajustant au mieux les courbes expérimentales, à l'aide du code de calcul ZéBuLon. En considérant que le nickel a un comportement élasto-viscoplastique, la loi de comportement peut être décrite par :

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}^e + \tilde{\varepsilon}^p$$

$$\tilde{\varepsilon}^p = \dot{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \tilde{\sigma}}, \quad f(\sigma) = J_2(\tilde{\sigma})$$

$$\dot{p} = \left( \frac{J_2(\tilde{\sigma}) - R}{\sigma_0} \right)^n, \quad \text{avec } R = R_0 + Q_1 \cdot (1 - \exp(-b_1 \cdot p)) + Q_2 \cdot (1 - \exp(-b_2 \cdot p))$$

où  $R_0$  est la limite d'élasticité,  $\varepsilon^e$  la déformation élastique,  $\varepsilon^p$  la déformation viscoplastique,  $p$  la déformation viscoplastique cumulée,  $Q_1$ ,  $b_1$ ,  $Q_2$  et  $b_2$  sont les paramètres liés à l'écrouissage.

Pour un chargement uniaxial et monotone :  $p = \varepsilon^p$ .

Si  $b_2$  est faible -  $Q_2 \cdot \exp(-b_2 \cdot p) \approx Q_2 \cdot b_2 \cdot p = H \cdot p$ . Ce terme correspond alors à l'écrouissage linéaire.

Les paramètres  $R_0$ ,  $Q_1$ ,  $b_1$ ,  $Q_2$ ,  $b_2$  ont été identifiés et optimisés avec ZéBuLon au plus près des courbes expérimentales correspondant aux essais de traction à vitesse de déformation constante ( $\dot{\varepsilon} = 3.10^{-5}$ ,  $3.10^{-4}$  et  $4.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) à 200°C pour la mousse de nickel de densité relative de 0,035. La valeur de  $n$  a été dans un premier temps fixée à 2,2 et celle de  $\sigma_0$  à 1. Les courbes simulées pour deux vitesses de déformation sont présentées en *Figure V - 7* et les coefficients ainsi calculés sont :

$$R_0 = 0,42 \text{ MPa}$$

$$Q_1 = 0,29 \text{ MPa}$$

$$b_1 = 343$$

$$Q_2 = 9834 \text{ MPa}$$

$$b_2 = 8,5.10^{-4}$$

Le modèle permet d'obtenir une assez bonne représentation des courbes expérimentales.

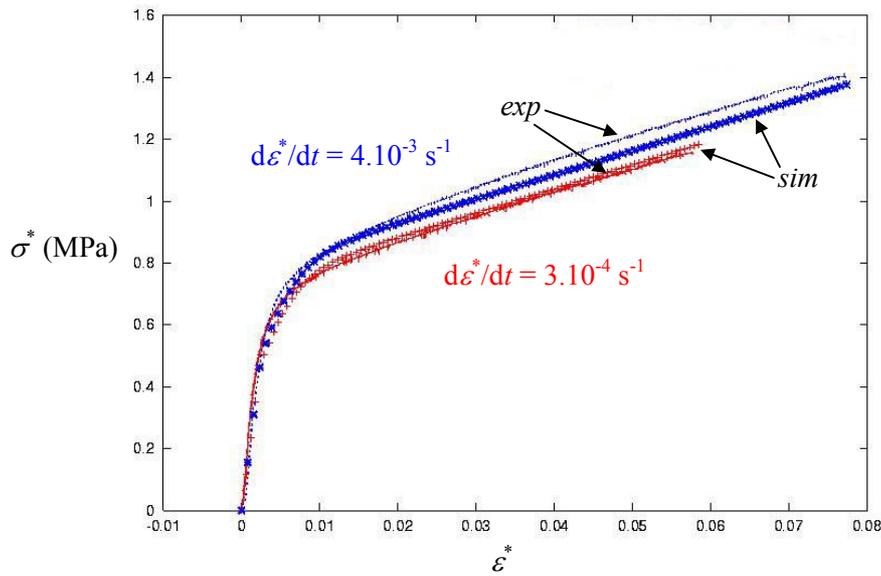


Figure V - 7 : Comparaison entre les courbes de traction expérimentales et simulées lors d'essais à vitesses de déformation constantes à 200°C pour une mousse de densité relative 0,035

Considérons maintenant, en plus des essais à vitesses de déformation constantes ( $3.10^{-4}$  et  $4.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), des courbes de fluage à contraintes constantes (0,8, 0,92 et 1 MPa) afin d'identifier les paramètres  $n$  et  $\sigma_0$ .

Les courbes simulées sont présentées en Figure V - 8 et Figure V - 9 et les paramètres ainsi optimisés sont :

$$n = 26$$

$$\sigma_0 = 0,46 \text{ MPa}$$

$$R_0 = 0,07 \text{ MPa}$$

$$Q_1 = 0,42 \text{ MPa}$$

$$b_1 = 434$$

$$Q_2 = 6858 \text{ MPa}$$

$$b_2 = 8,5.10^{-4}$$

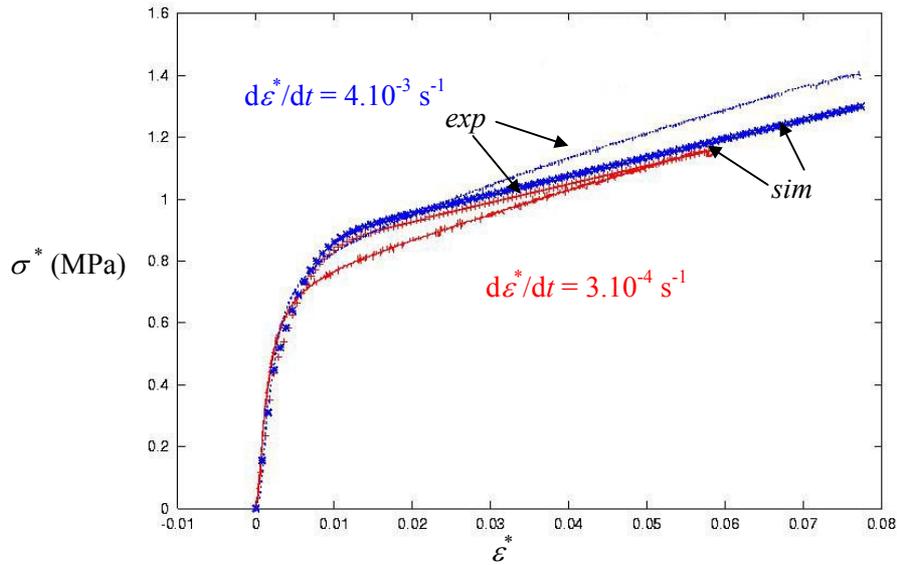


Figure V - 8 : Comparaison entre les courbes de traction expérimentales et simulées lors d'essais à vitesses de déformation constantes à 200°C et d'essais de fluage à 3 contraintes différentes pour une mousse de densité relative 0,035

Le code ZéBuLon permet difficilement l'identification des paramètres ( $n$ ,  $\sigma_0$ ) si on maintient les valeurs de  $R_0$ ,  $Q_1$ ,  $b_1$ , et  $Q_2$  et  $b_2$ . Les valeurs de  $R_0$ ,  $Q_1$ ,  $b_1$ , et  $Q_2$  ont alors été réajustés pour permettre une meilleure représentation des courbes expérimentales. Néanmoins, l'optimisation des paramètres ne fournit pas une excellente approximation des courbes expérimentales et la valeur de l'exposant de Norton est très élevée.

L'idéal aurait été de décomposer la déformation en trois contributions et non en deux :

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}^e + \tilde{\varepsilon}^p + \tilde{\varepsilon}^v$$

Dans ce cas,  $\varepsilon^p$  est la déformation purement plastique, et  $\varepsilon^v$  la déformation viscoplastique.

On a alors, en fluage ( $\dot{\varepsilon}^e = 0$ ) :

$$\dot{\varepsilon} = \left( \frac{\sigma - R_p}{\sigma_{0p}} \right)^{n_p} + \left( \frac{\sigma - R_v}{\sigma_{0v}} \right)^{n_v}$$

L'exposant de Norton ainsi calculé correspondrait en réalité à celui de la contribution plastique  $n_p$  et non à celle de la viscoplasticité  $n_v$ . En séparant la déformation inélastique en deux parties, Contesti [25] a réussi à décrire assez précisément le comportement en fluage et en traction d'un acier à 600°C.

Toutefois, ne pouvant pas accéder simplement aux paramètres avec cette méthode, nous avons préféré calculer les paramètres de fluage par méthode graphique à l'aide des courbes expérimentales.

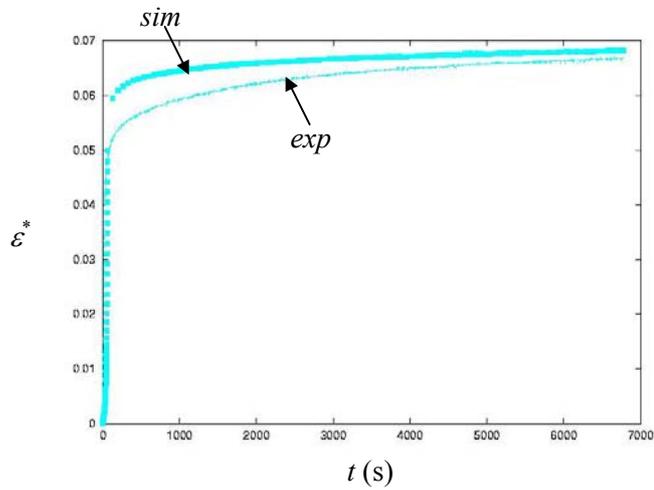
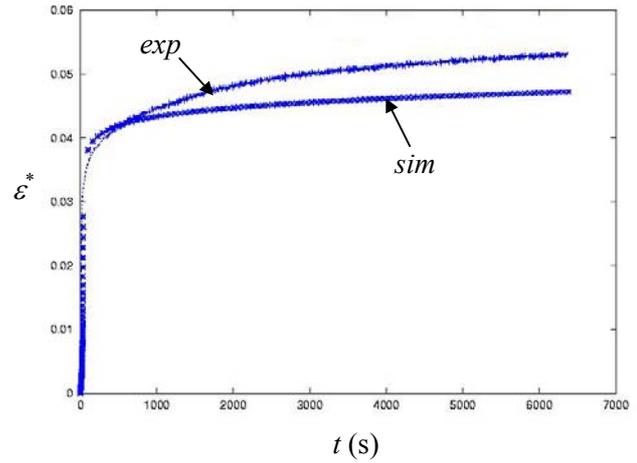
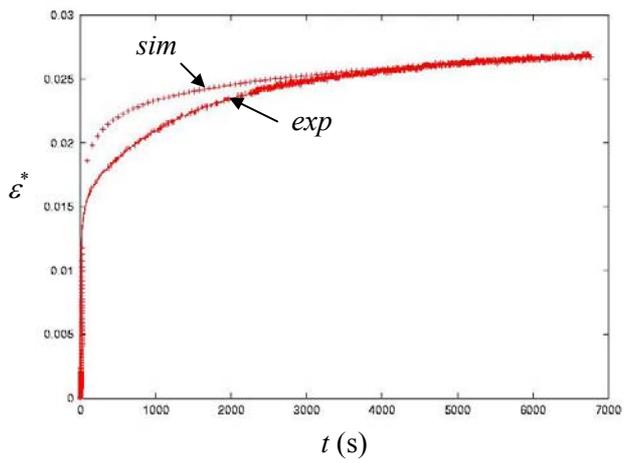


Figure V - 9 : Comparaison entre les courbes de fluage expérimentales et simulées lors d'essais à vitesses de déformation constantes à 200°C et d'essais de fluage à 3 contraintes différentes (a) 0,8 (b) 0,92 et (c) 1 MPa pour une mousse de densité relative 0,035

**Approche expérimentale :**

L'exposant de Norton  $n$  et l'énergie d'activation  $Q$  ont été déterminés avec respectivement la température et la contrainte constante.

La valeur de  $n$  est issue de la pente de la droite  $\log(\dot{\epsilon}^*)$  en fonction de  $\log(\sigma^*)$  (cf. Figure V - 10) et  $-Q/R$  de celle de  $\ln(\dot{\epsilon}^*)$  en fonction de  $1/T$  (cf. Figure V - 11), avec  $T$  en K et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). La moyenne de l'exposant de Norton est de  $2,1 \pm 0,4$ .

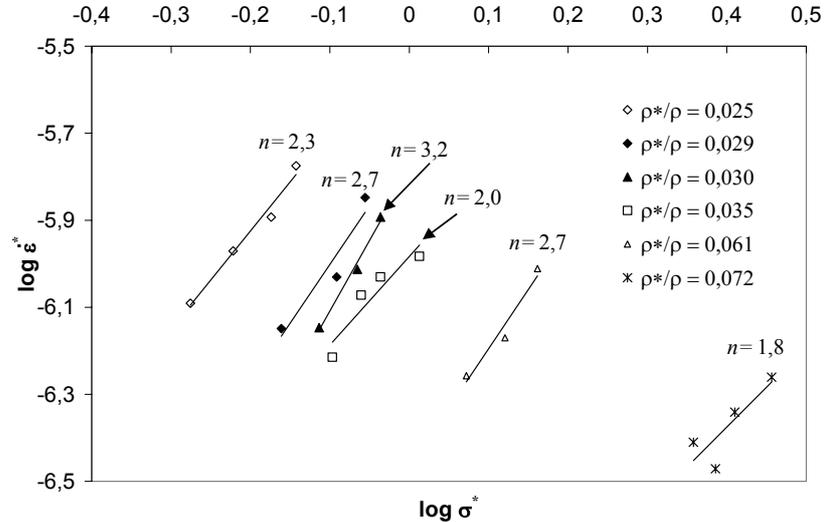


Figure V - 10 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte imposée pour une température constante de  $200^{\circ}\text{C}$  et 6 densités relatives de la mousse

La Figure V - 11 présente un exemple de mesure de l'énergie d'activation pour une mousse de densité relative égale à 0,061 et une contrainte appliquée de 1,32 MPa.

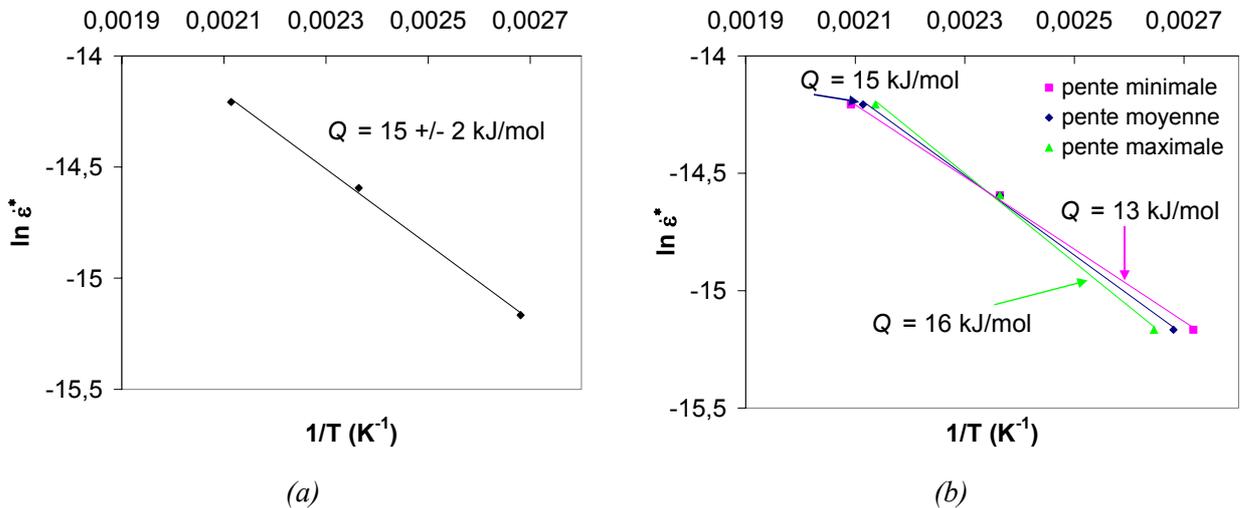


Figure V - 11 : Vitesse de déformation en fonction de la température pour une contrainte appliquée de 1,32 MPa et une mousse de densité relative égale à 0,061 (a) énergie d'activation calculée à partir des valeurs mesurées de la température et (b) effet d'un écart de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  sur la valeur de  $Q$

La température mesurée étant celle de l'étuve, on est en droit de se demander de combien l'énergie d'activation varie pour un écart de température de plus ou moins  $5^{\circ}\text{C}$ . La Figure V - 11 (b) révèle que

l'énergie d'activation moyenne pour une contrainte de 1,32 MPa, est de 15 kJ/mol et qu'une variation de 5°C engendre un écart de 1 à 2 kJ/mol (soit 7 à 13 % d'erreur). D'autre part, en prenant en compte tous les essais réalisés à d'autres contraintes, une certaine dispersion est observée pour la valeur d'énergie d'activation ( $Q = 16 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ ). Cette valeur est si faible que l'on peut considérer que la déformation de la mousse n'est pas thermiquement activée.

Pour comprendre les mécanismes de déformation de la mousse dans ce domaine de températures (100 à 200°C), il convient de se référer à une carte d'Ashby du nickel pur recuit ayant une taille de grains de 100  $\mu\text{m}$  (cf. Figure V - 12 [2]). Tout d'abord, il ne faut pas attribuer une trop grande précision à cette carte d'autant plus que la taille de grains n'est pas similaire à celle des mousses de nickel qui est proche de 10  $\mu\text{m}$ . Cependant, pour fixer les idées sur le mécanisme de déformation prépondérant, la zone de températures sondée (en rouge) traverse soit le domaine plastique dont la déformation peut être dépendante ou indépendante du temps, soit le domaine élastique.

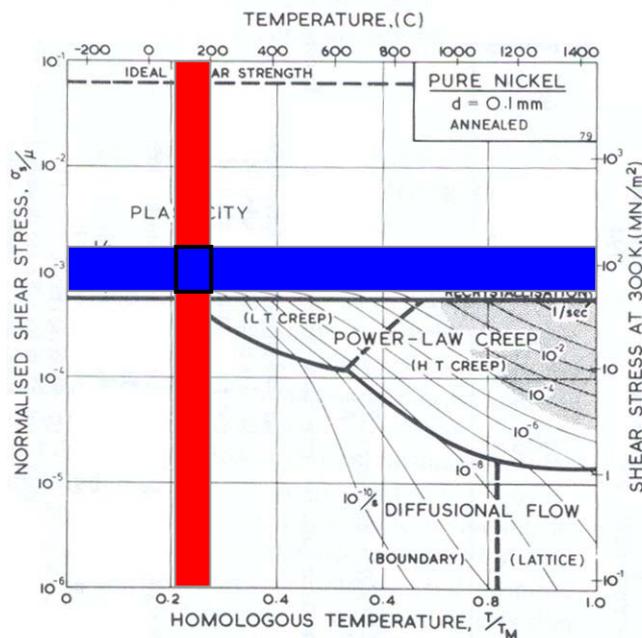


Figure V - 12 : Carte d'Ashby pour le nickel pur recuit ayant une taille de grains de 100  $\mu\text{m}$  : la zone rouge représente le domaine de températures exploré, la zone bleue celui des contraintes équivalentes à celles du nickel massif

D'après les résultats obtenus (cf. Annexe 6), la vitesse de déformation est non nulle pour des contraintes appliquées supérieures à la limite d'élasticité ( $\sigma > \sigma_{0,2\%}$ ). Par conséquent, la mousse se déforme par glissement des dislocations. En l'absence de précipités au sein du nickel, le mouvement des dislocations est entravé par la résistance intrinsèque du réseau cristallin, i.e. la force de Peierls. Dans ce cas,

d'après Frost & Ashby [2], la dépendance de  $\dot{\varepsilon}^*$  par rapport à la contrainte appliquée sur la mousse suit une loi puissance d'exposant 2 (cf. paragraphe I.3). Nos résultats sont donc en bon accord avec la littérature.

D'après le paragraphe II.1. (relation V-5) nous savons que la vitesse de déformation de la mousse peut se mettre sous la forme :

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{C \cdot \dot{\varepsilon}_0}{(n+2)} \left( \frac{B \cdot (2n+1)}{n} \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{3n+1}{2}}$$

Cette relation sera démontrée et validée expérimentalement au paragraphe III. On montrera notamment que  $B = C = 0,67$ . De la même façon, pour le nickel massif on aurait :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \cdot \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n$$

Par conséquent, en faisant l'hypothèse que la déformation microscopique du brin de nickel est quasiment égale à celle macroscopique de la mousse, la contrainte équivalente exercée sur le nickel massif doit être égale à :

$$\sigma = \left( \frac{C}{(n+2)} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left( \frac{B(2n+1)}{n} \right) \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{3n+1}{2n}} \sigma^* \quad (V-7)$$

Dans notre cas,  $n = 2,1$ , et  $B = C = 0,67$

$$\sigma = 0,70 \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{1,74} \sigma^*$$

D'après les contraintes  $\sigma^*$  appliquées sur la mousse et la relation  $\sigma_s = \frac{\sigma}{\sqrt{3}}$ ,  $\sigma_s$  étant la contrainte de cisaillement indiquée sur les cartes d'Ashby, on a  $58 < \sigma_s < 179$  MPa. En reportant cet intervalle de contraintes sur la carte d'Ashby (zone bleue sur la Figure V - 12), on est alors en mesure de visualiser le domaine relatif à nos essais. Ce dernier correspond bien au domaine de la déformation viscoplastique par glissement des dislocations comme le laissaient supposer la faible énergie d'activation et l'exposant de Norton voisin de 2.

**Finalemnt, aux basses températures ( $T < 0,27 T_F$ ), on a :**

✓ **aux faibles contraintes ( $\sigma < \sigma_{0,2\%}$ ), une déformation élastique des mousses de nickel**

✓ **aux contraintes élevées ( $\sigma > \sigma_{0,2\%}$ ), une déformation viscoplastique des mousses caractérisée par la loi de Norton ci-après:**

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{C \cdot \dot{\varepsilon}_0}{4,1} \left( 2,48 \cdot B \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^{2,1} \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{7,3}{2}} \quad (V-8)$$

## II.3. Comportement aux hautes températures

### II.3.1. Conditions expérimentales

Les mousses de nickel ont été testées à plus haute température, à 500, 600 et 700°C soit respectivement  $0,45T_F$ ,  $0,51T_F$  et  $0,56T_F$ . La géométrie des éprouvettes utilisées est présentée en *Annexe 2*. Quatre densités relatives  $\rho^*/\rho$  ont été étudiées, 0,029 (420 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,035 (500 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm), 0,061 (700 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,6 mm) et 0,072 (900 g/m<sup>2</sup> ; épaisseur 1,4 mm). Tous les échantillons ont un PPI (Pores Per Inch) égal à 110. Comme précédemment, ces mousses étant anisotropes (bulles elliptiques), elles ont toutes été prélevées dans le sens long. Les contraintes ont été appliquées à l'aide de poids suspendus, accrochés à la partie inférieure de l'éprouvette, et sont comprises entre 0,15 et 0,59 MPa. L'allongement a été mesuré à l'aide d'un système d'extensométrie laser avec une longueur de jauge de 30 mm. Les essais ont été réalisés sous vide primaire ( $\approx 10^{-2}$  mbar) pour limiter l'oxydation du nickel qui est susceptible de modifier le comportement en fluage de la mousse.

Le fluage de la mousse de nickel à haute température est tout à fait classique (*cf. Figure V - 13*) dans la mesure où l'on observe les trois stades (primaire, secondaire, et tertiaire). Pour le domaine des conditions expérimentales explorées, les vitesses de fluage stationnaire ont varié entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. L'ensemble des résultats obtenus figure en *Annexe 6*.

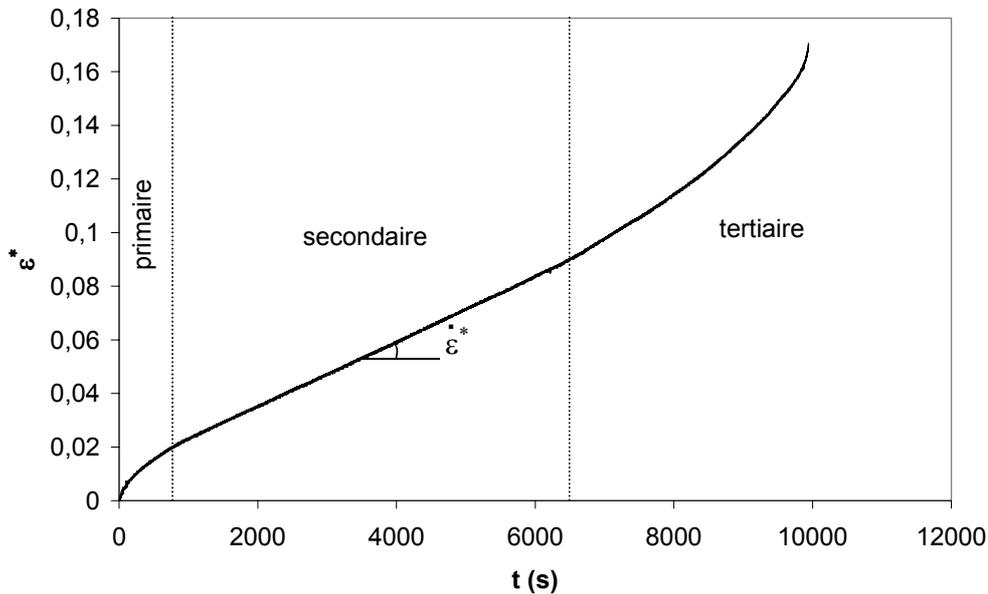


Figure V - 13 : Comportement en fluage d'une mousse de nickel de densité relative de 0,035 à 600°C sous une contrainte de 0,28 MPa sous vide primaire

On a vu au paragraphe I.2 que l'atmosphère avait une influence sur la vitesse de fluage. Aussi, nous avons réalisé des essais de fluage à 600°C sous une contrainte de 0,28 MPa, à la fois sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) et sous vide secondaire ( $10^{-4}$  mbar). Les vitesses de déformation ont été respectivement de  $1,60 \cdot 10^{-5}$  et  $2,10 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La différence entre ces deux conditions est faible. Ne connaissant pas la dispersion des mesures, il nous est difficile d'indiquer que la mousse flue légèrement moins vite sous vide primaire que sous vide secondaire. Si toutefois c'était le cas, on peut alors se demander si l'écart ne serait pas dû à une différence de concentration en oxygène renforçant la structure par la formation d'oxydes. Pour s'en assurer, des mousses de nickel ont été traitées à 500 et 700°C sous vide primaire ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) pendant 3 heures (durée moyenne d'un essai de fluage) puis ont été testées en traction uniaxiale. Les courbes obtenues sont parfaitement superposées avec celle d'une mousse non traitée comme le montre la *Figure V - 14*. Par conséquent, aucune fragilisation due à une oxydation n'apparaît et un vide primaire de  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  mbar semble suffisant pour réaliser dans de bonnes conditions les essais de fluage.

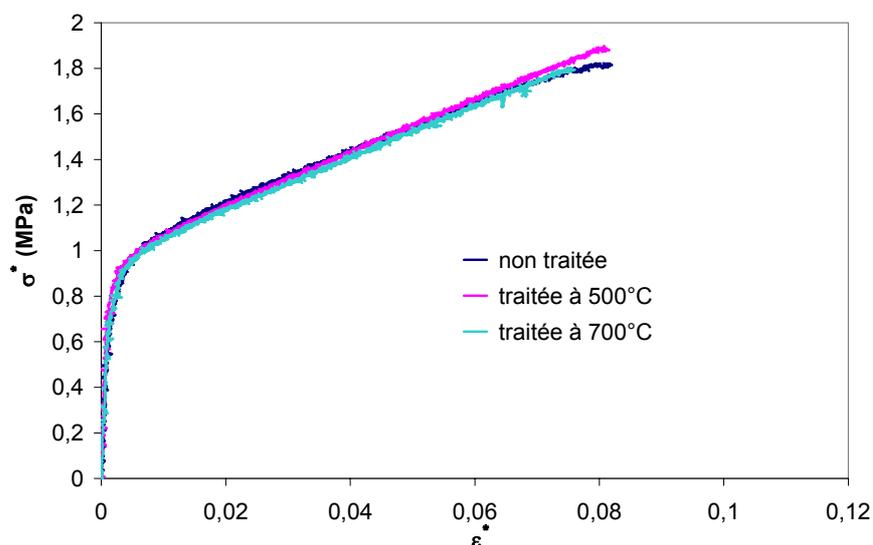


Figure V - 14 : Effet d'un traitement thermique à 500 et 700°C sous vide primaire pendant 3 heures sur la réponse en traction (courbes conventionnelles) de la mousse de densité relative 0,035 ( $\dot{\varepsilon}^* = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )

### II.3.2. Détermination de la loi de comportement en fluage

L'exposant de Norton  $n$  et l'énergie d'activation  $Q$  ont été déterminés en gardant respectivement la température et la contrainte constante.

La *Figure V - 15* présente les résultats du calcul de  $n$  à 600°C pour différentes densités relatives de la mousse. Les valeurs de l'exposant de Norton semblent varier de manière non monotone avec la densité relative. Il vaut entre 3 et 3,5 pour trois densités relatives et environ 6 pour la densité relative de 0,035.

Cependant, quelle que soit la température, l'exposant de Norton présente une valeur moyenne et une dispersion bien plus élevées pour  $\rho^*/\rho = 0,035$  que pour les trois autres densités relatives (cf. Tableau V - 2). **On peut noter, toutes valeurs confondues, une valeur moyenne de  $4,2 \pm 1,4$ .**

Andrews & al. [20] ont obtenu une variation de l'exposant de Norton avec la densité relative pour des mousses à cellules ouvertes en alliage d'aluminium (6061-T6) soumises à des températures comprises entre  $0,41 T_F$  et  $0,53 T_F$ . L'exposant  $n$  varie entre 3,5 (pour  $\rho^*/\rho = 0,14$ ) et 4,8 (pour  $\rho^*/\rho = 0,06$ ) et est inversement proportionnel à la densité relative. Les auteurs n'ont indiqué aucune explication à ce phénomène. Leur valeur moyenne tourne autour de 4,2, sans aucune précision sur l'incertitude de ce résultat. Cependant, au vu des points expérimentaux présentés, on peut penser que la dispersion est également importante.

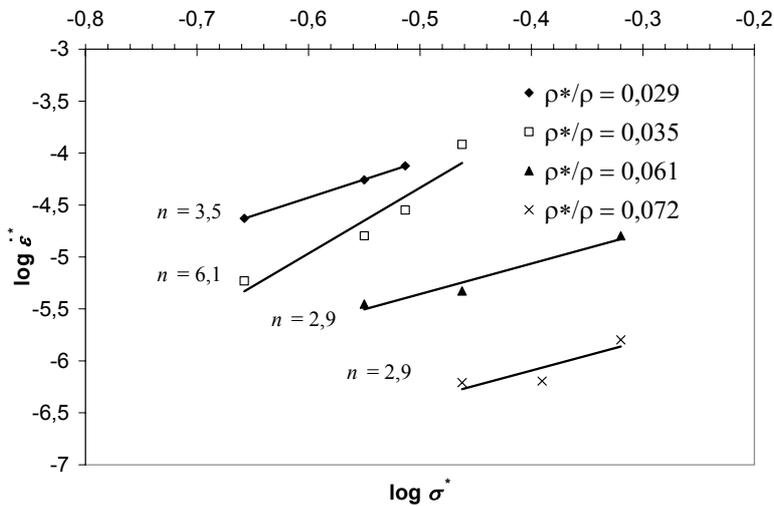


Figure V - 15 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée pour une température constante de 600°C et 4 densités relatives

$\rho^*/\rho$	0,029	0,035	0,061	0,072
$n$ (écart type)	3,5 (0,3)	5,4 (1,2)	3,2 (0,4)	2,9 (0,3)

Tableau V - 2 : Valeurs de l'exposant de Norton selon la densité relative de la mousse, toutes températures confondues (moyenne de 2 ou 3 points)

L'exposant de Norton calculé pour les mousses de nickel ( $n = 4,2$ ) est proche de celui déterminé pour le nickel massif [5], i.e. 4,6 dans le cas où la vitesse de déformation est régie par une loi puissance (fluage-dislocations) contrôlée par une diffusion en volume (énergie d'activation  $Q_v$ ). Par contre, il vaut 6,6 (soit  $n+2$ ) si elle est régie par une loi puissance contrôlée par une diffusion au cœur des dislocations (énergie d'activation  $Q_c$ ) comme cela a été décrit plus précisément dans le paragraphe 1.3. Cette remarque peut être utile pour expliquer le coefficient  $n$  voisin de 6 pour une valeur particulière de  $\rho^*/\rho$ . La mousse de densité

relative égale à 0,035 aurait alors un comportement viscoplastique associé à un mécanisme différent. Comme pour les essais à basse température, il semble intéressant de visualiser sur la carte d'Ashby du nickel pur, les conditions des essais de fluage à haute température. Pour ce faire, il convient de calculer la contrainte équivalente du nickel massif, en utilisant l'équation (V-7) :

$$\sigma = \left( \frac{C}{(n+2)} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left( \frac{B(2n+1)}{n} \right) \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{3n+1}{2n}} \sigma^*$$

En prenant la valeur moyenne de  $n$ , soit 4,2, et  $B = C = 0,67$ , on a :

$$\sigma = 0,88 \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{1,62} \sigma^*$$

D'après les contraintes appliquées  $\sigma^*$  sur la mousse de nickel et la relation  $\sigma_s = \frac{\sigma^*}{\sqrt{3}}$ ,  $\sigma_s$  étant la contrainte de cisaillement reportée sur les cartes d'Ashby, on a  $14 < \sigma_s < 46$  MPa.

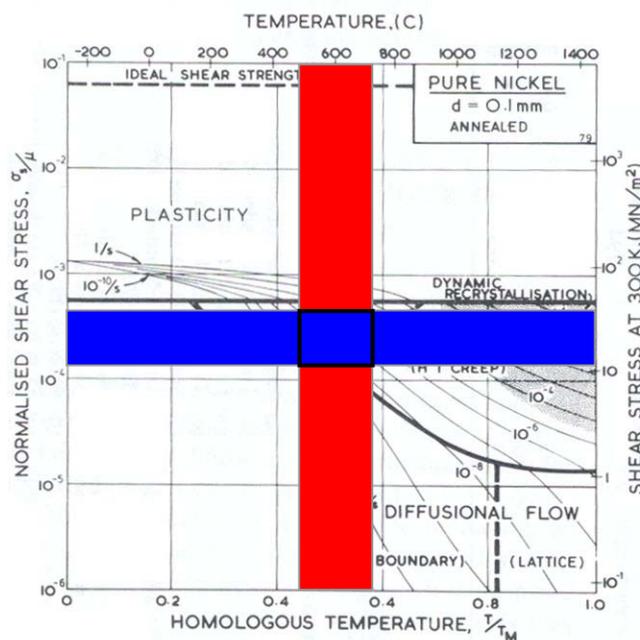


Figure V - 16 : Carte d'Ashby pour le nickel pur recuit ayant une taille de grains de 100  $\mu\text{m}$  : la zone rouge représente le domaine de températures explorées, la zone bleue celui des contraintes équivalentes à celles du nickel massif

La Figure V - 16 montre que la vitesse de déformation suit une loi puissance dans le domaine du fluage basse température ( $T < 0,55 T_F$ ). La taille de grains  $d$  relative à cette carte étant dix fois supérieure à celle des mousses de nickel, cela nous oblige à regarder son effet sur la position des frontières de chaque domaine. On peut observer sur la Figure V - 17 qu'une augmentation de  $d$ , abaisse d'une part la frontière

entre le domaine du fluage-dislocations et celui du fluage-diffusion et d'autre part translate vers la gauche celle entre les deux régions du fluage-dislocations. Par conséquent, pour la taille de grains de nos mousses, la limite entre les deux mécanismes du fluage-dislocations devrait se situer un peu plus à droite, ce qui nous assurerait d'être entièrement dans le domaine du fluage basse température. Toutefois, les cartes d'Ashby sont établies à partir de diverses sources bibliographiques correspondant à des microstructures parfois éloignées les unes des autres, leur conférant un caractère qualitatif. ***La frontière entre les deux mécanismes (fluage à haute et basse température) étant proche des conditions expérimentales utilisées (températures et contraintes variant respectivement entre  $0,45 T_F$  et  $0,56 T_F$  et entre  $0,15$  et  $0,59$  MPa), il n'est pas exclu qu'elles se situent de part et d'autre de celle-ci.***

A ce stade, le calcul de l'énergie d'activation devrait fixer les idées sur le mécanisme opérant au sein de la mousse. Si on se réfère au *Tableau V - 1*, dans la zone des basses températures (Low Temperature Creep), l'exposant de fluage doit être égal à  $n+2$  et l'énergie d'activation s'identifie à  $Q_c = 170$  kJ/mol. Dans le domaine des plus hautes températures (High Temperature Creep), l'exposant de fluage est égal à  $n$  et l'énergie d'activation est bien plus haute, soit  $Q_v = 280$  kJ/mol. Par conséquent, pour la mousse de densité relative égale 0,035 dont l'exposant de Norton vaut  $5,4 \pm 1,2$ , l'énergie d'activation devrait être voisine de 170 kJ/mol.

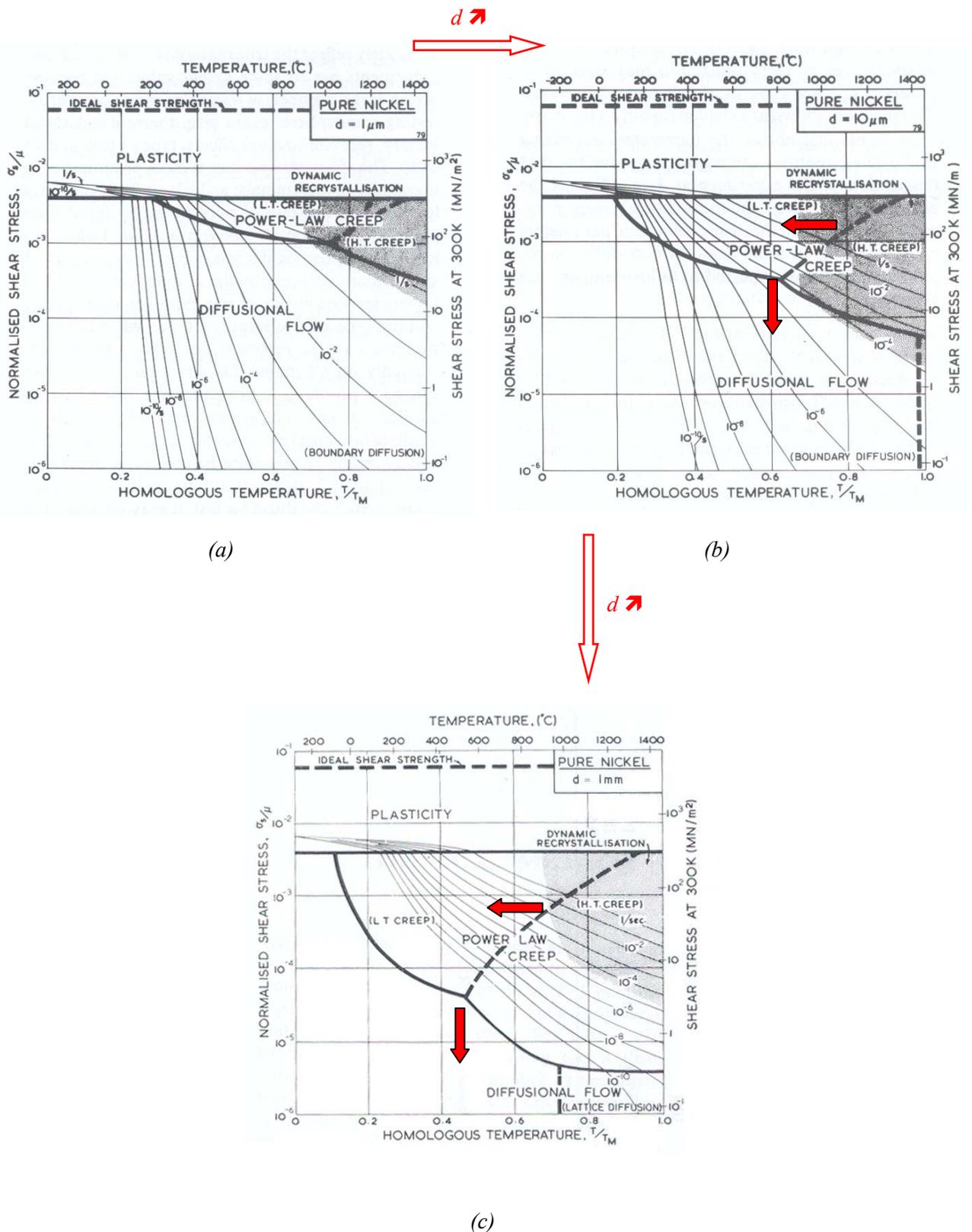


Figure V - 17 : Influence de la taille de grains sur la localisation des domaines dans la représentation d'Ashby pour le nickel pur écouli (a)  $d = 1 \mu\text{m}$ , (b)  $d = 10 \mu\text{m}$ , et (c)  $d = 1 \text{mm}$

Pour calculer l'énergie d'activation  $Q$ , nous avons tracé, à contrainte fixée et pour une densité relative donnée, la variation de  $\ln(\dot{\epsilon}^*)$  en fonction de  $1/T$  dont la pente vaut  $-Q/R$ , avec  $T$  en K et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). La mesure de la température pour un matériau poreux est délicate car l'homogénéité de cette dernière au sein de l'éprouvette est incertaine. Par conséquent, la mesure de l'énergie d'activation peut en être affectée. Pour un essai donné ( $\rho^*/\rho = 0,061$  et  $\sigma^* = 0,48 \text{ MPa}$ ), la valeur moyenne de l'énergie d'activation  $Q$  est de  $151 \text{ kJ/mol}$  (cf. Figure V - 18 (a)). **Le mécanisme de déformation est donc thermiquement activé pour ce domaine de températures ( $0,45 < T/T_F < 0,56$ ).** Un écart de plus ou moins  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  sur la mesure de température fait varier  $Q$  de  $8 \text{ kJ/mol}$  (soit  $5 \%$  d'erreur). Les énergies d'activation étant bien supérieures à celles mesurées pour le fluage à  $100\text{-}200^\circ\text{C}$ , l'erreur commise est moindre.

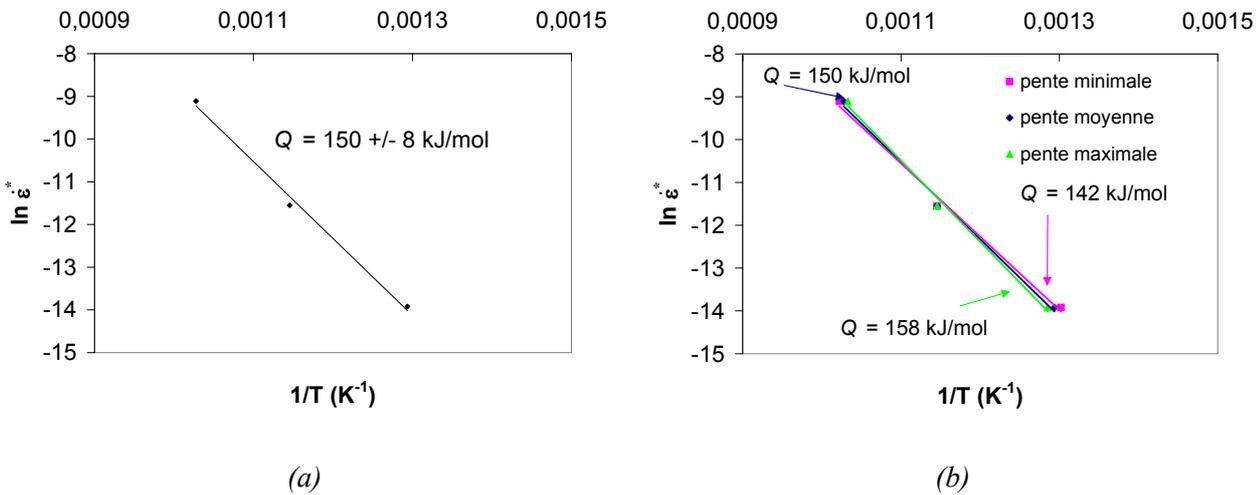


Figure V - 18 : Vitesse de déformation en fonction de la température pour une contrainte appliquée de  $0,48 \text{ MPa}$  et une mousse de densité relative égale à  $0,061$  (a) énergie d'activation calculée à partir des valeurs mesurées de la température et (b) effet d'un écart de  $\pm 5^\circ\text{C}$  sur la valeur de  $Q$

Comme pour l'exposant de Norton, on peut noter une variation de l'énergie d'activation selon la densité relative de la mousse. Les résultats sont présentés dans le Tableau V - 3 pour trois grammages différents. L'énergie d'activation est environ de  $150 \text{ kJ/mol}$  pour les deux grammages extrêmes et d'environ  $190 \text{ kJ/mol}$  pour le grammage intermédiaire avec une dispersion importante.

$\rho^*/\rho$	0,030	0,035	0,061
$Q$ (écart type) (kJ/mol)	150 (22)	193 (40)	147 (5)

Tableau V - 3 : Valeurs de l'énergie d'activation  $Q$  selon la densité relative de la mousse

Ces résultats de  $Q$  comparés aux valeurs de  $n$  correspondantes vont à l'encontre de l'hypothèse faite sur le mécanisme contrôlant le fluage-dislocations puisque l'énergie d'activation la plus grande devrait être associée à l'exposant de Norton le plus faible et vice-versa.

Toutefois pour les mousses en alliage d'aluminium, Andrews & al. [20] ont trouvé des couples de valeurs ( $n ; Q$ ) assez disparates : (4,8 ; 157 kJ/mol) pour  $\rho^*/\rho = 0,06$ , (4,2 ; 203 kJ/mol) pour  $\rho^*/\rho = 0,09$  et (3,5 ; 186 kJ/mol) pour  $\rho^*/\rho = 0,14$ . Mais ces couples de valeurs sont suffisamment peu éloignés du couple de valeurs théoriques ( $n = 4 ; Q_v = 173$  kJ/mol) pour qu'ils affirment être en présence d'un seul mécanisme, à savoir le fluage-dislocations à haute température.

Il est d'autre part unanimement reconnu que la dispersion associée aux essais de fluage est relativement importante. De plus, nous n'avons réalisé qu'un essai de fluage pour chacune des conditions explorées, ce qui constitue certainement une autre source d'erreur. ***Par conséquent, au vu de toutes ces remarques, on peut considérer que les valeurs d'énergie d'activation sont indépendantes de la densité relative et ont pour valeur moyenne  $Q = 169 \pm 36$  kJ/mol dans le domaine de températures variant entre 500 et 700°C.***

***Rappelons que la valeur moyenne de  $n$ , tous essais confondus, se montait à  $4,2 \pm 1,4$ .***

L'énergie d'activation  $Q$  des mousses de nickel est en fait très proche de celle correspondant au mécanisme limité par une diffusion au cœur des dislocations (170 kJ/mol) et est par contre bien en-deçà de celle du mécanisme contrôlé par la diffusion en volume (280 kJ/mol). Comme le suggère la relation (V-4), deux mécanismes peuvent agir simultanément, justifiant la relative dispersion des valeurs mesurées et celle notamment de l'exposant de Norton. Cela est d'autant plus probable que les conditions expérimentales de températures et de contraintes se situent au croisement de deux mécanismes. Mais on peut tout aussi bien suggérer l'existence d'un seul mécanisme.

***Pour des températures comprises entre  $0,45 T_F$  et  $0,56 T_F$ , la déformation viscoplastique des mousses est très certainement induite par un mouvement de montée et de glissement des dislocations contrôlé par une diffusion au cœur de ces dislocations dont la vitesse de déformation est :***

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{C \cdot \dot{\varepsilon}_0}{6,2} \left( \frac{9,4 \cdot B}{4,2} \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^{4,2} \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{13,6}{2}} \quad (V-9)$$

### ***II.3.3. Mode de rupture***

D'une manière générale, les éprouvettes ont cassé à 45° par rapport à la direction de traction (cf. Figure V - 19). Le faciès de rupture présenté sur la Figure V - 20 montre une rupture essentiellement intergranulaire. Les joints de grains sont endommagés et on observe une décohésion de ces derniers (cf. Figure V - 20 (c)). L'identification du ou des mécanismes de déformation et d'endommagement à chaud aurait demandé plus d'investigations au MEB (réalisation de cartographies MEB du faciès de rupture où

s'est produite la localisation de la déformation et également dans des zones peu déformées et donc éloignées de la rupture).

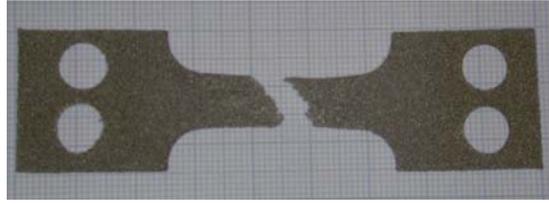
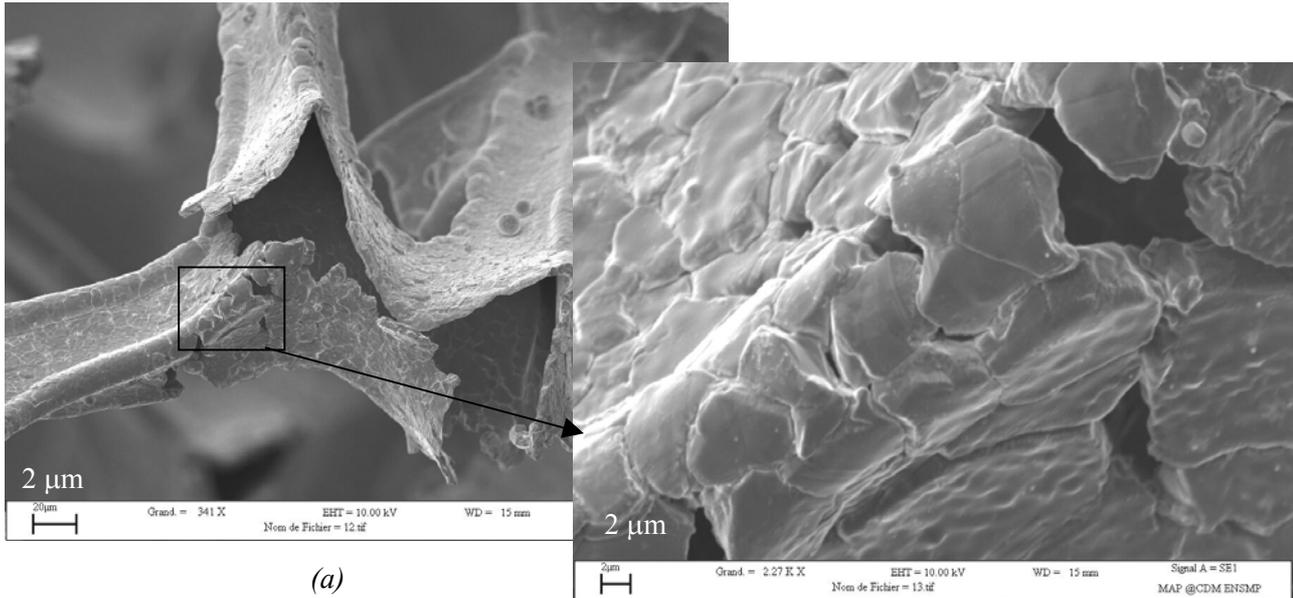
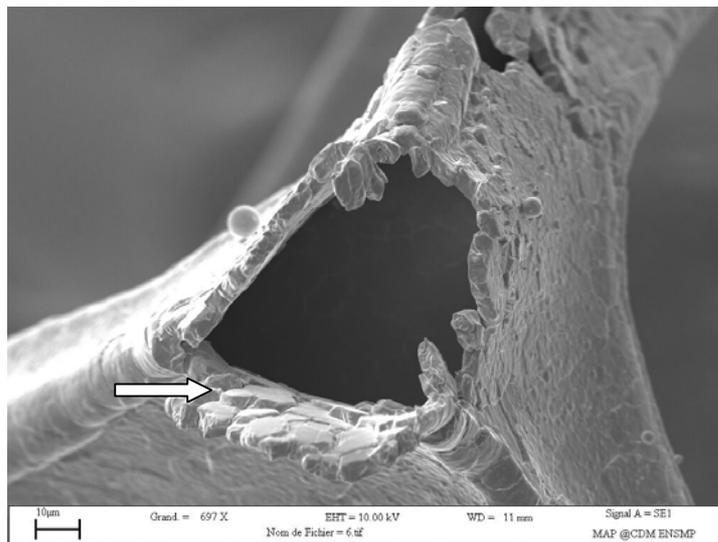


Figure V - 19 : Rupture d'une éprouvette de mousse de nickel



(a)

(b)



(c)

Figure V - 20 : Faciès de rupture de la mousse de nickel ( $\rho^*/\rho=0,029$ ) après un essai de fluage à 600°C ( $\sigma=0,28$  MPa) (a) vue générale de brins rompus, (b) rupture aux joints de grains et (c) endommagement des joints de grains

### III. Modélisation du comportement en fluage

L'étude expérimentale nous a permis de déterminer l'exposant de Norton  $n$  ainsi que l'énergie d'activation  $Q$  relative au fluage. Afin de relier la vitesse de déformation à la densité relative de la mousse, nous avons utilisé successivement l'approche générale de Gibson et Ashby [18] pour le comportement à haute température des mousses ainsi que celle de Hodge & Dunand [23]. Nous confronterons nos résultats expérimentaux à ceux des deux modèles.

#### III.1. Comportement viscoplastique de la mousse

Nous considérons comme pour le *Chapitre IV* que la mousse est constituée d'un assemblage quasi-périodique de cellules ouvertes. Le schéma d'une cellule élémentaire est représenté sur la *Figure V - 21*. D'après l'étude de Hodge & Dunand [23], la géométrie des poutres (pleines ou creuses) a peu d'influence sur les résultats de la modélisation. Aussi, nous représentons les brins uniquement par des poutres massives.

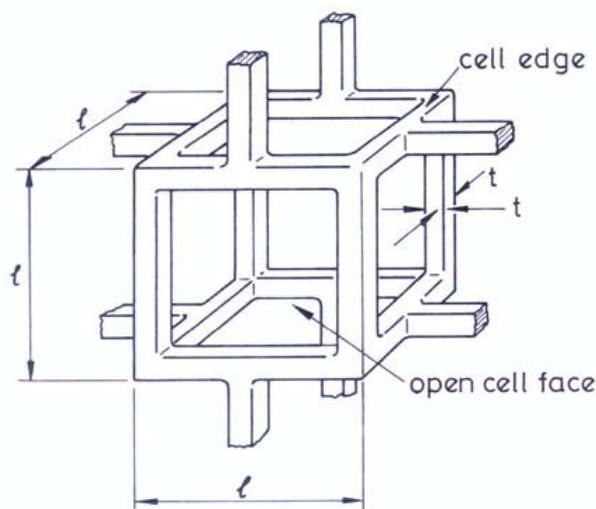


Figure V - 21 : Schéma d'une cellule ouverte et élémentaire de la mousse constituée par des poutres massives

##### *III.1.1. Déformation de la mousse par flexion des brins*

L'approche de Gibson & Ashby [18] consiste à négliger tout mécanisme de déformation autre que la flexion. Cela revient donc à étudier la flexion d'une poutre sur deux appuis simples, de longueur  $l$  et de section carrée de côté  $t$ . On applique sur la section droite de la poutre un moment  $M$  (*Figure V - 23*).

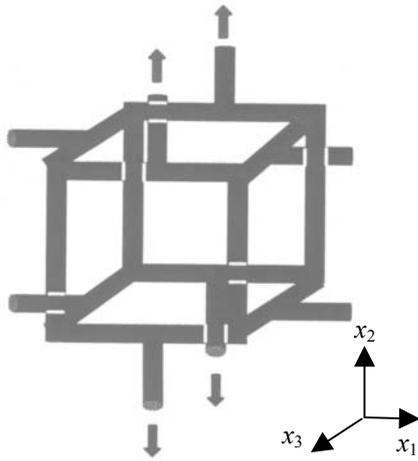


Figure V - 22 : Brins sollicités en traction selon le modèle de Gibson et Ashby d'après [26] : déformation de la mousse par la flexion des brins horizontaux

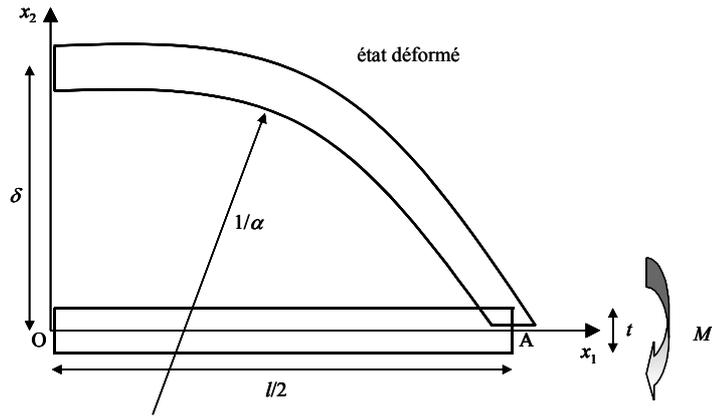


Figure V - 23 : Brin en flexion de longueur  $l/2$  et de section carrée de côté  $t$

A haute température, le comportement du nickel devient viscoplastique. Il peut être alors décrit de manière simplifiée par la loi de Norton de la forme :

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}^p &= \dot{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \tilde{\sigma}}, & f(\sigma) &= J_2(\tilde{\sigma}) \\ \dot{p} &= \dot{\varepsilon}_0 \cdot \left( \frac{J_2(\tilde{\sigma})}{\sigma_0} \right)^n, & \text{avec } \dot{\varepsilon}_0 &= A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \end{aligned}$$

où  $n$  est l'exposant de Norton,  $\sigma_0$  et  $\dot{\varepsilon}_0$  sont des caractéristiques du métal,  $Q$  est l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température exprimée en K. Pour simplifier, nous n'avons pas introduit de seuil de plasticité et l'élasticité est négligée.

Le chargement étant uniaxial, on a :

$$\dot{\varepsilon}_{11} = \dot{\varepsilon}_0 \cdot \left( \frac{\sigma_{11}}{\sigma_0} \right)^n \tag{V-10}$$

Gibson & Ashby ont considéré deux cas limites de l'équation (V-10). Dans le cas limite  $n \rightarrow \infty$ , ils ont remarqué que cette relation décrivait un comportement parfaitement plastique (où  $\sigma_0$  s'identifie à la limite d'élasticité  $R_0$ ). Et dans le cas limite  $n = 1$ , ils ont considéré que l'équation (V-10) se réduisait à celle d'un comportement élastique linéaire (où  $\dot{\varepsilon}$  s'identifie à la déformation  $\varepsilon$  et  $\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0^{1/n}$  au module de Young  $E$ ).

Cette dernière remarque nous paraît étonnante, car le cas  $n=1$  correspond plutôt au comportement d'un fluide Newtonien.

Pour calculer la dérivée de la flèche par rapport au temps  $\dot{\delta}$ , nous avons fait l'hypothèse que nous sommes dans le cadre des petites déformations, que l'axe neutre est dans le plan de symétrie de la poutre et enfin que les sections droites restent planes. Ainsi, nous avons :

$$\dot{\varepsilon}_{11} = \dot{\alpha} \cdot x_2 \quad (V-11)$$

où  $\dot{\alpha} = \frac{1}{s}$  avec  $s$ , le rayon de courbure de la poutre.

Le moment de flexion s'écrit alors :

$$M = 2t \cdot \int_0^{t/2} \sigma_{11} \cdot x_2 \cdot dx_2 = 2t \int_0^{t/2} \sigma_0 \cdot \left( \frac{\dot{\alpha} \cdot x_2}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{1/n} x_2 \cdot dx_2 \quad (V-12)$$

En intégrant l'équation (V-12) on obtient :

$$\dot{\alpha} = \dot{\varepsilon}_0 \cdot \left( \frac{(2n+1) \cdot M}{2n \cdot \sigma_0 \cdot t} \right)^n \cdot \left( \frac{2}{t} \right)^{2n+1} \quad (V-13)$$

Le moment de flexion au sein de la poutre au point d'abscisse  $x_1$  vaut :

$$M = \frac{F}{2} \cdot \left( \frac{l}{2} - x_1 \right) \quad (V-14)$$

D'autre part, la vitesse de déplacement  $\dot{u}_2$  est reliée à  $\dot{\alpha}$  par l'expression suivante :

$$\frac{d^2 \dot{u}_2}{dx_1^2} = -\dot{\alpha} \quad (V-15)$$

En intégrant l'équation (V-15) et en prenant en compte les conditions aux limites  $u_2(l/2, 0) = 0$  et

$\frac{du_2}{dx_1}(0, 0) = 0$ , on a l'expression suivante :

$$\dot{\delta} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{(n+2)} \cdot \frac{l^2}{2t} \cdot \left( \frac{(2n+1) \cdot Fl}{n \cdot 2\sigma_0 t^3} \right)^n \quad (V-16)$$

Un brin de nickel subit donc une déflexion à la suite d'une force  $F$  exercée au milieu de la poutre et dont la vitesse de déplacement est  $\dot{\delta}$ . Il est désormais nécessaire de ramener ces valeurs à l'échelle de la mousse et donc de la cellule élémentaire dont la dimension caractéristique est  $l$ . On obtient la déformation et la contrainte subies par la mousse à des constantes géométriques près :

$$\sigma^* = \frac{F}{2B \cdot l^2} \quad \text{et} \quad \dot{\varepsilon}^* = C \cdot \frac{2 \cdot \dot{\delta}}{l}$$

On a finalement :

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{C \cdot \dot{\varepsilon}_0}{(n+2)} \left( \frac{B \cdot (2n+1)}{n} \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \cdot \left( \frac{l}{t} \right)^{3n+1} \quad (V-17)$$

La densité relative  $\Phi$  de la mousse est liée aux paramètres géométriques, à savoir la longueur des brins  $l$  et l'arête de la section  $t$  par :

$$\Phi = \frac{\rho^*}{\rho} \propto \left( \frac{t}{l} \right)^2 \quad (IV-20)$$

Il en résulte finalement :

$$\dot{\varepsilon}^* = \frac{C \cdot \dot{\varepsilon}_0}{(n+2)} \left( \frac{B \cdot (2n+1)}{n} \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{3n+1}{2}} \quad (V-5)$$

Comme cela a été évoqué précédemment, Gibson & Ashby [18] utilisent deux conditions limites afin de calculer les constantes  $B$  et  $C$ . Dans le cas  $n \rightarrow \infty$ , la relation (V-5) s'apparente à celle de la plasticité parfaite, en remplaçant  $\sigma_0$  par  $R_0$ , la limite d'élasticité du nickel et  $\sigma^*$  par  $R_0^*$ , la limite d'élasticité de la mousse :

$$\frac{R_0^*}{R_0} = \frac{1}{2B} \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (V-18)$$

Le deuxième cas limite est  $n \rightarrow 1$ , et en remplaçant  $\sigma^*/\dot{\varepsilon}^*$  par  $E^*$  le module de Young de la mousse, et  $\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0$  par  $E$  le module de Young du nickel, la relation (V-5) est réduite à celle du comportement élastique.

On obtient ainsi :

$$\frac{E^*}{E} = \frac{1}{BC} \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2 \quad (V-19)$$

Par ces relations, Gibson & Ashby ont trouvé, pour leur structure, que  $B = 1,7$  et  $C = 0,6$ .

Cette dernière condition limite  $n \rightarrow 1$  peut être controversée, car ce cas correspond en réalité au comportement d'un fluide Newtonien. De plus, dans notre cas, ayant également traité le cas élastoplastique nous pourrions tout aussi bien choisir l'expression :

$$\frac{H^*}{H} = \frac{1}{BC} \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2 \quad (V - 20)$$

Toutefois, cette astuce de calcul est utilisée dans toutes les références bibliographiques. N'ayant pas trouvé, à ce jour, d'autres manières de calculer la constante  $C$ , nous utiliserons la relation (V-19).

D'après les résultats obtenus au *Chapitre IV*, nous avons  $\frac{R_0^*}{R_0} = 0,75 \cdot \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^{\frac{3}{2}}$  (IV-29). En la comparant à la relation (V-18), on trouve  $B = 0,67$ .

L'équation (IV-28) :  $\frac{E^*}{E} = 2,22 \cdot \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^2$ , nous permet de trouver  $C = 0,67$ .

Finalement, on peut écrire :

$$\boxed{\frac{\dot{\epsilon}^*}{\dot{\epsilon}_0} = \frac{0,67}{(n+2)} \left( \frac{0,67 \cdot (2n+1)}{n} \cdot \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \cdot \left( \frac{\rho}{\rho^*} \right)^{\frac{3n+1}{2}}} \quad (V - 21)$$

### ***III.1.2. Déformation de la mousse régie par l'allongement des brins***

Comme évoqué au *paragraphe II.1.*, la modélisation par éléments finis de Hodge & Dunand [23] a montré que la déformation en compression de la mousse, dont une cellule élémentaire est représentée en *Figure V - 24*, résulte préférentiellement de celle des quatre brins parallèles à la direction de chargement. Le comportement viscoplastique de la mousse s'écrit, comme précédemment par une loi de Norton :

$$\dot{\epsilon}_{22} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \left( \frac{\sigma_{22}}{\sigma_0} \right)^n \quad (V - 22)$$

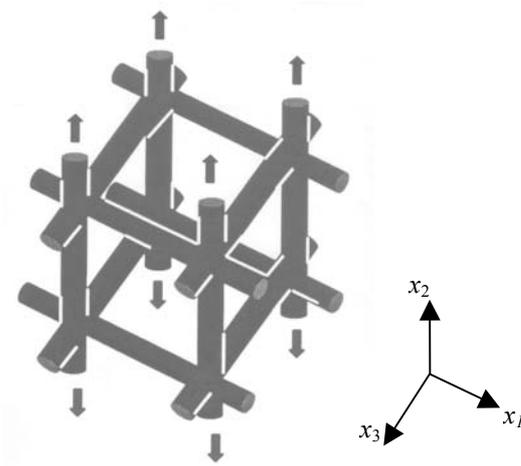


Figure V - 24 : Brins sollicités en traction selon le modèle de Hodge & Dunand [26] : déformation de la mousse par allongement des brins verticaux

La contrainte  $\sigma_{22}$  est liée à la force  $F$ , exercée sur les brins verticaux de section  $l^2$ , par :  $\sigma_{22} = \frac{F}{l^2}$

La contrainte macroscopique subie par la mousse est  $\sigma^* \propto \frac{F}{l^2}$  et  $\dot{\epsilon}_{22} \approx \dot{\epsilon}^*$

On obtient ainsi :

$$\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon}_0 \cdot \left( \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \cdot \frac{l^2}{l^2} \right)^n$$

Sachant que la densité relative de la mousse est  $\Phi = \frac{\rho^*}{\rho} \propto \left( \frac{t}{l} \right)^3$  (IV-20), et qu'un tiers des brins seulement de la cellule élémentaire contribue à la déformation de la mousse, on a finalement :

$$\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon}_0 \cdot \left( \frac{\rho^*}{3\rho} \right)^{-n} \cdot \left( \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^n \quad (V-6)$$

### III.2. Confrontation avec les résultats expérimentaux

Connaissant les paramètres caractéristiques du fluage de la mousse de nickel, nous allons confronter nos résultats à ceux des deux modèles. Le premier, celui de Gibson & Ashby est relatif à l'équation (V-21) et sera noté *GA*, le second de Hodge et Dunand est lié à la relation (V-6) et sera noté *HD*.

### III.2.1. Comportement aux basses températures

Pour les essais réalisés à des températures comprises entre 100 et 200°C, l'exposant de Norton a été estimé à 2,1 et le mécanisme n'est pas thermiquement activé. La valeur de  $\sigma_0$  est donnée par Ashby & al. et vaut 0,5 [27].

Avec la relation (V-21), la vitesse de déformation stationnaire prend alors la forme :

$$\dot{\varepsilon}_{GA}^* = 2 \cdot \dot{\varepsilon}_0 \cdot (\sigma^*)^{2,1} \cdot \left(\frac{\rho}{\rho^*}\right)^{3,7} \quad (V-23)$$

En traçant  $\ln(\dot{\varepsilon}^*) - 2,1 \cdot \ln(\sigma^*)$  en fonction de  $\ln(\rho/\rho^*)$ , on obtient une droite de pente égale à 3,2 au lieu de 3,7 (cf. Figure V - 25). L'écart à la théorie (13 %) est néanmoins acceptable et on peut considérer que l'exposant de l'inverse de la densité relative est bien égal à  $(3n+1)/2$ .

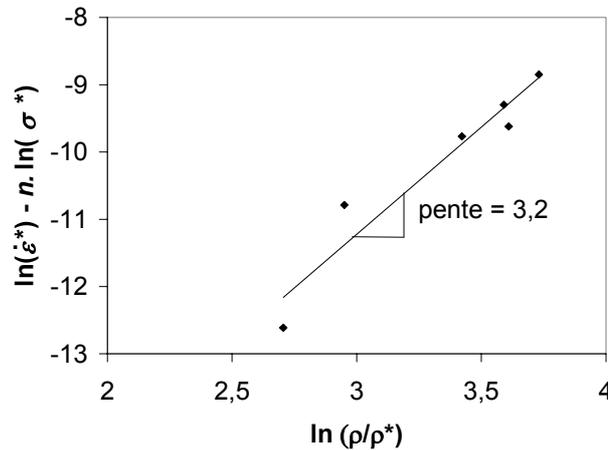


Figure V - 25 : Calcul de l'exposant de l'inverse de la densité relative pour le modèle GA (un point représente la moyenne de 6 à 12 essais)

Avec la relation (V-6), la vitesse de déformation stationnaire prend alors la forme :

$$\dot{\varepsilon}_{HD}^* = 43 \cdot \dot{\varepsilon}_0 \cdot (\sigma^*)^{2,1} \cdot \left(\frac{\rho}{\rho^*}\right)^{2,1} \quad (V-24)$$

La pente de la fonction  $\ln(\dot{\varepsilon}^*) - 2,1 \cdot \ln(\sigma^*)$  en fonction de  $\ln(\rho/\rho^*)$  étant égale à 3,2, au lieu de 2,1, l'erreur commise avec le modèle de Hogde & Dunand est alors de 52%, et est bien plus importante que celle pour le modèle GA. Aussi, la déformation de la mousse de nickel, aux basses températures, est plus proche d'une déformation par flexion que d'une déformation par allongement des brins.

Sur la Figure V - 26 (a), la vitesse de déformation expérimentale est représentée en fonction de celle calculée selon l'équation (V-23) et sur la Figure V - 26 (b) selon l'équation (V-24). Pour cela la constante

$\dot{\epsilon}_0$  a été évaluée à  $8.10^{-11} \text{ s}^{-1}$  pour le premier modèle et à  $9.10^{-10} \text{ s}^{-1}$  pour le second, revenant à dire que les valeurs de  $A$  sont différentes puisque le mécanisme est faiblement activé thermiquement. Les prédictions du modèle de Gibson & Ashby sont relativement proches des valeurs expérimentales. Quant au modèle de Hodge & Dunand, il fournit également des vitesses de déformation avec une assez bonne précision sauf pour la densité relative de 0,072 qui est la plus élevée parmi toutes celles étudiées.

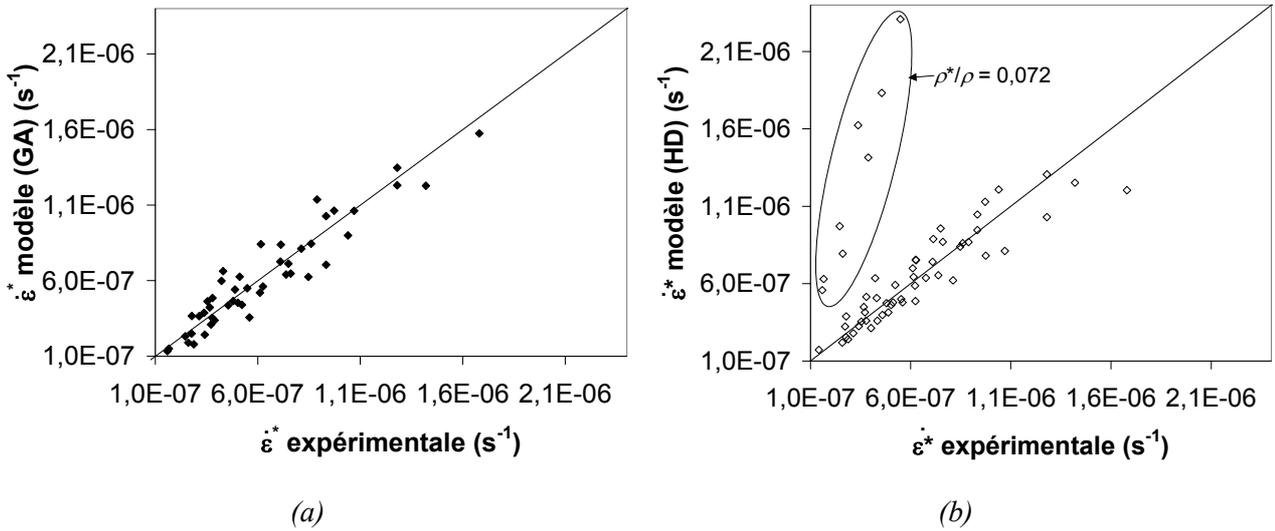


Figure V - 26 : Vérification de la validité des modèles : confrontation entre la vitesse de déformation mesurée et celle fournie par les modèles (a) Gibson & Ashby (b) Hodge & Dunand

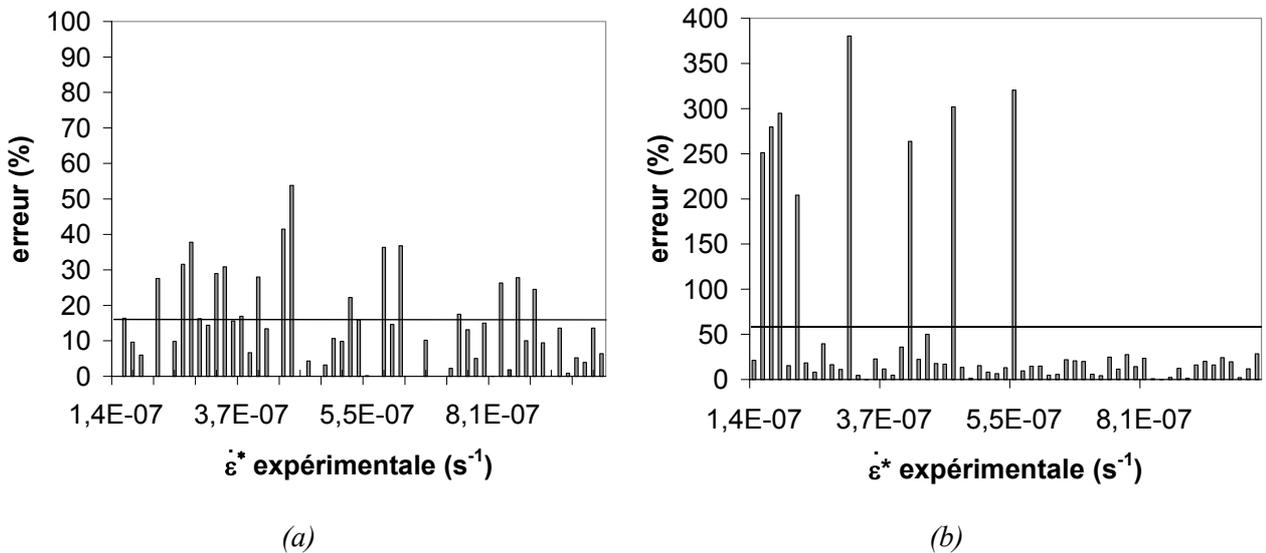


Figure V - 27 : Ecart entre expérience/modèle de la vitesse de déformation (a) modèle de Gibson & Ashby et (b) modèle de Hodge & Dunand

Avec le modèle de Gibson & Ashby, les écarts varient entre 0 et 54% et l'écart moyen est de 16% comme l'indique la Figure V - 27 (a). Avec le modèle de Hodge & Dunand, l'écart maximal est de 380% et l'écart

moyen de 52%. Par contre, en ne considérant pas les points relatifs à la densité relative de 0,072, l'écart moyen est seulement de 15%. Par conséquent, la validation des deux modèles est correcte pour les faibles grammages. Le modèle de Hodge & Dunand repose sur l'hypothèse que seuls les brins verticaux se déforment tandis que les brins horizontaux restent rigides. Leurs travaux montrent que ce modèle est encore valable pour une densité relative maximale de 0,055, dans le cas d'une mousse de NiAl à 20 PPI, chargée en compression entre 800 et 1100°C, et sous une contrainte de 0,1 à 0,5 MPa. Par contre pour un grammage plus important c'est-à-dire lorsque les brins sont plus épais, les brins horizontaux reprennent une partie de la charge et la déformation des brins verticaux est moindre. Ainsi, le modèle de Hodge & Dunand ne prenant pas en compte cette remarque surestime les valeurs expérimentales.

**L'équation (V-23) permet donc d'obtenir les vitesses de fluage stationnaire plus précisément pour toutes densités relatives confondues (de 0,025 à 0,072) entre 100 et 200°C.**

### III.2.2. Comportement aux hautes températures

Pour les essais réalisés à des températures comprises entre 500 et 700°C, l'exposant de Norton a été estimé à 4,2 et l'énergie d'activation à 169 kJ/mol.

Avec la relation (V-21), la vitesse de déformation stationnaire prend alors la forme :

$$\dot{\epsilon}_{GA}^* = 10,9 \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-20300}{T}\right) \cdot (\sigma^*)^{4,2} \cdot \left(\frac{\rho}{\rho^*}\right)^{6,8} \quad (V-25)$$

La pente obtenue en traçant  $\ln(\dot{\epsilon}^*) - 4,2 \cdot \ln(\sigma^*)$  en fonction de  $\ln(\rho/\rho^*)$  est de 6,9 au lieu de 6,8 (cf. Figure V - 28). L'écart à la théorie est faible (1 %). Pour les hautes températures, l'exposant théorique de l'inverse de la densité relative  $(3n+1)/2$  est bien vérifié.

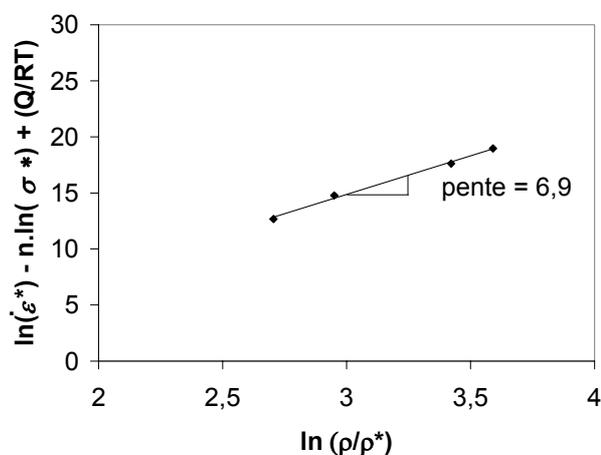


Figure V - 28 : Calcul de l'exposant de l'inverse de la densité relative pour le modèle GA (un point représente la moyenne de 3 à 11 essais)

Avec la relation (V-6), la vitesse de déformation stationnaire prend la forme :

$$\dot{\epsilon}_{HD}^* = 1855 \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-20300}{T}\right) \cdot (\sigma^*)^{4,2} \cdot \left(\frac{\rho}{\rho^*}\right)^{4,2} \quad (V-26)$$

De nouveau, l'exposant de l'inverse de la densité relative est éloigné de celui prévu par le modèle de Hodge & Dunand. On trouve une valeur de l'exposant de Norton de 6,9 au lieu de 4,2, par conséquent l'erreur commise est de 64%.

La vitesse de déformation expérimentale est proche de celle calculée selon l'équation (V-25), comme le montre la Figure V - 29 (a), avec une constante  $A$  de  $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les erreurs commises par le modèle GA sont moindres et varient entre 3 et 89 % avec une erreur moyenne de 29% (cf. Figure V - 30 (a)). En effet, les imprécisions entre les valeurs du modèle et les données expérimentales sont importantes pour les faibles vitesses de déformation. Le domaine des vitesses de déformation est plus étendu qu'aux basses températures (de  $10^{-7}$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), et donc la précision du modèle est un peu inférieure. Pour le modèle HD, la constante  $A$  a été estimée à  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . De nouveau, les prédictions de ce modèle sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales pour les densités relatives les plus élevées, soit 0,061 et 0,072, avec une erreur maximale de 1200% d'erreur et un écart moyen de 195%. En ne considérant pas les points de ces deux densités relatives, l'écart moyen diminue fortement et vaut 37%.

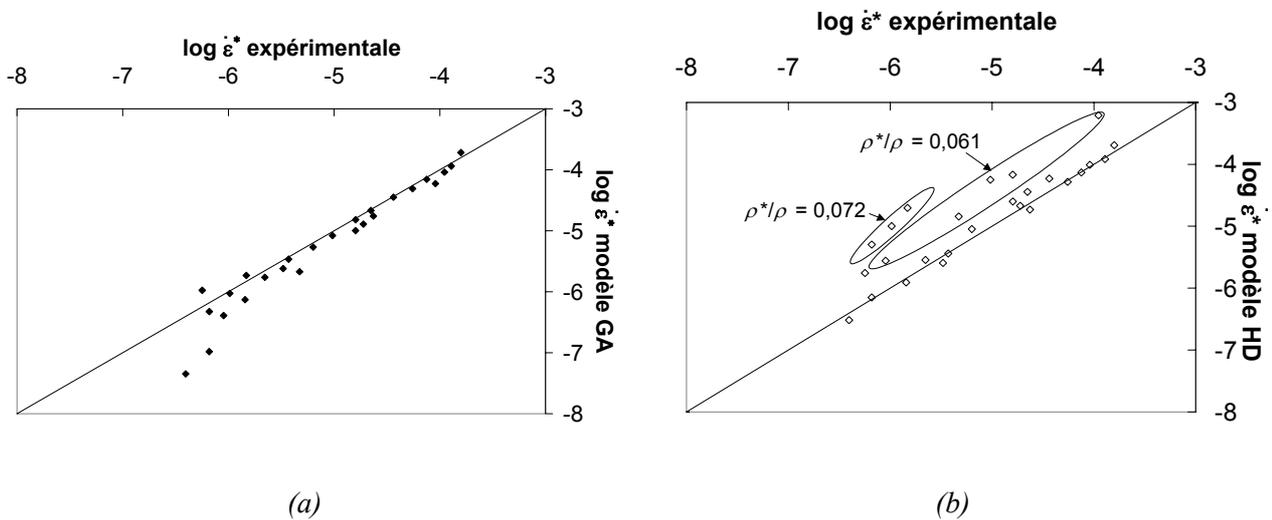


Figure V - 29 : Vérification de la validité des modèles : confrontation entre la vitesse de déformation mesurée et celle fournie par les modèles (a) Gibson & Ashby (b) de Hodge & Dunand

Comme pour les essais à basse température, la meilleure appréciation des vitesses de fluage est obtenue avec le modèle de Gibson & Ashby pour des densités relatives de 0,029 à 0,072 entre 500 et 700°C.

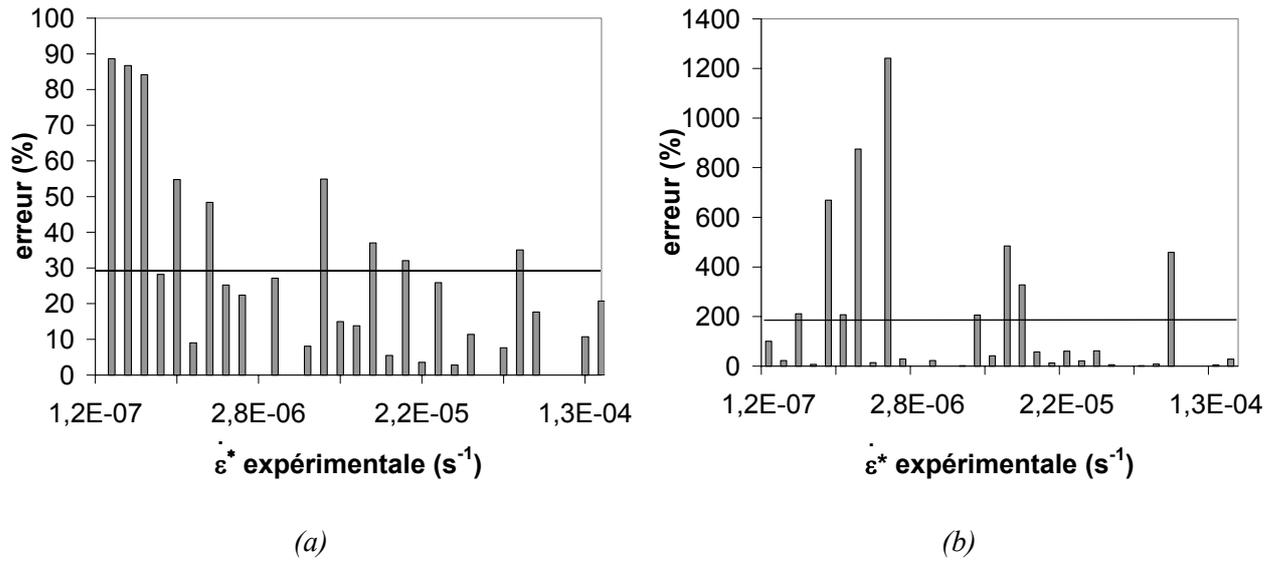


Figure V - 30 : Ecart entre expérience/modèle de la vitesse de déformation (a) modèle de Gibson & Ashby et (b) modèle de Hodge & Dunand

## **Conclusion**

*La première partie de ce chapitre a été dédiée à une description générale du fluage ainsi qu'à l'interprétation des essais. Les différents mécanismes de déformation des métaux en température ont été passés en revue. D'après la littérature, il est montré que l'effet de l'environnement sur les résultats de fluage pouvait être significatif. La présence d'oxygène peut dans certains cas, augmenter la vitesse de fluage et dans d'autres, au contraire, la réduire. Dans notre cas, un vide primaire a permis de réaliser les essais de fluage dans de bonnes conditions. Une étude bibliographique fouillée a permis de mieux cerner les lois de comportement en fluage du nickel massif, selon le domaine de températures et de contraintes envisagées. Les paramètres caractéristiques du fluage (exposant de Norton et énergie d'activation) tirés de la littérature sont fortement disparates d'un article à l'autre.*

*La deuxième partie a traité du fluage des matériaux cellulaires. La littérature fait le plus souvent état d'études de modélisation du comportement en fluage des mousses, basées sur les travaux de Gibson & Ashby. Pour ces auteurs, la flexion des brins est le principal mode de déformation du matériau en traction comme en compression, et ils ont montré une forte dépendance de la vitesse de fluage avec la densité relative de la mousse à la puissance  $-(3n+1)/2$ . Ce modèle prévoit que les paramètres caractéristiques du fluage sont les mêmes que ceux du métal massif constituant le matériau cellulaire. Dans ce domaine, les travaux expérimentaux recensés confirment la validité de ce modèle. Les études expérimentales tirées de la littérature ne traitent que d'essais à des hautes températures, supérieures à  $0,3 T_F$ , et concernent des mousses autres que les mousses de nickel.*

*Après une brève revue de la littérature du comportement des mousses en fluage, des essais sur les mousses de nickel ont été décrits. Dans un premier temps, des essais entre 100 et 200°C, à des contraintes comprises entre 0,2 et 2,9 MPa, pour six densités relatives différentes (de 0,025 à 0,072) ont été réalisés. Pour des faibles contraintes, inférieures à la limite d'élasticité, on a noté que la vitesse de déformation devenait rapidement nulle. La mousse se déforme élastiquement puis s'arrête. Par contre, pour des contraintes plus élevées, supérieures à la limite d'élasticité, elle se déforme de manière viscoplastique et on atteint des vitesses de déformation stationnaires assez faibles variant de  $10^{-7}$  à  $10^{-6} s^{-1}$ . L'exposant de Norton calculé est de  $2,1 \pm 0,4$  et l'énergie d'activation a été estimée à  $16 \pm 3$  kJ/mol. Cette dernière étant faible, on peut considérer que la déformation n'est pas thermiquement activée. Elle est alors provoquée par un simple glissement des dislocations limité par la résistance intrinsèque du réseau cristallin.*

*A plus haute température, entre 500 et 700°C, sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar), et pour des contraintes comprises entre 0,15 et 0,59 MPa, les vitesses de déformation lors du fluage secondaire, varient entre  $10^7$  et  $10^4 s^{-1}$ . Quatre densités relatives entre 0,029 et 0,072 ont été étudiées. On a relevé un exposant de Norton*

de 4,2 mais avec une dispersion très élevée de 1,4. L'énergie d'activation est de  $169 \pm 36$  kJ/mol et correspond à un mécanisme de fluage-dislocations à basse température. Ce résultat est confirmé en reportant nos conditions expérimentales sur une carte d'Ashby. Par contre d'après les fondements théoriques, on devrait trouver, dans ce domaine, un exposant de Norton  $n$  égal à 6,6. Il faut toutefois noter que les valeurs expérimentales de  $n$  sur le fluage du nickel massif sont fortement dispersées d'une étude à l'autre. La déformation des mousses de nickel est alors très certainement engendrée par une montée et un glissement des dislocations, dans le domaine des basses températures, contrôlés par une diffusion au cœur des dislocations ( $Q_c$ ).

Dans la dernière partie, la modélisation du comportement en fluage des mousses est détaillée et est basée sur deux approches, celle de Gibson & Ashby et celle de Hodge & Dunand. Dans les deux cas, les brins de nickel sont assimilés à des poutres pleines. La différence entre ces deux modèles réside dans le mode de déformation des brins. Gibson & Ashby considèrent que les brins se déforment par flexion, tandis que Hodge & Dunand estiment que la mousse se déforme plutôt par l'allongement des brins parallèles à la direction de sollicitation.

On montre que pour les deux domaines de températures explorés, la dépendance entre la vitesse de déformation et la densité relative des mousses suit bien celle prédite par le modèle de Gibson & Ashby. Par contre, celle prévue par le modèle de Hodge & Dunand n'est pas vérifiée.

De plus, en forçant nos données expérimentales à suivre le modèle de Hodge & Dunand, ce dernier surestime les vitesses de déformation obtenues expérimentalement pour les plus fortes densités relatives. En effet, ce modèle ne prend pas en compte le fait que des brins horizontaux, plus épais, peuvent reprendre une partie de la charge et soulager la déformation des brins verticaux. Par contre, pour les plus faibles densités relatives, il fournit une bonne estimation des données expérimentales. Quant au modèle de Gibson & Ashby, il donne une bonne estimation des vitesses de fluage pour tous les grammages considérés. Comme pour la modélisation du comportement en traction à température ambiante (Chapitre IV), ce modèle, bien que simple car considérant les brins comme des poutres pleines, se montre efficace. Toutefois, le domaine de densités relatives étudié est assez réduit et il aurait été intéressant de tester ce modèle pour des mousses à plus fort grammage.

## Références

- [1] D. François, A. Pineau, A. Zaoui, « *Comportement mécanique des matériaux* », vol. Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, 2<sup>ème</sup> édition, Editions Hermès, 1995
- [2] H.J. Frost, M.F. Ashby, « *Deformation mechanism maps : the plasticity and creep of metals and ceramics* », Pergamon, 1982
- [3] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « *Métallurgie, du minerai au matériau* », Masson, 1998
- [4] P. Shahinian, M.R. Achter, « *A comparison of the creep-rupture properties of nickel in air and in vacuum* », Transactions of the Metallurgical Society AIME, vol. 215, pp. 37-41, 1959
- [5] J. Weertman, P. Shahinian, « *Creep of polycrystalline nickel* », Transactions AIME, Journal of Metals, vol. 206, pp. 1223-1226, 1956
- [6] R.L. Stegman, P. Shahinian, M.R. Achter, « *The weakening effect of oxygen on nickel in creep rupture* », Transactions of the Metallurgical Society AIME, pp. 1759-1763, 1969
- [7] A.R. Wazzan, « *Lattice and boundary self-diffusion in nickel* », Journal of Applied Physics., vol. 36, pp. 3596-3599, 1965
- [8] I. Kaur, W. Gust, L. Kozma, « *Handbook of grain and interphase boundary diffusion data* », vol. 2, Ziegler Press, Stuttgart, 1989
- [9] W.R. Upthegrove, M.J. Sinnott, « *Grain boundary self-diffusion of nickel* », Transactions of the ASM, vol. 50, pp. 1031-1047, 1958
- [10] E.C. Norman, S.A. Duran, « *Steady-state creep of pure polycrystalline nickel from 0.3 to 0.55  $T_m$*  », Acta metallurgica, vol. 18, pp. 723-731, 1970
- [11] S. Karashima, H. Oikawa, T. Motomiya, « *Steady-state creep characteristics of polycrystalline nickel in the temperature range 500 to 1000°C* », Transactions of the Japan Institute of Metals, vol.10, pp. 205-209, 1969

- [12] J.P. Dennison, R.J. Llewellyn, B. Wilshire, « *The creep behaviour of some dilute nickel alloys at 500 and 600°C* », Journal of the Institute of Metals, vol. 94, pp. 130-134, 1966
- [13] R.F. Canon, J.P. Stark, « *Analysis of penetration data from grain boundary diffusion experiments* », Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. 4361-4366, 1969
- [14] R.F. Canon, J.P. Stark, « *Grain boundary self-diffusion in nickel* », Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. 4366-4373, 1969
- [15] S.L. Robinson, O.D. Sherby, « *Mechanical behavior of polycrystalline tungsten at elevated temperature* », Acta metallurgica, vol. 17, pp. 109-125, 1969
- [16] M.J. Luton, C.M. Sellars, « *Dynamic recrystallization in nickel and nickel-iron alloys during high temperature deformation* », Acta metallurgica, vol. 17, pp. 1033-1043, 1969
- [17] M.F. Ashby, « *The mechanical properties of cellular solids* », Metallurgical Transactions A., vol. 14, pp. 1755-1769, 1983
- [18] L.J. Gibson, M.F. Ashby, « *Cellular solids : Structure and properties* », 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge university press, 1997
- [19] K.C. Goretta, R. Brezny, C.Q. Dam, D.J. Green, A.R. De Arellano-Lopez, A. Dominguez-Rodriguez, « *High temperature mechanical behavior of porous open-cell Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* », Materials Science and Engineering A, vol. 124, pp. 151-158, 1990
- [20] E.W. Andrews, L.J. Gibson, M.F. Ashby, « *The creep of cellular solids* », Acta materiala., vol.47, pp. 2853-2863, 1999
- [21] E.W. Andrews, J.-S. Huang, L.J. Gibson, « *Creep behavior of a closed-cell aluminium foam* », Acta materiala, vol. 47, pp. 2927-2935, 1999
- [22] A.C.F. Cocks, M.F. Ashby, « *Creep-buckling of cellular solids* », Acta metallurgica , vol. 48, pp. 3395-3400, 2000
- [23] A.M. Hodge, D.C. Dunand, « *Measurement and modeling of creep in open-cell NiAl foams* », Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 34A, pp. 2353-2363, 2003

- [24] D.C. Dunand, J. Teisen, « *Superplastic foaming of titanium and Ti-6Al-4V* », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Porous and cellular materials for structural applications, vol 521, pp. 231-236, San Francisco, Apr. 1998
- [25] E. Contesti, G. Cailletaud, « *Description of creep-plasticity interaction with non-unified constitutive equations : Application to an austenitic stainless steel* », Nuclear Engineering and Design, vol. 116, pp. 265-280, 1989
- [26] H. Choe, D.C. Dunand, « *Synthesis, structure, and mechanical properties of Ni-Al and Ni-Cr-Al superalloy foams* », Acta materiala, à paraître
- [27] M.F. Ashby, A. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, « *Metal foams : a design guide* », Butterworth-Heinemann, 2000

## ***Conclusion générale***

Les objectifs de cette thèse découlent directement des attentes du projet européen PROBATT, à savoir l'analyse et l'optimisation du procédé de fabrication pour réduire les coûts de production mais également améliorer les caractéristiques mécaniques de la mousse de nickel afin qu'elle soit utilisable dans une batterie Ni-MH de véhicule hybride. Par ailleurs, les fabricants européens, soucieux d'accroître la valeur ajoutée des mousses de nickel, élaborées massivement en Asie, cherchent à diversifier les applications industrielles de leurs produits. Ceci nous a amenés à étudier également le comportement des mousses à haute température pour des applications piles à combustible.

D'une manière générale, les domaines scientifiques abordés sont divers et concernent tout aussi bien des aspects de cinétique de réaction, de caractérisation microstructurale, de comportement mécanique ainsi que l'interaction microstructure/propriétés mécaniques. Aussi, cette thèse permet au laboratoire d'enrichir ses connaissances sur les matériaux cellulaires, d'autant plus que l'intérêt suscité pour les mousses métalliques par le Centre des Matériaux est relativement récent.

La ***synthèse bibliographique*** du premier chapitre offre une présentation des matériaux cellulaires, en particulier des mousses métalliques, des voies d'obtention existantes et de leurs principales applications industrielles. Le contexte industriel de cette thèse est introduit ainsi que les grands axes de recherche du projet européen PROBATT. Le ***procédé de fabrication de NiTECH*** est rappelé. Il est composé de quatre étapes successives mais discontinues : un pré-dépôt de nickel par pulvérisation cathodique sur une mousse de polyuréthane à cellules ouvertes, un dépôt électrolytique de nickel pour accroître la couche de métal, l'élimination du polymère sous air et enfin un recuit sous atmosphère réductrice pour obtenir les propriétés mécaniques en traction requises par NiTECH. ***Une première analyse du procédé a permis de dégager certaines voies d'amélioration qui se situent au niveau de la pulvérisation cathodique et du traitement thermique.***

Une première solution est la ***mise en continu de l'étape de pulvérisation cathodique*** qui nécessite un nombre important de manipulations de la part des opérateurs : mise en place d'un rouleau de PU dans une enceinte, mise sous vide secondaire de l'enceinte avant que ne commence la pré-métallisation, puis mise à l'air une fois que l'opération est terminée, et enfin sortie du rouleau de PU métallisé. Pour réduire le nombre d'opérations, nous avons alors envisagé de faire défiler la mousse de polyuréthane dans l'enceinte

## Conclusion générale

laissée en permanence sous vide. Cela nous a amenés à étudier l'écrasement de la mousse de PU, à l'entrée et à la sortie de l'enceinte, nécessaire pour l'étanchéité de l'équipement de pulvérisation. L'écrasement (95% de déformation maximale) ne conduit pas à une déformation irréversible importante (1,5 % au plus) et la conductivité électrique de la mousse pré-métallisée reste suffisamment élevée pour entreprendre l'électrolyse par la suite. Les mousses de nickel ainsi synthétisées se sont montrées conformes au cahier des charges concernant les propriétés mécaniques en traction. De plus, l'utilisation d'une cible en Inconel 600 de durée de vie supérieure à celle en nickel, car non magnétique, est fort bien adaptée à la pulvérisation cathodique de la mousse de PU et permet une **augmentation de productivité de 30%**.

La **dégradation thermique du polyuréthane** a ensuite été étudiée. Chez NiTECH, cette opération est effectuée sous air jusqu'à 600°C avec une vitesse moyenne de chauffe de 300°C/min. Des analyses thermogravimétriques avec des montées en température de 10 à 100°C/min., sous air synthétique et sous atmosphères inertes (azote et argon) ont été réalisées avec de la mousse de polyuréthane sans le revêtement de nickel afin de s'affranchir du gain de masse lié à l'oxydation du nickel. Les courbes ATG sont assez peu différentes lorsque la mousse de PU est à l'intérieur des brins de nickel sauf dans la première partie de la cinétique de dégradation. En effet, les gaz issus de la réaction chimique sont emprisonnés à l'intérieur des brins de nickel jusqu'à ce que la pression soit suffisante pour éclater les brins métalliques. Ensuite, la vitesse de dégradation est la même que ce soit pour le PU revêtu ou non.

Il est apparu que la dégradation s'effectue selon trois phénomènes distincts avec une superposition plus ou moins importante. La dégradation est quasiment totale avec plus de 90% du polyuréthane dégradé et ce, quelle que soit l'atmosphère considérée. Toutefois, le troisième phénomène apparaît essentiellement sous air et la dégradation atteint 100% tandis que, sous atmosphère neutre, un résidu brun est récupéré dans le creuset.

A partir des expériences menées en ATD, et des analyses des produits dégagés par spectrométrie infrarouge et spectrométrie de masse, les mécanismes mis en jeu lors du processus physico-chimique ont pu être identifiés. Au cours du premier phénomène, la mousse de PU se transforme en un « liquide » visqueux et des fumées jaunes sont émises. Le second phénomène correspond à la dépolymérisation du PU conduisant aux réactifs de départ, i.e. un isocyanate et un alcool. Quant au dernier phénomène, il est à rapprocher de la combustion du résidu carboné. Ce processus physico-chimique a été en partie rapporté dans la littérature.

Afin d'optimiser cette étape du procédé, nous avons établi un **modèle cinétique de la dégradation thermique** à partir des essais ATG réalisés en « statique ». Nous avons ainsi pu déterminer les différents paramètres cinétiques sous air, à savoir : l'énergie d'activation  $E_a$ , la fonction  $f(\alpha)$  qui dépend du mécanisme mis en jeu, et enfin la constante pré-exponentielle  $A$  de la loi d'Arrhenius. Pour les deux premiers phénomènes, l'énergie d'activation a été estimée à environ 50-55 kJ/mol par la méthode de Kissinger. L'énergie d'activation relative au troisième phénomène a été calculée non pas par la méthode de Kissinger, mal adaptée à ce phénomène, mais par la méthode de Boland & al et se monte à 67 kJ/mol.

Quant aux fonctions  $f(\alpha)$  et aux constantes  $A$ , elles ont été déterminées après avoir déconvolué chacune des courbes ATG afin d'obtenir la contribution réelle de chaque phénomène sur la perte globale de la masse. Il s'est avéré que  $f(\alpha)$  correspond à un mécanisme de croissance de germes pour les trois phénomènes, seul l'ordre de la réaction change. Cela peut sembler surprenant a priori, mais il s'agit d'un mécanisme fréquemment rencontré pour de telles études. Concernant la constante pré-exponentielle  $A$ , nous avons trouvé qu'elle dépend de la vitesse de chauffe  $\lambda$  pour le large domaine étudié.

Le modèle cinétique ainsi proposé a été validé pour des histoires thermiques  $T(t)$  non affines « en dynamique » et dont la vitesse de chauffe moyenne peut atteindre environ 1000°C/min, soit dix fois la valeur maximale atteinte en ATG.

***On a pu simuler la dégradation du polyuréthane connaissant le profil thermique du four de NiTECH*** et s'apercevoir que le profil thermique était déjà parfaitement bien optimisé par l'industriel. L'avantage de ce modèle est qu'il permet d'évaluer l'effet de plusieurs paramètres opératoires. Une diminution de la température maximale du four de 600 à 550°C engendre un gain énergétique mais une perte de productivité de 15 mètres de mousse de nickel par heure. Aussi, l'industriel est en mesure de choisir le meilleur compromis dépenses en énergie/ productivité selon ses priorités.

Les mousses de nickel sont couramment utilisées dans des batteries Ni-MH pour des ordinateurs et téléphones portables. L'adaptation de cette technologie à un véhicule hybride engendre des exigences supplémentaires car il doit fonctionner dans une large gamme de températures (de -30 à +60°C) et la durée de vie minimale de la batterie doit être de cinq ans. Les mousses de nickel se montraient déjà conformes à un cahier des charges établi par NiTECH que ce soit pour le sens long ou le sens travers. En effet, la mousse de nickel est anisotrope et la déformation à la rupture  $\varepsilon_{\text{rupture}}$  est plus faible dans le sens long, et par contre la contrainte à la rupture  $\sigma_{\text{rupture}}$  est supérieure. Cependant, l'allongement et la contrainte à la rupture étant des fonctions croissantes de la densité relative de la mousse, l'amélioration du comportement mécanique du produit permettrait d'utiliser des mousses plus faiblement grammées et donc moins coûteuses. Toutefois, l'effet de la densité relative sur les propriétés mécaniques est plus marqué sur la contrainte à la rupture.

Nous avons alors analysé ***l'étape de recuit*** et en particulier le phénomène associé de ***croissance de grains***. Nos efforts ont principalement porté sur l'influence de la taille de grains vis-à-vis de certaines propriétés mécaniques en traction (module plastique, limite d'élasticité). Différents traitements de recuit sous azote hydrogéné ont été entrepris sur des mousses de nickel après élimination du polymère, à l'échelle du laboratoire, en faisant varier le temps et la température. Ainsi, nous avons obtenu des mousses possédant des tailles de grains allant de 5 à 12  $\mu\text{m}$ . Nous avons ensuite réalisé des essais de traction sur ces mousses traitées thermiquement et avons suivi l'évolution de  $\sigma_{\text{rupture}}$  et de  $\varepsilon_{\text{rupture}}$  qui sont deux données

## Conclusion générale

antinomiques. Aussi, un compromis entre ces deux caractéristiques pourra être fait par le partenaire industriel suivant l'application visée.

Une étude bibliographique nous a révélé que pour des échantillons de faible épaisseur, les parois des brins de nickel étant de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , les paramètres géométriques peuvent avoir plus d'incidence sur les propriétés mécaniques que la microstructure. C'est pourquoi, nous avons également caractérisé des *feuillards de nickel* de différentes épaisseurs, 10 et 50  $\mu\text{m}$ .

De nombreux travaux montrent que dans le cas de produits minces, la taille de grains atteint une valeur limite égale à l'épaisseur du feuillard, par la formation de sillons thermiques (« thermal grooving ») qui ancrent les joints de grains. Dans notre cas, ceci se vérifie pour les mousses de nickel dont la taille de grains maximale est de 12  $\mu\text{m}$  alors que l'épaisseur des parois de nickel est de 10  $\mu\text{m}$  environ. Cependant des traitements thermiques plus longs auraient peut-être permis d'atteindre des tailles de grains supérieures. Pour les feuillards en revanche, les tailles de grains sont nettement supérieures à leur épaisseur, en particulier pour le feuillard de 50  $\mu\text{m}$  pour lequel la croissance des grains est rapide jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  puis ralentit fortement et stagne à environ 250  $\mu\text{m}$ , soit 5 fois l'épaisseur. Quant au feuillard de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, le diamètre moyen des grains atteint 30  $\mu\text{m}$ , soit trois fois l'épaisseur. Certains auteurs indiquent alors qu'une croissance anormale des grains s'opère, et pour cela une différence de quelques pour cent de la tension de surface entre deux grains adjacents suffit à désancrer les joints de grains. Cette différence de tension de surface peut être liée à l'orientation cristalline des grains. La technique EBSD a alors été utilisée de manière classique sur les feuillards mais aussi de façon plus originale sur les mousses de nickel. Cette méthode nous a indiqué une absence de texture particulière pour les feuillards comme pour les mousses. L'origine de la croissance anormale est alors à rapprocher du ratio surface/volume élevé des produits minces et par conséquent à la présence de nombreux grains exposés à la surface. La croissance de grains est ainsi provoquée par la différence de tension de surface solide/vapeur de grains adjacents.

L'énergie d'activation  $E_a$  associée à la croissance de grains pour les mousses de nickel est de 116 kJ/mol et est égale à l'énergie d'auto-diffusion du nickel pur aux joints de grains (115 kJ/mol.). Il est important de souligner que la taille de grains initiale  $d_0$  a une influence non négligeable sur la valeur de  $E_a$ . Considérer que  $d_0$  est nulle comme le font certains auteurs conduit à des valeurs d'énergie d'activation bien plus faibles et qui n'ont, de ce fait, aucun sens physique.

La loi de Hall-Petch est vérifiée tant que les tailles de grains sont inférieures à l'épaisseur des feuillards ou bien à l'épaisseur des parois de nickel dans le cas des mousses. Par contre, pour des grains de diamètre moyen supérieur, la limite d'élasticité devient constante, les lignes de glissement pouvant alors plus facilement s'échapper par les surfaces libres des feuillards ou des brins de nickel que par les joints de grains. Il apparaît alors qu'une taille de grains importante est à favoriser car la limite d'élasticité reste constante, à une valeur acceptable, tandis que la ductilité est améliorée.

Enfin, nous nous sommes inspirés des travaux de Gibson & Ashby pour établir un **modèle mécanique** prenant en compte le comportement élastoplastique des mousses, leur déformation étant régie par la flexion des brins de nickel. Il nous est alors possible d'évaluer la limite d'élasticité à 0,2% et le module plastique connaissant le grammage de la mousse et la taille de grains moyenne pour des densités relatives variant de 0,025 à 0,035.

Enfin, hormis l'application pour les batteries, les mousses de nickel pourraient être utilisées dans des piles à combustible, jouant alors le rôle de collecteur d'électrons et d'échangeur de protons et de gaz. Deux températures de fonctionnement peuvent être prises en compte selon le type de piles à combustibles, soit de l'ordre de 80°C, soit environ 600°C.

Dans la littérature, on trouve majoritairement des travaux relativement récents sur le fluage des mousses d'aluminium et quelques travaux sur le fluage des mousses de céramique. L'essentiel de ces articles concernent le fluage en compression et aucun ne fait état, à notre connaissance, d'étude similaire sur les mousses de nickel.

Les **mousses de nickel** ont été caractérisées par des **essais de fluage en traction** d'une part entre 100 et 200°C (soit  $0,22 < T/T_F < 0,27$ ) sous air et d'autre part entre 500 et 700°C (soit  $0,45 < T/T_F < 0,56$ ) sous vide primaire, pour des densités relatives de 0,025 à 0,072. Dans les deux cas, nous avons calculé les paramètres de fluage de la mousse, l'exposant de Norton  $n$  ainsi que l'énergie d'activation  $Q$  qui se trouvent être égaux aux paramètres relatifs au métal massif constituant la mousse. Nous en avons ensuite déduit le mécanisme de déformation d'après des abaques (cartes d'Ashby) issus de la littérature.

Pour  $0,22 < T/T_F < 0,27$  :  $n = 2,1$

$Q$  faible

déformation provoquée par le glissement des dislocations, sans activation thermique

Pour  $0,45 < T/T_F < 0,56$  :  $n = 4,2$

$Q = 169$  kJ/mol ( $Q \approx Q_C$  énergie d'activation associée à une diffusion au cœur des dislocations)

fluage-dislocations à basse température

Dans le domaine des plus hautes températures ( $0,45 < T/T_F < 0,56$ ), l'interprétation des résultats est délicate et a résidé dans le fait que nos expériences se situent à la frontière de deux domaines distincts de fluage, à savoir : le fluage-dislocations à basse température et celui à haute température. Ceci implique une dispersion importante des valeurs de  $n$  et  $Q$ . Toutefois, en comparant nos résultats à ceux de la littérature, il apparaît que la déformation est régie par une déformation viscoplastique provoquée par un mouvement des

### Conclusion générale

dislocations (montée et glissement) contrôlé par une diffusion au cœur des dislocations et donc dans le domaine des basses températures.

Nous avons ensuite considéré deux **modèles mécaniques** qui diffèrent par le mode de déformation des mousses. Pour l'un d'eux, celui de Gibson & Ashby, la déformation est gouvernée par la flexion des brins de nickel, tandis que pour le deuxième modèle, celui de Hodge & Dunand, la déformation est régie par l'allongement des brins parallèles à la direction de sollicitation. Les résultats expérimentaux sont plus proches du modèle pour lequel la déformation s'effectue par la flexion des brins, ceci est d'autant plus vrai que les densités relatives élevées sont concernées. Cette modélisation permet à l'industriel d'avoir une idée du type de mousse à utiliser (densité relative, épaisseur) pour une application en température.

### Les résultats des différents partenaires du projet européen

Pour l'utilisation dans une batterie, les mousses de nickel doivent posséder une bonne conductivité électrique et être ductile. NiTECH a dû dans un premier temps déterminer la taille de cellule qui remplirait au mieux ces deux aspects. Une étude de la conductivité électrique de la mousse de nickel, de PPI 110 et 125, avant et après calandrage jusqu'à une épaisseur de 0,5 mm, a été réalisée. Il s'est avéré que le PPI le plus approprié est celui de 110, qui plus est, il constitue un produit standard et est par conséquent moins coûteux. Par ailleurs, l'anisotropie géométrique de la mousse implique une anisotropie de la conductivité électrique qui est plus faible dans le sens travers. La conductivité électrique est de plus une fonction croissante de la densité relative. Ainsi grâce aux améliorations apportées par NiTECH pour augmenter la conductivité électrique dans le sens travers, le partenaire NBT, chargé de réaliser l'électrode positive, a montré que la mousse de nickel de densité relative 0,029 possède une conductivité électrique suffisante dans le sens travers pour le bon fonctionnement de l'électrode, alors qu'en général  $\rho^*/\rho$  est de 0,039 pour une telle application. Ceci implique alors une diminution de 25% de la quantité de nickel.

En raison de la liquidation de NiTECH en 2002, le projet européen a été prolongé d'une durée de trois mois, jusqu'à fin mars 2004. Il a été nécessaire de réviser le programme du projet afin de l'adapter aux mousses de nickel produites par le nouveau partenaire INCO dont le siège social est au Canada.

CERAM, pour l'électrode négative, a fourni des résultats très concluants. L'étude de l'influence de la morphologie des poudres déposées sur un substrat en nickel a permis d'améliorer de 15% les performances de l'électrode à basse température. De plus, une nouvelle composition de l'alliage des poudres a été définie et a apporté une nouvelle amélioration de 30%. Cependant, la stabilité de la batterie devra être testée à long terme. Une amélioration technique a aussi été apportée, par FREUDENBERG, aux séparateurs qui doivent supporter de fortes contraintes lors de l'assemblage des composants de la batterie et être résistants chimiquement, car baignant dans un milieu caustique.

VARTA a conçu une batterie Ni-MH respectant les attentes de VOLVO en termes de performances mais aussi de géométrie et de poids.

VOLVO a ensuite intégré cette batterie dans un véhicule hybride et l'a testé sur route jusqu'à des températures minimales de -30°C. Près de 10000 km ont été parcourus dans des conditions hivernales comme estivales sans aucun souci et avec une diminution de la consommation de carburant de 12%. Néanmoins, la batterie Ni-MH est pour l'instant placée dans le coffre et le prix du véhicule reste élevé, ce qui le rend difficilement commercialisable dans les mois à venir.

D'après un récent bilan du projet, les progrès technologiques attendus sont quasiment tous réalisés. Un effort reste à fournir concernant la réduction des coûts de fabrication et des matériaux. A ce jour, nous n'avons pas encore d'information chiffrée pour cet aspect et un rapport économique devrait être prochainement édité afin de faire le bilan de ces trois années.

### **Perspectives :**

Le modèle cinétique de dégradation du polyuréthane a été établi pour le polymère non revêtu de nickel. Nous nous sommes assurés que la présence de nickel ne modifiait pas de manière significative la courbe ATG. Toutefois, il serait intéressant d'établir précisément un deuxième modèle pour la dégradation du polymère revêtu de nickel. En comparant les deux cinétiques de dégradation, nous pourrions en déduire l'écoulement des gaz à travers les parois de nickel qui éclatent aux endroits les plus faibles, sous l'effet de la pression des gaz dégagés lors de la dépolymérisation. En plaçant du PU sur une plaque chauffante (de 20 à 600°C) coiffée d'une cloche en verre, une simple observation permettrait de visualiser directement le dégagement des produits de décomposition.

D'après une analyse thermogravimétrique, nous avons remarqué que la dégradation du polymère est semblable sous atmosphère neutre ou réductrice et est quasi-totale (> 90%). Nous pourrions alors envisager un traitement thermique en une seule étape à environ 1000°C sous azote hydrogéné, c'est d'ailleurs la solution qu'emploie la société INCO. Ce traitement thermique permettrait à la fois de dégrader le polymère à l'intérieur des brins, d'éliminer les traces de carbone et de faire croître les grains à la taille désirée. Il faudrait ensuite s'assurer que les propriétés mécaniques de la mousse sont conformes au cahier des charges après avoir été ainsi traitées thermiquement.

Lors de l'étude du traitement de recuit, nous avons calculé expérimentalement l'exposant  $n$  relatif à la croissance de grains pour les mousses de nickel et avons trouvé une valeur de 5. Il serait intéressant de comparer cette valeur à celle des feuillards que nous n'avons pas pu déterminer par manque de temps.

Une meilleure validation du modèle mécanique, à température ambiante, demanderait d'utiliser une gamme de densités relatives plus étendue.

## Conclusion générale

Les essais de fluage en traction entre 500 et 700°C ont été réalisés sous vide primaire. Deux expériences, l'une sous vide primaire ( $\approx 10^{-2}$  mbar ou  $\approx 7,5 \cdot 10^{-3}$  torr) et l'autre sous vide secondaire ( $\approx 10^{-4}$  mbar), ont conduit à des vitesses de déformation assez semblables. C'est pourquoi nous nous sommes contentés du vide primaire, les essais sous vide secondaire demandant une nuit de pompage. Cependant, une étude bibliographique montre que l'atmosphère a, pour des faibles pressions partielles d'oxygène, une influence conséquente sur la durée de vie en fluage du nickel pur massif, tandis qu'elle n'a plus d'influence à partir d'une pression de transition de  $10^{-4}$  torr. Cette pression de transition étant voisine de celle du vide primaire utilisé, il aurait été intéressant d'observer si des essais de fluage sous air étaient semblables à ceux réalisés sous vide primaire.

La plupart des essais de fluage n'ont pas été réalisés jusqu'à la rupture de l'éprouvette par manque de temps. En connaissant le temps  $t_R$  nécessaire pour casser chacune des éprouvettes de fluage, il serait possible de prévoir la durée de vie d'une éprouvette à partir de la construction d'un graphe contrainte-temps à rupture pour une température donnée et d'un graphe température-temps à rupture pour une contrainte donnée. Il est nécessaire de calculer la constante de Monkman et Grant  $C$ , définie par  $C = \dot{\epsilon}^m \cdot t_R$ , avec  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation dans le régime de fluage secondaire et  $m$  un exposant légèrement plus faible que 1.

Par ailleurs, la mousse de nickel, peut très bien être soumise à une contrainte non constante, dans les conditions réelles de fonctionnement à haute température. Dans ce cas, les essais réalisés lors de cette étude ne nous permettent pas de connaître le comportement du matériau après une relaxation de la contrainte. Des essais de type « dip test » auraient alors été très utiles. Lors d'un déchargement partiel d'un matériau quelconque, la déformation diminue instantanément puis reste constante pendant un temps  $t_i$  appelé temps d'incubation, avant que le fluage ne reprenne. Le temps d'incubation est inversement proportionnel à la contrainte appliquée. Par extrapolation de la courbe  $\sigma = f(t_i)$ , on peut alors en déduire la contrainte interne du matériau qui correspond à la contrainte pour laquelle le temps d'incubation tend vers l'infini.

Concernant le modèle mécanique de Gibson & Ashby, la détermination des paramètres géométriques  $B$  et  $C$ , de la relation (V-5) du modèle micromécanique relatif au fluage, peut être remise en question. Il serait judicieux de les déterminer par une autre voie que les conditions aux limites utilisées par Gibson & Ashby car elles sont peu rigoureuses. Tous les auteurs utilisant ce modèle emploient soit les mêmes constantes  $B$  et  $C$  que Gibson et Ashby, soit utilisent les mêmes équations, ce qui nous laisse penser que personne n'a encore réussi à trouver une autre solution plus appropriée.

Enfin, le modèle de fluage pourrait être complété en incorporant l'effet de la taille de grains  $d$  comme nous l'avons fait pour le comportement mécanique des mousses de nickel à température ambiante. La loi de comportement serait de la forme :  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^p \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n$ , avec  $p$  une constante. S'il est préférable à température ambiante de diminuer la taille de grains pour augmenter la résistance à la déformation d'un matériau, il convient à haute température de l'augmenter.

Notre étude a apporté à l'industriel bon nombre de réponses concernant la compréhension du procédé de fabrication ainsi que les caractéristiques de la mousse de nickel. L'utilisation des résultats de cette thèse au procédé INCO peut être envisagée.

Une majeure partie de notre travail a consisté à caractériser expérimentalement les mousses de nickel et à considérer des modèles micromécaniques. A l'avenir, on pourrait utiliser ces travaux et ceux issus de la thèse de Dillard, apportant plus de précisions sur la géométrie de la mousse, afin de simuler par la méthode des éléments finis, le comportement mécanique en traction à température ambiante et le comportement en fluage des mousses de nickel. La simulation pourrait aussi concerner la croissance des grains.

# *Annexes*

## **Sommaire**

ANNEXE 1 : DIAGRAMME D'ELLINGHAM DE LA FORMATION DES OXYDES .....	2
ANNEXE 2 : PLANS DES EPROUVETTES.....	3
ANNEXE 3 : AUTRE METHODE DE CALCUL DE EA A PARTIR D'ATG ANISOTHERMES.....	4
ANNEXE 4 : MODELES CINETIQUES UTILISES POUR LA METHODE IKP .....	6
ANNEXE 5 : EQUIVALENCE TEMPS/TEMPERATURE .....	7
ANNEXE 6 : RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS A LA SUITE DES ESSAIS DE FLUAGE.....	13

## Annexe 1 : Diagramme d'Ellingham de la formation des oxydes

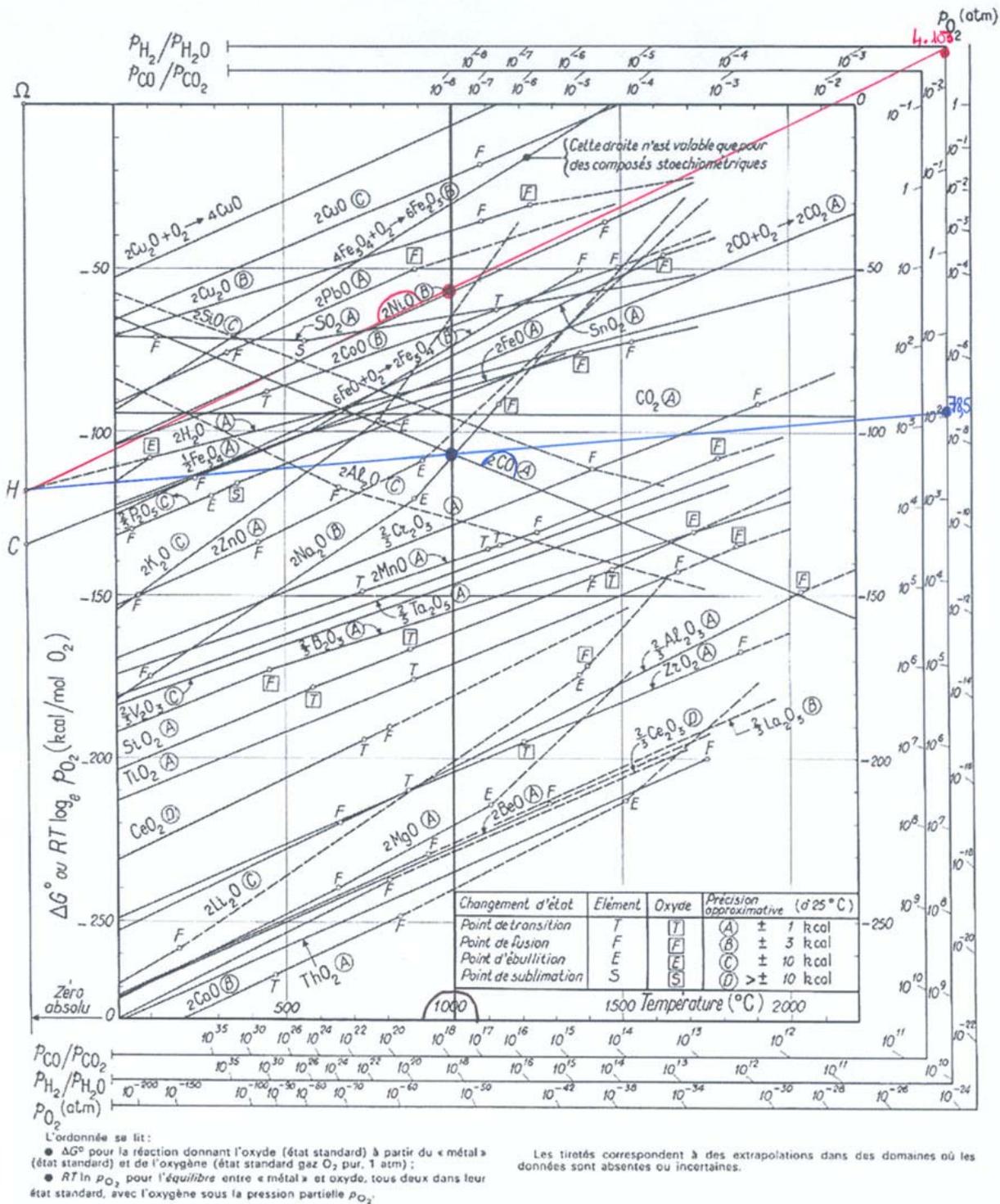


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham de la formation des oxydes [1]

[1] A. Rist, M.F. Ancey-moret, C. Gatellier, P.V. Riboud, « Equilibres thermodynamiques en sidérurgie », Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1730

## Annexe 2 : Plans des éprouvettes

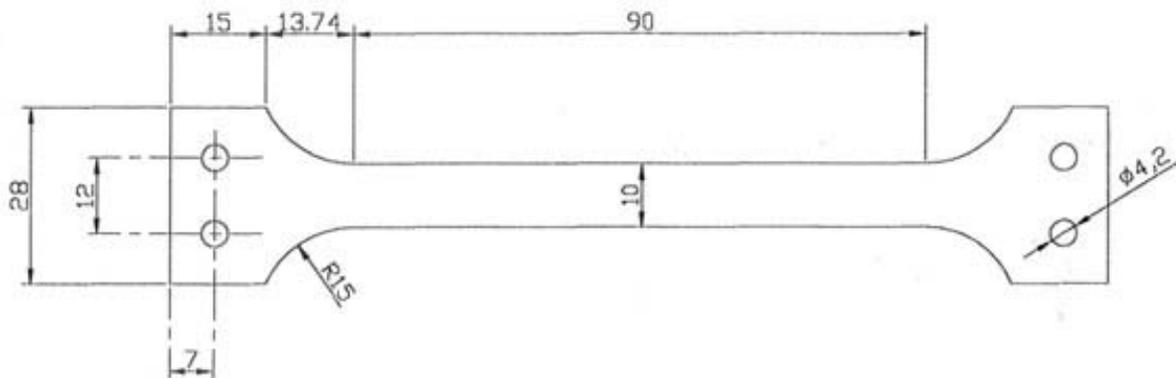


Figure 2 : Prélèvement des éprouvettes dans les films de nickel pour les essais de traction à température ambiante

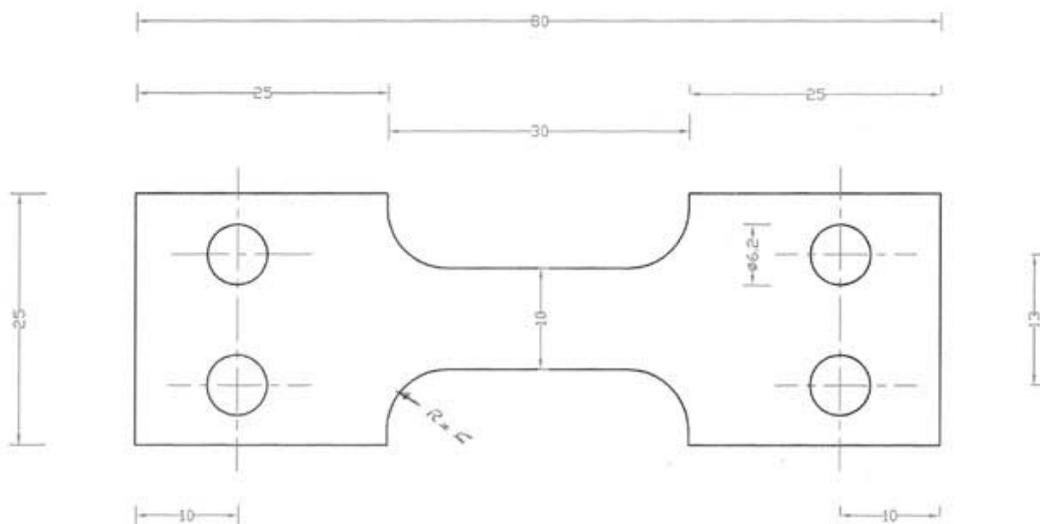


Figure 3 : Prélèvement des éprouvettes dans les mousses de nickel pour les essais de fluage

## Annexe 3 : Autre méthode de calcul de $E_a$ à partir d'ATG anisothermes

### Méthode Boland & al. ou Kissinger modifiée

Boland & al. [2] ont développé une méthode de calcul de  $E_a$  similaire à celle de Kissinger mais postulant l'ordre 1 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) \quad (A-1)$$

On peut montrer que :

$$\frac{d}{dt} \left( \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{RT^2}{E_a \lambda} \right) = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left( 1 + \frac{2RT}{E_a} \right) \quad (A-2)$$

Si  $\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ , l'intégration par partie de l'équation (A-1) en utilisant l'équation (A-2), conduit à :

$$\frac{\alpha_d}{A} = \exp\left(\frac{-E_a}{RT_d}\right) \frac{RT_d^2}{E_a \lambda} \quad (A-3)$$

Où  $\alpha_d$  et  $T_d$  sont respectivement le taux de conversion et la température pour un degré de dégradation donné. Pour une dégradation d'un polymère donné, le rapport  $\alpha_d/A$  est constant pour la gamme de vitesses de chauffe étudiée et donc l'équation (A-3) se résume à :

$$\ln\left(\frac{\lambda}{T_d^2}\right) = cste - \frac{E_a}{RT_d} \quad (A-4)$$

Le tracé de  $\ln(\lambda/T_d^2)$  en fonction de  $1/T_d$  pour différentes valeurs de  $\lambda$ , permet de calculer  $E_a$ . Cette méthode est donc applicable à tous les stades du processus de la décomposition du polymère. Aussi, cette méthode semble plus large que celle de Kissinger qui repose sur le même type de dépouillement en un seul point de la sigmoïde  $\alpha(t)$ , à savoir au point d'inflexion  $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$ , pour lequel  $\alpha_m = cste$ .

Par contre, étant donnée la superposition des phénomènes au cours de la dégradation du polyuréthane, il est difficilement concevable d'appliquer cette méthode à un phénomène autre que le premier. L'énergie du premier phénomène pourra être calculée en prenant la température de début de dégradation.

---

[2] F. Boland, C. Colin, F. Delannay, « Control of interfacial reactions during liquid phase processing of aluminium matrix composites reinforced with inconel 601 fibres », Met. And Mat. Transactions A, vol. 29A, pp. 1727-1739, 1998

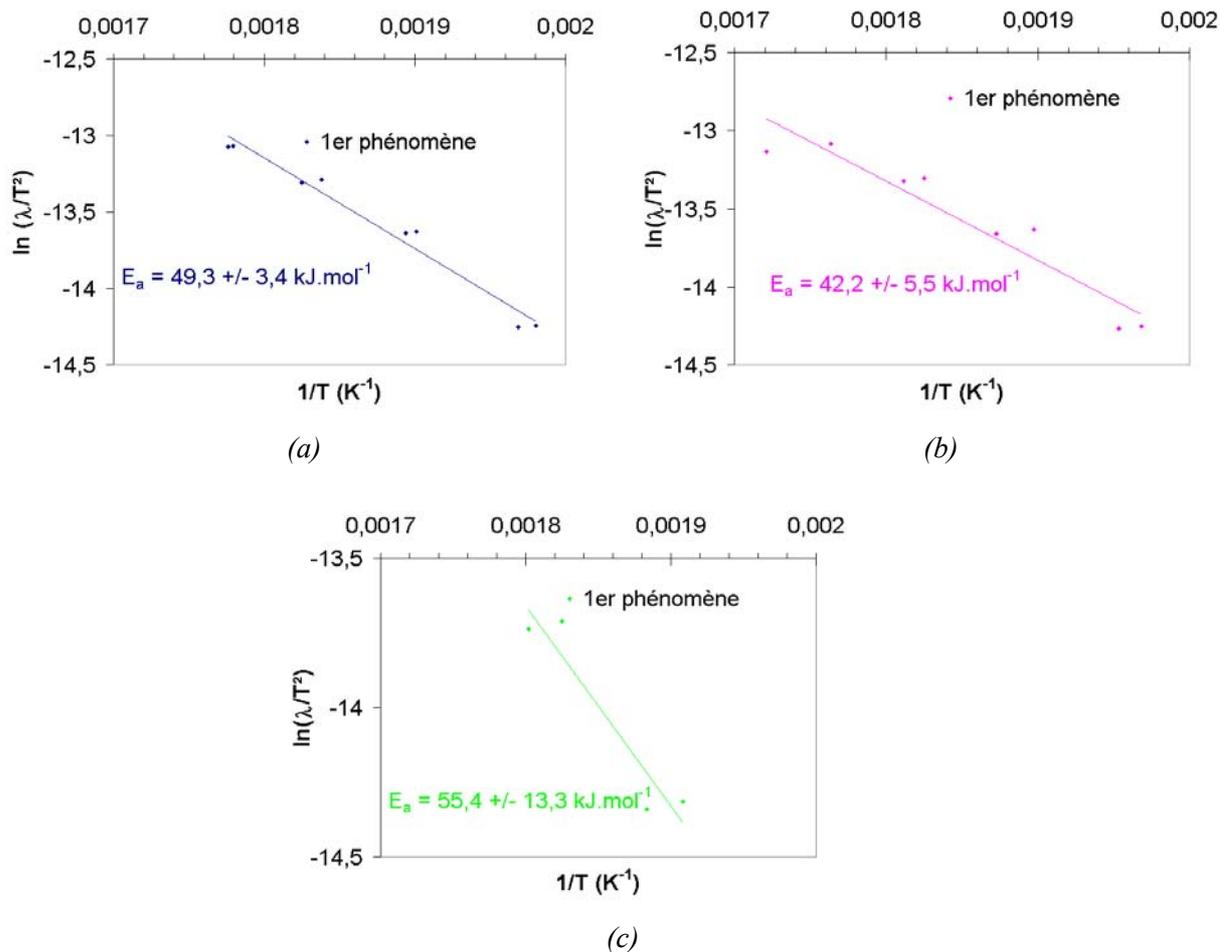


Figure 4 : Calcul de  $E_a$  par la méthode de Boland & al. en considérant la température de début du phénomène de dégradation pour (a) l'air, (b) l'azote et (c) l'argon

L'énergie d'activation du premier phénomène vaut  $49,3 \pm 3,4 \text{ kJ/mol}$  sous air,  $42,2 \pm 5,5 \text{ kJ/mol}$  sous azote, et  $55,4 \pm 13,3 \text{ kJ/mol}$  sous argon (cf. Figure 4). Toutefois, la condition de validité de cette méthode  $\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ ,

n'est pas vérifiée puisque  $\frac{2RT}{E_a}$  est de l'ordre de 0,2.

## Annexe 4 : Modèles cinétiques utilisés pour la méthode IKP

Modèles cinétiques	$f_j(\alpha)$	$g_j(\alpha)$	$j$	
Nucléation et croissance de germes $A_n$	$\frac{1}{n}(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1-n}$	$(-\ln(1-\alpha))^n$	1	$n = 1/4$
			2	$n = 1/3$
			3	$n = 1/2$
			4	$n = 2/3$
			5	$n = 1$
Réaction à étape limitante $R_n$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	6	Symétrie cylindrique
	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	7	Symétrie sphérique
Diffusion $D_n$	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	$\alpha^2$	8	Symétrie plane
	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)(\ln(1-\alpha))+\alpha$	9	Symétrie cylindrique
	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}\left(1-(1-\alpha)^{1/3}\right)^{-1}$	$\left((1-\alpha)^{1/3}-1\right)^2$	10	Symétrie sphérique
Loi potentielle	$\frac{1}{n}\alpha^{1-n}$	$\alpha^n$	11	$n = 1/4$
			12	$n = 1/3$
			13	$n = 1/2$
			14	$n = 3/2$
Réaction d'ordre	$(1-\alpha)^n$	$(1-\alpha)^{-1}$	15	Ordre 2 (n = 2)
		$\frac{1}{2}(1-\alpha)^{-2}$	16	Ordre 3 (n = 3)

Avec  $dg_j(\alpha) = \frac{d\alpha}{f_j(\alpha)}$

## Annexe 5 : Equivalence temps/température

L'équivalence temps/température fait apparaître la notion de temps équivalent noté  $t_e$ . Elle permet de transformer un cycle isotherme en un autre cycle isotherme équivalent ou un cycle anisotherme en cycle isotherme équivalent. Elle est utilisée dans la méthode de calcul de l'énergie d'activation de Boland et al. (cf. Annexe 3). Lors de notre étude sur la dégradation thermique, nous sommes amenés à utiliser des histoires thermiques anisothermes avec des vitesses positives comme négatives. Cette notion d'équivalence temps/température démontre que le taux de dégradation est le même que  $\lambda$  soit positive ou négative.

### Transformation d'un cycle isotherme en un autre cycle isotherme équivalent

Pour que deux traitements thermiques isothermes ( $T_1, t_1$ ) et ( $T_2, t_2$ ) (cf. Figure 5) relatifs au même phénomène « réactionnel » produisent le même effet, il faut que :

$$y_1 = y_2 \quad (A - 5)$$

où  $y$  représente la quantité de matière affectée par le phénomène. Dans notre cas,  $y$  représente la quantité de polyuréthane dégradée.

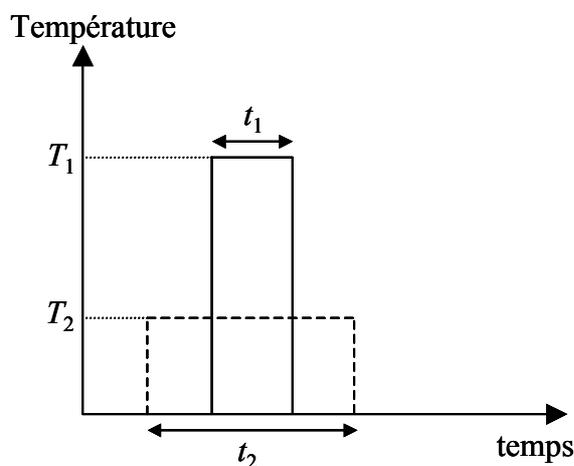


Figure 5 : Traitements thermiques isothermes équivalents réalisés à deux températures différentes

La cinétique de la réaction isotherme subie par le matériau peut-être du type :

$$y^n = k \cdot t$$

ou bien :

$$g(\alpha) = k \cdot t$$

avec  $k$  la constante de vitesse et  $t$  la durée du maintien isotherme.

La fonction  $g(\alpha)$  peut par exemple être du type  $g(\alpha) = \alpha^n$  ou bien  $(-\ln(1 - \alpha))^n$  (cf. Annexe 4), où  $n$  est l'ordre de la réaction.

On a alors :

$$k_1 \cdot t_1 = k_2 \cdot t_2 \quad (A - 6)$$

La plupart des phénomènes « réactionnels » étant des processus thermiquement activés, la constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où  $A$  est la constante pré-exponentielle,  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits. L'équation (A-6) s'écrit alors :

$$A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) \cdot t_1 = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right) \cdot t_2$$

et donc :

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (A - 7)$$

On peut alors transformer un maintien isotherme à la température  $T_1$  de durée  $t_1$ , pendant lequel se produit un processus thermiquement activé en un autre maintien isotherme à la température  $T_2$ , équivalent au premier, à condition que sa durée soit égale à  $t_2$  vérifiant l'équation (A-7). Cette expression ne sous-entend qu'une seule hypothèse : la réaction qui se produit au cours du maintien isotherme est régie par un processus thermiquement activé. Il faut d'autre part s'assurer que la réaction soit la même pour les deux températures envisagées.

### ***Transformation d'un cycle anisotherme en un autre cycle isotherme équivalent***

Les traitements thermiques réalisés lors des ATG et lors du procédé industriel sont anisothermes et comportent donc inévitablement une montée et une descente en température. L'équivalence temps/température nous permet alors de convertir ces histoires thermiques en des cycles isothermes équivalents.

Considérons une montée en température à la vitesse  $\lambda$ , de  $T_0$  à  $T_m$  correspondant à un intervalle de temps de 0 à  $t^*$ , que l'on désire transformer en un temps équivalent  $t_e$ , de maintien isotherme à  $T_m$  (cf. Figure 6).

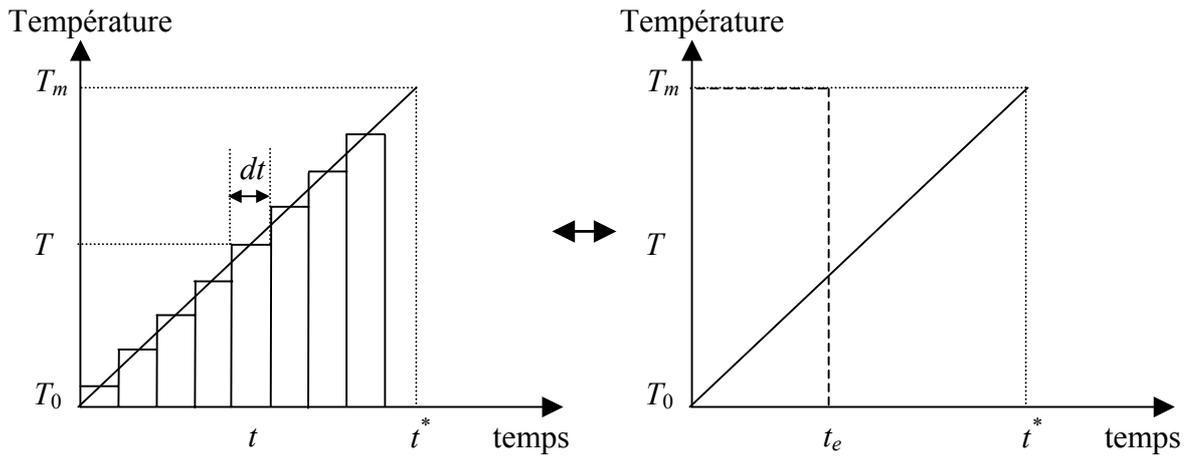


Figure 6 : Transformation d'une montée en température et un maintien isotherme équivalent

On segmente la montée en température en une succession de paliers isothermes infinitésimaux à la température  $T$  de durée  $dt$ . On peut ensuite appliquer l'équation (A-7) à chacun de ces paliers afin de les transformer en des maintiens isothermes équivalents à  $T_m$  pendant une durée infinitésimale  $dt_e$  :

$$\frac{dt_e}{dt} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)$$

En intégrant cette expression entre  $t = 0$  et  $t = t^*$ , nous obtenons  $t_e$ , le temps en palier à  $T_m$  équivalent à la montée jusqu'à cette température :

$$t_e = \int_0^{t^*} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right) dt \quad (A-8)$$

On a :  $T = T_0 + \lambda t$  et  $\lambda = \frac{T_m - T_0}{t^*}$

L'intégration de l'équation (A-8) s'effectue en changeant de repère comme indiqué sur la Figure 7. Le nouvel axe des temps  $t'$  est défini par  $t = t' - t^*$ .

Lorsque  $t = 0$ ,  $t' = t^*$  et lorsque  $t = t^*$ ,  $t' = t'_m$

On a ainsi :

$$dt = dt'$$

$$\lambda = \frac{T_m}{t'_m}$$

$$T = \lambda \cdot t'$$

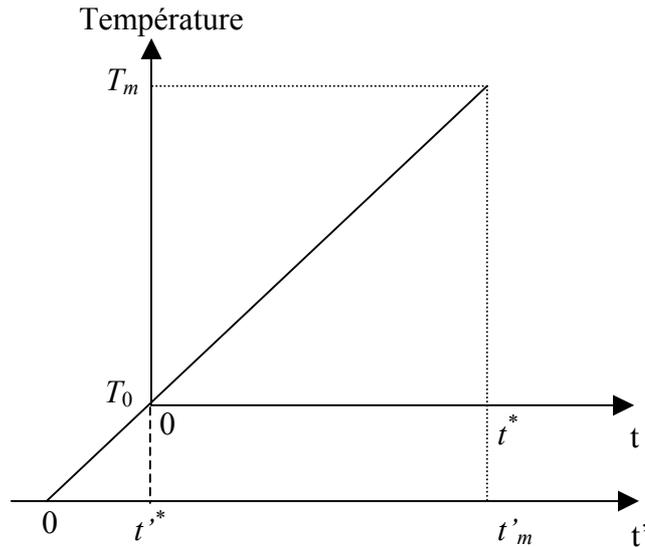


Figure 7 : Changement de l'axe des temps pour le cas d'une montée en température

L'équation (A-8) devient :

$$t_e = \int_{t^*}^{t'_m} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right) \cdot dt' \quad (A-9)$$

Procédons maintenant à un changement de variable et posons :

$$u = 1 - \frac{t'}{t'_m} = 1 - \frac{T}{T_m} \quad (A-10)$$

Lorsque  $t = 0$ , alors  $t' = t'^*$ ,  $u = u^* = 1 - \frac{t'^*}{t'_m}$  et lorsque  $t' = t'_m$ ,  $u = 0$

La variable  $u$  varie donc entre 0 et 1 et  $0 \leq u \leq u^* < 1$

De plus :  $dt' = -t'_m \cdot du$

On obtient alors :

$$t_e = \int_0^{u^*} t'_m \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot \left(\frac{u}{1-u}\right)\right) \cdot du \quad (A-11)$$

Dans l'intervalle  $0 \leq u \leq 1$ , la fonction  $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot \frac{u}{1-u}\right)$  peut être assimilée à  $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u\right)$ . La

relation (A-11) s'écrit alors :

$$t_e = \int_0^{u^*} t'_m \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u\right) \cdot du = -\frac{t'_m RT_m}{E_a} \left( \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u^*\right) - 1 \right)$$

Le terme  $\exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \cdot u^*\right)$  est négligeable devant 1 lorsque  $u^*$  est suffisamment grand, c'est-à-dire lorsque

le terme  $\frac{T_m - T_0}{T_m}$  est suffisamment grand soit  $T_m$  relativement éloigné de  $T_0$ .

On a alors :  $t_e = \frac{t'_m RT_m}{E_a}$

Et donc finalement l'expression du temps équivalent est :

$$t_e = \frac{RT_m^2}{\lambda E_a}$$

Considérons maintenant une descente en température à la vitesse  $\lambda$  ( $\lambda < 0$ ), de la température  $T_m$  à  $T_0$  (cf. Figure 8).

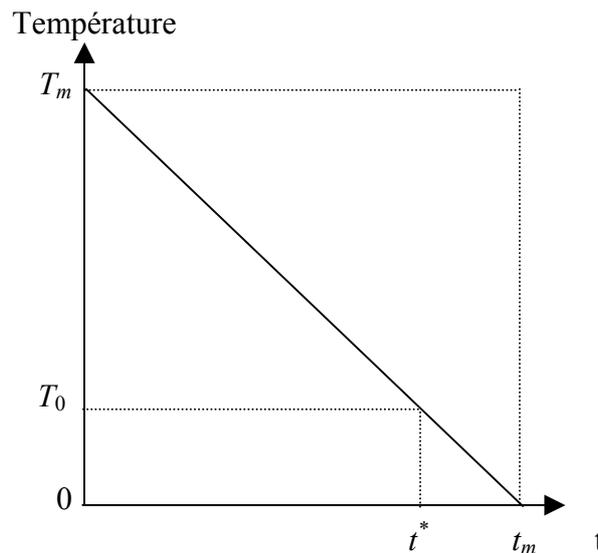


Figure 8 : Repère dans le cas d'un refroidissement (pas de changement de repère)

On a :  $T = T_m + \lambda t$  et  $\lambda = \frac{T_0 - T_m}{t^*}$

Dans ce cas, nous n'avons pas besoin de changement de repère et on a  $\lambda = \frac{-T_m}{t_m}$ .

En faisant le changement de variable :  $u = \frac{t}{t_m} = 1 - \frac{T}{T_m}$ , et  $dt = t_m \cdot du$

lorsque  $t = 0$ ,  $u = 0$  et lorsque  $t = t^*$ ,  $u = u^* = \frac{t^*}{t_m}$ .

## Annexes

La variable  $u$  varie donc entre 0 et 1 et  $0 \leq u \leq u^* < 1$ , et  $dt = t_m \cdot du$

On retrouve la même relation (A-11) que précédemment :

$$t_e = \int_0^{u^*} t_m \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m} \left(\frac{u}{1-u}\right)\right) \cdot du$$

et :

$$t_e = \frac{t_m RT_m}{E_a}, \text{ avec } \lambda = \frac{-T_m}{t_m}$$

$$t_e = \frac{-RT_m^2}{\lambda E_a}$$

La vitesse  $\lambda$  étant négative, on retrouve le même temps équivalent que dans le cas d'une montée en température. Par conséquent, on obtiendra le même taux de dégradation de la mousse de polyuréthane.

## Annexe 6 : Résultats expérimentaux obtenus à la suite des essais de fluage

$T = 100, 150, 200^{\circ}\text{C}$

$\rho^*/\rho$	$T (^{\circ}\text{C})$	$\sigma (\text{MPa})$	$d\varepsilon/dt (\text{s}^{-1})$
0,025 ( $\sigma_{0,2\%}(25^{\circ}\text{C}) = 0,54 \text{ MPa}$ )	100	0,24	0
	100	0,60	$3,1 \cdot 10^{-7}$
	100	0,67	$3,5 \cdot 10^{-7}$
	100	0,72	$4,9 \cdot 10^{-7}$
	100	0,77	$5,1 \cdot 10^{-7}$
	150	0,60	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	150	0,67	$6,2 \cdot 10^{-7}$
	150	0,72	$6,3 \cdot 10^{-7}$
	150	0,77	$8,9 \cdot 10^{-7}$
	200	0,24	0
	200	0,53	$8,1 \cdot 10^{-7}$
	200	0,60	$1,1 \cdot 10^{-6}$
	200	0,67	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	200	0,72	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	0,029 ( $\sigma_{0,2\%}(25^{\circ}\text{C}) = 0,67 \text{ MPa}$ )	100	0,23
100		0,58	0
100		0,69	$2,8 \cdot 10^{-7}$
100		0,81	$3,8 \cdot 10^{-7}$
100		0,92	$4,8 \cdot 10^{-7}$
150		0,23	0
150		0,58	0
150		0,69	$5,0 \cdot 10^{-7}$
150		0,81	$7,4 \cdot 10^{-7}$
150		0,92	$8,6 \cdot 10^{-7}$
200		0,23	0
200		0,58	0
200		0,69	$7,1 \cdot 10^{-7}$
200		0,81	$9,3 \cdot 10^{-7}$
200		0,88	$1,4 \cdot 10^{-6}$

*Annexes*

$\rho^*/\rho$	$T$ (°C)	$\sigma$ (MPa)	$d\varepsilon/dt$ (s <sup>-1</sup> )
0,030 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 0,65$ MPa)	100	0,86	$2,8 \cdot 10^{-7}$
	100	0,92	$3,7 \cdot 10^{-7}$
	100	0,98	$3,8 \cdot 10^{-7}$
	100	1,08	$4,2 \cdot 10^{-7}$
	200	0,77	$7,1 \cdot 10^{-7}$
	200	0,86	$9,7 \cdot 10^{-7}$
	200	0,92	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	100	0,23	0
	100	0,80	$2,9 \cdot 10^{-7}$
0,035 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 0,80$ MPa)	100	0,92	$3,4 \cdot 10^{-7}$
	100	1,03	$3,7 \cdot 10^{-7}$
	100	1,10	$5,6 \cdot 10^{-7}$
	150	0,92	$5,2 \cdot 10^{-7}$
	150	1,03	$6,3 \cdot 10^{-7}$
	150	1,10	$7,6 \cdot 10^{-7}$
	150	1,15	$7,5 \cdot 10^{-7}$
	200	0,23	0
	200	0,80	$6,1 \cdot 10^{-7}$
	200	0,87	$8,5 \cdot 10^{-7}$
	200	0,92	$9,3 \cdot 10^{-7}$
	200	1,03	$1,0 \cdot 10^{-6}$
0,061 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 1,1$ MPa)	100	1,18	$1,4 \cdot 10^{-7}$
	100	1,32	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	100	1,58	$2,7 \cdot 10^{-7}$
	150	1,18	$4,0 \cdot 10^{-7}$
	150	1,26	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	150	1,32	$4,6 \cdot 10^{-7}$
	150	1,45	$6,2 \cdot 10^{-7}$
	150	1,58	$6,2 \cdot 10^{-7}$
	200	1,18	$5,5 \cdot 10^{-7}$
	200	1,32	$6,8 \cdot 10^{-7}$
	200	1,45	$9,8 \cdot 10^{-7}$

$\rho^*/\rho$	$T$ (°C)	$\sigma$ (MPa)	$d\varepsilon/dt$ (s <sup>-1</sup> )
0,072 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 2,2$ MPa)	100	2,43	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	100	2,57	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	100	2,86	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	100	3,14	$2,5 \cdot 10^{-7}$
	200	2,28	$3,9 \cdot 10^{-7}$
	200	2,43	$3,4 \cdot 10^{-7}$
	200	2,57	$4,6 \cdot 10^{-7}$

$T = 500, 600, 700^\circ C$

$\rho^*/\rho$	$T$ (°C)	$\sigma$ (MPa)	$d\varepsilon/dt$ (s <sup>-1</sup> )
0,029 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 0,67$ MPa)	500	0,22	$2,8 \cdot 10^{-6}$
	500	0,28	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	500	0,31	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	600	0,22	$2,4 \cdot 10^{-5}$
	600	0,28	$5,5 \cdot 10^{-5}$
	600	0,31	$7,5 \cdot 10^{-5}$
	700	0,15	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	700	0,20	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	700	0,22	$1,6 \cdot 10^{-4}$
0,035 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 0,80$ MPa)	500	0,22	$1,2 \cdot 10^{-7}$
	500	0,28	$1,4 \cdot 10^{-6}$
	500	0,31	$5,6 \cdot 10^{-7}$
	500	0,35	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	600	0,22	$5,9 \cdot 10^{-6}$
	600	0,28	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	600	0,31	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	600	0,35	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	700	0,15	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	700	0,20	$3,6 \cdot 10^{-6}$
	700	0,22	$9,1 \cdot 10^{-6}$

Annexes

$\rho^*/\rho$	$T$ (°C)	$\sigma$ (MPa)	$d\varepsilon/dt$ (s <sup>-1</sup> )
0,061 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 1,1$ MPa)	500	0,35	$3,9 \cdot 10^{-7}$
	500	0,43	$6,6 \cdot 10^{-7}$
	500	0,59	$9,0 \cdot 10^{-7}$
	600	0,35	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	600	0,43	$4,7 \cdot 10^{-6}$
	600	0,59	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	700	0,35	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	700	0,43	$6,8 \cdot 10^{-5}$
	700	0,59	$1,1 \cdot 10^{-4}$
0,072 ( $\sigma_{0,2\%}(25^\circ C) = 2,2$ MPa)	600	0,39	$6,2 \cdot 10^{-7}$
	600	0,47	$6,4 \cdot 10^{-7}$
	600	0,55	$1,6 \cdot 10^{-6}$