



Croissance de nanotubes de carbone sur des fibres de carbone : application aux matériaux composites

Fabrice Laurent

► To cite this version:

Fabrice Laurent. Croissance de nanotubes de carbone sur des fibres de carbone : application aux matériaux composites. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2016. Français. NNT : 2016MULH7632 . tel-01648731

HAL Id: tel-01648731

<https://theses.hal.science/tel-01648731>

Submitted on 27 Nov 2017

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.

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE
UNIVERSITE DE STRASBOURG

Année 2016

N° d'ordre : 2016MULH7632

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

École doctorale mathématiques, sciences de l'information et de l'ingénieur

Discipline : Génie mécanique

Présentée et soutenue

par

Fabrice LAURENT

Le 23 Juin 2016

CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE SUR DES FIBRES DE CARBONE : APPLICATION AUX MATERIAUX COMPOSITES

Jury :

- Professeur. Philippe GERARDIN, Université de Lorraine (Président)
- Professeure. Patricia KRAWZACK, Ecole des Mines de Douai (Rapporteur)
- Professeur. Georges AKHRAS, Collège militaire royal du Canada (Rapporteur)
- Professeure. Marie-Ange BUENO, Université de Haute-Alsace (Examineur)
- Professeur. Xavier ALLONAS, Université de Haute-Alsace (Examineur)
- Professeur. Bernard DURAND, Université de Haute-Alsace (Directeur de thèse)
- Docteur. Thang LEHUU, Université de Haute-Alsace (Invité)

REMERCIEMENTS

A mes proches Valérie, Florine, François, qui m'ont supporté pendant quatre ans,
A mes parents, mon père parti trop tôt.

A tous ceux qui ont contribué à ce travail et qui m'ont encouragé :
Bernard, M. Donnet, Hanaé, Thang, Gildas, Basma, Christelle, Jean-François, Damaris,
Marie-Aude

A ceux qui nous ont accompagnés :
Eléonore, Gabrielle de Conectus.

Enfin à Conectus qui a partiellement financé ces travaux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION ET OBJECTIFS	4
CHAPITRE I	
ETAT DE L'ART : LES NANOTUBES DE CARBONE,	7
1 LES NANOTUBES DE CARBONE.....	8
1.1 Structure des nanotubes de carbone	8
1.2 Les procédés par décharge d'un arc électrique.....	10
1.3 Les procédés de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition - CVD).....	11
1.4 Le procédé d'ablation laser	18
1.5 Méthode flamme	19
2 PARAMETRES FAVORISANT LA CROISSANCE DES NTC	27
2.1 Particules de catalyseur.....	27
2.2 Nature du métal.....	27
2.3 Solubilité du carbone dans le métal.....	29
2.4 Diffusion du carbone dans le métal.....	29
2.5 Activité catalytique du métal.....	32
2.6 Affinité du métal avec le carbone	32
2.7 Gaz précurseurs de carbone.....	33
2.8 Taille des particules de catalyseur	34
3 MECANISMES DE CROISSANCE DES NTC.....	34
3.1 Croissance de structures carbonées hélicoïdales	35
3.2 Alignement et croissance dans un champ électrique.....	36
3.3 Croissance de structure Bambou	38
4 LES PROPRIETES DES NTC	39
4.1 Propriétés mécaniques	39
D'4.2 Autres propriétés.....	40
5 LES FIBRES DE RENFORCEMENT	41
5.1 Les fibres de verre	41
5.2 Les fibres de carbone.....	44
5.3 Les fibres d'aramide	51
5.4 Fibres à tenue en température améliorée.....	54
5.5 Présentations industrielle des renforts.	56
6 LA CROISSANCE DES NTC SUR DES FIBRES	62
6.1 Le greffage chimique.....	63
6.2 La croissance par dépôt chimique en phase vapeur	64

6.3 Le greffage par dépôt électrophorétique	69
6.4 Greffage par voie biochimique	71
6.5 La croissance par méthode flamme	71
CHAPITRE II	
OBSERVATION DES PRINCIPES DE BASE.....	73
1 HISTORIQUE	74
2 CROISSANCE DE NTC PAR LA METHODE FLAMME DEVELOPPE AU LABORATOIRE.	75
2.1 Croissance de NTC sur des mèches et des tissus de verre	75
2.2 Croissance de NTC sur des mèches de carbone	78
2.3 Observations au Microscope électronique en transmission (TEM)	80
2.4 Caractérisation de mini barreaux composites à partir des mèches traitées..	84
2.5 Conclusions des essais « preuve de concept » à échelle réduite	89
3 CONCEPTION ET REALISATION DU DISPOSITIF DE TRAITEMENT	90
3.1 Réalisation du dispositif de traitement.....	90
4 CHANGEMENT D'ECHELLE DU PILOTE.....	94
4.1 Le projet Nanograft.....	94
4.2 La mise au point du dispositif.....	96
4.3 Une meilleure connaissance de la flamme	96
4.4 Des conditions de croissance sur les fibres à retrouver	98
4.5 Un plan d'expérience pour maîtriser les paramètres du procédé	111
4.6 Conclusions sur le changement d'échelle	120
5 UNE CROISSANCE AVEC UN CATALYSEUR MODELE	120
5.1 Un catalyseur modèle pour la croissance des NTC sur les fibres	121
5.2 Traitement des fibres avec le noir de carbone	121
5.3 Des propriétés mécaniques améliorées.....	127
5.4 Conclusions sur ces expérimentations avec catalyseur « modèle »	143
CHAPITRE III	
UNE MEILLEURE MAÎTRISE DU	
PROCEDE DEVELOPPEMENT DE LA TECHNOLOGIE	VERS UN TRL 4 - 5
144	
1 LES CATALYSEURS RETENUS	150
1.1 Le Ferrocène	150
1.2 Le polyvinylferrocène (PVF)	150
1.3 Le ferrofluide de maghémite	154
1.4 L'oxyde de fer Fe_3O_4 - Magnétite	156
1.5 L'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 - Hématite.....	156
1.6 Le Chlorure de Nickel hexahydrate.....	157
1.7 Le nitrate de fer nonahydraté	157
2 UN TRAITEMENT DE SURFACE ADAPTE AUX FIBRES DE CARBONE.....	158

2.1 Evaluation des conditions de traitement sur la croissance des NTC	158
2.2 Influence du catalyseur	187
3 CARACTERISATION DES NTC PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	223
4 PREPARATION DES MATERIAUX COMPOSITES	226
5 DESCRIPTION DES ESSAIS MECANQUES	227
5.1 Essais de traction.....	227
5.2 Essais de flexion trois points.....	228
5.3 Essais de cisaillement interlaminaire apparent en flexion trois points	229
6 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES	230
6.1 Essais de traction.....	231
6.2 Essais de flexion	242
6.3 Essais de cisaillement.....	266
6.4 Essais de conductivité électriques.	266
7 CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS MECANQUES ET ELECTRIQUES.....	267
CHAPITRE IV	
PROPOSITION DE MECANISMES DE CROISSANCE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR LA MEHODE FLAMME	269
1 MECANISMES DE CROISSANCE	270
1.1 Croissance « Particule à l'Extrémité Haute » - PEH	274
1.2 Croissance Particule enCAPsulée (PCAP) : Variante 1 Particule encapsulée et nanotube droit et creux.	275
1.3 Croissance Particule enCAPsulée (PCAP) : Variante 2 Particule encapsulée et nanotube partiellement ou intégralement compartimenté.	276
2 CONCLUSIONS	280
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	281
1 CONCLUSION GENERALE	282
2 PERSPECTIVES	286
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	288
ANNEXE 1 : CONCEPTION ET PROPRIETES DES MATERIAUX COMPOSITES	299
A1.1 Les résines thermodurcissables	300
A1.2 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites.	305
A1.3 Propriétés comparées des matériaux composites et analyse prospective	326
ANNEXE 2 : CONCEPTION ET REALISATION DU DISPOSITIF DE TRAITEMENT	331
ANNEXE 3 : DES EXIGENCES EN MATIERE DE SECURITE « NANOMATERIAUX ».....	340

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Faire croître des nanotubes de carbone sur des fibres !

Dans le cadre d'une réponse à un appel à projet Investissements d'Avenir – Equipex-dont le thème retenu « Matériaux fonctionnels et mobilités » il a été décidé de proposer une thèse sur le « greffage de nanotubes de carbone sur fibres par la méthode flamme ».

Après quelques expériences menées à l'échelle réduite nous constatâmes que le sujet n'était pas sans difficultés. Mais nous sommes rapidement arrivés à réaliser quelques centimètres de mèches de verre et carbone revêtues de nanotubes.

Face à ces premiers résultats il devenait évident que nous devions breveter nos travaux dont l'originalité principale reposait sur le fait de protéger les fibres avec deux dispositifs de refroidissement, le premier situé sous les fibres et le second situé au-dessus des fibres et rentrant partiellement dans la flamme. L'idée était bien sûr de limiter la température à laquelle les fibres étaient exposées.

Dès que le brevet fut déposé et les principes de base posés, la SATT Conectus fut un partenaire de premier ordre pour soutenir les travaux. Leurs valorisations potentielles étaient importantes et un programme de maturation de la technologie fut engagé afin de valoriser l'invention et de la transférer en tout ou partie à un industriel.

Les premiers principes ayant été observés, ces travaux ont poursuivi plusieurs objectifs visant au final une valeur de 5 sur l'échelle de la maturité de la technologie (TRL), c'est-à-dire disposer de résultats d'essais d'une maquette de laboratoire, intégrée à des éléments supports, dans un environnement opérationnel simulé. Avant d'arriver à un tel objectif un grand nombre de problématiques se posaient à nous : Pourrions-nous éviter la dégradation des fibres du fait de la température de la flamme ? Arriverions à maîtriser suffisamment ce procédé pour qu'un industriel s'y intéresse ? Pourrions-nous caractériser suffisamment les semi-produits synthétisés ? Les propriétés de ces fibres multidimensionnelles répondraient-elles aux espoirs d'amélioration des propriétés globales ? Les nanotubes sont-ils réellement ancrés sur les fibres répondant ainsi à des exigences de sécurité ? Pourrait-on incorporer ces fibres dans des composites ? Quelles seront alors les propriétés des composites obtenus ? ...

Les espoirs étaient immenses, les perspectives énormes, le challenge tout autant.

Dans ce document je développe les étapes de ce programme de recherche et partage les connaissances acquises pendant ces quatre années qui resteront un excellent souvenir.

Les perspectives offertes par les nanomatériaux dans les 20 prochaines années sont considérables. Leurs propriétés exceptionnelles en font des candidats potentiels intéressants pour le renforcement et l'amélioration des performances des matériaux polymères, des bétons, pour l'amélioration des rendements des batteries, pour la filtration de l'air et de l'eau pour le stockage d'hydrogène, pour leur utilisation dans le domaine médical... Le potentiel d'innovation est exceptionnel. Toutefois, le seul frein, de taille, qui pourrait ralentir leur développement est celui de la sécurité. Une étude récente de l'Institut National de Recherche et de Sécurité¹ (INRS) propose une

¹ M. Ricaud, S. Devel, nano 2030 – Les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030 – Conséquences en santé et sécurité au travail dans les petites entreprises en France, 2015

démarche prospective et dresse plusieurs scénarios quant au développement des nanomatériaux. Leur conclusion donne la priorité à la prévention et recommande la mise en place de programmes de recherche pour renforcer nos connaissances sur la toxicité des nanomatériaux.

CHAPITRE I ETAT DE L'ART : LES NANOTUBRES DE CARBONE,

1 LES NANOTUBES DE CARBONE

En 1985 Kroto, Smalley et Curl [1] découvraient une nouvelle forme de carbone sous la forme de fullerènes, découverte qui allait les mener au prix Nobel de Chimie en 1996. Ces nouvelles molécules carbonées constituées de 60 atomes de carbone ont la forme d'un ballon de football creux dont les atomes sont liés entre eux dans une configuration hexagonale et pentagonale. Cette découverte allait ouvrir la voie à la synthèse de nouvelles structures carbonées.

Les premiers nanotubes de carbone ont été mis en évidence dans les résidus de fullerènes en 1991 et surnommés ainsi par Sumio Iijima [2]. Ces nanotubes étaient préparés par la méthode de décharge par arc électrique identique à celle destinée à la production de fullerènes. Les nanotubes obtenus possédaient une structure tubulaire à l'échelle nanométrique constituée de 2 à 50 feuilles de graphite enroulées coaxialement (Nanotubes de carbone mono et multi feuillets MWCNT). Moins de deux années après, Iijima et Ichihasi observaient des NTC à simple paroi (SWCNT) [3]. Depuis, les NTC, notamment du fait de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques exceptionnelles, ont attiré la curiosité de nombreux chercheurs.

1.1 Structure des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone se présentent sous la forme de tubes constitués de feuillets d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes avec une hybridation sp^2 (liaisons π et σ en formant majoritairement des hexagones). Les NTC sont une forme allotropique du carbone proche du graphite (feuille de graphite). Il s'agit de tubes emboîtés les uns dans les autres, telles des poupées russes, et non d'un feuillet continu enroulé sur lui-même. Comme indiqué ci-dessus les MWCNT comptent de 2 à 50 tubes, la distance intertube est de 0,34 nm, le diamètre intérieur du tube est de quelques nanomètres, le diamètre extérieur est compris entre 10 et 70 nm et leur longueur peut aller jusque plusieurs centaines de μm . S'agissant des SWCNT la longueur des nanotubes peut atteindre plusieurs microns alors que leur diamètre est de l'ordre du nanomètre et typiquement compris entre 1 et 10 nm. Leur masse volumique est évaluée à $1\,380\text{ kg/m}^3$.



Figure 1 : D'après [3] - Section de nanotube de carbone monoparoi vue au Microscope Electronique en Transmission.

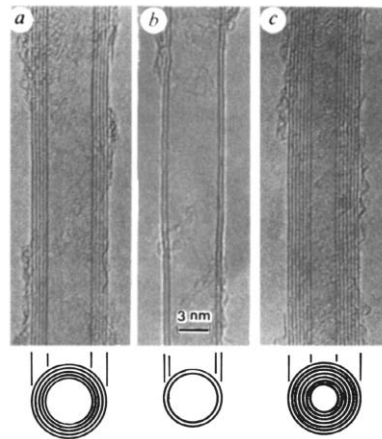


Figure 2 : D'après [2] - Sections de nanotubes de carbone multi-parois vues au MET

Selon les modes d'obtention, les NTC sont fermés à leur extrémité ou non. Pour que la fermeture du tube s'opère il faut que les atomes de carbone s'arrangent pour former des pentagones qui génèrent une courbure jusqu'à former un dôme hémisphérique ou non.

L'enroulement de la paroi du tube s'opère selon l'hélicité de la structure (angle θ résultant de l'orientation des hexagones dans la structure cristalline). Les propriétés notamment électriques des NTC varient selon leur hélicité.

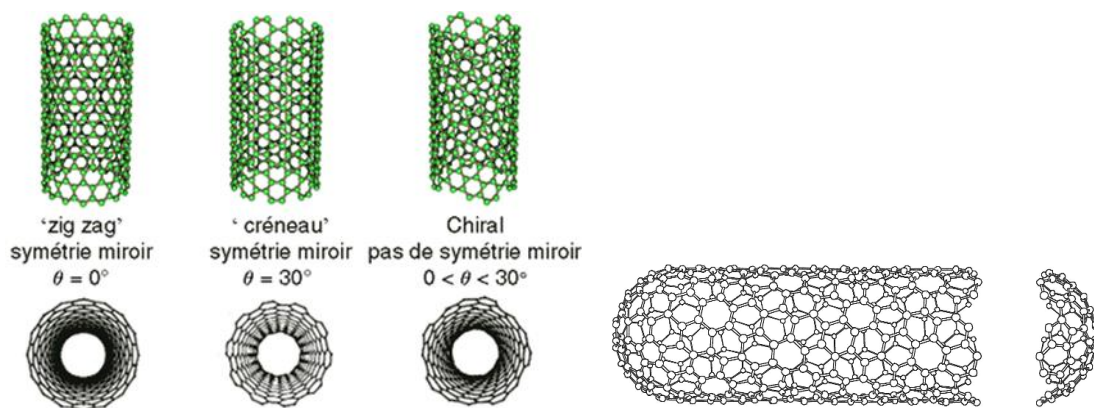


Figure 3 : Représentation de la structure hexagonale selon trois degrés d'hélicité.

Figure 4 : Représentation de la structure hexagonale d'un tube mono paroi.

L'introduction de pentagone ou autre arrangement différent de l'hexagone dans la structure du tube implique un changement de forme et d'orientation du tube. La structure est rarement idéale, localement des impuretés ou des vides peuvent s'y insérer créant des défauts qui affaiblissent les propriétés exceptionnelles du NTC « parfait ».

Les principales méthodes d'élaboration des nanotubes peuvent être scindées en 4 familles :

- Les procédés par décharge d'un arc électrique,
- Les procédés de dépôt en phase vapeur,
- La méthode d'ablation Laser,
- Les méthodes flammes.

Les trois premières ont fait l'objet de nombreuses publications, Paradise et Goswami [4] en font une revue assez précise.

1.2 Les procédés par décharge d'un arc électrique

Il s'agit du procédé développé par Iijima pour la fabrication de fullerènes, étendu par la suite à la production de NTC. Cette méthode est basée sur le principe d'évaporation de carbone (le cas échéant carbone et métal) suite à une décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite. Plus précisément, les deux électrodes en graphite sont placées verticalement en vis-à-vis, l'anode en bas et la cathode en haut. L'extrémité de l'anode est percée afin de contenir une petite quantité de catalyseur (pièce de fer). Les deux électrodes sont séparées par une distance de quelques millimètres maintenue constante durant la décharge. La croissance des NTC survient sur l'extrémité de la cathode.

A titre d'exemple, les conditions opératoires sont les suivantes :

- Une courant électrique continu circule entre les deux électrodes la tension est d'environ 20V et l'ampérage de l'ordre de 200 A,
- La chambre pressurisée est parcourue par un mélange d'hélium, d'argon et de méthane sous une pression de 10 et 40 mmHg respectivement,
- L'anode se consomme au cours de l'expérience et les composés carbonés formés se condensent sur la cathode,
- Les suies formées sont traitées pour séparer les différents composés (nanoparticules de carbone, fullerènes, nanotubes de carbone simple paroi, nanotubes de carbone multi feuillets, suies).

De nombreuses méthodes dérivées ont été étudiées pour améliorer la qualité des NTC et surtout pour augmenter les quantités produites. Ainsi Zhao et Al. [5] travaillent sur un procédé de décharge électrique permettant la production de NTC multi feuillets sous balayage d'hydrogène. La chambre est similaire à celle utilisée par Iijima. L'anode et la cathode sont placées en vis-à-vis, le courant qui les traverse varie de 20 à 100 A et la pression d'introduction de l'hydrogène est comprise entre 10 et 200 mmHg. Les composés carbonés sont déposés sur la cathode supérieure et sont examinés pour les identifier. Les auteurs notent que la morphologie des NTC ne change pas significativement en fonction de la pression d'introduction du gaz dans la gamme 10-100 mmHg et de l'intensité de courant dans la gamme 30-50 A. Ces conditions opératoires permettent d'obtenir des NTC de bonne qualité et en quantité intéressante dans le mélange des composés carbonés. Le diamètre intérieur moyen des NTC est mesuré à 1 nm (plus fin que celui obtenu avec un balayage d'He et de CH₄). Le nombre de feuilles de graphène est compris entre 10 et 30 (supérieur à celui obtenu avec le mélange He et CH₄).

En 1999 et 2000 Shi et al. produisent « en masse » des NTC mono feuillet par la méthode de décharge électrique sous balayage d'hélium [6]. L'anode de diamètre 6 mm est un barreau de graphite percé à son extrémité, le trou formé est rempli d'un alliage d'Yttrium et de Nickel (YNi₂), cet alliage est choisi d'une part parce qu'il est susceptible de jouer le rôle de catalyseur pour la croissance des NTC et d'autre part par sa capacité à former de la poudre. La cathode de graphite est taillée en pointe pour limiter le dépôt de NTC à son extrémité. Une distance de 5 mm est maintenue constante entre les deux électrodes durant la décharge en adaptant le déplacement de l'anode en cours de consommation.

L'arc est généré sous un ampérage de 40 A et sous une pression d'Hélium de 500 mmHg. Le dépôt carboné condensé sur les parois de la chambre est intégralement récupéré pour extraction, nettoyage et séchage des NTC. La quantité de suie condensée sur les parois est de l'ordre de 1,5 grammes. L'anode est consumée sur 5 cm. Les NTC mono feuillet ont un diamètre de 1,3 nm, une longueur de quelques μm . cette méthode permet d'extraire environ 40 % de NTC par lot. Cette même équipe en 2000 [7] étudie la possibilité d'utiliser des anodes remplies d'alliages de YNi_2 ou de Carbure de Calcium et Nickel ($\text{CaC}_2 - \text{Ni}$) sous balayage d'Hélium sous 500 mmHg et 40 à 60 A d'intensité entre les deux électrodes. La cathode reste en graphite. L'anode perd environ 10 mm en 2h, pour récupérer 5 g de suie. Cette étude met en évidence le rôle clé du catalyseur. Les NTC mono feuillet constituent 62 % de la suie avec l'alliage YNi_2 et 37 % avec l'alliage $\text{CaC}_2\text{-Ni}$. Il à noter que les auteurs identifient la nature et la quantité des composés carbonés formés par Analyse Thermogravimétrique (ATG).

Ebessen et Bethune [8-9] ont largement contribué à la production de NTC par cette méthode.

La figure 5 ci-dessous représente schématique un dispositif de production de NTC par décharge électrique.

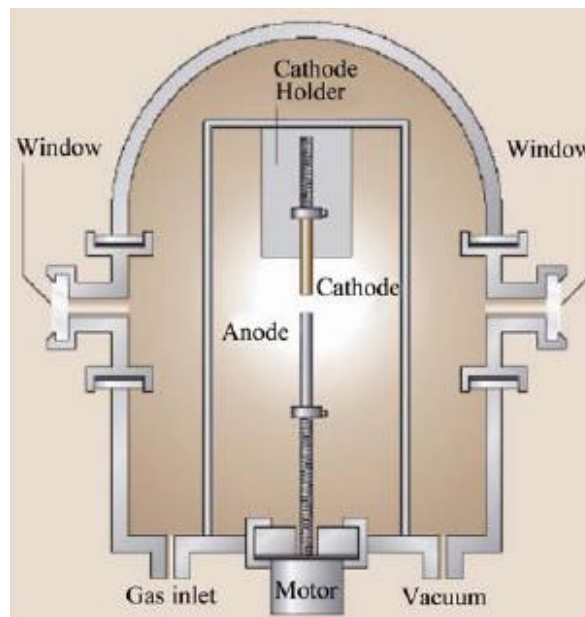


Figure 5 : Principe de production de NTC par la méthode de décharge électrique d'après [10]

1.3 Les procédés de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition - CVD)

H. Dai dans l'ouvrage de Dresselhauss [11] fait un état assez exhaustif des méthodes de croissance des NTC, notamment simples parois, par dépôt chimique en phase vapeur. Ce procédé semble être celui qui a été le plus étudié pour la croissance de NTC.

Ce procédé peut être décrit comme suit : Un support minéral recouvert de nanoparticules de catalyseur métallique est introduit dans un four tubulaire maintenu à une température comprise entre 550 et 1000 °C. Le tube est balayé

par un ou plusieurs gaz riches en composés carbonés (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ...). Sous l'action de la température et des catalyseurs les gaz vont se décomposer en substances carbonées et former des NTC dont la croissance va s'effectuer à partir des particules métalliques. Les paramètres majeurs de ces procédés sont la nature du catalyseur (métaux de transition tels que Fe, Ni, Co,...), la taille de ces particules, le débit et la nature des gaz dans le tube réactionnel, la durée de croissance, la température du four.

La figure 6 décrit succinctement le procédé :

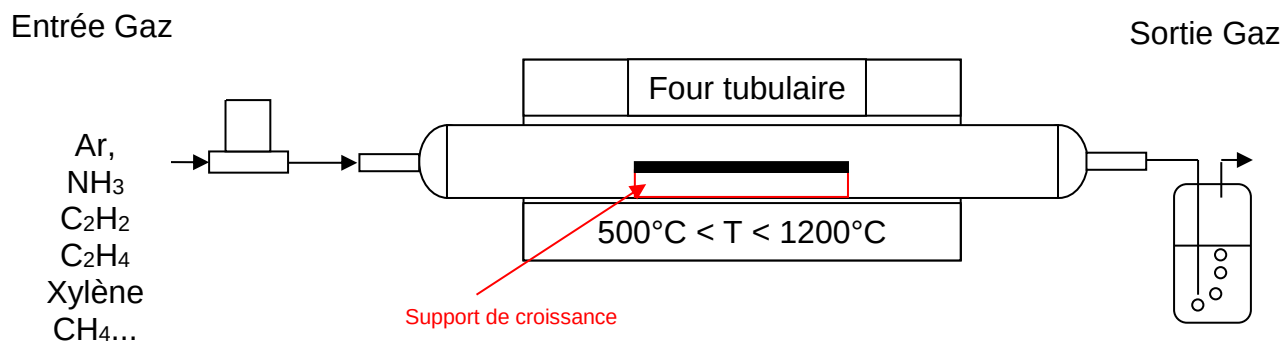


Figure 6 : Schéma de principe du procédé de croissance des NTC par CVD.

Selon les conditions opératoires on obtient des nanotubes simple et multiparois (SWCNT et MWCNT). Comme pour le procédé précédent le catalyseur de croissance est un métal de transition pur ou allié. Parmi les métaux les plus efficaces on trouve le Fer, le Nickel, le Cobalt, le Molybdène mais aussi le Cuivre, l'Aluminium, le Manganèse, le Palladium, l'Or, etc... Kong et Al. étudient la croissance de SWCNT à 1000 °C sur des supports d'alumine et de silice avec plusieurs catalyseurs en présence de méthane comme gaz précurseur de carbone [12]. Les catalyseurs utilisés lors de ces expériences sont l'oxyde de fer (Fe_2O_3), l'oxyde de cobalt (CoO), l'oxyde de nickel (NiO) et un mélange d'oxyde de nickel et d'oxyde de cobalt (NiO / CoO). Par exemple, dans cette publication, les supports sont de l'alumine et de la silice « fumées ». Le support est traité avec une solution de 0,245 g de nitrate de fer (III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans 30 ml de méthanol. L'ensemble est introduit dans le tube quartz et chauffé jusqu'à 1000°C sous balayage d'Argon. Lorsque l'ensemble est correctement purgé et que la température de consigne est atteinte, le méthane est introduit dans le tube sous une légère pression. La durée de croissance des NTC est de 10 minutes. Le tube est ensuite refroidi à température ambiante sous argon.

Le tableau I donne les principaux résultats.

Catalyst composition	Support material	SWNTs?	Description of synthesized material
Fe ₂ O ₃	alumina	yes	abundant individual SWNTs; some bundles; occasional double-walled tubes
Fe ₂ O ₃	silica	yes	abundant SWNT bundles
CoO	alumina	yes	some SWNT bundles and individual SWNTs
CoO	silica	no	no tubular materials synthesized
NiO	alumina	no	mainly defective multi-walled structures with partial metal filling
NiO	silica	no	no tubular materials synthesized
NiO/CoO	alumina	no	no tubular materials synthesized
NiO/CoO	silica	yes	some SWNT bundles

Tableau I : Qualité des SWCNT selon le support et le catalyseur [12]

Cette étude révèle que dans ces conditions expérimentales les meilleures qualité et densité de NTC sont obtenues avec le fer, de plus, les mécanismes de croissance sont différents d'un catalyseur à l'autre. Ainsi, les NTC synthétisés avec des particules de fer semblent croître à la base alors que les NTC produits avec le Nickel et le cobalt résulteraient d'une croissance par le haut (ces deux mécanismes seront décrits plus loin). Ces auteurs tentent d'établir une relation entre les structures de l'alumine et de la silice respectivement cristalline et amorphe et la forme et la distribution des SWCNT. La forme « isotrope » de la silice favoriserait une croissance uniforme et dense des NTC.

Dans une autre publication [13] les auteurs étudient la croissance de SWCNT sur un support de silice aérogel en présence d'un mélange de catalyseur Fe / Mo. La croissance est réalisée avec le méthane comme précurseur. Les meilleurs résultats sont obtenus à 900°C durant 10 minutes.

La méthode CVD permet aussi la croissance de MWCNT, ainsi Lee et Al. [14] décrivent un procédé qui permet d'obtenir des NTC avec une structure identique à celle du bambou.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Catalyseur : Co
- Gaz précurseur : Acétylène
- Température 950 °C durant 10 à 20 minutes.

Le cobalt est déposé sous vide sur un support de silice. Avant d'opérer la croissance des NTC le support est balayé par de l'ammoniac (NH₃) à des fins de réduction du Cobalt. Cette dernière opération est particulièrement importante car elle permet de « graver » le dépôt de cobalt et de produire des particules de métal à l'échelle nanométrique.

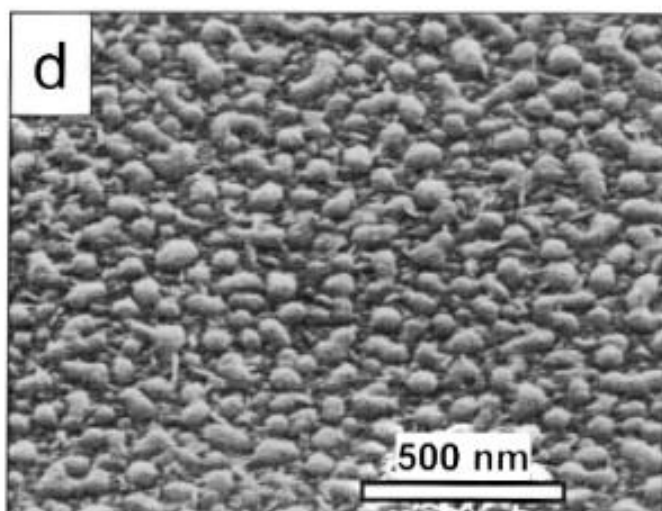


Figure 7 : particules de Co après balayage de NH_3 à 750 °C vues au MEB [14]

L'observation au MEB des MWCNT produits révèle une répartition dense et un alignement vertical (cf figure 8). On note que le diamètre final des NTC (≈ 80 à 120 nm) est proche de celui des particules métalliques. Leur longueur est de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m}$.

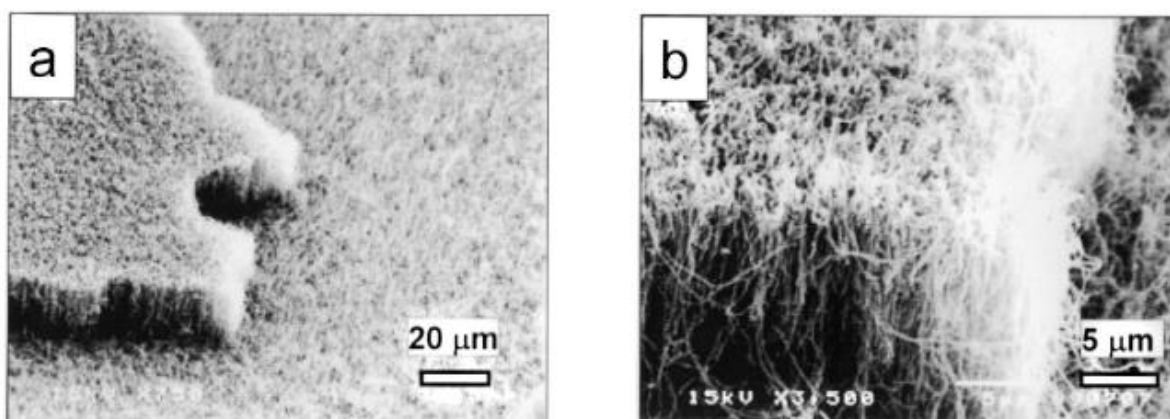


Figure 8 : Vue au MEB des MWCNT produits [14]

Cette étude est particulièrement intéressante car elle montre que les NTC ont cru de telle sorte que la structure finale est similaire à celle du bambou comme l'indique la figure 9. Les nanotubes sont constitués de plusieurs feuilles de graphite et de compartiments.

Un paragraphe sera dédié plus loin aux mécanismes de croissance des NTC.

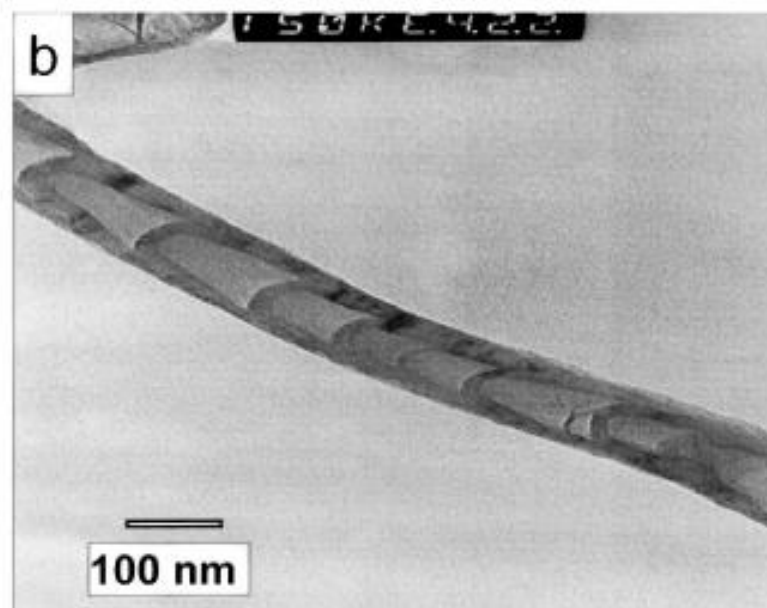


Figure 9 : Vue au TEM d'une structure bambou d'un nanotube de carbone multiparois [14]

Ce procédé relativement simple permet de produire des NTC à l'échelle de quelques grammes par « batch ». La nature et la qualité des NTC sont variables selon les paramètres de mise en œuvre ; leur étude a fait l'objet de nombreuses publications.

D'autres méthodes dérivées du dépôt chimique en phase vapeur ont été développées, notamment « PECVD » (Plasma Enhanced CVD), qui consiste à assister le CVD par un plasma de gaz². En 2006 Mashmann et al. [15] font une analyse paramétrique détaillée de ce procédé. Ainsi, ils étudient l'influence de la température, du débit de gaz, du temps de synthèse et de la puissance du plasma. Le schéma de l'installation est représenté sur la figure 10.

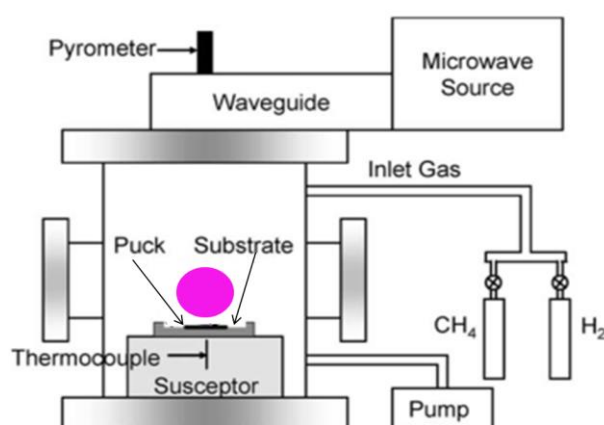


Figure 10 : Vue schématique d'une chambre PECVD [15].

² Le plasma se définit comme le quatrième état de la matière, il s'agit d'un état dans lequel le gaz est plus ou moins ionisé. Les atomes du gaz sont excités par un apport d'énergie important qui crée des électrons, des ions ainsi que des photons.

Le catalyseur est constitué d'un mélange Cobalt/Nickel déposé sur une support de Magnésie réduit en poudre et déposé en solution dans l'acétone sur un wafer de Silicium lui-même placé sur une platine chauffée par induction. Les conditions opératoires peuvent être résumées comme suit :

- Le plasma d'hydrogène est excité à une fréquence de 2,45 GHz (micro-ondes) à une puissance maximale de 1,5 kW,
- Le méthane est utilisé comme gaz source de carbone,
- La chambre est maintenue sous vide à 10 Torr de pression,
- Les NTC sont récupérés sur le wafer après refroidissement à température ambiante de la chambre.

L'analyse en température démontre que la production de NTC ne survient que pour des températures du substrat supérieures à 800 °C. Les analyses par Spectroscopie Raman mettent en évidence un ratio G/D > 6,5 pour des températures voisines de 900 °C et 950 °C, il chute rapidement entre 800 et 900 °C (G/D=3 pour 800 °C – G pour Graphite et D pour Désordonné). La présence des bandes RBM (Radial Breathing Mode) permettent d'évaluer le diamètre des SWCNT formés de 0,9 à 1,3 nm voir figure 11.

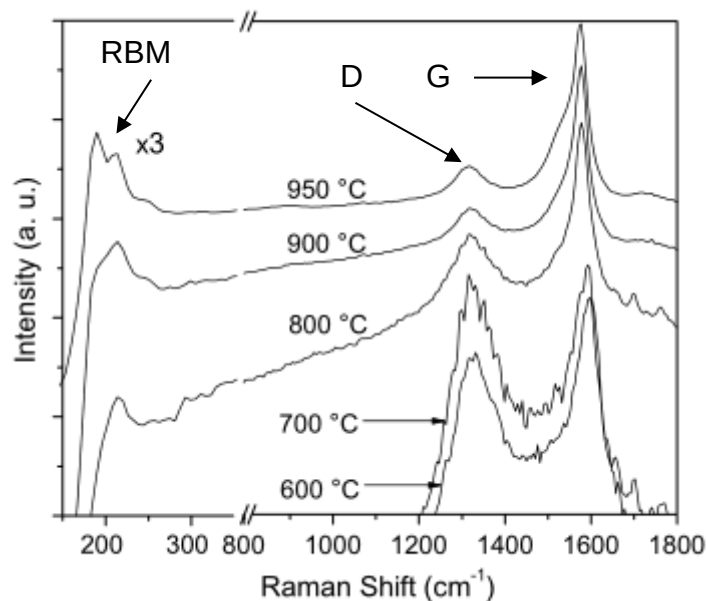


Figure 11 : Spectre Raman pour les températures de synthèse [15].

Comme dans de nombreuses études la température est le paramètre qui a le plus d'impact sur la croissance des SWCNT. Les durées de synthèse les plus courtes sont les plus efficaces en terme de croissance de NTC alors que la puissance du plasma et les ratios H_2/CH_4 ont assez peu d'importance. Dans ces conditions les paramètres optimaux sont :

- T : 900 °C
- Ratio H_2/CH_4 : 50 : 10
- Tps de synthèse : 1'
- P = 300 W

Jeong et Al. [16] mettent en évidence la forte influence de la taille de la particule de catalyseur sur la qualité des NTC après croissance sur un wafer de Silicium et utilisation d'un catalyseur Nickel.

Le schéma présenté sur la figure 12 montre les différentes morphologies de particules de Ni obtenues en fonction des temps de traitement.

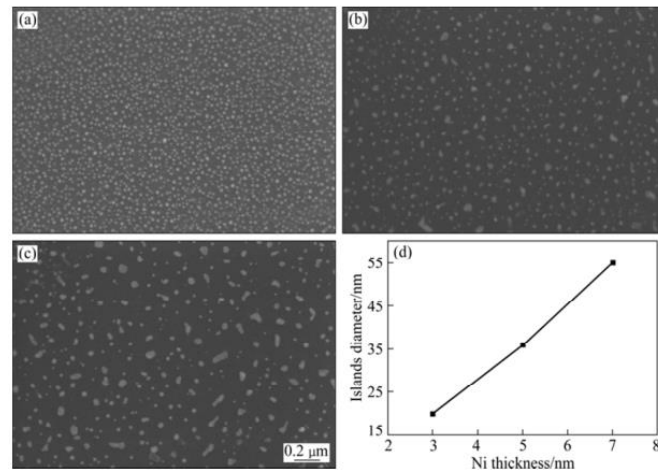


Figure 12 : Taille et répartition des particules sur le wafer [16]

La figure 13 indique que la croissance des nanotubes se fait selon un alignement transversal au Wafer et révèle la relation étroite qui existe entre le diamètre des particules et le diamètre final des NTC.

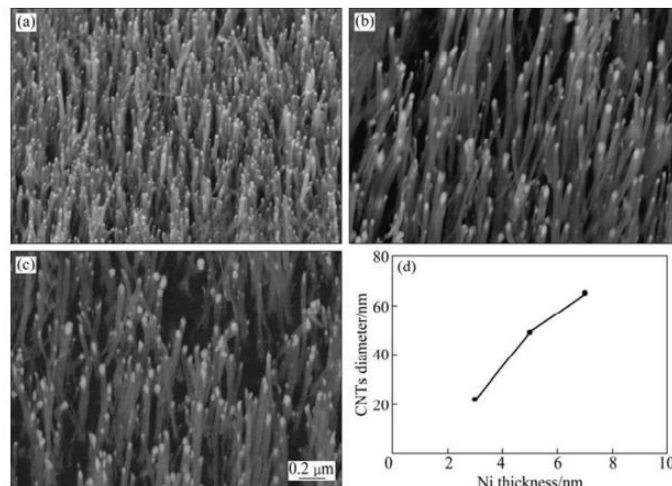


Figure 13 : image au MEB de NTC ayant cru sur des particules de Ni de 3, 5 et 7 nm (a), (b), (c) respectivement [16]

Des procédés ont été développés en combinant l'ablation laser (voir § suivant) et le dépôt chimique en phase vapeur dans le but de réduire les sous-produits carbonés non valorisables. Ainsi, Kwok et al. [17] publient un article décrivant la production en continu de MWCNT par LCVD (Laser CVD) sous air et à pression atmosphérique. Ils utilisent un laser CO₂, du propane mélangé à de l'hydrogène comme gaz précurseur, un barreau de quartz sur lequel un fin film d'or et de palladium a été déposé [18]. Les résultats expérimentaux ont montré que le gaz

et que les nanoparticules de métal sont critiques pour la formation des MWCNT. Toutefois, les analyses menées par spectroscopie Raman mettent en évidence un ratio G/D assez faible ($\approx 1,43$) indiquant la présence de graphite amorphe.

1.4 Le procédé d'ablation laser

Ce procédé est basé sur le même principe que celui de l'arc électrique. L'arc est ici remplacé par un faisceau laser. La figure 10 donne le principe de fonctionnement.

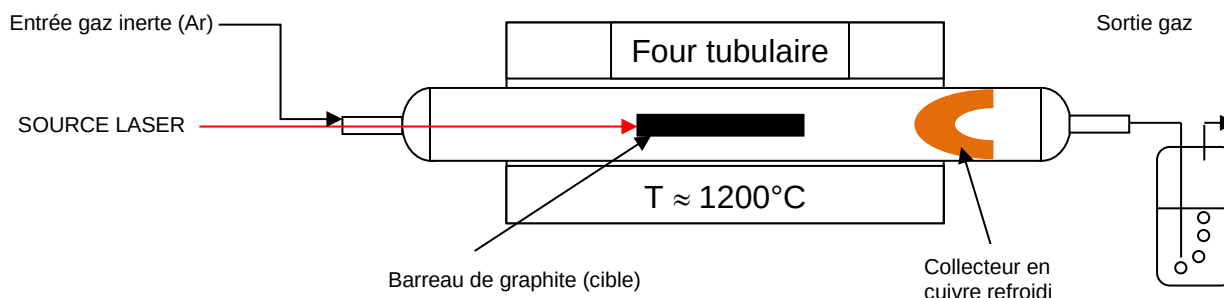


Figure 14 : Schéma descriptif du procédé d'ablation laser.

Dans cette technique un morceau de graphite est vaporisé par irradiation laser dans une atmosphère inerte. La suie qui résulte de la sublimation du barreau se condense sur les parois du tube ou sur un collecteur en cuivre refroidi et placé dans le tube. Ce procédé, comme celui qui permet la croissance des NTC par décharge électrique, nécessite une étape de purification des suies pour recueillir les NTC.

Différents types de Laser de puissance peuvent être utilisés Nd :YAG³ ou CO₂. Munoz et al obtiennent de « grandes » quantités de NTC monoparois dans un four tubulaire maintenu à 1200 °C en irradiant un barreau de graphite avec un laser CO₂ [19]. Il s'agit d'un laser continu centré sur 10,6 μm , focalisé sur la cible, d'une puissance de 12 kW/cm² avec un spot de 0,8 mm². La cible de graphite est dopée avec du Nickel et de l'Yttrium à respectivement 4,2 et 1 % en masse. L'étude montre que l'argon et l'azote ainsi qu'une pression comprise entre 40 000 et 53 000 Pascal favorisent la formation des NTC mono-parois, ils constituent 60 à 80 % en masse des suies.

La même équipe étudie l'influence de plusieurs paramètres tels que la nature des catalyseurs, la puissance du laser, la nature et le débit du gaz, sur la croissance des NTC par ablation laser [20]. Lorsque la puissance du laser est comprise entre 12 et 9 kW/cm² la vitesse d'évaporation du carbone passe de 200 mg/h à 90 mg/h sans que la qualité des SWNT soit altérée. La température au niveau de l'évaporation est évaluée à environ 3000 °C et à 1200 °C à 1cm autour de la zone d'interaction du spot sur la cible. Pour des puissances inférieures ou égales à 6 kW/cm² il n'y a pas formation de NTC. La croissance des NTC est directement reliée à la température, lorsqu'elle n'est pas suffisamment élevée il n'y a pas formation de NTC. Les cibles de graphite doivent contenir un catalyseur pour que la croissance des NTC soit assurée. Les plus grandes qualités et quantités de SWNT sont obtenues avec du graphite contenant des mélanges Yttrium/Nickel (4,2/1 % en masse) et Nickel/Cobalt (2/2 % en masse). Les SWNT récupérés sont analysés par Plasma couplé par induction (ICP) afin de doser la

³ Cristal de Neodymium dopé Yttrium Aluminium grenat Nd : Y₃Al₅O₁₅.

concentration métallique au sein de la suie. Les concentrations métalliques sont équivalentes à celles contenues initialement dans le graphite. Seule la nature du gaz a une forte influence sur la croissance des NTC. Les deux paramètres identifiés comme étant les plus influents sur la formation des NTC sont la température au droit du spot et la nature et la concentration en catalyseur. Ainsi, toutes les interactions physico-chimiques métal – carbone telles que la température de solidification, les coefficients de diffusion, la dynamique de ségrégation pourraient promouvoir favorablement la croissance des NTC. Les auteurs notent que dans leurs conditions opératoires la température environnante de la cible doit être au moins de 1200 °C.

Les suies obtenues nécessitent une étape de purification relativement longue et complexe supplémentaire. A titre d'exemple, F. Bonaccorso et al. [21] traitent les NTC formés par ablation laser par de multiples traitements physico-chimiques. La première étape consiste en une oxydation des résidus carbonés amorphes à 350 °C durant 24h. La seconde étape a pour objet un traitement chimique notamment des particules de catalyseur à l'acide Chlorhydrique concentré à 36 % pendant 24h. Après centrifugation, lavage et filtration, les NTC résiduels sont traités dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique (3 :1 et concentrés à 98 et 70 % respectivement) pendant 4h dans un bain ultrasonore. Après observation au Microscope Electronique en Transmission les auteurs notent que le dernier traitement altère sensiblement les NTC.

1.5 Méthode flamme

La méthode de production de nanostructures carbonées qui nous intéresse particulièrement est la méthode flamme. Elle n'est pas nouvelle et a fait l'objet de nombreuses publications scientifiques dont nous allons proposer un court résumé dans les paragraphes suivants.

1.5.1 Principe

La méthode consiste à créer des nanotubes de carbone sur un support, assez souvent métallique, balayé par une flamme revêtue d'un catalyseur ou précurseur lui-même métallique de la famille des métaux de transition (Fe, Co, Ni, Cr,...). Cette flamme est générée par un mélange gazeux constituée d'au moins un carburant et un comburant. Le carburant est la source de carbone visant à alimenter la croissance des nanotubes, il est choisi dans la famille des hydrocarbures riches en carbone – acétylène, éthylène, méthane, éthanol, ethylbenzène,... L'air ou l'oxygène constitue le comburant. Dans certains cas on ajoute de l'azote ou un autre gaz inerte pour maîtriser la qualité de la flamme et/ou pour doper les NTC avec des atomes de ce gaz notamment l'azote.

En 1986 Saito [22] étudiait la formation des suies dans la flamme. Plusieurs années plus tard, après la découverte des nanotubes de carbone la même équipe reproduisait la même expérience [23] en introduisant dans une flamme de méthane de 65 mm de haut, une grille d'acier inoxydable dans laquelle un câble (Ni–Cr) de 0,4 mm de diamètre est inséré. La grille est destinée à recueillir les NTC. Il remarque que la formation de nanotubes de carbone se produit uniquement dans une certaine zone de la flamme après une période d'exposition de 15 à 20 minutes. La figure 15 montre une vue schématique de l'installation.

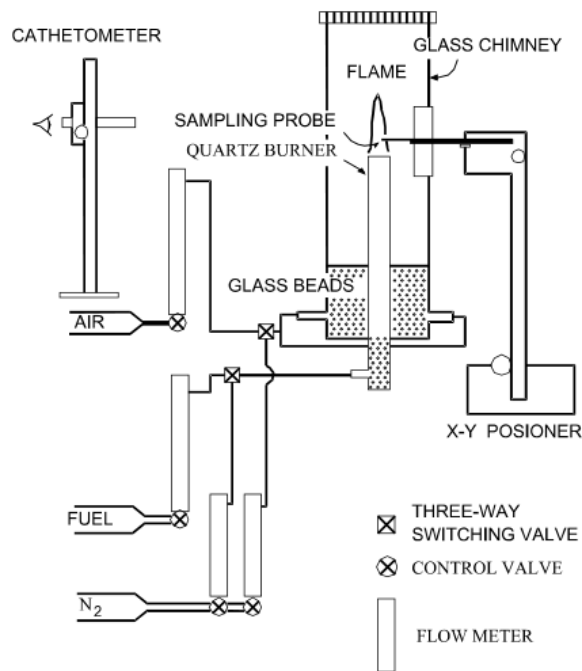


Figure 15 : Dispositif flamme [23]

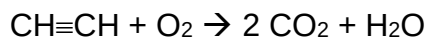
Les images MEB du câble inox sur lequel les structures carbonées se sont déposées mettent en évidence des tubes ainsi que des filaments dont les diamètres varient de 20 à 60 nm et 120 nm respectivement. Le dépôt noir significatif de dépôt de NTC se produit dans la zone de hauteur de flamme comprise entre $h/H = 0,2 - 0,3$ et $r/R = 0,6 - 0,9$ où h est la hauteur de la flamme favorable à la formation des NTC, H est la hauteur de flamme visible, r est la distance radiale par rapport à l'axe et R est le rayon de la flamme. Les auteurs identifient cette méthode comme particulièrement intéressante compte tenu de son faible coût.

1.5.2 Paramètres influents

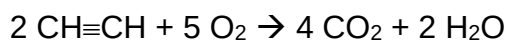
L'un des principaux paramètres permettant l'obtention de NTC dans la flamme est la richesse du mélange Φ défini comme suit :

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_{carb}}{m_{comb}}\right)_{reel}}{\left(\frac{m_{carb}}{m_{comb}}\right)_{sto.}}$$

Prenons l'exemple de la combustion de l'acétylène en présence d'oxygène:



La combustion stœchiométrique (sto.) donne:



Il faut donc 5 moles d'oxygène pour la combustion complète de 2 moles d'acétylène.

$$\text{Soit } \left(\frac{m_{carb}}{m_{comb}} \right) sto. = \frac{52}{160} = 0,325$$

En 2006 Liu et al. [24] produisent des NTC par la méthode flamme avec un mélange Acétylène – Oxygène (2 l/min et 0,5 l/min respectivement) sur une grille d'acier inoxydable type 304 L revêtue de Chlorure de Cobalt (CoCl₂). Ils utilisent une buse de chalumeau qui permet d'obtenir une flamme de 22 cm de haut. Les temps d'exposition de la grille sont assez courts puisqu'ils sont compris entre 10 et 40 secondes. Les auteurs remarquent que la production de NTC n'est effective que dans un intervalle de hauteur de flamme comprise entre 3 et 8 cm. Ils en déduisent que la température à laquelle la grille est exposée est un paramètre majeur du procédé. Les NTC produits sont multiparois leur diamètre est compris entre 20 et 30 nm et leur longueur est de plusieurs µm.

B. Hall et al. [25] étudient la combustion de différents carburants pour la formation de nanomatériaux carbonés. Dans cette étude ils évaluent l'impact de différentes sources de carburants et font varier la richesse du mélange pour chaque carburant. Ils analysent la nature des gaz de combustion, mesurent les températures de flamme et observent ensuite les nanomatériaux obtenus, au MEB.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Dans tous les cas les richesses de mélange ont été placées en deçà du seuil critique pour lequel il y a formation de suie,
- la flamme est générée par un brûleur atmosphérique,
- un anneau d'azote se diffuse en périphérie de la flamme pour s'affranchir des perturbations de l'air ambiant,
- les nanomatériaux carbonés sont réceptionnés sur une grille d'Inox 304L revêtue de Nickel agissant comme catalyseur,
- la grille est soumise à la flamme pendant environ 12 minutes,
- la température mesurée au niveau de la grille Inox est comprise entre 680 et 750 °C,
- la grille se situe à environ 60 mm de la base de la flamme.

Référence cas	Carburant	Φ	Ratio (C/O)	Ratio (H/C)	Ratio (H/O)
E1	Ethylene	1,46	0,48	2	0,96
E2	Ethylene	1,54	0,51	2	1,02
E3	Ethylene	1,62	0,54	2	1,08
EB1	Ethyl Benzene	1,65	0,63	1,25	0,79
EB2	Ethyl Benzene	1,74	0,66	1,25	0,83
EB3	Ethyl Benzene	1,83	0,7	1,25	0,88
EA1	Ethyl Acohol	2,05	0,51	3	1,53

EA2	Ethyl Acohol	2,14	0,53	3	1,59
EA3	Ethyl Acohol	2,25	0,55	3	1,65

Tableau II : Etude paramétrique selon [25]

Pour tous les carburants il est mis en évidence que la formation de nanomatériaux carbones survient dans une plage de richesse du mélange bien déterminée (voir cases en vert du tableau II), dans laquelle les formations de CO, de CO₂, de Carbone radicalaire et d'H₂ sont favorisées. B. Hall et al. mettent également en évidence qu'une plage de température est favorable à la croissance de nanomatériaux ; ils la définissent entre 650 et 950 °C. Concomitamment, ils analysent la nature des gaz de combustion de la flamme en fonction de la richesse ; ils détectent la présence de nombreux gaz dont le CO, le CO₂, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. La figure 16 [24] relate les concentrations mesurées selon les carburants et les richesses de mélange.

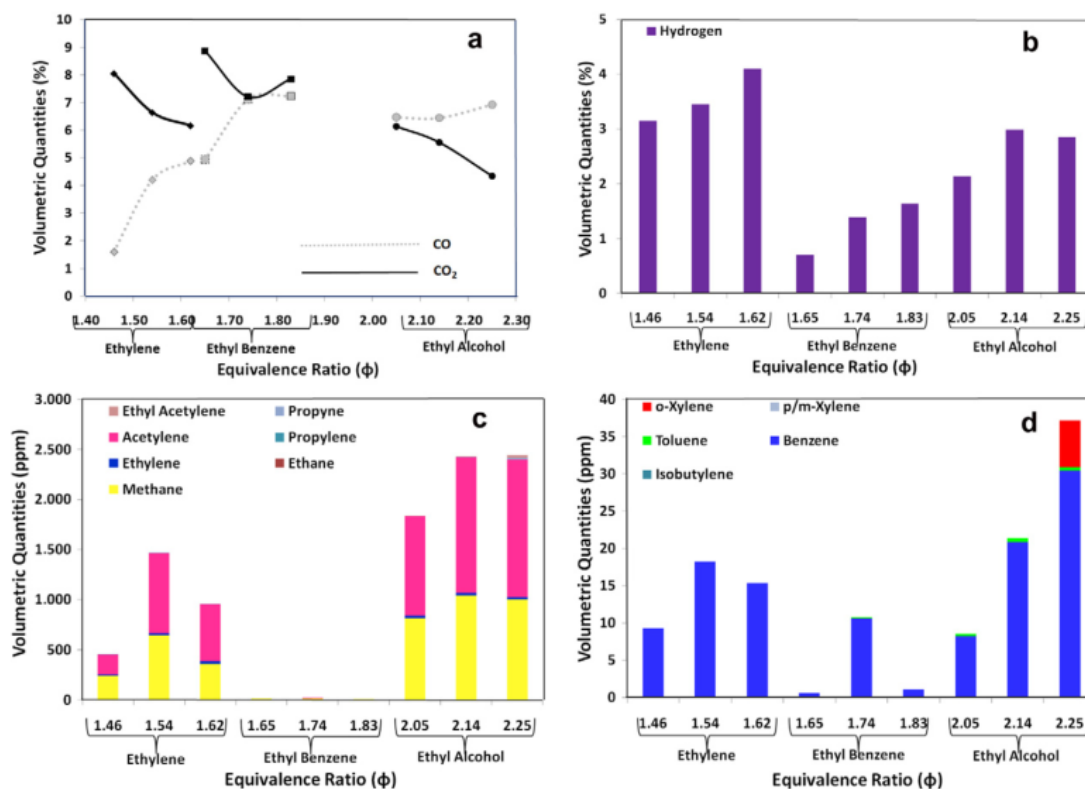


Figure 16 : fractions volumiques de (a) CO et CO₂, (b) H₂, (c) hydrocarbures aliphatiques, (d) hydrocarbures aromatiques à une distance de 60 mm du brûleur (HAB) en fonction de la richesse de mélange (Equivalence ratio).

En croisant les résultats de la figure précédente, le tableau II ainsi que la qualité et la densité des NTC obtenus ils arrivent à la conclusion que le CO est probablement le plus grand contributeur de carbone pour la nucléation et la croissance des NTC. Le craquage des petits hydrocarbures aliphatiques contribuerait à l'augmentation de l'épaisseur des NTC.

M.J. Height et al. [26] étudient également l'influence de la richesse du mélange, de la zone de flamme dans laquelle s'effectuent les prélèvements, de l'utilisation du ferrocène, sur la vitesse de formation des NTC et leur structure. Le carburant utilisé est l'acétylène et le comburant est l'oxygène, une faible proportion d'argon est injectée dans le mélange gazeux afin de faire office de gaz vecteur pour le ferrocène ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) dont la concentration est de 6000 ppm molaires.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- la flamme est générée par un brûleur atmosphérique, dans lequel circulent les gaz et le catalyseur préalablement mélangés,
- les nanotubes de carbone sont piégés sur une sonde d'échantillonnage basée sur le phénomène de thermophorèse,
- la sonde est la grille nécessaire à l'observation des NTC au MET,
- les temps de prélèvements maximum sont de 250 ms,
- la température mesurée à plusieurs niveaux de la flamme passe très rapidement de quelques centaines de degrés C à sa base jusque 2000 °C de 5 mm à 70 mm et décroît rapidement au-delà,
- la grille se situe à environ 60 mm de la base de la flamme.

La figure 17 suivante montre la variation du nombre de NTC formées en fonction de la richesse du mélange. On note que la valeur optimale est donnée pour une richesse du mélange voisine de 1,6 ce qui correspond à un ratio acétylène / oxygène de 1,3.

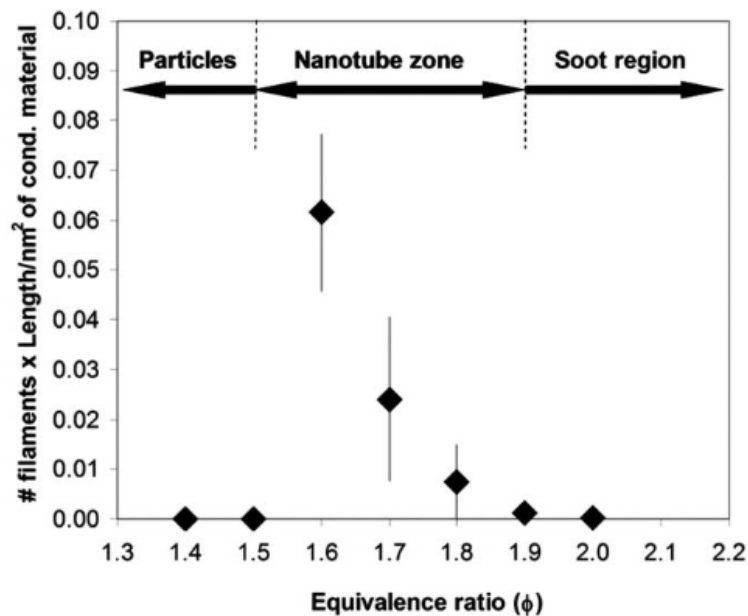


Figure 17 : variation de la qualité métrique des NTC avec la richesse du mélange [26]

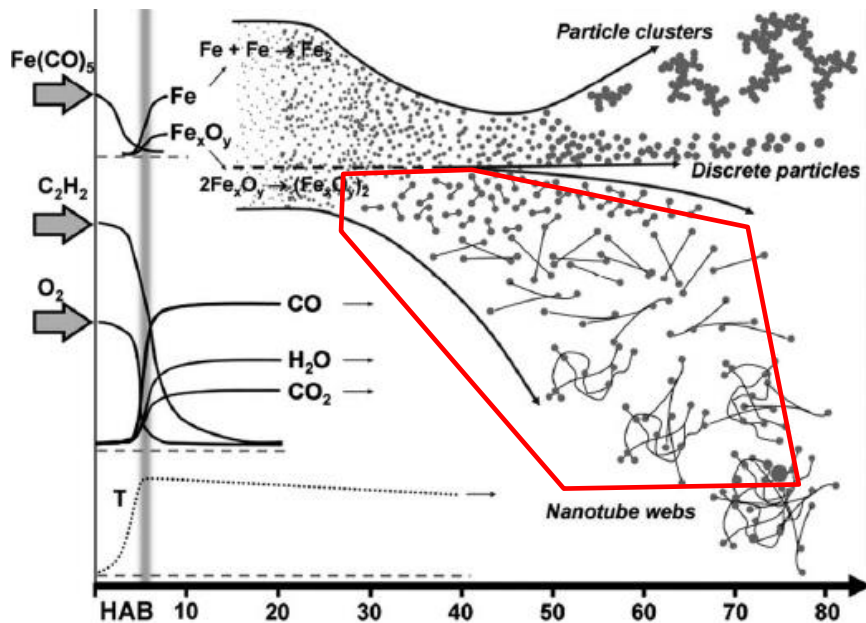


Figure 18 : Représentation schématique des procédés se produisant à différentes hauteurs dans la flamme (HAB Height Above Burner) [26]. La zone rouge est favorable à la formation et la croissance des NTC.

La figure 18 montre que :

La combustion de l'acétylène survient très rapidement dans la flamme en générant des espèces favorables pour la formation des NTC (CO, CO₂, H₂, H₂O) et la température élevée assure leur formation et leur croissance.

Les particules de ferrocène se décomposent rapidement, sous l'effet de la température, en fer et en oxydes de fer. Ces particules croissent jusqu'à atteindre une taille suffisamment importante pour générer des NTC. Elles agissent comme précurseurs pour la formation des NTC.

Les atomes de carbone se transfèrent de la phase gazeuse à la phase solide via des réactions de surface sur les particules de fer et d'oxyde de fer. Les réactions de surface créent essentiellement des liens carbonés sur les particules solides ouvrant ainsi une voie favorisant le flux de carbone permettant la formation des NTC.

L'apparition des NTC est régie par la présence en quantité suffisante de particules de fer, notamment d'oxyde de fer, d'une quantité suffisante de flux gazeux de carbone et de l'existence de réactions de surface. La croissance des NTC survient très rapidement dès lors qu'elle est initiée formant ainsi des NTC de longueurs différentes qui évoluent dans la flamme.

Une autre façon originale de synthétiser des NTC dans la flamme est proposée par Donnet et al. [27-28]. Il s'agit de synthétiser des NTC à partir de noir de carbone, sans catalyseur métallique.

Trois noirs de carbone ont été utilisés :

- Noir d'acétylène,
- Carbolac
- N220

Les conditions opératoires peuvent être résumées comme suit :

- Torche alimentée en acétylène et en oxygène (1,68 l/min et 1,31 l/min respectivement) conduisant à une richesse du mélange supérieure à 4,
- Un porte échantillon en inox et est rempli de noir de carbone légèrement compacté,
- La durée d'exposition à la flamme varie de 10 secondes à 1 minute par intervalle de 10 secondes,
- La hauteur d'exposition n'est pas précisée.

La durée d'exposition optimale est de 1 minute. Les premiers NTC se forment après 40 secondes.

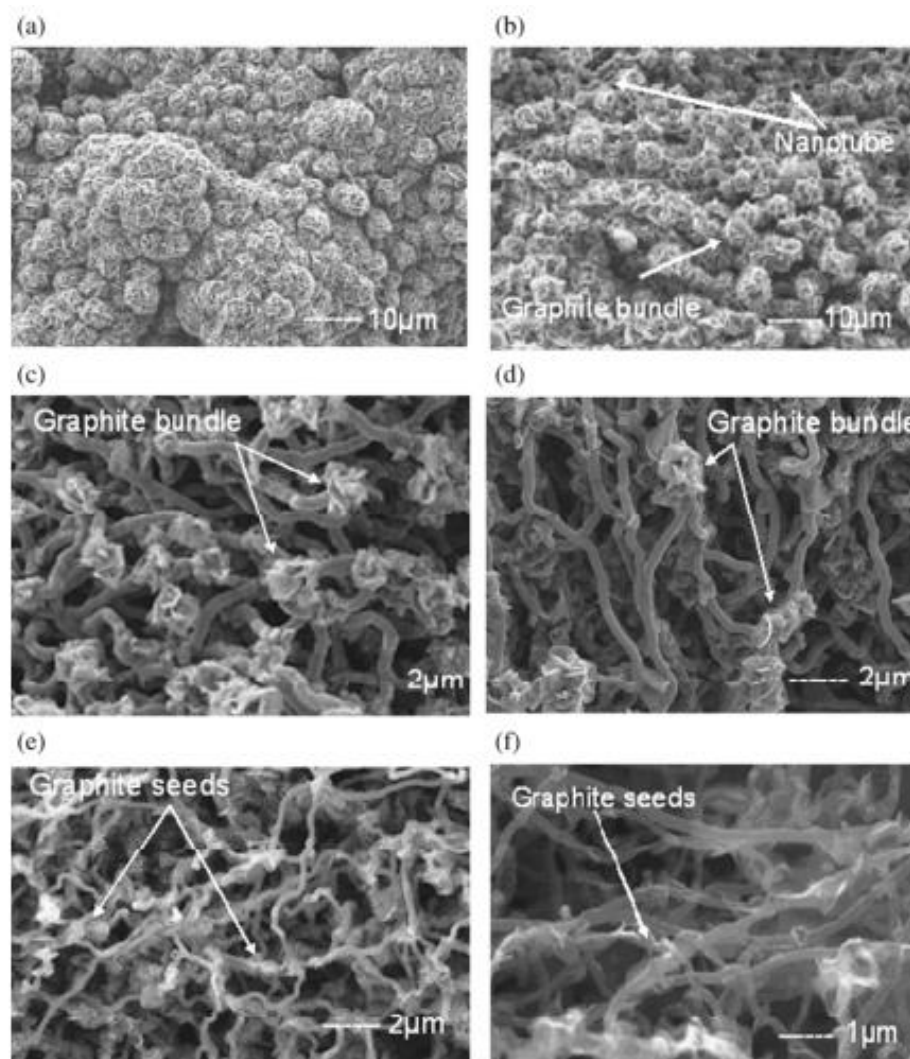


Figure 19 : Formation des MWCNT après 10,15, 20, 25, 30 et 35 secondes d'exposition à la flamme (a à f) [27].

- On remarque la présence de particules sphériques de 10 à 15 μm de diamètre,
- Le diamètre des particules diminue et il y a formation de quelques NTC,
- La densité de NTC croît, leur diamètre est important et sont peu longs, les tubes sont enchevêtrés à la surface du noir de carbone,

d) e) f) en augmentant le temps de croissance on observe que le nombre de tubes et leur longueur augmentent tandis que leur diamètre diminue. Au final on note des feuilles de graphite attachées aux tubes.

Les auteurs observent clairement deux mécanismes de formation des NTC, le premier qui survient jusqu'à 40 secondes d'exposition (voir figure 19), le second qui se déroule entre 40 secondes et 1 minute. Les figures 20 et 21 montrent l'évolution de la forme et de la densité des NTC après 40 secondes. Les auteurs suggèrent que le premier mécanisme de croissance des nanotubes est expliqué par la présence importante de défauts des particules de graphite, ces défauts servant de site de nucléation des tubes.

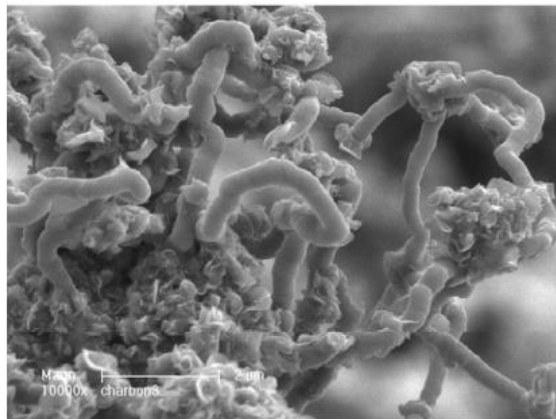


Figure 20 : Croissance de NTC après 40 secondes (vue au MEB HR) [27]

La figure 20 est particulièrement intéressante ; elle montre comment les NTC croissent et sont reliés à leur extrémité à des amas de graphite. La figure 21 révèle la seconde génération de NTC ; on remarque que la première génération est complètement recouverte, les NTC sont beaucoup plus denses, leur diamètre est beaucoup plus petit et leur longueur plus importante.

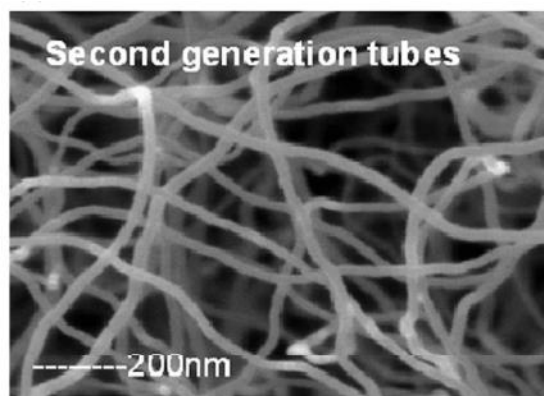


Figure 21 : Croissance de NTC seconde génération après 50 secondes [27]

La seconde génération serait générée de la même façon que la première, le flux important de carbone provoquerait la croissance de la seconde génération de NTC sur la première selon le même principe de nucléation.

Pour conclure sur les méthodes de fabrication des NTC, il est à noter que des NTC multiparois croissent à des températures plus basses (600 – 900 °C par CVD) que les NTC simples paroies (~ 900 – 1200 °C par CVD). Ceci indique que les SWCNT ont une énergie de formation plus élevée, compte tenu de leur petit diamètre, des faibles rayons de courbures et des hautes énergies de déformation nécessaires pour leur croissance. C'est peut-être la raison pour laquelle les MWCNT croissent plus aisément que les SWCNT dans la plupart des hydrocarbures alors que les SWCNT croissent plus particulièrement à partir de gaz plus stables (CO et méthane).

2 PARAMETRES FAVORISANT LA CROISSANCE DES NTC

La croissance des NTC a été très étudiée par CVD. Nous en proposons ci-dessous un résumé dont les grands principes resteront applicables à la technologie « flamme » développée au laboratoire. Une analyse assez fine des principaux paramètres favorisant leur croissance peut être établie. Une bonne partie des éléments apportés dans ce paragraphe présente la synthèse d'une publication de Jourdain et al. [29]. Parmi les paramètres déjà évoqués dans ce chapitre, il convient de préciser le rôle des particules de catalyseur ainsi que celui du gaz fournisseur des précurseurs carbonés.

2.1 Particules de catalyseur

Pour bien comprendre les mécanismes de formation des NTC une analyse plus précise des particules, en particulier d'un point de vue métallurgique et plus précisément les relations métal-carbone, mérite d'être menée. De nombreuses publications traitent de ce point, ainsi plusieurs aspects ont été étudiés :

- la nature du métal, ses propriétés physico-chimiques,
- la solubilité du carbone dans le métal,
- la diffusion du carbone dans et sur le métal,
- l'activité catalytique du métal,
- l'affinité du métal avec le carbone,
- le diamètre des particules de métal

2.2 Nature du métal

Le Nickel, le Fer et le Cobalt sont les catalyseurs les plus couramment utilisés pour la croissance des NTC par la méthode CVD. D'autres éléments ont été étudiés et utilisés et sont en capacité de favoriser leur croissance (Pd, Pt, Au, Mn, W, Ti, TiC, Mg, Al, In, Na, K, Cu). Toutefois ces derniers sont moins efficaces et fournissent moins de NTC. La priorité sera donc donnée aux trois premiers qui peuvent par ailleurs être mélangés.

Deck et al. [30] étudient l'influence de différents catalyseurs, choisis dans les métaux de transition, en corrélation avec leur diagramme de phase. Dix-sept catalyseurs sont étudiés sous forme de métallocène $[(C_2H_5)_2 M]$ ou de chlorure de métal (MCl). Comme prévu et sur la base de plusieurs études le fer, le nickel et le cobalt ont donné les meilleurs résultats en matière de formation de NTC.

Relative composition of nanotube samples catalyzed by iron, nickel, and cobalt compounds

Catalyst	Carbon (at.%)	Iron	Nickel	Cobalt
Ferrocene	98.86	1.14 at.%	N/A	N/A
FeCl ₂	98.25	1.75 at.%	N/A	N/A
Nickelocene	99.51	N/A	0.49 at.%	N/A
NiCl ₂	95.92	N/A	4.08 at.%	N/A
Cobaltocene	98.95	N/A	N/A	1.05 at.%
CoCl ₂	96.61	N/A	N/A	3.39 at.%
Averages	98.0	1.45 at.%	2.29 at.%	2.22 at.%

Tableau III : Catalyseurs et concentration en métal dans les NTC [30].

Le tableau III donne le détail d'une analyse élémentaire par diffraction aux rayons non dispersifs (EDX). De plus, dans cette étude, les auteurs analysent par spectroscopie Mössbauer⁴ les particules de Fer après synthèse des NTC. Le tableau IV montre les différents composés analysés après formation des NTC. On note la forte concentration de Carbure de Fer à l'issue de la catalyse.

Iron compounds present in a ferrocene catalyzed sample, obtained using Mossbauer spectroscopy

Compound	Percent in sample
γ -Fe (FCC) iron	21
α -Fe (BCC) iron	11
Fe ₃ C (iron carbide)	68

Tableau IV : Répartition des composés après catalyse [30].

La question se pose de savoir si le carbure de fer est à l'origine de la catalyse ou la conséquence. Il se dégage un assez large consensus pour dire que l'effet catalytique est obtenu par le métal ou son oxyde et que la formation de carbure est le résultat de la catalyse du précurseur. Wirth et al. [31] trouvent que l'état actif des particules est métallique. Les résultats qu'ils obtiennent par analyses XPS⁵ de particules à différents temps et températures de croissance le démontrent. L'activité catalytique du métal sera développée au paragraphe 2.5.

Le Nickel est actif dans une large gamme de température notamment dans les températures les plus faibles. Le fer est très actif et donne de grandes quantités de NTC, toutefois il est moins actif que le Ni à basse température (~500 °C). Cette plus faible activité du fer pourrait être due à une oxydation des particules avant la croissance, c'est la raison pour laquelle un grand nombre de travaux font état d'une

⁴ La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides. Cette technique principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer, peut être utilisée pour une quarantaine d'isotopes. (GFSM www.gfsm.fr). Elle est utilisée dans ce cas pour évaluer les degrés potentiels d'oxydation du Fer.

⁵ La spectroscopie de photoélectrons X – XPS – permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'Hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive (<http://www.sciencefrance.com>).

étape de réduction des oxydes de fer (par un balayage d'ammoniac) avant la croissance.

2.3 Solubilité du carbone dans le métal

La solubilité d'un gaz dans un métal est naturellement dépendante de la température, de la pression, de la nature du métal et de sa composition. Ainsi, la loi de Sieverts indique que la solubilité d'un gaz dans un métal est proportionnelle à la racine carrée de la pression. L'accès à la solubilité d'un gaz dans un métal nécessite la connaissance de l'enthalpie libre de réaction, il s'agit là d'une indication dans la mesure où la solubilité est limitée par la précipitation du gaz. [32].

A titre d'exemple, prenons la solubilité du carbone dans la ferrite (fer α cubique centré – bcc) à 730 °C température de l'eutectoïde. La solubilité étant faible on peut utiliser l'équation ci-dessous :

$$[C\%] = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} \quad [1]$$

$$\Delta G_0 = 105\,483 - 71,75\,T$$

$$R = \text{Constante des gaz parfaits} = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$T = \text{Température en K}$$

On trouve une solubilité relativement faible de 0,021 %

Expérimentalement on constate que la solubilité du carbone dans l'austénite (Fer γ cubique faces centrées – fcc) est beaucoup plus élevée, elle est de l'ordre de 2,1 %. Le tableau V donne les limites de solubilité du carbone dans quelques métaux à 700 °C [29].

Métal	Zn	Cu	Ni	Co fcc
Solubilité maxi du carbone en %	< limites de détection	0,01	0,3 à 0,5	1,2

Tableau V : Limites de solubilité pour quelques métaux.

Comme on pouvait s'y attendre, la solubilité augmente avec la température. Deck et al. [30] montrent que la croissance est favorisée lorsque la limite de solubilité du carbone dans le métal est comprise entre 0,5 % et 1,5 % et que le métal ne forme pas trop de carbure.

2.4 Diffusion du carbone dans le métal

La diffusion du carbone dans le fer est bien connue notamment dans le cadre de la cémentation ou carburation. L'étape de diffusion est précédée par celle d'adsorption. La loi de Fick monodimensionnelle décrit que le flux de diffusion (J) dans un milieu proportionnel au gradient de concentration de l'espèce qui diffuse en son sein.

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [2]$$

Le signe négatif indique que le flux de diffusion se déplace dans une direction descendante (depuis les régions de forte concentration vers celles de faible concentration).

J s'exprime en moles.cm⁻².s⁻²

D la constante de diffusion s'exprime en cm².s⁻¹

$\frac{\partial c}{\partial x}$ le gradient de concentration dans la dimension considérée s'exprime en moles.cm⁻³.cm⁻¹

La figure 22 [29] montre l'évolution de la constante de diffusion en fonction de la température du carbone dans plusieurs métaux et carbures.

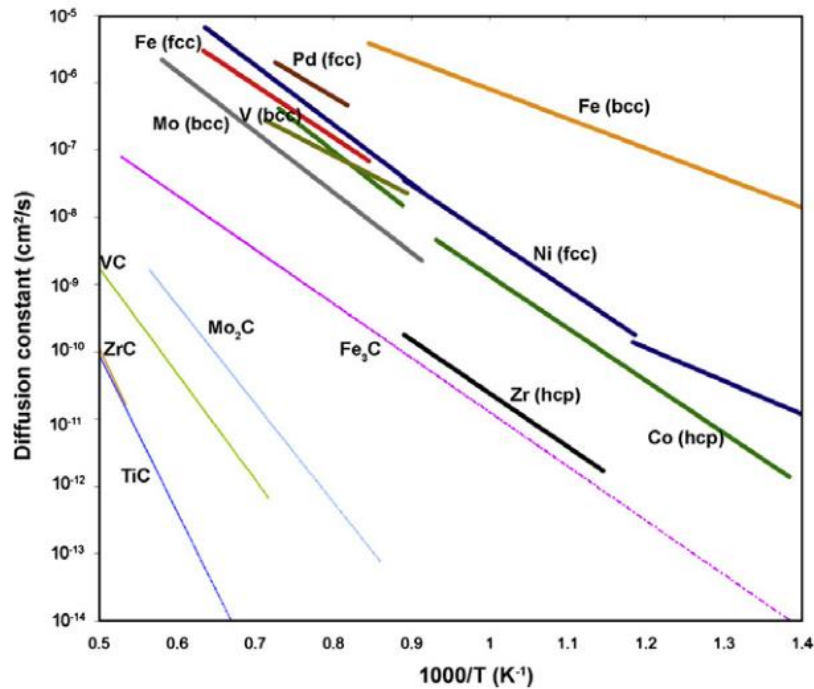


Figure 22 : Constantes de diffusion du carbone dans différents métaux et carbures.

On note que les constantes de diffusion sont beaucoup plus élevées pour les métaux purs que pour les carbures.

La constante de diffusion peut être évaluée à partir de l'équation du type Arrhénius suivante :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [3]$$

Constantes	D ₀ en cm ² .s ⁻¹	E _a en kJ.moles ⁻¹
Fe α	0,079	76
Fe γ	0,21	142

Tableau VI : Constantes pour le calcul de la diffusivité [33]

Deux mécanismes de diffusion permettent de la décrire :

- 1 la diffusion interstitielle
- 2 la diffusion substitutionnelle.

Les petites molécules (C, H, N, ...) qui diffusent dans le métal prennent une position interstitielle (dans les espaces du réseau - interstitielle). Les éléments plus gros ou les éléments du réseau peuvent diffuser pour prendre la place d'une lacune dans le réseau (substitutionnelle).

La figure 23 suivant [32] compare les diffusivités interstitielles et substitutionnelles. Le placement des petits atomes dans les interstices est largement privilégié.

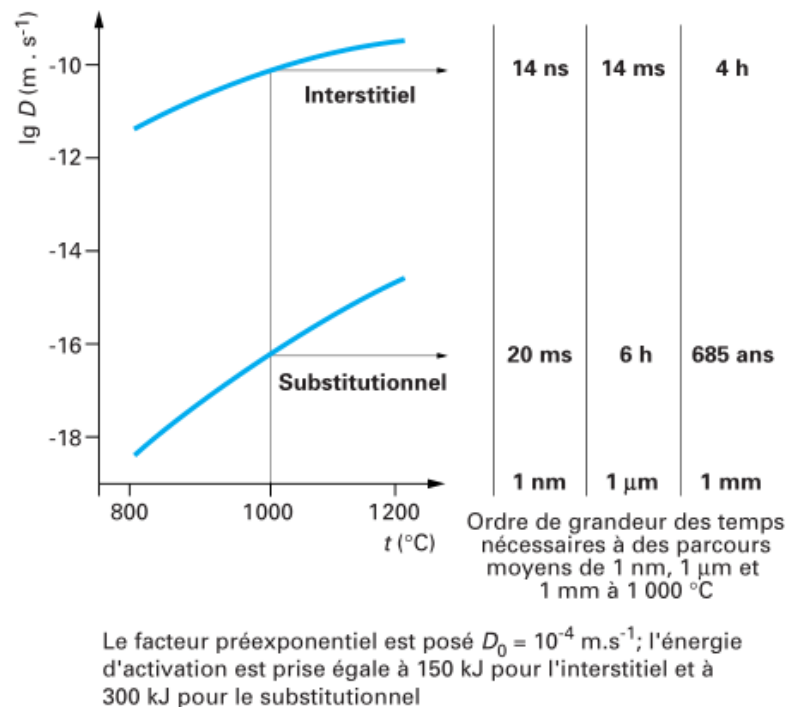


Figure 23 : Comparaison des constantes de diffusion du carbone dans un métal pour les deux mécanismes interstitiel et substitutionnel [32].

La diffusion peut s'opérer en masse, en surface ou en subsurface (au très proche voisinage de la surface).

- La diffusion en masse des atomes de carbone est donc plus rapide que celle des atomes de métal.
- La diffusion interstitielle dépend de la forme du réseau du métal hôte, elle est plus rapide dans les structures ouvertes.
- La constante de diffusion diminue lorsque la température diminue, de même plus la température de fusion du métal augmente plus la diffusion est lente. La diffusivité augmente également avec la pression.
- La diffusivité dépend inversement de la solubilité du solide. Par exemple, dans le cas du Pd, Ni, et Fer γ qui possèdent tous une structure à faces centrées et des températures de fusion proches, la constante de diffusion suit inversement l'ordre pour l'affinité du carbone qui est $\text{Pd} > \text{Ni} > \text{Fe}$.

L'augmentation de la taille du réseau facilite l'insertion de petites molécules en masse ou en subsurface. Cette insertion n'est pas infinie du fait de la limite de

solubilité et des mécanismes de carburation. Ainsi pour les très hautes teneurs en carbone la vitesse de diffusion diminue [34-35]. Par ailleurs, la présence d'autres éléments au sein du métal influe sur la diffusion du carbone. Par exemple, elle s'accroît en présence d'éléments tels que le Cr, le W, le Mo en formant des carbures.

2.5 Activité catalytique du métal

L'activité catalytique du métal peut être analysée sous trois angles principaux, l'adsorption dissociative à la surface des métaux catalytiques, l'activité catalytique des carbures des métaux de transition ainsi que celle des oxydes de surface.

L'adsorption dissociative survient lorsqu'une molécule est adsorbée à la surface d'un métal, la barrière d'activation pour sa dissociation s'en trouve abaissée. Par exemple, la barrière d'activation de l'acétylène est mesurée à 1,4 eV sur du nickel au lieu de 5,88 eV nécessaires pour activer son auto-décomposition [35]. Il a été observé que l'acétylène et l'éthylène s'adsorbaient très faiblement sur des métaux nobles tels que l'or, l'argent et le cuivre alors que sur d'autres métaux de transition l'adsorption est favorisée. Une fois adsorbé le gaz se décompose, les éléments les plus légers désorbent pour laisser une couche de carbone à la surface de la particule.

L'activité catalytique des carbures des métaux de transition n'est pas nulle. Comparés aux métaux purs les carbures affichent des liaisons d'adsorption plus faibles et sont considérés comme ayant une faible activité catalytique.

Des nanoparticules de différents oxydes ont été identifiées comme particulièrement actives pour la croissance des nanotubes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO ...) [36-37]. Dans ces publications les auteurs montrent que la croissance des NTC est possible à partir de silice, ils obtiennent des NTC hélicoïdaux en ajoutant de l'hydrogène comme gaz vecteur mélangé avec de l'éthanol comme précurseur. Comme déjà évoqué, la présence d'oxydes métalliques à la surface des particules réduit l'activité catalytique.

De plus, il faut noter que l'interaction entre le métal et son support peut interférer avec l'activité catalytique globale.

2.6 Affinité du métal avec le carbone

En général, la capacité des métaux de transition à se lier avec le carbone s'accroît avec le nombre d'orbitales d non remplies. Les métaux avec des orbitales d remplies telles que le Cu ou le Zn montrent une assez faible affinité avec le carbone. D'autres tels que le Ni, Fe, Co ont une affinité et une solubilité finie avec le carbone. Enfin les métaux très lacunaires sur l'orbitale d peuvent former des liaisons très fortes avec le carbone et des carbures très stables. L'affinité des métaux de transition avec le carbone s'accroît donc de la droite vers la gauche du tableau périodique des éléments.

En résumé, pour une croissance optimale le catalyseur métallique a besoin d'une solubilité suffisante avec le carbone, il doit offrir la possibilité d'une diffusion rapide et doit limiter la formation de carbures.

2.7 Gaz précurseurs de carbone

Un grand nombre de gaz font office de source de carbone pour la croissance des NTC. L'éthylène, l'acétylène, le méthane, les composés aromatiques légers, l'éthanol, le monoxyde de carbone sont actuellement les plus étudiés. Leur décomposition thermique par pyrolyse ou combustion conduit à la formation de carbone mais aussi d'autres espèces gazeuses déjà évoqués dans ce chapitre (H_2 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , ...) qui contribuent à la formation des NTC. D'autres gaz favorisent la croissance et le dopage des NTC, parmi lesquels on trouve l'azote, le soufre, le phosphore.

La stabilité thermodynamique de ces précurseurs peut être évaluée à partir de l'énergie libre de formation du gaz (énergie de Gibbs) notée ΔfG_0 . La figure 24 [29] met en évidence l'évolution de l'énergie de Gibbs en kJ par mole de carbone sur un diagramme d'après l'approximation d'Ellingham⁶.

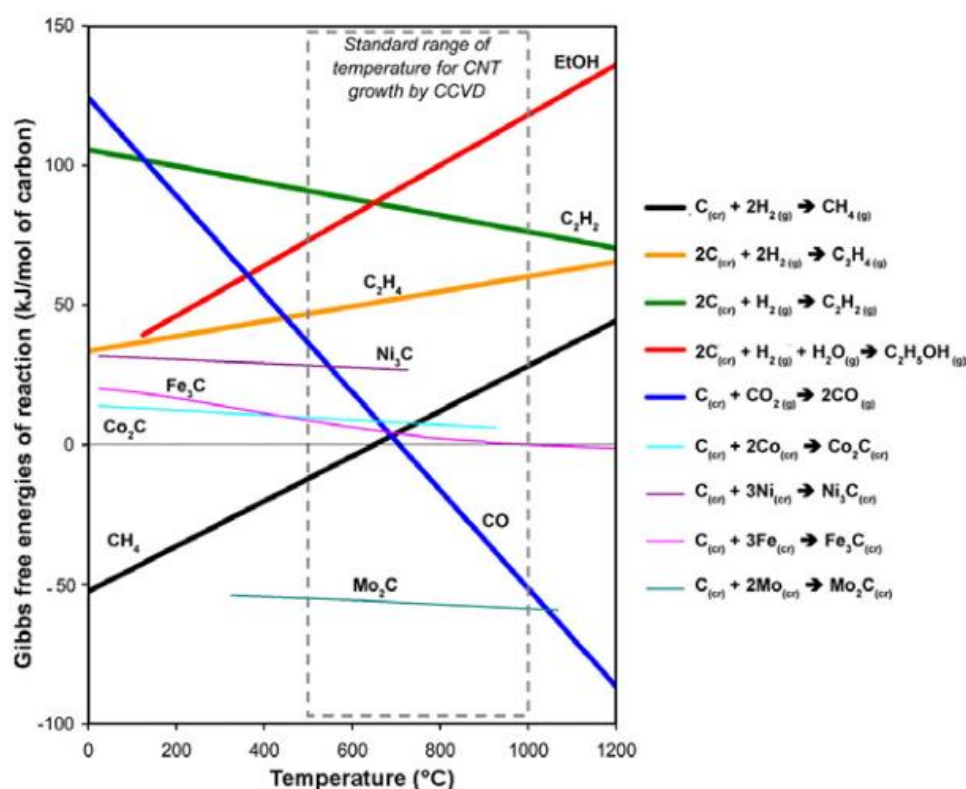


Figure 24 : Energie libre de Gibbs par mole de carbone pour la formation de carbone (gaz = g – cristallin = cr) et pour la formation de carbures métalliques (à Pression atmosphérique) [29]

⁶ L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que les variations standards d'enthalpie et d'entropie sont approximativement constantes dans un large domaine de température (pas de variation de C_p) et en dehors des changements d'état. Cette approximation permet d'exprimer l'énergie de Gibbs comme étant une fonction affine de T . On obtient ainsi :

$$\Delta G_0 = \Delta H^0 - T\Delta S$$

ΔH^0 = Enthalpie de formation exprimée en $J.mol^{-1}$

ΔS = Variation d'entropie du système exprimé en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Le diagramme d'Ellingham décrit également l'équilibre entre un métal et ses oxydes, il permet d'envisager les réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement possibles entre deux espèces.

Ces diagrammes tiennent uniquement compte de la réactivité mais pas de la cinétique.

La lecture du diagramme montre qu'à des températures inférieures à 650 °C le méthane est plus stable que les précurseurs alors que l'acétylène, l'éthylène et l'éthanol se décomposent exothermiquement et sont moins stables que le graphite à toutes les températures. Compte tenu de leur énergie de formation élevée ces gaz peuvent se décomposer facilement en carbone et autres composés organiques volatils. Le monoxyde de carbone est plus stable que le graphite à des températures supérieures à 650 °C.

2.8 Taille des particules de catalyseur

La taille des particules de catalyseur joue un rôle important dans l'activité catalytique, la taille nanométrique augmente cette activité. La réactivité d'un métal est souvent associée à sa taille, à son état de surface et à sa structure électronique. Ainsi la probabilité de dissociation de l'hydrogène décroît de 0,9 sur une surface de Platine « endommagée » à moins de 10^{-3} sur une surface sans défaut. Les particules doivent posséder une taille voisine de celle des nanotubes, c'est-à-dire n'excédant pas quelques dizaines de nm.

Intuitivement, on imagine bien que le diamètre des nanotubes est assez bien corrélé avec le diamètre initial des particules de métal. Antunes et al. [38] décrivent, à partir d'observations au MEB, une relation entre ces deux diamètres. Les particules de nickel dont le diamètre est compris entre 3 et 20 nm font office de catalyseur. Les NTC multiparois sont obtenus par plasma dans une enceinte micro-ondes à des températures comprises entre 800 et 850 °C. Lorsque les diamètres de particules sont compris entre 3 et 7 nm il existe une relation linéaire avec le diamètre des NTC, au-delà, ils constatent une distribution bimodale du diamètre moyen des NTC allant de 42 à 246 nm.

Le diamètre moyen des particules agit donc sur le diamètre final des NTC, toutefois, compte tenu des températures élevées des traitements, une agglomération des particules métallique est tout à fait plausible.

3 MECANISMES DE CROISSANCE DES NTC

Les mécanismes de croissance des NTC ont été étudiés dès les premières synthèses, notamment après synthèse par CVD. A ce jour tout n'est pas encore clairement établi à ce sujet. Néanmoins, une tendance largement acceptée par la communauté scientifique se dégage, elle repose sur les examens et observations faites sur les nanostructures synthétisées et se résume comme suit.

Quand la vapeur d'hydrocarbure vient en contact avec la particule de catalyseur chaude, elle se décompose dans un premier temps en plusieurs espèces carbonées et autres petites molécules (cf § 1.5.2). Le carbone se dissout dans le métal et après avoir atteint la limite de solubilité il précipite en dehors de la particule et cristallise sous forme d'un réseau carboné cylindrique tel un processus d'extrusion. Il se produit un double gradient thermique au voisinage de la particule le premier est issu de la décomposition exothermique du gaz et de la cristallisation endothermique du carbone, le second est l'œuvre des différences de température qui s'exercent entre les parties supérieure et inférieure de la particule. Ces gradients thermiques contribuent à l'entretien de la réaction au niveau de la particule de catalyseur. A partir de cet instant, lors de la croissance de NTC, deux cas peuvent se présenter : une croissance par le bas « base growth » et une croissance par le haut « tip growth ».

Lorsque le catalyseur a une faible interaction avec le substrat, le gaz se décompose à la surface du catalyseur, le carbone diffuse dans la masse vers le bas et précipite sous la particule la poussant ainsi du substrat. Aussi longtemps que l'extrémité du métal est ouverte pour favoriser la décomposition du gaz, les NTC continuent de croître. Une fois que le métal est totalement recouvert avec un excès de carbone, que le métal est totalement saturé en carbure stable ou que le métal est oxydé, la croissance se termine. Ce modèle est connu comme celui de la croissance vers le haut.

Dans l'autre cas, quand l'interaction catalyseur – substrat est forte, la décomposition des hydrocarbures et la diffusion du carbone se produisent de la même manière que pour le modèle précédent mais la précipitation ne permet pas de soulever la particule ainsi la précipitation est favorisée en partie supérieure de la surface du métal en recouvrant la surface d'une couche de carbone telle une Kippa (cf hypothèse de Yarmulke développée par DAI [11]). Le carbone cristallise en dehors d'un dôme hémisphérique qui s'étend sous la forme d'un cylindre de graphique. La décomposition du gaz s'effectue ensuite sur la partie hémisphérique inférieure de la particule et le carbone dissout diffuse à la surface pour alimenter la croissance, il s'agit là du modèle de croissance pas le bas.

La figure 21 décrit schématiquement les deux procédés de croissance [39].

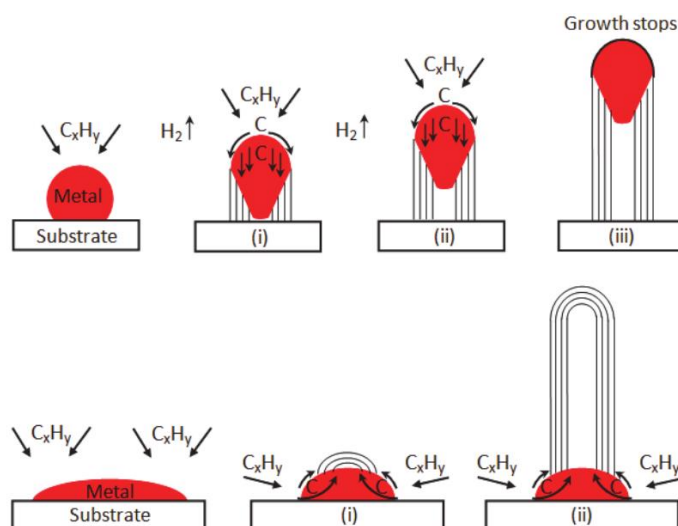


Figure 21 : Schématisation des deux modèles de croissance [39].

La synthèse des NTC par la méthode flamme est de plus en plus étudiée, car elle est potentiellement plus simple à mettre en œuvre que la méthode CVD. Les mécanismes de croissance des NTC par cette méthode sont similaires à ceux décrits pour le procédé CVD. Merchan et al. [40] font, dans leur revue des méthodes flammes, une description assez exhaustive des mécanismes de croissance des structures nanocarbonées obtenus par cette synthèse. Ils apportent des précisions sur la formation de nanotubes et de nanofibres hélicoïdales.

3.1 Croissance de structures carbonées hélicoïdales

Il est connu que la synthèse des nanostructures en forme de spire est due aux propriétés anisotropes des particules de catalyseur qui entraînent des différences de vitesse de croissance des structures carbonées. Cette anisotropie peut être introduite en incorporant des impuretés telles que des composés soufrés ou

azotés (dans les gaz par la méthode CVD) [41] qui auraient une propension à former des pentagones (cf § 1.1) ou en générant un gradient de température au niveau de la particule de catalyseur. La synthèse par la méthode flamme semble bien adaptée pour la création de de ces forts gradients de température [42]. La figure 22 ci-dessous montre un nanotube de carbone hélicoïdal.

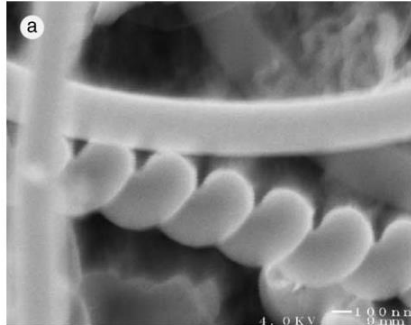


Figure 22 : NTC hélicoïdal d'après [42]

Le gradient de température crée des anisotropies au niveau de la particule de catalyseur ainsi la vitesse locale d'extrusion des NTC s'en trouve affectée. Le mécanisme de croissance proposé est celui d'Amelinckx et al. [43] basé sur le concept de l'hodographe⁷ de vélocité spatiale. Le principe y est décrit sur la figure 24.

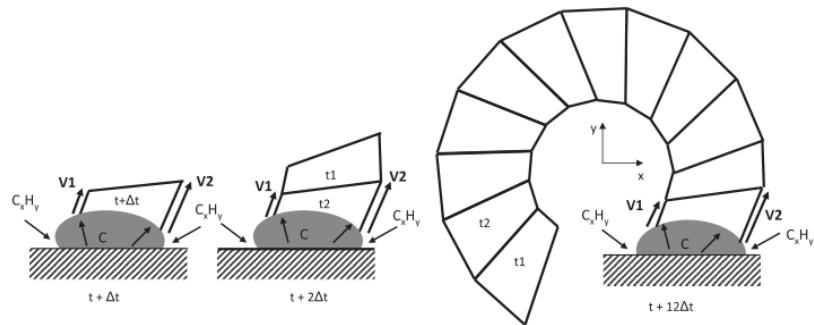


Figure 24 : représentation schématique du changement des vitesses d'extrusion / précipitation du carbone diffusé (V1 et V2) pour former des structures carbonées gauches / fléchies / hélicoïdales. [40].

3.2 Alignement et croissance dans un champ électrique

La figure 25 [40] illustre le mécanisme d'alignement des NTC sur un substrat en présence d'un champ électrique. Lorsque le champ électrique est introduit lors de la croissance d'un NTC une charge électrique q est générée à son extrémité du fait de l'effet de polarisation. Le couple agissant sur le corps du NTC engendre une force tangentielle faisant office de force d'alignement $F_{TF} = q.E \sin\theta$ qui tend à aligner les NTC dans la direction du champ. θ est l'angle entre la direction du champ et celle de l'axe du NTC. La composante de la force axiale $F_{AF} = q.E \cos\theta$ étire et stabilise les vibrations thermiques du NTC. Cette composante pourrait être responsable de la variation de largeur des NTC quand différents voltages

⁷ Un hodographe est un diagramme donnant une représentation vectorielle des vitesses relatives instantanées en tout point d'un corps ou d'un fluide qui se déforme. On l'utilise en physique, en astronomie, en météorologie et en mathématique

sont appliqués. La force électrostatique totale agissant sur le NTC est une fonction de son rayon [41].

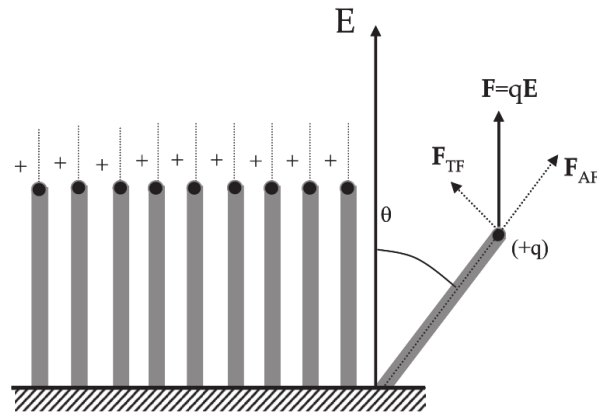


Figure 25 : Alignement vertical des NTC en présence d'un champ électrique. [40]

Dans d'autres travaux menés par Merchan et al. [44] sur la croissance de NTC par la méthode flamme, les auteurs montrent l'importance du champ électrique dans la formation de nanotubes ramifiés. Lorsque de basses tensions (0,3 V à 2V) sont appliquées au dispositif de croissance on note une amélioration de la vitesse de croissance, un alignement des NTC avec un diamètre assez uniforme. De plus dans cette gamme de tension les auteurs notent la formation d'un réseau de NTC dont l'épaisseur croît en fonction de la tension appliquée. Pour des tensions supérieures à 3V la forme des NTC et du réseau est modifiée. Dans un premier temps il y a formation de NTC hélicoïdaux puis pour des tensions beaucoup plus élevées il y a formation de structures ramifiées comme schématisé sur la figure 26. Les auteurs suggèrent que ces ramifications pourraient avoir comme origine la fusion des particules de catalyseur. Cette fusion serait occasionnée par la création d'un plasma (avec ionisation du précurseur) à haute tension (environ 12 à 25 V).

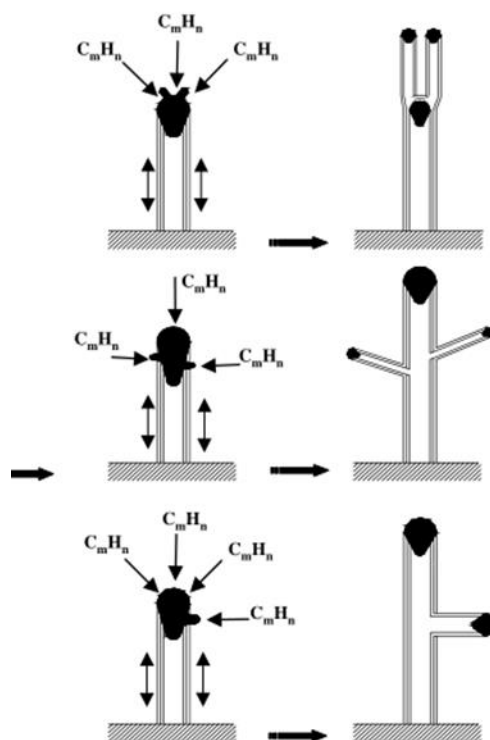


Figure 26 : Proposition schématique de croissance de NTC ramifiés [44]

3.3 Croissance de structure Bambou

Yuan et al. [45] et Wang et al. [46] décrivent la croissance de deux types de NTC dans une flamme air – méthane sur des supports en inox seuls ou traités à l'acide nitrique. Le premier type de NTC est droit, les nanotubes multiparois sont creux sur toute leur longueur ; le second type de NTC est dit « en forme de bambou ». La figure 27 montre des clichés au MET de NTC à structure compartimentée identique à celle du bambou

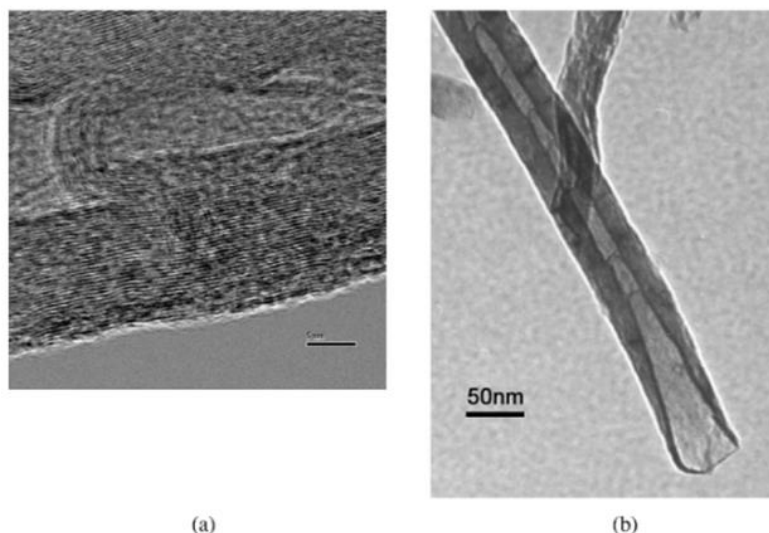


Figure 27 : Images au MET de NTC à structure « Bambou » [45].

Les auteurs partent de l'hypothèse que le compartiment du NTC doit avoir la forme de la particule de catalyseur. Comme indiqué sur la figure 27 la forme du compartiment est plutôt conique alors qu'en général l'extrémité des NTC droits

est plutôt hémisphérique. Le mécanisme initial est identique à celui des NTC droits (figures 28 a et b). Une fois la feuille de graphite formée à la surface de la particule conique une précipitation continue du carbone peut survenir sur la face supérieure accélérant la précipitation dans la zone de réaction des particules de catalyseur. La contrainte de compression s'accroît dans la partie haute de la particule au fur et à mesure que la couche de graphite s'épaissit. Lorsque cette contrainte devient critique le chapeau de graphite qui couvrait la particule se détache en permettant une extrusion du compartiment. La force d'adhésion suffisamment importante entre le support et particule lui permet de rester ancrée sur ce dernier. Le mécanisme de couverture reprend pour former de nouveau compartiments jusqu'à ce que la contrainte de compression ne soit de nouveau trop élevée (figures 28 c et d).

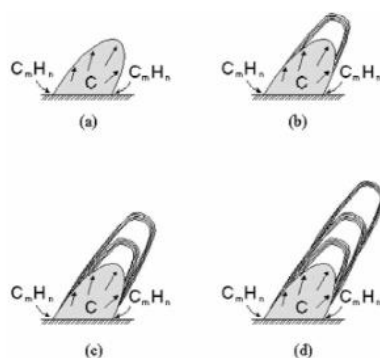


Figure 28 : Mécanisme de croissance des NTC à structure « Bambou » [46].

4 LES PROPRIETES DES NTC

4.1 Propriétés mécaniques

Compte tenu de leur taille nanométrique, il est assez complexe de bien caractériser les NTC. Toutefois, de nombreuses tentatives ont été entreprises afin d'accéder à leurs propriétés mécaniques. Ainsi, Coleman et al. [47] résument un certain nombre de résultats. Le tableau VIII en fait une synthèse.

Référence Méthode	Module d'Young en MPa	Contrainte à rupture * en MPa	Type	Masse volumique en g/cm ³	Coefficient de Poisson	Allongement à la rupture en %
[WONG 2006] – AFM [49]	1 280 000	14 000 – F	MWCNT	1,38		/
[SALVETAT 1999] – AFM [50]	810 000	/	MWCNT	1,38		/
[YU 2000] – AFM [51]	300 000 à 950 000	11 000 à 63 000 – T	MWCNT	1,38		3 à 12
[XIE 2000]. – AFM [52]	450 000	4000 – T	MWCNT	1,38		/
[YU 2000] – AFM [51]	320 000 à 1 470 000	10 000 à 52 000 - T	SWCNT	1,38		5,3
[YAKOBSON 1996]. [53]					0,19	
[SALVETAT 2002]. [54]		100 000 à 150 000 - C		1,38		5
Pour mémoire	200 000	120 à 1 500 – T	Acier	7,8	0,33	> 15
Pour mémoire	70 000	80 à 400 – T	Aluminum	2,7	0,33	> 15

Pour mémoire	230 000	2 800 – T	Fibre de carbone HR	1,8	0,2	1,5
Pour mémoire	130 000	2 300 – T	Fibre para-aramide (Kevlar)	1,35	0,3	2
Pour mémoire	73 000	3 400 – T	Fibre de verre E	2,54	0,22	4

* Rupture (Flexion F - Traction T – Compression C)

Tableau VIII : Propriétés mécaniques des NTC [47]

Les valeurs obtenues sont très variables. Elles dépendent essentiellement de la qualité de NTC produits et aussi des techniques de caractérisation. Il a été noté que les propriétés mécaniques sont très sensibles aux défauts de la structure hexagonale. Au-delà des difficultés rencontrées pour la caractérisation de ces matériaux, c'est probablement l'explication la plus plausible concernant les grandes différences relevées. Quoi qu'il en soit, le module d'Young, les contraintes à la rupture ainsi que l'allongement à la rupture estimés et/ou déterminés sont extrêmement élevés comparativement à leurs voisins les fibres de carbone. Ces propriétés sont exceptionnelles pour un matériau d'une densité aussi faible, il est alors envisageable de réaliser des matériaux composites aux propriétés tout à fait remarquables.

Des travaux visant aussi à modéliser par éléments finis les propriétés mécaniques des nanotubes ont été publiés [48], ils sont résumés dans le tableau II ci-dessous.

Référence - Méthode	Module d'Young en MPa	Type	Module de cisaillement en MPa
[KALAMKAROV 2006], [48]	1 000 000	SWCNT	1 400 à 4 700
[KALAMKAROV 2006], [48]	1 390 000 à 1 58 000	MWCNT	4 000

Tableau IX – Propriétés mécaniques des NTC estimées [48]

D'4.2 Autres propriétés

D'un point de vue électrique, les nanotubes de carbone sont conducteurs ou semi-conducteurs, en fonction de l'hélicité d'enroulement. Leur conductivité est élevée, elle peut-être dans le meilleur des cas très supérieure à celle du cuivre. Les nanotubes de carbone ont une conductivité thermique supérieure à celle du diamant meilleur conducteur thermique connu jusqu'ici. Ils possèdent également de très bonnes capacités d'absorption et d'adsorption compte tenu de leur très grande surface spécifique et de leur nature carbonée.

En général, toutes les propriétés des NTC varient en fonction de leur pureté, de la régularité de leur structure, de leur hélicité et de leur mode d'obtention (croissance, catalyseur, température, gaz précurseur, support, ...). En d'autres termes, les propriétés des NTC s'amenuisent proportionnellement aux défauts de structure présents.

5 LES FIBRES DE RENFORCEMENT

Ce paragraphe a pour objet la présentation des principales fibres de renforcement utilisées dans l'industrie des matériaux composites. On s'intéresse ainsi aux fibres de verre, d'aramide et de carbone. Il nous paraît important de faire un rapide rappel sur les principales fibres utilisées comme renforts dans le domaine des matériaux composites puisqu'elles serviront de support pour la croissance des NTC.

Une fibre peut être définie comme un filament cylindrique dont le diamètre est très petit devant sa longueur. Le diamètre des fibres est de l'ordre de quelques micromètres alors que leur longueur peut atteindre plusieurs centaines de mètres sans discontinuité. Leur finesse et leur « perfection » permettent d'envisager des propriétés que le même matériau massif ne possède pas. Par exemple, le verre sous forme massive est rigide et très fragile alors que sous forme fibreuse il reste rigide et possède un allongement à la rupture supérieur à 3 %. Pour les fibres d'aramide, l'orientation moléculaire obtenue après l'étirage réalisé lors de la mise en œuvre augmente les propriétés mécaniques du polymère. Toutefois, ce type de fibre possède un comportement fortement anisotrope.

Pour l'obtention de matériaux composites de performance on recherche des fibres de renforcement d'une grande rigidité ayant une contrainte à la rupture en traction élevée ainsi qu'une grande légèreté. Ces propriétés sont notamment celles des fibres de verre, d'aramide et de carbone.

5.1 Les fibres de verre

Les fibres de verre sont largement utilisées et depuis longtemps (années 1950) comme renforts dans les matériaux composites. Le marché annuel 2013 est de 4 330 000 tonnes. Elles sont beaucoup plus utilisées que les fibres de carbone qui représentent en 2013 un marché de 110 000 tonnes [55]. Le succès de ce matériau est dû principalement au très fort rapport performance sur coût qu'il présente. La forme fibrillaire du verre diminue considérablement sa fragilité comparativement au verre massif, l'effet de propagation de fissure engendré par des défauts est très atténué.

Selon leur formulation on obtient des verres de différentes qualités. Les verres les plus utilisés sous forme fibreuses pour le renforcement sont les fibres de verre E (Electrique), R ou S (Résistante ou Strength), D (Diélectrique) et C (Chimique). Chaque lettre indique le domaine où l'amélioration des performances est recherchée. Le tableau X donne le détail de formulations de verre, on note qu'il s'agit essentiellement d'oxydes minéraux. La fibre de verre E, la plus usitée, possède le meilleur ratio performance / prix.

Les fibres de verre sont issues de matières premières naturelles qui permettent de les produire à des coûts assez bas. Le procédé de mise en œuvre des fibres le plus courant est dit de fusion directe ; il consiste à filer le verre fondu dans un four. Les principales étapes sont :

- la préparation du lot,
- la fusion du lot pour obtenir le verre fondu,
- Le fibrage et l'ensimage du verre,
- le bobinage de la fibre,
- le finissage.

Composant	D	E	E-CR	R
SiO ₂	74	52 à 56	58 à 63	60
CaO		16 à 25	21 à 23	9
Al ₂ O ₃	0,3	10 à 13	10 à 13	25
MgO		0 à 5	2 à 4	6
B ₂ O ₃	22,7	0 à 10		
TiO ₂		0 à 1,5	1 à 2,5	
Na ₂ O	1,5	0 à 2	0 à 1,2	
K ₂ O	1,5	0 à 2	0 à 1,2	
Fe ₂ O ₃		0 à 0,8	0 à 0,4	
ZnO			0 à 3,5	
SO ₃				
F ₂				
Total	100	100	100	100

Tableau X : Formulation typique de fibres de verre [56]

La première étape de préparation a pour objectif de mélanger selon des dosages appropriés les oxydes notamment minéraux nécessaires à l'obtention du verre. La fusion du lot s'opère à des températures voisines de 1500 °C dans un four. Elle a pour but de transformer la formulation en une pâte suffisamment liquide pour qu'elle s'écoule dans une filière. Un certain nombre d'adjuvants (e.g. Na₂SO₄) sont ajoutés au mélange afin de faciliter la mise en œuvre. Le verre fondu passe ensuite au travers d'une filière dont les trous (de 800 à 8000 par filière) sont voisins de 1 à 2 mm de diamètre. Dès la sortie de filière, les fils sont ensimés et étirés à grande vitesse avant leur refroidissement. L'étirage produit une forte réduction du diamètre de la fibre puisque leur diamètre est compris entre 20 et 5 µm selon la qualité désirée. Les fils de base peuvent être récupérés séparément sur une bobine (silonne) ou par plusieurs centaines voire milliers (mèche). La masse linéique ou titre (unité : tex ou g.km⁻¹) des filaments définit la quantité de fils de base assemblés. L'opération d'ensimage est stratégique dans le procédé de fabrication des fibres de verre. La formulation de ces produits reste le secret de tous les fabricants de fibres. L'ensimage consiste à revêtir la fibre d'un film très fin qui d'une part la protège contre l'abrasion, assure la cohésion des filaments entre eux lors de la fabrication et d'autre part améliore la compatibilité physico-chimique entre la fibre de verre et la matrice organique dans la réalisation des matériaux composites. De plus, l'ensimage donne un glissant aux fils, réduit les charges électrostatiques. Il existe plusieurs catégories d'ensimage, les ensimages plastiques, les ensimages textiles et les ensimages mixtes (textilo-plastiques). Les premiers visent à lubrifier les fils, les lier entre eux et assurer un pontage chimique avec une future résine, les seconds permettent le travail ultérieur des fibres, par exemple en réduisant leur sensibilité à l'abrasion et en augmentant leur glissant dans les opérations de tissage, il est parfois

nécessaire d'ôter cet ensimage car il ne possède pas les propriétés des ensimages plastiques. Enfin, les derniers offrent un mixte des deux fonctions. L'interface fibre–matrice d'un composite revêt une importance particulière quant aux propriétés finales des composites, en particulier les propriétés mécaniques et chimiques. C'est la raison pour laquelle l'ensimage doit être bien choisi en fonction de la future matrice. Les organo-silanes sont des agents particulièrement adaptés à la fonction d'ensimage car ils assurent une liaison chimique covalente avec la fibre ainsi qu'avec la résine. Ces mécanismes ont fait l'objet de nombreuses publications dans les années 1980 à 2000. Dans une étude Wu et al. [57] analysent l'influence d'ensimages methacryloxy et amino-silanes appliqués sur des fibres de verre sur les propriétés mécaniques de composites à matrice vinylester et polyester. Ils suggèrent que les fonctions pendantes disponibles pour réagir avec la matrice sont prépondérantes aux fonctions de chimisorption sur les fibres en vue d'améliorer les propriétés mécaniques. En revanche, les mécanismes sont inversés lorsque les matériaux étudiés sont soumis à un vieillissement dans l'eau bouillante pendant trois jours. Les tableaux XI et XII fournissent les principales propriétés mécaniques et physiques physico des fibres de verre.

En résumé, les fibres de verre sont d'excellents isolants thermiques et électriques, leurs propriétés thermomécaniques sont très élevées (Module d'Young, contrainte à la rupture en traction et en compression même à des températures supérieures à 300 °C) et leur coefficient de dilatation thermique est très faible. Au-delà de 600 °C elles commencent à se ramollir et ne possèdent plus aucunes propriétés mécaniques. Leur prix est modeste il est compris entre 1 et 5 €/kg-1 selon leur qualité.

Types de verre			Caractéristique		
C (2)	R (3)	S (4)		E (2)	D (3)
3 300	4 400	4 600	Contrainte à la rupture en traction (MPa)	3 200 à 3 400	2 500
70,3	86	87	Module d'élasticité en traction (GPa)	72 à 73	55
4,8	5,2	5,4	Taux d'allongement à la rupture en traction %	4,6 à 4,8	4,5
.....	0,215	0,26	Coefficient de Poisson	environ 0,22	

- (1) Les caractéristiques ont été mesurées sur filaments vierges de 10 µm environ de diamètre, fibres en laboratoire et testées avec soin ; cependant, on n'observe pas de variation significative du module d'élasticité en traction et de la contrainte à la rupture en traction (donc du taux d'allongement) en fonction du diamètre jusqu'à 30 µm environ.
(2) D'après les documentations techniques de divers producteurs.
(3) D'après les documentations techniques de Vetrotex.
(4) D'après les documentations techniques d'Owens Corning.
(5) Les valeurs entre parenthèses ont été calculées d'après la proportionnalité existant entre la contrainte à la rupture en traction et le taux d'allongement correspondant.

Tableaux XI : Propriétés mécaniques des fibres de verre. [56]

Caractéristiques	Types de verre							
	E (1)	D (2)	A (1)	C (1)	R (2)	S (3)	AR (4)	E-CR (3)
Caractéristiques physiques								
Masse volumique :								
• verre en masse.....(kg · dm ⁻³)	2,55 à 2,62	2,16			2,58		2,68	2,70 à 2,72
• filaments.....(kg · dm ⁻³)	2,54 à 2,61	2,14	2,45	2,49	2,55	2,49		
Dureté (échelle de Mohs).....	6,5			6,5		6,5		
Caractéristiques optiques								
Indice de réfraction (raie D du sodium : 550 nm).....	1,547 à 1,557	1,47	1,542	1,541	1,541	1,523	1,561	1,560 à 1,580
Transmission en lumière naturelle.....	Transparent							
Transmission en rayonnement UV.....	Opaque							
Caractéristiques thermiques								
Capacité thermique massique.....{kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹ }	0,83	0,84		0,89		0,74		
Conductivité thermique.....{W · m ⁻¹ · K ⁻¹ }	1,0	0,8						
Coefficient de dilatation linéique.....(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	5	3	9	7,2	4	5,6	7,9	5
Température de Littelton.....(°C)	850	771	705	750	952	1050	860	882
Caractéristiques électriques (pour verre en masse) (5)								
Rigidité diélectrique.....(MV · m ⁻¹)	6 à 10							6 à 10
Résistivité surfacique.....(Ω)	10 ¹³ à 10 ¹⁴							
Résistivité volumique.....(Ω · cm)	10 ¹⁴ à 10 ¹⁵		10 ¹⁰			10 ¹⁶		10 ¹⁴ à 10 ¹⁵
Permittivité relative :								
• à 50 ou 60 Hz.....	6,4							7,1
• à 10 ³ Hz.....	6,4 à 6,8				5,0 à 5,1			
• à 10 ⁶ Hz.....	6,4 à 6,7	3,8 à 4,2			6,0 à 6,1	5,34		7,0
Tangente de l'angle de perte :								
• à 50 ou 60 Hz.....(10 ⁻⁴)	30 à 50							30 à 50
• à 10 ³ Hz.....(10 ⁻⁴)	20			110				
• à 10 ⁶ Hz.....(10 ⁻⁴)	10 à 18	5		50	15 à 19	20		20 à 40
(1) D'après les analyses de produits commerciaux de différentes origines. (2) D'après des documentations techniques de Vetrotex. (3) D'après des documentations techniques d'Owens Corning Vetrotex. (4) D'après les analyses des produits d'Owens Corning Vetrotex et de Nippon Electric Glass. (5) Mesures faites à 23 °C, sous une humidité relative de 50 %. (6) TB : très bonne, B : bonne, F : faible, M : mauvaise.								

Tableaux XII : Propriétés physiques des fibres de verre. [56]

5.2 Les fibres de carbone

L'essentiel des informations fournies dans ce paragraphe est issu des publications produites par Dupupet [58] et Morgan [59]. L'utilisation en tant que renfort des fibres de carbone est en pleine expansion pour la réalisation de matériaux composites – à hautes performances mécaniques – à des fins d'allègement des structures dans le domaine des transports.

Ces fibres ne sont pourtant pas nouvelles. En 1877 T. A. Edison s'intéressait au développement de nouveaux filaments incandescents pour les ampoules électriques. Avec son équipe de recherche à Menle Park (New Jersey – USA) il dépose un brevet [60] concernant un filament pour ampoule fait de carbone. Depuis, de nombreuses équipes ont travaillé sur la production de filaments de carbone, pour de multiples applications. Plusieurs pistes ont été étudiées, les **américains** dont Houtz et al. [61] partent d'une fibre de PolyAcryloNitrile (PAN de formule générale $[-\text{CH}_2-\text{CHC}\equiv\text{N}-]_n$) « Orlon » et la dégradent lentement en atmosphère inerte pendant plusieurs heures à 200 $^{\circ}\text{C}$. Les propriétés du PAN sont nettement améliorées mais les recherche ne vont pas plus loin. La National

Carbon Company division d'Union Carbide introduit en 1959 des tissus carbonisés à partir de rayonne viscosse (soie synthétique obtenue à partir de cellulose), les propriétés mécaniques restent assez faibles. D'autres travaux furent menés à partir de conversion thermique de la cellulose, du coton, du lin et du chanvre [62]. C'est en 1964 qu'apparaissent les premières fibres de carbone à hautes propriétés mécaniques avec les fibres «Thornel » (Union Carbide). Le procédé de fabrication consiste en une longue conversion thermique de rayonne hautement orientée jusqu'à 2500 °C sous atmosphère inerte. Le tableau XIII montre les propriétés des fibres Thornel. Ce procédé d'étirage et de conversion thermique reste très onéreux.

Grade	Masse volumique en g.cm ⁻³	Contrainte de rupture en traction en MPa	Module d'Young en MPa
Thornel 25		1 250	172 000
Thornel 50	1,63	1 970	345 000
Thornel 75	1,86	2 590	517 000
Thornel 100	1,99	3 950	690 000

Tableau XIII : Propriétés de fibres de carbone obtenues à partir de rayonne [59]

Les **japonais** avec Shindo [63] synthétisent des fibres de carbone à partir d'un précurseur à base de PAN préalablement oxydé dans l'air à 170 – 200 °C avant de le carboniser à plus haute température, jusqu'à 2000 °C, sous atmosphères inertes. Les propriétés de ces fibres sont voisines des fibres Thornel. D'autres procédés permettent l'obtention de fibres de carbone à partir de traitement thermique de brai du pétrole -« pitch » en anglais. Il s'agit d'un mélange complexe contenant plus d'une centaine d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques d'une masse moléculaire en poids de 300 à 400 g.mole⁻¹. Les fibres obtenues sont extrêmement rigides avec une contrainte et un allongement à la rupture plus faible que les fibres obtenues à partir de PAN.

En 1963, les **anglais** avec Wall et al, au Royal Aircraft Establishment (RAE) à Farnborough envisagent également de produire des fibres de carbone à partir de PAN en collaboration avec Courtauld. Cette entreprise apporte son savoir-faire dans la qualité des fibres de PAN qu'elle produit. Finalement le RAE dépose un brevet et développe un procédé qui permet d'obtenir des fibres de carbone continues à l'échelle industrielle. En 1971, Hercules inc. et Morganite Modmor aux USA produisent des fibres de carbone sous licence RAE.

A ce jour deux procédés de fabrication émergent, le plus répandu est celui qui permet de produire ces fibres à partir du précurseur PAN, l'autre utilise le brai comme précurseur. Le polyacrylonitrile est préféré à d'autres précurseurs car le polymère contient 68 % de carbone et se prête bien au procédé de conversion thermique.

5.2.1 Production de fibres de carbone à partir de fibres de PAN

Nous détaillerons plus particulièrement le mode de production des fibres de carbone le plus pratiqué.

La qualité du précurseur doit être de tout premier ordre afin de fournir les fibres souhaitées. Le PAN n'est jamais pur, il s'agit d'un mélange de résines acrylonitriles, acryliques et itaconiques dont la masse moléculaire est préférablement de 90 000 à 140 000 g.mole⁻¹. Les fibres de PAN sont filées et étirées à chaud après mise en solution et par coagulation. Il existe trois catégories de précurseurs et conséquemment de fibres de carbone. Les précurseurs PAN les plus courants sont formés de 1 000 à 12 000 filaments (1k à 12k) de 0,16 tex dont le diamètre est compris de 10 à 20 µm :

- «Les grosses mèches (large tow) dont les mèches sont constituées de 36 000 à 320 000 filaments (36 à 320 k). Leur coût de fabrication est réduit ainsi que leurs propriétés mécaniques.
- Les grades industriels sont formés de mèches de 24 k
- Les grades aéronautiques de plus grande qualité et aux performances optimales sont constitués de mèches de 1k à 12 k.

Chaque catégorie de fibre peut-être déclinée selon leur résistance à la rupture en traction et leur module d'Young :

- Les fibres standards (general purpose fibres)
- Les fibres haute résistances (HR)
- Les fibres de module intermédiaire (IM)
- Les fibres de haut module voire très haut module (HM ou UHM)

Le procédé de fabrication consiste en une lente conversion thermique du PAN afin d'obtenir une fibre à fort taux de carbone. Les principales étapes sont les suivantes :

- Oxydation du PAN
- Carbonisation basse et haute température
- Graphitisation

L'oxydation est réalisée sous air à des températures comprises entre 200 et 300°C durant 1 à 3 h. Cette réaction est fortement exothermique ce qui impose une montée en température contrôlée et une maîtrise fine du processus. Le changement de structure du PAN est important puisque le polymère subit une cyclisation qui le rend infusible. Cette étape a pour effets la déshydrogénisation du précurseur, la création de double liaisons entre les atomes de carbone de la macromolécule ainsi que de créer un cycle avec les fonctions nitrile pendantes. En fin d'étape survient l'oxydation qui forme un polymère cycloaromatique. Toutes ces opérations sont réalisées avec un fil sous tension.

Le précurseur oxydé est ensuite carbonisé sous azote à des températures qui peuvent atteindre 1500°C. La température optimale permettant d'atteindre le maximum de contrainte à la rupture en traction des fibres est située à 1400°C, au-delà de cette température la contrainte diminue. Le temps de traitement est de quelques minutes. Température et temps de traitement influent directement sur la qualité des fibres. Les fibres haute résistance sont obtenues après un traitement à 1300 °C, les fibres de module intermédiaire vers 1400 °C, les

fibres de haut module à partir de 1600 °C et enfin les fibres très haut module au-delà de 2200 °C.

La carbonisation entraîne l'extraction des éléments non carbonés de la macromolécule. Les gaz formés lors de ces réactions sont multiples (NH_3 , HCN , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , CH_4). Au final on trouve une structure très fortement carbonée (90 à 97 % de carbone) sous forme de graphite. La fibre haute résistance est constituée d'un empilage de couches carbonées polyaromatiques appelées Unités Structurales de Base (USB) raccordées entre elles par des liaisons hydrogènes et azote.

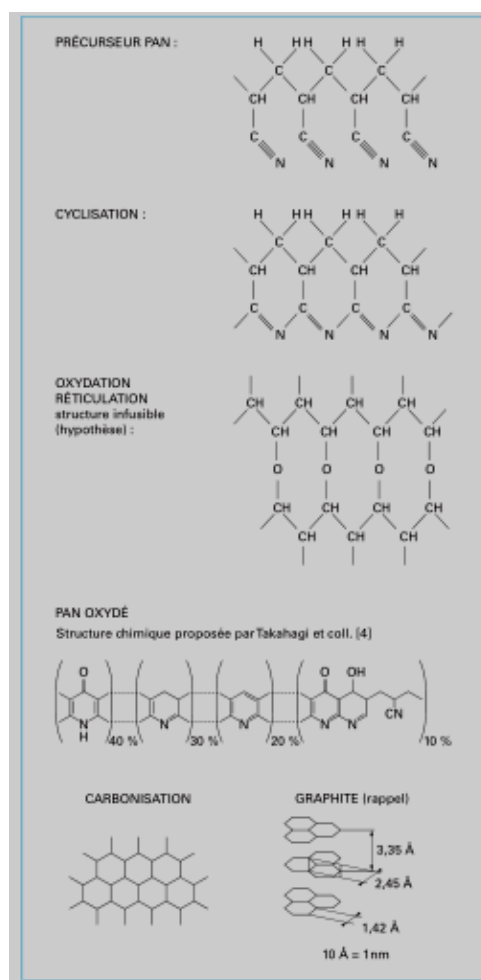


Figure 29 : Représentation synthétique des sous-produits obtenus lors des différentes conversions thermiques. D'après [58]

Pour obtenir des fibres légèrement moins résistantes mais avec un module d'Young très élevé (haut module) un traitement de graphitisation à 2500 °C sous atmosphère inerte durant 1 à 2 minutes est nécessaire. Cette opération vise à augmenter la teneur en carbone polyaromatique de la fibre qui conduit à améliorer la régularité de la structure et sa cristallinité. Les fibres de carbone sont principalement constituées de carbone polyaromatique structurellement assez désordonné. Pour les fibres HR, la distance entre deux couches de graphite est typiquement de 0,348 nm, supérieure à celle d'un cristal de graphite qui se situe à 0,3354 nm [64]. Cette différence s'explique par la présence de liaisons carbone sp^3 dans les fibres HR (mesures réalisées par diffraction des rayons X aux grands angles).

La structure carbonée de la fibre est forcément complexe compte tenu de la conformation moléculaire du précurseur (enchevêtrements, orientations, glissements) et des modifications subies lors des différentes conversions thermiques notamment celles générées par le retrait important puisque le précurseur à une masse volumique de $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ alors que celle de la fibre de carbone est voisine de $1,7$ à $1,9 \text{ g.cm}^{-3}$. La figure 30 illustre cette complexité.

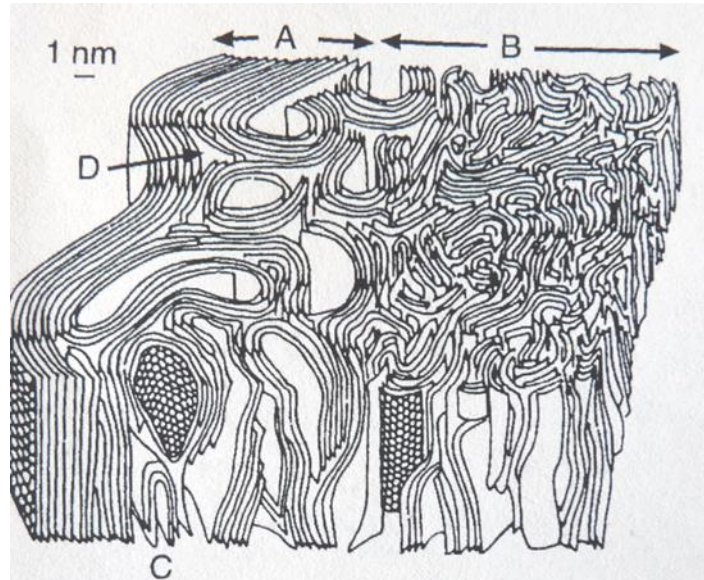


Figure 30 : Elle représente une vue schématique de la microstructure d'une fibre de carbone issue de PAN montrant les Unité Structurales de Base (USB) dans les microdomaines. A – Région de la peau de la fibre B- Région du cœur de la fibre C- Défaut en épingle à cheveux D- Défaut en coin. [65]

5.2.2 Traitements de surface et ensimages

Les fibres de carbone nécessitent un traitement de surface post-fabrication afin de leur apporter les mêmes fonctions que celles nécessaires aux fibres de verre (voir § 5.1). Les premiers traitements développés ont consisté en une oxydation de la surface des fibres produisant d'une part des fonctions acides à la surface des fibres et d'autre part un accroissement de leur surface spécifique. Par exemple, Vukov. [66] montre qu'après 7h de traitement à 420°C la formation de fonctions acide en surface ainsi qu'une augmentation significative de la surface spécifique ($0,5$ à $19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) apparaissent. Ce traitement s'opère sous balayage de gaz oxydant (CO_2 , NO_x , O_3 , ...). L'oxydation de la surface des fibres accroît la contrainte à la rupture en cisaillement interlaminaire de composites carbonés – époxy de 55 à 70 MPa . Les oxydants peuvent aussi être liquides (HNO_3 , NaOCl , KMnO_4 , NaOCl_3) déposés directement sur les fibres sous forme liquide ou par oxydation anodique.

De nombreux travaux ont également montré l'efficacité des traitements de surface par des plasmas chauds et froids (O_2 , N_2 , CO_2 , air,...) sous pression ou plus récemment à pression atmosphérique

Enfin la whiskerisation⁸ entraîne la formation de cristaux, de carbures ou d'oxydes métalliques (SiC, Si₃N₄, TiO₂) dont la croissance est normale à la fibre.

Il existe plusieurs possibilités d'ensimage :

- Dépôt d'une solution de polymère à la surface des fibres par mouillage,
- Polymérisation par plasma.

La nature de l'ensimage dépend de la future matrice et de la température de mise en œuvre du composite. D'une manière générale, leur formulation est proche de celle du polymère. On utilise des résines à bas poids moléculaire en solution pour enrober la fibre.

5.2.3 Propriétés des fibres de carbone

Afin de bien appréhender le potentiel des fibres de carbone, la liste ci-dessous dresse leurs avantages et inconvénients :

Avantages :

- sont disponibles dans plusieurs grades,
- haut module d'Young et haute résistance à la rupture en traction,
- masse volumique faible,
- stable thermiquement en absence d'O₂,
- bonnes propriétés en fatigue,
- bonnes conductrices électriques et thermiques,
- coefficient de dilatation thermique linéaire faible voire négatif,
- excellent comportement au fluage,
- biocompatible,
- non toxique.

Inconvénients :

- prix élevés – mais tendance à la baisse compte tenu de l'accroissement de la demande,
- allongement à la rupture faible, propriétés anisotropes,
- propriétés en compression plus faibles qu'en traction,
- faible résistance au choc des matériaux composites à base de fibres de carbone,
- manipulation prudente des fibres lors de la mise en œuvre du fait de leur fragilité et de leur conductivité électrique qui peut causer des dommages électriques dans les ateliers,
- s'oxydent dès 450 °C.

⁸ Formation de filaments de carbure à la surface des fibres après traitement oxydatif

Producteur	Marque	Nbre fils	σ_t	E	ϕ	ε	ρ	[C]
			GPa	GPa	μm	%	$g.cm^{-3}$	%
Soficar	Torayca	SeeToray						
Tenax Fibers	Tenax	1,3,6,12,24	3.95	238	7	1.5	1.77	
	HTA							
	HTS	1,3,6,12,24	4.3	238	7	1.5	1.77	
	STS	24	4.00	240	7	1.5	1.79	
	UTS	12,24	4.70	240	7	2.0	1.80	
	IMS 3131	12	4.12	295	6.4	1.4	1.76	
	IMS 5131	12,24	5.60	290	5.0	1.9	1.80	
	HMA	6,12	3.00	358	6.75	0.7	1.77	
	UMS 2526	12,24	4.56	395	4.8	1.1	1.78	
	UMS 3536	12	4.50	435	4.7	1.1	1.81	
Textron	Avcarb HC		2.07	207		1		88-92
	HCB		1.90	262		0.72		99.5
Toho	Besflight	12	3.92	235	7	1.6	1.77	
	HTA							
	ST3	3,6,12	4.41	235	7	1.9	1.77	
	IM400	6,12	4.31	295	6.4	1.5	1.75	
	IM500	12	5.00	300	5.0	1.7	1.76	
	HM30	6,12	4.30	295	6.4	1.5	1.75	
	HM35	3,6,12	2.74	343	6.7	0.8	1.79	
	HM45	6,12	3.10	441	6.4	0.48	1.90	
	UM40	6,12	2.55	392	6.6	0.65	1.83	
Toray*	Torayca	1,3,6,12	3.53	230	7	1.5	1.76	93
	T300							
	T300J	3,6,12	4.21	230	7.0	1.8	1.78	94
	T400H	3,6	4.41	250	7	1.8	1.80	94
	T600S	24	4.31	230		1.9	1.79	
	T700S	12,24	4.90	230	7	2.1	1.80	93
	T700G	12,24	4.90	240		2.1	1.80	
	T800H	6,12	5.49	294	5	1.9	1.81	96
	T1000G	12	6.37	294	5	2.2	1.80	
	M35J	6,12	4.70	343	6	1.4	1.75	99
	M40J	6,12	4.41	377	5	1.2	1.77	99
	M46J	6,12	4.21	436	5	1.0	1.84	99
	M50J	6	4.12	475	5	0.8	1.88	99
	M55J	6	4.02	540	5	0.8	1.91	99
	M60J	3,6	3.82	588	4.7	0.7	1.94	99
	M30S	18	5.49	294	6.5	1.9	1.73	98
	M40	1,3,6,12	2.74	392	6.5	0.7	1.81	99
Zoltek	Panex 33	48,160,320	3.80	228	7.2	1.6	1.81	94

σ_t : Contrainte à la rupture en traction dans le sens long

ε : Allongement à la rupture des fibres dans le sens long

ϕ : diamètre des filaments

ρ : Masse volumique des fibres

E : Module d'Young de la fibre dans le sens long

[C] : teneur en carbone des fibres

Tableau XIV : Propriétés mécaniques de différentes fibres de carbone [59].

La **conductivité électrique** des fibres de carbone varie selon la qualité de la fibre, la qualité de leur USB, la continuité des liaisons de la microstructure et du diamètre de la fibre (la conductivité augmente quand le diamètre diminue). Leur conductivité est globalement de 2 à 3 ordres de grandeur plus faible que les métaux conducteurs.

La **conductivité thermique** et le **coefficient de dilatation thermique linéaire** varient également avec la structure des fibres et avec leur degré de graphitisation. Le tableau XV met en évidence l'anisotropie des propriétés.

Fibre	Précurseur	Type	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)		Coefficient de dilatation thermique volumique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	
			Long. (2)	Trans. (3)	Long. (2)	Trans. (3)
Torayca T 300	PAN	HR	6,3	0,7	0,3	36
Torayca M 40 J	PAN	HM	40	1,2	0	34
Thornel P 55-S	Brai mésophase	HM	100		- 0,9	
Thornel P 75-S	Brai mésophase	HM	520		- 1,3	
Graphite		Monocristallin	2 600	100	- 1,5	7

(1) d'après les fiches techniques des producteurs.
(2) dans le sens des fibres.
(3) dans le sens transversal.

Tableau XV : propriétés thermiques de fibres de carbone [58]

Les fibres de carbone sont biocompatibles, leur **tenue chimique** est très variable. Le tableau XVI [59] donne quelques exemples.

Concentration	H ₂ SO ₄	HCl	NaOH	NH ₄ OH	HNO ₃	Acide acétique	H ₂ O ₂	Acide Chromique
1%	+	++	+	++	++	++	++	+
10%	+	++	-	+	++	++	+	-
Concentré	--	-	-	+	--	++	+	--

++ : Bonne tenue

+ : Tenue moyenne

- : Tenue faible

-- : Tenue très faible.

En résumé, les fibres de carbone sont conductrices thermiques et électriques, leurs propriétés thermomécaniques sont très élevées (Module d'Young, contrainte à la rupture en traction et en compression même à des températures supérieures à 300 °C sous air) et leur coefficient de dilatation thermique est très faible voire négatif. Au-delà de 400 °C sous air elles commencent à s'oxyder et perdent lentement leurs propriétés mécaniques. Elles sont assez fragiles et leur tenue au choc de même que leur allongement à la rupture diminuent proportionnellement au module d'Young. Leur prix est variable selon le grade mais il reste (très) élevé, il est compris entre 15 et 200 €.kg⁻¹.

5.3 Les fibres d'aramide

On s'intéressera dans ce paragraphe aux fibres destinées à des applications « matériaux composites ». L'essentiel des informations recueillies ici sont issues de la documentation technique Dupont et des articles de Caramaro et Pinzelli [67-68].

Les fibres d'aramide et plus particulièrement de para-aramide (aromatique **amide**) sont des fibres synthétiques (polymères) hautes performances obtenues par polycondensation d'une diamine aromatique et d'un dichlorure d'acide aromatique. Deux producteurs mondiaux se partagent le marché Teijin et Dupont. C'est en 1965 que Kwolek et Blades chercheurs de Dupont de Nemours synthétisent pour la première fois le **poly-paraphénylène téréphtalamide (PPD-T)**. Le polymère fait partie de la famille des polyamides aromatiques. Ils

l'obtiennent en faisant réagir à froid le paraphénylènediamine et le dichlorure de l'acide téréphthalique, la réaction est schématisée sur la figure 31.

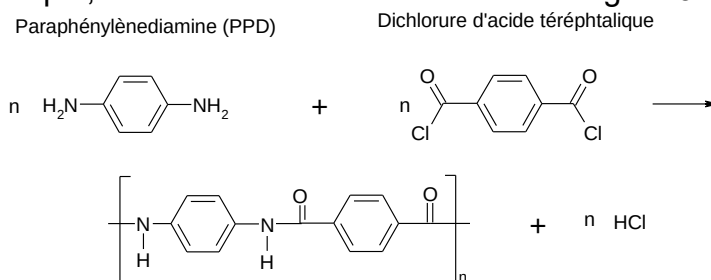


Figure 31 : Réaction de synthèse pour l'obtention du PPD-T

Ces fibres de Dupont sont commercialisées sous la dénomination de « Kevlar » qui deviendra dans le milieu quasiment un nom commun. On distingue initialement deux « Kevlar » le 29 dit bas module et 49 dit haut module. Ce qui différencie ces deux références est essentiellement d'ordre structural et conformationnel, toutes les deux sont obtenues à partir des mêmes monomères, le Kevlar 49 bénéficiant d'une plus forte orientation moléculaire. A la différence des méta-aramides obtenus à partir du chlorure de l'acide isophtalique (substitution en méta du noyau aromatique) et des copolymères poly-(paraphénylène/ 3,4' -oxydiphénylène terephthalamide – Kevlar 149 ou Technora), de fortes liaisons hydrogènes lient les macromolécules entre elles.

5.3.1 Procédé d'obtention des fibres de para-aramide haut module

La polycondensation du PPD-T est la première étape du procédé. Le produit obtenu n'est pas fusible et très difficilement soluble. C'est pourquoi l'opération de filage nécessite sa mise en solution dans de l'acide sulfurique. La solution obtenue a des propriétés liquido-cristalline (lyotropre), c'est-à-dire que des domaines restent organisés sous forme de cristallites au sein du mélange liquide, ce qui favorise la formation d'un polymère orienté et à hautes performances mécaniques. Cette solution est extrudée à travers une filière sous haute pression en formant un fil qui dès sa sortie est coagulé dans de l'eau. Immédiatement après le fil est étiré à chaud afin de lui conférer une forte orientation moléculaire. L'opération de filage est suivie d'un lavage, d'une neutralisation, d'un séchage puis du bobinage. Le diamètre du fil est de 12 μm . Le cas échéant, les fils de para-aramide peuvent subir un traitement de surface pour améliorer leur compatibilité chimique avec les matrices.

5.3.2 Traitement de surface et ensimages

Pour les applications composites l'adhésion fibre-matrice reste une préoccupation principale pour l'obtention de composites à hautes performances, or les fibres d'aramide sont particulièrement inertes d'un point de vue chimique. Pour renforcer cette adhésion, plusieurs techniques existent, par exemple le traitement par plasma (Ar , CO_2 , N_2) s'est révélé efficace pour les fibres haut module mais contre-productif pour les fibres de copolymères. D'autres traitements par voie chimique tels que la sulfonation (DMSO) ou chlorosulfonation (SO_2Cl) conduisent à la création de groupes alkydes ou carboxydes à la surface des fibres. Toutefois ces traitements sont complexes et s'ils améliorent l'adhésion fibre – matrice, ils réduisent significativement les propriétés mécaniques initiales des fibres. Des traitements plus doux sont

aussi étudiés ; ils consistent à enrober les fibres d'un revêtement à base de latex ou de polymères compatibles avec la matrice finale [70].

5.3.3 Propriétés des fibres de para-aramide

Du fait de la forte orientation macromoléculaire des fibres leurs propriétés mécaniques dans le sens de l'étirement sont particulièrement élevées. En contrepartie de cet étirement, elles présentent un comportement anisotrope plus marqué que les fibres de verre et de carbone. Leur origine synthétique fait que leur masse volumique est une des plus faibles parmi les fibres de renforcement pour matériaux composites ; leurs propriétés spécifiques sont ainsi très élevées. La liste des avantages et inconvénients est dressée ci-dessous :

Avantages :

- bonne résistance spécifique à la traction,
- faible masse volumique,
- dilatation thermique nulle voire négative,
- absorption des vibrations, amortissement,
- excellente résistance aux chocs et à la fatigue,
- bon comportement chimique vis-à-vis des carburants.

Inconvénients :

- mauvaise résistance aux rayons UV,
- faible tenue en compression,
- reprise d'humidité importante (4 %) :
- étuvage avant imprégnation,
- perte de sa résistance balistique lorsqu'il est humide ;
- faible adhérence avec les résines d'imprégnation,
- usinage et découpes difficiles,
- décomposition thermique au-delà de 400 °C.

	Méta-aramide	Para-aramide		
	(1)	Bas module (2)	Haut module (3)	Copolymère (4)
Masse volumique (g/cm ³)	1,38	1,44	1,45	1,39
Résistance en traction (MPa)	700 à 850	2 760	2 760	3 400
Module de traction (GPa)	12 à 20	58	120	73
Allongement à la rupture (%)	15 à 30	3,3	2,4	4,5
Capacité thermique (kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹)	1,2	1,4	1,4	1,4
Conductivité thermique (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	0,13	0,05	0,05	0,05
Taux d'humidité (5) (%)	4,6	7	3,5	3
Indice d'oxygène limite (6) (K ⁻¹)	20 à 27	29	29	25
Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)	2 x 10 ⁻⁵	- 3,5 x 10 ⁻⁵	- 3,5 x 10 ⁻⁵	- 4 x 10 ⁻⁵
(1) Nomex® de DuPont et Conex® de Teijin.				
(2) Kevlar 29® de DuPont et Twaron® de Akzo.				
(3) Kevlar 49® de DuPont et Twaron HM® de Akzo.				
(4) Technora® de Teijin.				
(5) À l'équilibre, à 20 °C et 65 % HR (humidité relative).				
(6) IOL mesuré selon la méthode normalisée ISO 4589-1984 (cf. article Essais de réaction au feu [A 3 540], dans ce traité).				

Tableau XVII : Résumé des propriétés des fibres d'aramide [67]

Propriétés	à 25 °C	à 121 °C
Masse volumique..... (g/cm ³)	1,44	1,44
Résistance à la rupture (1).....(MPa)	3 620	3 170
Allongement à la rupture (1)..... (%)	2,9	2,8
Coefficient de Poisson (2).....	0,36	0,36
Module de traction (2) :		
— axial..... (GPa)	124	114
— transversal..... (GPa)	6,9	6,6
Module de cisaillement (2)		
— axial..... (GPa)	2,8	2,6
— transversal..... (GPa)	2,8	2,4
Coefficient de dilatation thermique (2) :		
— axial.....(K ⁻¹)	- 5,2 x 10 ⁻⁶	- 5,2 x 10 ⁻⁶
— transversal.....(K ⁻¹)	41,4 x 10 ⁻⁶	41,4 x 10 ⁻⁶
(1) Mesure en traction sur mèches imprégnées selon ASTM D-2343.		
(2) Valeurs déterminées sur un composite unidirectionnel.		

Tableau XVIII : Résumé des propriétés des fibres de para-aramide [67]

D'un point de vue de la tenue chimique, les fibres de para-aramide ne sont pas ou sont peu sensibles aux solvants organiques et aux huiles. Elles sont sensibles à l'action prolongée des bases concentrées et très sensibles aux acides [69]. Les fibres de copolymères possèdent des propriétés améliorées aux produits chimiques [68].

En résumé, les fibres de para-aramide sont isolantes d'un point de vue thermique et électrique, leurs propriétés thermomécaniques sont très élevées (Module d'Young spécifique, contrainte à la rupture en traction spécifique) et leur coefficient de dilatation thermique est négatif dans le sens des fils et assez important dans le sens transverse (ce qui est susceptible de provoquer la fissuration des matrices en cas de grandes amplitudes de températures). Au-delà de 350 °C sous air elles commencent à s'oxyder et perdent lentement leurs propriétés mécaniques, à 400 °C leur dégradation est rapide. Elles possèdent une excellente tenue au choc ainsi qu'un allongement à la rupture élevé. Leur prix est variable selon le fournisseur et l'application mais il reste (très) élevé, il est bien supérieur à celui du verre et parfois au-delà de certains grades de fibres de carbone, on peut l'estimer entre 10 et 30 €.kg⁻¹ sous forme de fibres.

5.4 Fibres à tenue en température améliorée.

Il existe de fibres de renforcement à comportement thermique amélioré. Parmi ces fibres on peut citer :

- les fibres de basaltes dont les propriétés sont voisines du verre avec une tenue en température, sous air, jusqu'à 700 °C,
- Les fibres céramiques, de silice, alumine, silice-alumine, carbures possèdent des propriétés jusqu'à des températures, sous air, voisines de 1000 °C.

Ces fibres sont assez peu utilisées dans le secteur des matériaux composites excepté pour des applications nécessitant des propriétés thermiques élevées.

Propriétés	Symbole	Unité	Verre E	Verre R/S	Verre D	Verre C
Masse volumique	ρ	kg/m ³	2 540	2 480	2 140	2 500
Résistance en traction	σ_t	MPa	3 400	4 400	2 500	2 800
Module d'Young	E	MPa	73 000	86 000	53 000	70 000
Coefficient de Poisson	ν		0,22	0,20	0,22	0,22
Module de cisaillement	G	MPa	33 000	39 000	24 000	31 000
Résistance en compression	σ_c	MPa	1 200	1 500	1 200	1 200
Allongement à la rupture (T)	ε	%	4,80	5,40	4,80	4,00
Résistance au cisaillement	τ	MPa	1 200	2 410	1 200	1 200
Dilatation thermique linéaire long	α	x10 ⁶ /K	5,0	3,0	3,0	8,5
Dilatation thermique linéaire trans	α	x10 ⁶ /K	5,0	3,0	3,0	8,5
Conductivité thermique	λ	W/m.K	1,05	2,94	1,00	1,05
Capacité calorifique massique	Cp	J/g.K	800	735	800	711
Prix		€/kg	1 à 3	4	4	4

Propriétés	Carbone HR	Carbone HM	Carbone UHM	Para-aramide	
				Bas module	Haut module
Masse volumique	1 780	1 800	1 950	1 450	1 450
Résistance en traction	2 800	2 200	1 800	2 300	2 300
Module d'Young	200 000	400 000	600 000	70 000	130 000
Coefficient de Poisson	0,20	0,20	0,20	0,35	0,33
Module de cisaillement	91 000	181 000	272 000	30 000	56 000
Résistance en compression	1 800	1 300	1 300	2 800	2 500
Allongement à la rupture (T)	1,50	0,75	0,40	4,00	2,50
Résistance au cisaillement	1 800	1 300	1 300	520	470
Dilatation thermique linéaire long	0,2	0,8	0,8	-2,0	-2,0
Dilatation thermique linéaire trans	20	20	20	60	60
Conductivité thermique	175,00	175	175	0,05	0,05
Capacité calorifique massique	800	800	800	1 050	1 050
Prix	20	40	100	15	20

Tableau XIX : Propriétés thermomécaniques standards des fibres

5.5 Présentations industrielle des renforts.

Les filaments unitaires de renfort ne sont jamais utilisés sous cette forme dans l'industrie des matériaux composites pour des raisons évidentes de dimensions. Pour la mise en œuvre des fibres de renforcement, un grand nombre de possibilités s'offrent à l'utilisateur, elles sont issues des industries du textile.

On peut scinder les renforts en 8 catégories :

- les fils et mèches,
- les mats et non tissés,
- les renforts tissés,
- les renforts unidirectionnels,
- les renforts multiaxiaux,
- les renforts tressés,
- les renforts tricotés,
- les renforts tridimensionnels.

Le choix des fibres et des renforts se fera en fonction du matériau composite désiré. Avant de lister et décrire succinctement les différentes formes industrielles de renforts, il paraît important de citer les grandeurs communes qui les caractérisent. Les caractéristiques des fibres sont données dans les documentations techniques des producteurs, certaines d'entre elles ont déjà été citées dans ce chapitre par exemple: la masse linéique, la masse volumique, le traitement de surface, la ténacité, l'allongement à la rupture...

Les renforts textiles sont caractérisés par :

- leur grammage ou masse surfacique exprimée en g/m^2 ,
- le taux de liant et la nature du liant (pour les mats),
- la masse linéique du fil,
- le nombre de fibres par fil,
- la nature du renfort,
- le nombre de fils sens chaîne et le nombre de fils sens trame,
- l'embuvage du fil (longueur du fil à plat qui tient compte des ondulations)
- Le type d'armature,
- La laize (largeur),
- la proportion des renforts pour les hybrides,
- la construction du tricot,
- la forme du tressage,
- l'orientation des fils (0° , 90° , $+45^\circ$, ...)
- les combinaisons tricots / tressage / tissages
- le type de couture.

5.5.1 Les fils et mèches

Les fibres sont assemblées sous forme de fils ou mèches (plusieurs centaines voire milliers de fibres) par torsion et/ou retordage et/ou câblage. Les figures 32 et 33 suivantes montrent des clichés de fils de verre respectivement sous forme de roving – continu- et coupées..

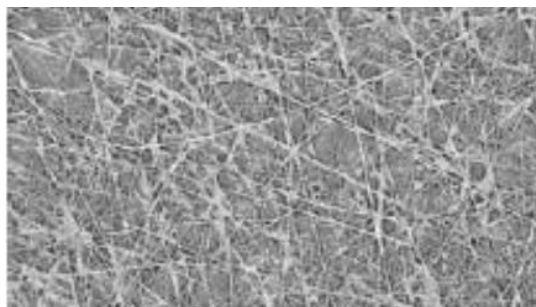
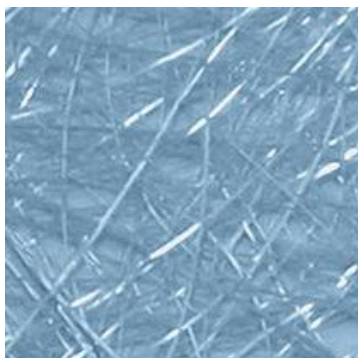


Figures 32 et 33 : fils de verre continu et coupé.

5.5.2 Les mats et non tissés

Les fils précédents sont coupés à une longueur de quelques centimètres, déposés sur un tapis roulant de manière aléatoire mais en maîtrisant l'épaisseur. Pour que cet ensemble se tienne, on pulvérise un liant liquide –dit liant émulsion- ou une poudre thermoplastique sur les fils afin d'obtenir un renfort fourni sous forme de rouleaux de plusieurs dizaines voire centaines de mètres et ayant une largeur d'un à deux mètres. Les mats de verre se déclinent en plusieurs grammages qui vont le plus souvent de 100 à 1000 g.m⁻². Les mats sont en général destinés aux matériaux composites de faibles performances et sont essentiellement en fibres de verre.

Pour des grammages plus faibles (< 100 g.m⁻²) on utilise des voiles non tissés qui peuvent être en verre, en carbone ou en para-aramide selon les applications et les fonctions désirées. Le voile de verre consiste en un filament de verre continu déposés aléatoirement assemblé par un liant thermoplastique dont la nature varie avec l'usage. Ces voiles sont souvent utilisés à la surface des composites comme barrière chimique, ils garantissent également un bel aspect final à la pièce.



Figures 34 et 35 : Mat et voile de verre

5.5.3 Les renforts tissés

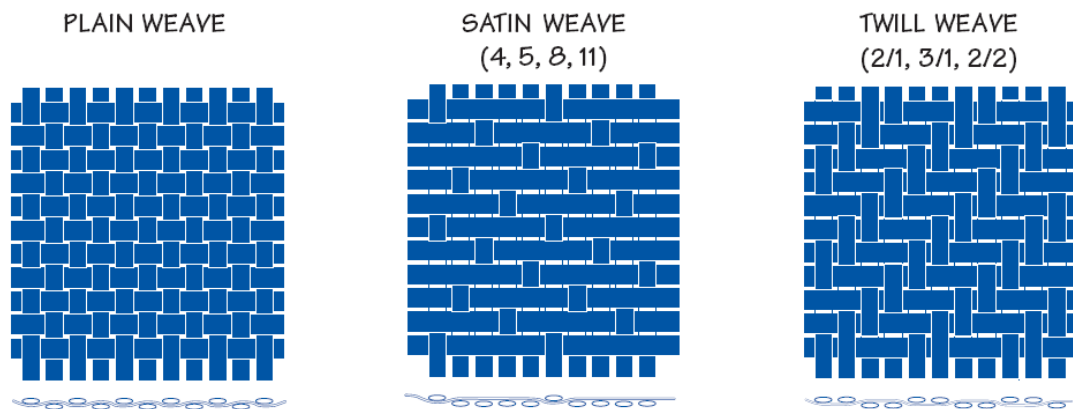
Les renforts tissés sont créés sur un métier à tisser à partir de fils positionnés à 0° et 90 ° les uns par rapport aux autres et entrelacés pour former des réseaux de figures géométriques. Dans un tissu, la direction des fils placés parallèlement au sens long du métier (0°) est appelée *chaîne*, la direction perpendiculaire (90°) est appelée *trame*. Les trois armatures de base des tissus sont la toile ou taffetas, le satin, le sergé ; elles sont ensuite déclinées avec un grand nombre de variantes en fonction notamment de la déformabilité souhaitée du renfort.

La **toile** est constituée d'une chaîne et d'une trame qui s'entrecroisent alternativement. Le tissu obtenu est plat et relativement peu déformable, l'ondulation entre chaîne et trame est maximale ; elle dépend du rayon du fil.

Le tissage **sergé** est plus souple que le précédent. Le fil de chaîne et le fil de trame s'entrecroisent alternativement tous les 2x2 ou 4x4 fils de chaîne et de trame. Il offre une meilleure drapabilité que la toile, les ondulations des fils sont plus faibles.

Pour une armature **satin** le fil de trame n'entrecroise pas tous les fils de chaîne. Il existe plusieurs types de satin définis par un chiffre. Dans un satin de 7 avec décrochement de 2 la trame entrecroise un fil de chaîne tous les 6 fils et le fil de trame suivant entrecroisera la chaîne deux fils plus loin. La duite est le nom donné aux passages de la trame à travers la chaîne. Ce genre de tissage offre la meilleure drapabilité et le minimum d'ondulations.

La figure 36 schématise les trois armatures.



Plain weave : Tissage Toile
Satin weave : Tissage Satin
Twill Weave : Tissage Sergé

Figure 36 d'après [71]

Les exemples de la figure 36 montrent des tissages équilibrés où le nombre et la nature des fils qui s'entrecroisent sont les mêmes. Il peut être avantageux de déséquilibrer les renforts en chaîne ou en trame afin de favoriser le renforcement d'une direction et de réaliser des renforts hybrides pour pallier par exemple le faible comportement au choc du carbone en ajoutant du para-aramide (cf figure 37).



Figure 37 : Renfort hybride carbone –aramide.

5.5.4 Les renforts unidirectionnels

Comme évoqué précédemment il peut-être avantageux d'utiliser des renforts déséquilibrés voire unidirectionnels (UD - les fibres sont dirigées dans une seule

direction). C'est par exemple le cas des skis qui travaillent préférentiellement dans leur longueur.

Les renforts unidirectionnels peuvent être constitués de fils maintenus dans la bonne direction par un filet de colle déposé transversalement. Ils peuvent également être tissés avec un fil de trame très fin ou enfin cousus avec un ou plusieurs fils polyester.

Les UD sont difficilement déformables dans le sens de fibres. Il existe des UD chaîne, des UD trame.

Ils confèrent aux composites des propriétés fortement anisotropes.



Figure 38 : Renfort tissé UD carbone avec trame de verre.

5.5.5 Les renforts multiaxiaux

Les renforts multiaxiaux sont constitués d'un empilage de renforts unidirectionnels dirigés dans plusieurs directions. Ils offrent ainsi la possibilité de réaliser des matériaux multicouches dont chaque couche possède une orientation par rapport au plan (e.g. $0^\circ/+45^\circ/-45^\circ/0^\circ$). Les couches sont généralement cousues entre elles.

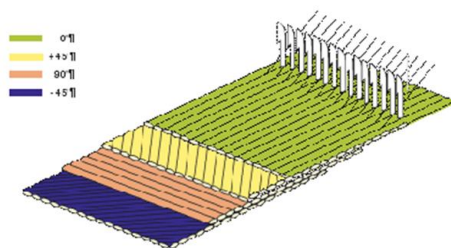


Figure 39 : représentation schématique d'un renfort multiaxial

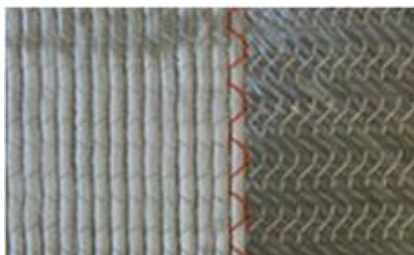


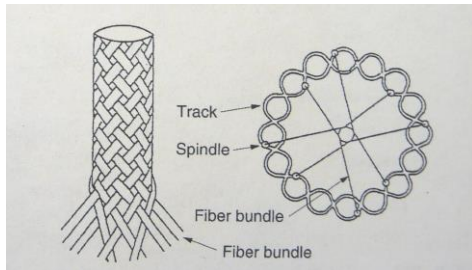
Figure 40 : Renfort verre multiaxial ($0^\circ/+45^\circ$).

Construire un composite à l'aide de renforts multiaxiaux permet de positionner les renforts dans la direction des contraintes et d'optimiser ainsi les performances de la structure.

5.5.6 Les renforts tressés

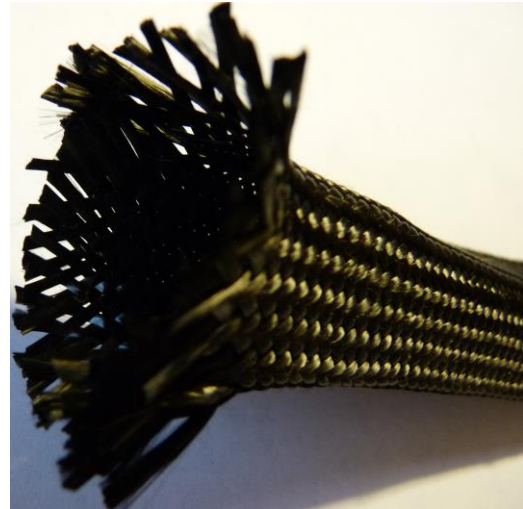
Les renforts tressés sont destinés à réaliser des structures tubulaires, cylindriques et réservoirs creux. Une tresse est un système de trois fils ou plus entrelacés de telle sorte que deux fils s'enroulent en diagonale l'un autour de l'autre (figures 41 et 42). Comme en tissage, il existe différentes armures qui dépendent des séquences d'entrecroisement des fuseaux (diamond, regular, hercules) et il est possible

d'introduire des fils longitudinaux permettant de renforcer les caractéristiques mécaniques dans cet axe (tresses triaxiales) [72]. Les renforts tressés peuvent être créés en forme autour d'un mandrin. Les machines à tresser permettent de réaliser des tresses plates. Elles sont constituées de plusieurs dizaines voire centaines de bobines ou canettes qui alimentent en fils un fuseau qui permet l'alimentation du fil sous tension autour d'un mandrin (voir figure 41).



Figures 41 : Schéma d'une tresse et du fuseau.

Figure 42 : Tresse carbone



5.5.7 Les renforts tricotés

Le tricotage est une technique de production de textiles en entremêlant de boucles de fils de renforts. Une série de mailles tricotées ou boucles entrelacées est formée par l'intermédiaire d'une aiguille qui attrape le fil et le fait passer dans une boucle déjà existante pour en former une nouvelle. Dans une structure tricotée (voir figure 43) la largeur du tricot est appelée rangée alors que la longueur est appelée colonne. On peut obtenir plusieurs types de tricots qui dépendent de la direction dans laquelle les boucles sont formées, le tricotage peut être scindé en deux familles : les tricots à mailles jetées ou tricotage chaîne et les tricots à maille cueillies ou tricotage trame. D'autres formes de tricotages sont possibles en associant par exemple tricotage et tissage pour bloquer une direction.

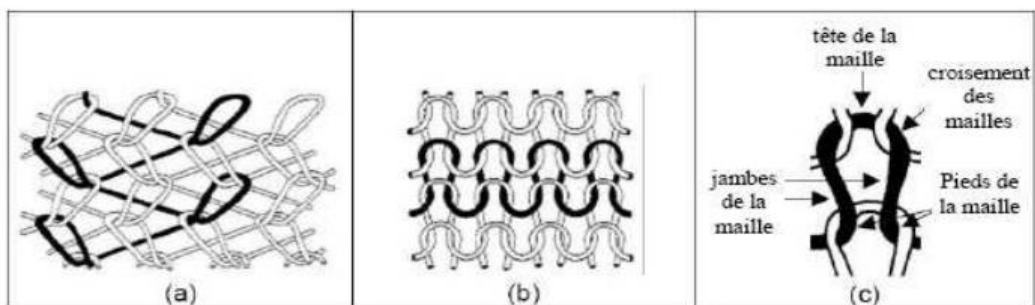


Figure 43 : (a) tricot à mailles jetées- (b) tricot à mailles cueillies – (c) détail d'une boucle à maille cueillie. [73]

La structure ainsi obtenue donne au tricot une importante déformabilité se traduisant par une modification de la structure de la maille sous de faibles charges, ce qui confère à ce type de textile une excellente drapabilité. Le tricotage permet en outre de réaliser des préformes fibreuses directement à la forme de la pièce finale, comme par exemple des pièces tubulaires, coniques, en forme de dômes, des

jonctions de tubes sans couture ou bien des préformes avec des trous sans nécessité de découpe ni perçage et donc sans discontinuité des fibres [74]. L'inconvénient majeur des renforts tricots est leur grande déformabilité qui ne permet pas d'exploiter les propriétés mécaniques des fibres. En effet, lorsqu'on étire la structure tricotée les fibres ne sont pas immédiatement sollicitées, c'est d'abord la boucle qui se déforme jusqu'à ce qu'elle soit bloquée. L'effort résultant de la déformation est donc très faible. De ce fait, les structures tricotées sont peu utilisées dans l'industrie des matériaux composites.

5.5.8 Les renforts tridimensionnels

Les renforts précédents intéressent essentiellement le plan ; l'orientation des fils permet à la structure de travailler suivant deux ou plusieurs directions principales mais toujours situées dans un plan orthogonal. Les renforts ne sont pas orientés dans la direction perpendiculaire à ce plan. En d'autres termes, un matériau renforcé avec de tels renforts ne possède pas de propriétés mécaniques dans le sens de l'épaisseur. La réalité est un peu moins tranchée car il existe des interactions fortes entre les fibres et la matrice lorsque les matériaux sont sollicités par exemple en cisaillement interlaminaire voire en compression et en traction perpendiculaires au plan.

C'est pour répondre à cette lacune, *notamment pour les composites épais* que des structures de renforts ont été développées en trois dimensions.

Une construction tridimensionnelle typique est présentée sur la figure 44. Les procédés d'obtention de ces renforts combinent toutes les technologies déjà évoquées aux paragraphes précédents, le tissage, le tricotage, le tressage. Il est ainsi possible de réaliser des tissus 3D en forme. Ils sont fabriqués suivant les mêmes concepts que les tissus 3D multicouches plans avec cependant un dispositif spécial (mécanique Jacquard électronique) permettant de lier ou non les fils de chaîne par la ou les trames. Ainsi, suivant le nombre de fils pris ou laissés, la section de la préforme peut-être ajustée [75].

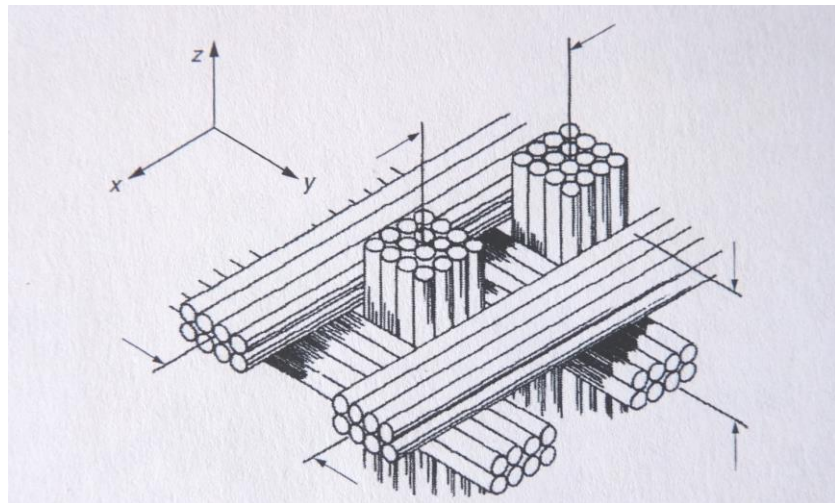


Figure 44 : Structure tissée 3 D typique [59]

L'utilisation de ce type de renfort reste assez marginale ; ils sont principalement destinés à des applications aéronautiques très spécifiques (radomes, aubes de turbines, têtes de missiles).

Tous les renforts se présentent commercialement sous forme de rouleaux de différentes largeurs allant de quelques mètres à quelques centimètres.

6 LA CROISSANCE DES NTC SUR DES FIBRES

Depuis moins de dix ans plusieurs publications scientifiques font état de travaux ayant pour objet la croissance de nanostructures carbonées sur divers supports. Parmi les supports les plus étudiés on trouve les fibres de verre, de silice, de carbone, de para-aramide (Kevlar®), des non tissés de carbone et de verre, ainsi que des supports sous forme de films, plaques métalliques et minéraux. Les supports fibreux sont les plus étudiés car la croissance de NTC sur des fibres est susceptible d'améliorer très significativement les performances mécaniques, thermiques, électriques, chimiques de ces fibres lorsqu'elles sont par exemple présentes au sein d'un matériau composite. Le principe repose sur la création d'un matériau fibreux tridimensionnel. Les fibres gardent sensiblement leurs propriétés initiales dans le plan et les NTC amènent les propriétés dans une troisième dimension. C'est ce que l'on appelle dans ce travail des matériaux hybrides multidimensionnels. Pour bien comprendre de quoi il s'agit, la figure 45 montre la surface d'une fibre de verre sur laquelle ont cru des nanotubes de carbone.

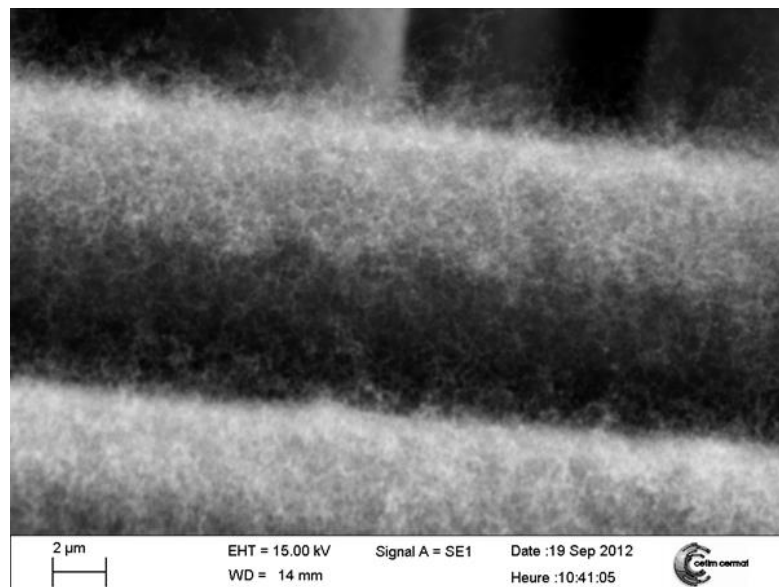


Figure 45 : Nanotubes de carbone sur des fibres de verre. (Vue au MEB réalisée par nos soins)

Parmi les méthodes de croissance identifiées on note :

- La méthode chimique
- La méthode par dépôt chimique en phase vapeur
- La méthode par déposition électrophorétique (EPD en anglais)
- La méthode flamme

Il est à noter que plusieurs dénominations caractérisent la croissance de nanotubes de carbone sur des fibres et/ou autres supports parmi ceux relevés dans la littérature :

- Greffage (grafting)
- Structures hiérarchiques (hierachical structures)
- Fibres et NTC infusés (infuser = créer une liaison chimique)
- Fuzzy fibres (Fibres « crépues »)

6.1 Le greffage chimique

De nombreuses études ont été menées notamment pour optimiser l'introduction de NTC dans les matrices polymères pour les renforcer. Dans ce cas, il conviendrait de parler de compatibilisation et puis de greffage. Le principe repose sur la fonctionnalisation du NTC afin d'en incorporer plus et de renforcer l'effet des NTC au sein de différentes matrices en greffant une partie du polymère avec la partie fonctionnalisée du NTC. Spitalskya et al. [76] font une revue exhaustive des possibilités de greffage et d'agents de compatibilisation sur les nanotubes de carbone, des compatibilités potentielles avec différents polymères. Ils présentent également un certain nombre de propriétés résultantes de l'apport des NTC.

Concernant plus particulièrement le greffage de NTC sur des fibres, là aussi plusieurs possibilités ont été étudiées. Par exemple, He et al. [77] étudient la fonctionnalisation par de l'hexaméthylène diamine (HMD) à l'extrémité des NTC permettant leur greffage chimique sur des fibres de carbone préalablement traitées du Chlorure d'acyle. Ce dernier traitement est obtenu après oxydation de la fibre de carbone avec de l'acide nitrique et après chloration de la fonction acide obtenue par du chlorure de thionyle. La fonction C-O-Cl attenante à la fibre de carbone réagit avec la fonction diamine des NTC pour donner une amide et créer ainsi une liaison chimique entre la fibre et le NTC. Ils montrent dans cette étude que la quantité de NTC greffés à la surface des fibres en augmente la masse de 1,2 %.

Dans une autre étude, MEI et al. [78] oxydent à la fois les NTC et les fibres de carbone pour créer à leur surface de liaisons acides (-COOH) qui seront par la suite utilisées pour réagir avec un dendrimère polyamidoamide (PAMAM). Le procédé est résumé sur la figure 46.

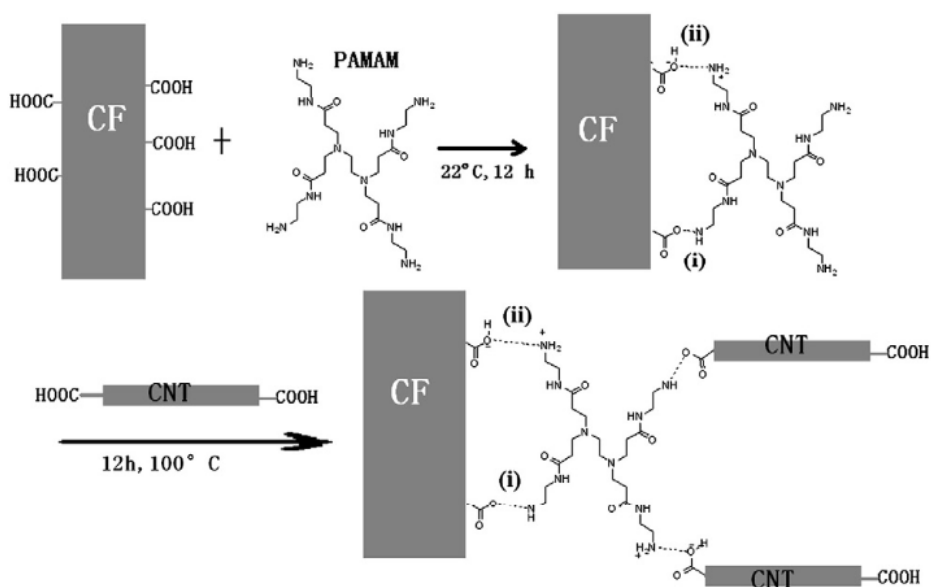


Figure 46 : Greffage chimique de NTC sur des fibres de carbone [78].

Récemment cette équipe [79] a préparé des structures hiérarchiques fibres de carbone – NTC pour déterminer la contrainte d'arrachement d'un NTC sur la fibre de carbone. Le greffage Fibres – NTC est réalisé dans les conditions décrites dans les travaux précédents [78]. Les efforts et contraintes sont déterminés par un essai de « traction » à l'aide un microscope à force atomique muni d'un nano-manipulateur et d'un nano-capteur de force. Les résultats sont très dispersés. La

contrainte maximale calculée est comprise entre 5 et 90 MPa. Pour expliquer une telle variation, les auteurs avancent l'hypothèse d'un double phénomène de greffage, l'un chimique par greffage, l'autre physique par adsorption.

Par ailleurs, Laachachi et al. [80] oxydent les nanotubes de carbone avec un mélange d'acide sulfurique et nitrique (7h à 60 °C) tandis que les fibres de carbone sont placées dans un four à 600 °C pour désensimage puis oxydation (en trois étapes). Par la suite le greffage entre les deux s'opère après avoir dispersé les NTC dans de l'acétone (ou autre solvant polaire) et déposé goutte à goutte cette dispersion sur les fibres de carbone. Les fibres sont ensuite traitées thermiquement pour accélérer les réactions puis lavées et séchées.

Ces études démontrent que le greffage de NTC par voie chimique sur des fibres, notamment de carbone, est possible. Toutefois, les méthodes utilisées sont particulièrement délicates, longues, et peu respectueuses de l'environnement ce qui ne permet pas d'envisager à court et moyen terme une diffusion plus large de ces procédés.

6.2 La croissance par dépôt chimique en phase vapeur

La croissance de NTC sur fibres et/ou autres supports est, de loin, le procédé qui a été le plus étudié. Ce procédé est très voisin de celui permettant la synthèse de NTC. Un mélange de gaz vecteur et catalyseur (ammoniac, hydrogène, azote) véhicule un hydrocarbure (éthylène ou acétylène ou méthane) jusqu'à une chambre de réaction maintenue à température élevée (550 à 1000 °C) dans laquelle est placé le support revêtu d'un catalyseur (métaux de transition) préalablement déposé. La pression de la chambre varie selon les procédés. Les produits formés dépendent essentiellement de la nature du gaz et de la nature du catalyseur (matériau, taille). Plusieurs variantes de ce procédé existent par exemple le procédé avec génération de plasma, qui par couplage avec un générateur Haute Fréquence ou micro-onde permet d'orienter les NTC dans une direction par rapport au champ électrique selon le mode d'excitation. Les durées d'exposition des supports peuvent varier selon le procédé de quelques minutes à plus de 30 minutes.

On voit apparaître la croissance des nanostructures de carbone sur des fibres au début des années 2000, Boskovic et al. [81] font croître des Nano Fibres de Carbone (NFC) orientées sur des tissus de fibre de carbone en utilisant le procédé plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD) à température basse (inférieure à 400°C). Les conditions opératoires sont assez similaires au procédé décrit ci-dessus.

De Riccardis [82] fait croître des NTC sur des mèches de carbone en utilisant la méthode du filament chaud CVD (Hot Filament CVD). Le catalyseur à base de Nickel est électro-déposé sur la mèche de carbone type T300 (6K). L'objectif de cette étude est de caractériser « grossièrement » l'ancrage des NTC sur la mèche de carbone. Les essais réalisés montrent que les NTC sont solidement ancrés dans la mèche par l'intermédiaire des clusters métalliques.

Les opérations successives de traitement des fibres (désensimage, dépôt du catalyseur, mise en température jusqu'à 900 °C) sont susceptibles de dégrader sensiblement les propriétés initiales des fibres. Zhang et al. [83] ont montré que la résistance en traction et le module d'Young de fibres de carbone T650 étaient peu affectés dès lors que la température n'excédait pas 750 °C pendant une période de 15

minutes. Les figure 47 et 48, présentent les résultats des essais mécaniques menés sur des filaments traités ou non.

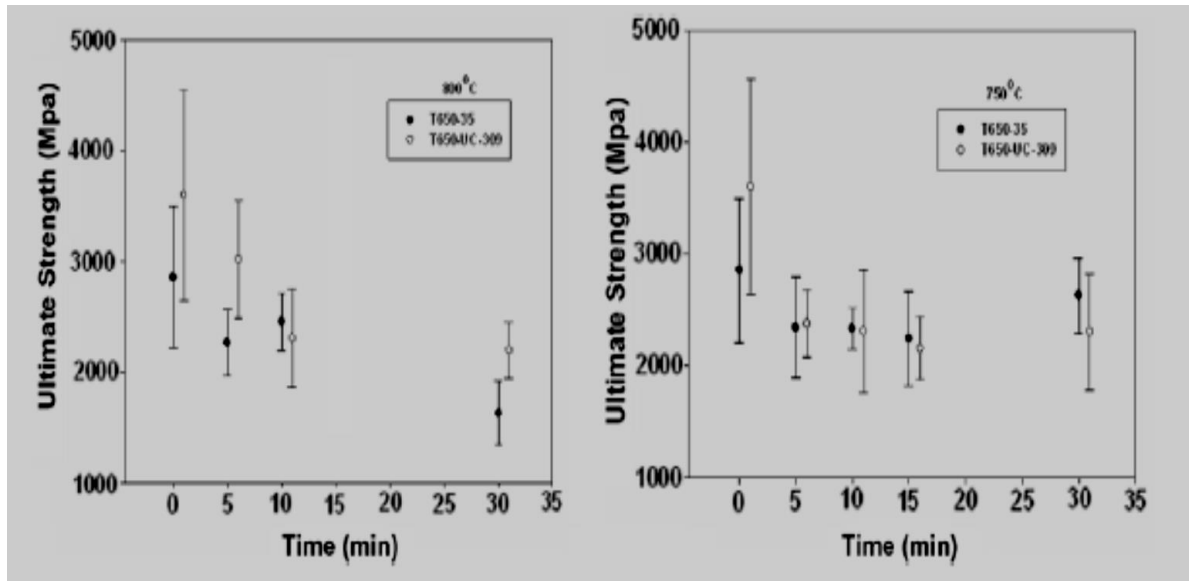


Figure 47 : Effet de la durée de croissance des NTC à 800 °C et 750 °C sur la contrainte à la rupture en traction des filaments.

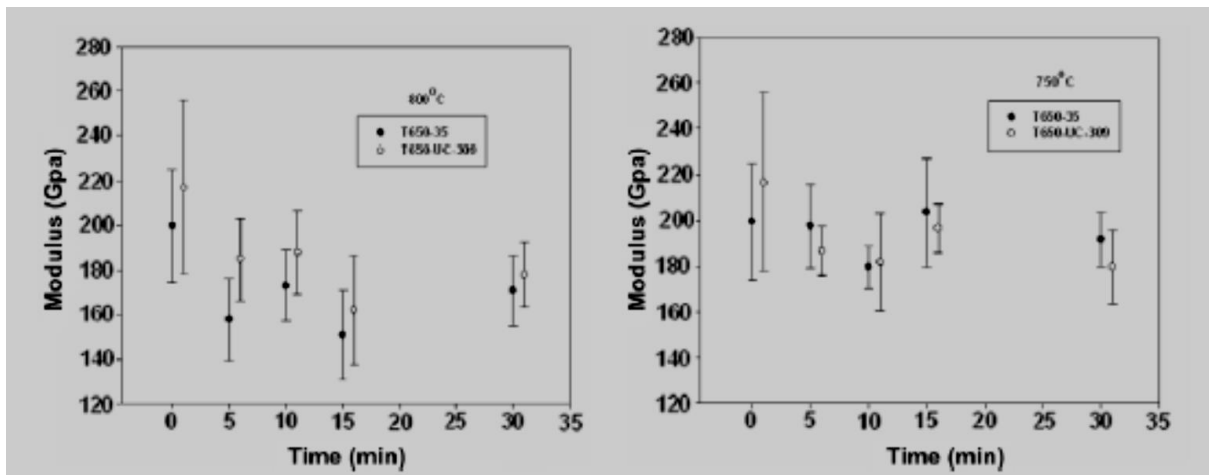


Figure 48 : Effet de la durée de croissance des NTC à 800 °C et 750 °C sur le module d'Young des filaments.

Des études similaires ont été conduites sur des fibres de silice en utilisant la méthode d'injection CVD caractérisée par le fait que le catalyseur de croissance des NTC et les gaz sont injectés simultanément dans le four à 760 °C [84]. Dans cette étude, les auteurs mesurent les propriétés physiques et mécaniques de fibres de silice sur lesquelles ont cru des NTC. Ils mesurent en particulier les propriétés en traction de fibres, la résistance au cisaillement entre fibre et matrice et procèdent à des mesures de surface spécifique (BET) et à des mesures de mouillabilité. Le greffage obtenu est présenté sur la figure 49.

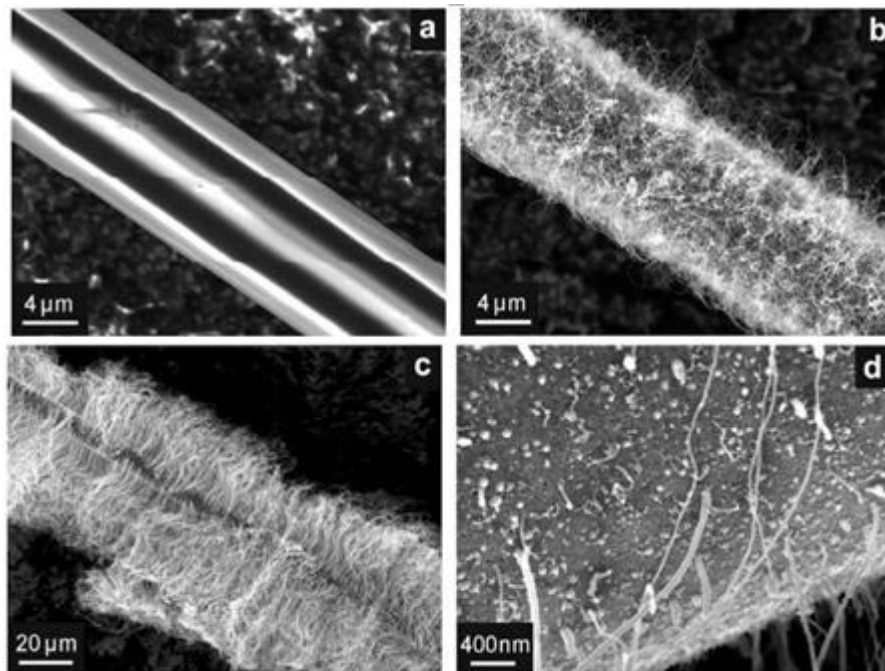


Figure 49 : fibre, sans traitement et désensimée (a), après 12 min (b), 15 min (c) d'exposition, après extraction volontaire des NTC.

Les essais de mouillabilité sont assez spectaculaires, la figure 50 montre le mouillage d'une goutte de PMMA sur la fibre traitée ou non.

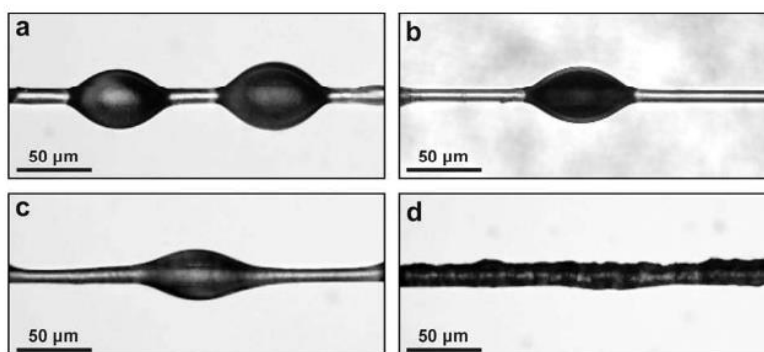


Figure 50 : Test de mouillabilité sur la fibre sans traitement (a), désensimée (b), après 12 min (c) et après 15 min de croissance de NTC (d) [84].

La surface spécifique des fibres traitées durant 15 minutes est 20 fois plus grande que celle des fibres non traitées ($0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$). La contrainte de cisaillement augmente de $9,5 \text{ MPa}$ à $24,3 \text{ MPa}$ (+150 %) avant et après traitement 12 minutes. Ce qui démontre l'action bénéfique de la croissance qui pourrait laisser croire à un greffage des NTC sur le support. Enfin, les propriétés mécaniques en traction des fibres sont légèrement altérées (résistance à la rupture en traction) ou croissent (module d'Young).

Propriétés	Fibres non traitées	Fibres traitées 12 min	Fibres traitées 15 min
Surface spécifique (m ² /g)	0,2	1,2	4,5
Rupture en traction en MPa	1125	900	750
Module d'Young en MPa	58 000	78 000	80 000
Contrainte de cisaillement (IFSS) en MPa	9,5	24,3	17
Angle de contact en °	26	10	0

Tableau XX : Résumé des propriétés des fibres de silice sans et avec greffage de NTC. Cette même équipe a réalisé les mêmes mesures sur des fibres de carbone IM7 [85] préalablement oxydées dans de l'acide nitrique. La durée d'exposition des fibres est de 1h. Les résultats sont présentés dans le tableau XXI.

Propriétés	Fibres non traitée	Fibres traitées 60 min
Surface spécifique (m ² /g)	0,7	1,7
Rupture en traction en MPa	5890	4950
Module d'Young en MPa	298 000	292 000
Contrainte de cisaillement (IFSS) en MPa	12,5	15,8
Angle de contact en °	27,4	21,6

Tableau XXI : Résumé des propriétés des fibres de carbone sans et avec greffage de NTC

Une étude assez semblable a été menée par An et al. [86] sur des fibres de carbone (T300 3K) tissées sur lesquelles les NTC ont cru verticalement. L'acétylène est la source de carbone, l'hydrogène le catalyseur de réaction, le ferrocène le catalyseur de croissance et la température du four est maintenue à 750 °C. Les auteurs mesurent la mouillabilité, la résistance au cisaillement et les propriétés en traction des fibres traitées. Les mesures de mouillabilité montrent une tendance inverse à la précédente étude, c'est-à-dire que la mouillabilité diminue pour l'eau, le diiodométhane et une résine époxy (Epon 51). Les propriétés en traction (résistance à la rupture et module d'Young) restent stables (3860 MPa pour 3780 MPa (traitée) et 231 GPa pour 225 GPa (Traitée) respectivement). L'IFSS (Interlaminar Fracture Shear Strength ou Résistance au cisaillement interlaminaire) passe de 62 à 125 MPa.

De façon assez originale, Park et al. [87] étudient l'efficacité de filtres à air en fibres de verre sur lesquelles ont cru des NTC. Les conditions de croissances sur les filtres, préalablement traitées avec du Fer, sont effectuées à 650 °C avec comme source de carbone de l'acétylène. L'étude montre que l'efficacité de la filtration de particules comprises entre 100 et 1000 nm croît de 8 à 15 % (fibres non traitées et traitées). De même, l'efficacité des filtres traités NTC est très importante en ce qui concerne les

tests antibactériens, 96 % des E. Coli incubés sur des filtres non traités survivent alors que ce chiffre passe à 16 % pour des filtres traités NTC.

Très récemment, une équipe de l'université du Maryland (Baltimore) associée à une start-up (Applied Nanostructured solutions – ANS) filiale de Lockheed Martin, a développé un procédé de plasma CVD basse température destiné à faire croître des nanotubes de carbones sur des fibres de verre, de carbone et d'aramide [88-89]. Dans ces brevets les inventeurs redéfinissent la croissance de NTC sur des fibres par le terme « Infusion » qui évoque une liaison chimique entre le substrat et le NTC. Ce procédé repose sur l'infusion de NTC sur des fibres en continu. Il s'agit d'un procédé de croissance dans lequel des fibres, mèches, tissus sont introduits séquentiellement dans un four à plasma. Après traitement de la surface notamment désensimage puis revêtement d'un dépôt de catalyseur, le substrat est chauffé à une température comprise entre 500 et 1000 °C, pour engendrer, dans le plasma de gaz source de carbone, un greffage de nanotubes de carbone. La figure 51 montre le principe du pilote de production.

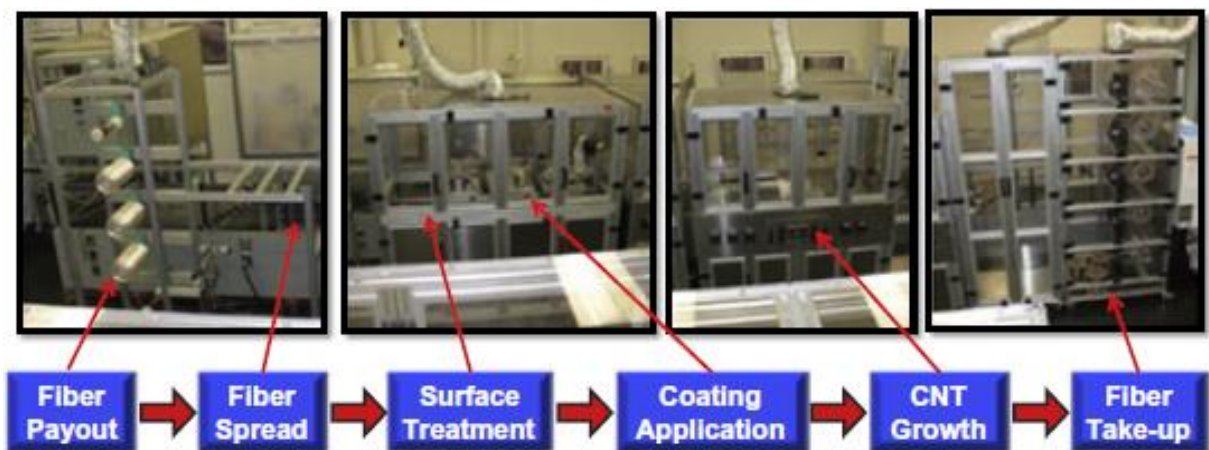


Figure 51 : Pilote de production ANS selon [88]

Wardle [90] au département d'aéronautique et d'astronautique du « Massachusetts Institute of Technology MIT » travaille sur la croissance de NTC sur des fibres de silice, d'alumine et de céramique depuis quelques années. Ses travaux se concentrent principalement sur un procédé CVD permettant l'obtention de NTC alignés. Dans l'article son équipe étudie l'influence des principaux paramètres sur la croissance et la densité de la « forêt » de NTC sur un tissu d'alumine. Le catalyseur utilisé est le nitrate de Fer (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en solution dans de le propanol-2. Le procédé de croissance repose sur le principe suivant :

- Un échantillon de tissu (0°/90°) de 2 x 4 cm est trempé dans la solution de catalyseur, puis séché à température ambiante pendant 4 à 6h,
- L'échantillon de tissu est placé dans un tube quartz de 22 mm de diamètre et 30 cm de long,
- A température ambiante le four est purgé avec de l'hélium, puis amené progressivement à 750 °C (qui correspond à une température de 800 °C dans le tube) tout en conservant un léger débit d'hélium,
- Le tube est alors balayé par de l'Hydrogène durant au plus 5 minutes,
- Finalement, l'acétylène, source de carbone (C_2H_4) est ajouté au mélange H_2 , He pendant 5 minutes.

Les variables de cette étude sont les suivantes : le taux de nitrate de fer dans la solution de propanol-2, le temps de balayage à l'hydrogène avant l'introduction de l'acétylène et la position de l'échantillon dans le four.

Les résultats montrent que pour obtenir une croissance régulière et dense de NTC, le taux de catalyseur ne peut pas être inférieur à 50 mM de Fe, la durée de prétraitement par l'hydrogène doit être de 2 minutes et la position de l'échantillon dans le four doit être médiane. L'hydrogène permet d'obtenir des tailles de particules de catalyseur plus homogène mieux réparties à la surface des fibres. Quant à la position de l'échantillon optimale elle correspond à la zone préférentielle dans laquelle les espèces gazeuses, provenant de la décomposition de l'acétylène, sont les plus présentes et les plus actives.

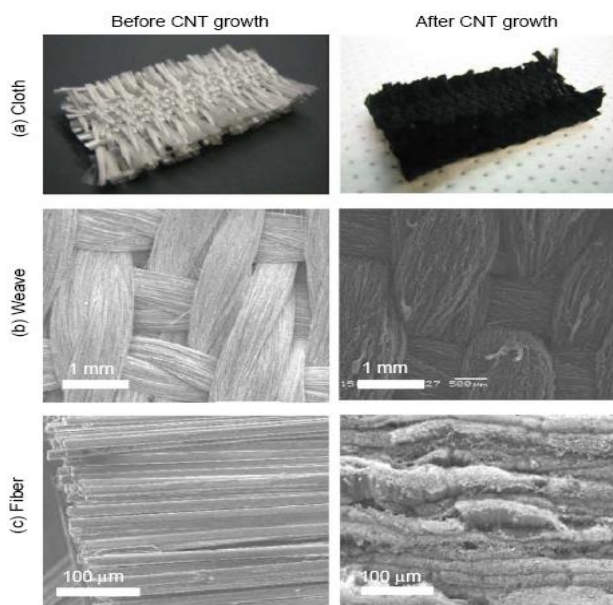


Figure 52: Tissu de fibres d'alumine avant et après traitement. Obtention de « Fuzzy fibers » d'après [90]

6.3 Le greffage par dépôt électrophorétique

Le procédé par dépôt électrophorétique (ElectroPhoretic deposition EPD) consiste à mettre en suspension stabilisée les nanotubes de carbone dans de l'eau qui sous l'influence d'un champ électrique vont migrer et se déposer sur une électrode. Le procédé peut, par exemple, être décrit comme suit [91]: Les NTC sont préalablement oxydés dans une solution d'acide nitrique et sulfurique (1:3 en volume) à 120 °C durant 30 minutes. Ils sont ensuite nettoyés avec de l'eau à pH 7. La suspension aqueuse de NTC a une concentration de 0,45 mg/ml de NTC. Un tensio-actif et un agent améliorant la charge électronique des NTC sont introduits dans la suspension (triton X-100 et Iode pure respectivement). Pour améliorer la qualité de la suspension elle peut être soumise à un bain aux ultra-sons. La préparation de la suspension est une étape clé du procédé. De nombreux mélanges ont été décrits dans la littérature. Pour réaliser un greffage sur des fibres de carbone, Guo et al. [92] placent les fibres dans un cadre plastique à l'aide d'un adhésif conducteur qui est ensuite positionné dans la cellule contenant la suspension de NTC. Une plaque de graphite est placée à l'opposé des fibres pour faire office de contre-électrode. Les deux électrodes à 2 cm l'une de l'autre, sont parcourue par une tension électrique de 20 V durant une période de 15 minutes. Une assistance par ultrasons est nécessaire.

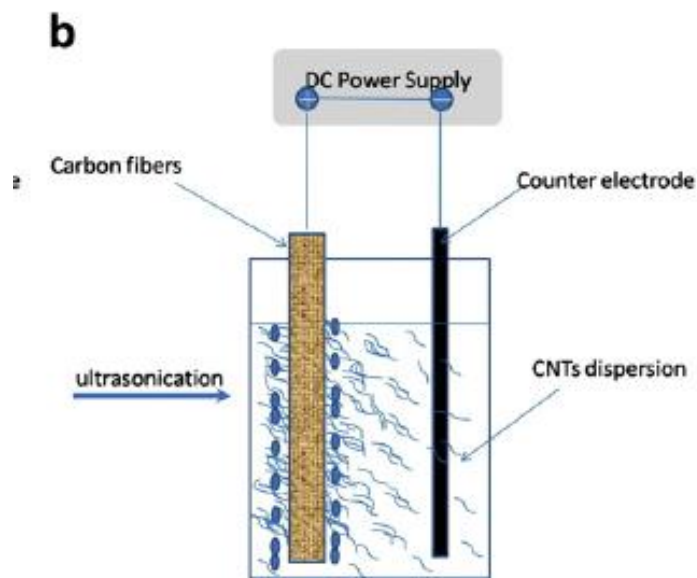


Figure 53 : Description schématique du procédé EPD

Après le dépôt, les fibres de carbone revêtues sont lavées à l'eau et séchées. Les auteurs déterminent les propriétés en traction des filaments, puis après avoir réalisé un composite, ils déterminent la contrainte de cisaillement interlaminaire. La contrainte à la rupture en traction et le module de Weibull⁹ des fibres traitées sont identiques voire bien meilleurs que ceux de la fibre initiale. La contrainte à la rupture en cisaillement est accrue de 70 %. La figure 54 détaille le type de greffage obtenu par cette technique.

Ces valeurs ont été confirmées et enrichies par cette équipe [93]. Le tableau XXII résume ces valeurs est présenté ci-dessous.

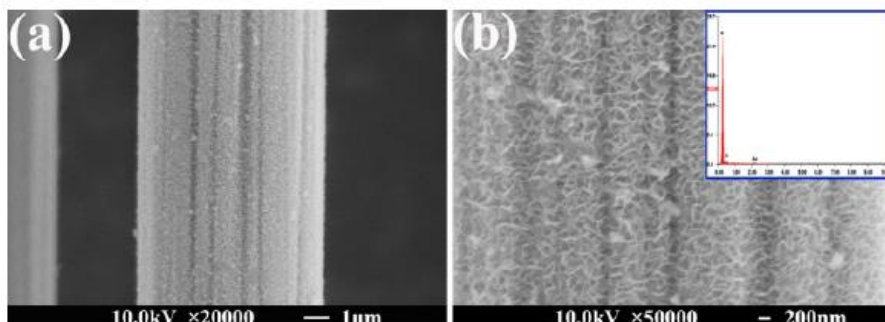


Figure 54 : fibre de carbone greffée par EPD [93]

⁹ Le module de Weibull est représentatif de la dispersion des contraintes à la rupture d'un même lot de pièce ou d'échantillons ; plus m est petit plus la dispersion des contraintes à la rupture de ce lot est grande. Pour m infini toutes les pièces ou éprouvettes cassent à la même contrainte.

Fiber	As-received	CNTs deposited
Tensile strength (GPa)	3.57 (0.80)	4.14 (1.02)
Tensile modulus (GPa)	230 (13)	232 (28)
Failure strain	1.48 (0.42)	1.53 (0.44)
Weibull modulus	4.55	6.40

Bracket indicate standard deviations

Tableau XXII : Propriétés mécaniques des fibres avant et après EDP.

6.4 Greffage par voie biochimique

Sur la base du brevet [94] la société FULCRUM SP Materials développe un procédé permettant le greffage de NTC sur des fibres de verre, carbone et aramide. Les chercheurs de cette compagnie ont mis au point un procédé à partir d'une protéine particulièrement stable et résistante (SP1 protéine) issue du peuplier qui crée des nanostructures auto-assemblées.

La protéine SP1 s'auto-assemble sous la forme d'un anneau de 11 nm de diamètre composé de 12 unités identiques avec une cavité centrale. Les terminaisons de ces unités peuvent être modifiées par des peptides par génie génétique et assurer des liaisons chimiques covalentes compatibles avec le substrat (la fibre) et avec les NTC [95].

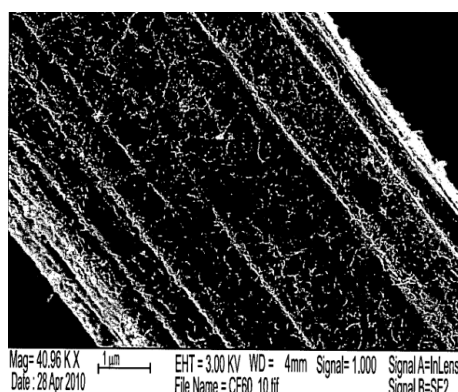


Figure 54 : NTC liés sur une fibre de carbone [94]

La figure 54 montre la présence de NTC à la surface d'une fibre de carbone. A ce jour, nous n'avons pas trouvé d'éléments complémentaires sur cette technologie.

6.5 La croissance par méthode flamme

Bien que la méthode flamme soit ancienne et bien connue pour la production de nanotubes de carbone, on trouve assez peu de publications scientifiques traitant de la croissance de NTC sur des fibres ou supports par la méthode flamme. En 2010 M. Khosravi et Amini ont publié un article [96] dans lequel ils présentent le greffage de NTC sur du papier carbone (CP). La méthode consiste à revêtir du papier carbone de catalyseur avec un mélange de sulfate de Nickel et d'acide citrique ajusté à pH 8,5 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium. L'ensemble est électrodéposé. Le papier carbone est ensuite lavé puis séché. Les NTC sont synthétisés en utilisant un brûleur de laboratoire et une flamme alimentée avec de l'éthanol d'un diamètre d'environ 22 mm. Des pastilles de papier carbone sont découpées à ce diamètre pour l'opération de dépôt des NTC. La face traitée au Nickel est exposée à la flamme durant quelques secondes (env. 20 s). La couleur du papier carbone passe rapidement du gris au noir

indiquant que les NTC se sont déposés sur le support. Le papier est ensuite plongé dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique pour dissoudre le Nickel résiduel. Dans le cadre de leur recherche sur les piles à combustibles le papier sur lequel sont greffés les NTC est revêtu de Platine. Comparativement aux solutions traditionnelles le complexe CP / NTC / Pt présente une activité électrolytique 2 à 3 fois supérieure.

Récemment, Du et al. [97] ont greffé des NTC sur des fibres de carbone à l'aide d'un brûleur de 25 mm et d'une flamme à l'éthanol. Les fibres sont préparées en étant revêtues de Nickel. Les fibres sont ensuite placées dans la flamme durant une période de 300 s. Les images fournies par les observations au MEB sont présentées figure 55.

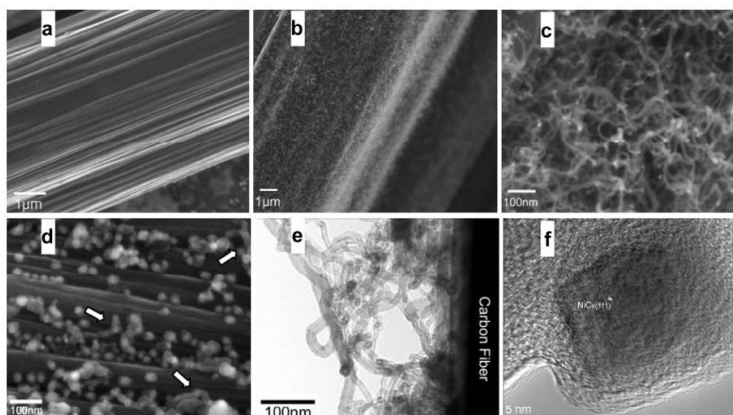


Figure 55 : fibres de carbone (a), NTC/FC (b et c), NTC après 60s de croissance (d), Images au TEM pour des temps de croissance de 300 s (e) et 60 s (f). [97]

Pour conclure sur les méthodes de croissance, il semble que les procédés par dépôt électrophorétique et par voie photochimiques soient les plus respectueux des propriétés initiales de fibre. En revanche le taux de NTC est faible et le procédé est très long. Il n'est pas adapté, dans l'état actuel, à une production de masse.

Le procédé par dépôt chimique en phase vapeur est le plus étudié. Il permet un greffage important des NTC sur les fibres, les températures et temps nécessaires aux réactions, parfois supérieures à 900 °C et pendant un quart d'heure, sont très élevés, ce qui a pour conséquence d'altérer de façon plus ou moins marquée les propriétés mécaniques des fibres après traitement. Toutefois, les procédés développés par ANS et au MIT, bien que complexes, semblent prometteurs.

CHAPITRE II

OBSERVATION DES PRINCIPES DE BASE

1 HISTORIQUE

En 2006, le professeur Donnet est en contact avec l'entreprise Continental Carbon et il travaille, avec son équipe, sur les noirs de carbone et sur la croissance de nanotubes de carbone à partir des noirs de carbone. C'est dans le cadre de ces recherches qu'il propose une méthodologie de synthèse de NTC par la méthode flamme [28] ainsi que le dispositif simplifié associé. Ce procédé très innovant permet, dans un premier temps, de produire du noir de carbone qui fait office de précurseur, dans un second temps, d'assurer la production finale de NTC.

Initialement dédiée à la synthèse de carbynoïde et de noirs de carbone cette méthode et son dispositif permettent la production des matériaux à l'échelle nanométrique.

La fabrication des NTC à simple et multi parois est réalisée à partir d'une flamme née de la combustion d'acétylène C_2H_2 avec de l'oxygène O_2 . Elle nécessite un montage composé :

- d'un brûleur oxyacétylénique employé pour produire une flamme,
- de débitmètres permettant de réguler les flux d'oxygène, d'acétylène et d'argon,
- d'un substrat supportant une température élevée en contact avec un support en cuivre refroidi à l'eau,
- d'un pyromètre IR équipé d'un système informatique pour contrôler la température du substrat

La figure 1 présente plus précisément le brûleur (ou la torche) dans lequel l'orifice central a pour objet l'alimentation du catalyseur (ferrocène) à l'aide d'un gaz vecteur inerte (Argon).

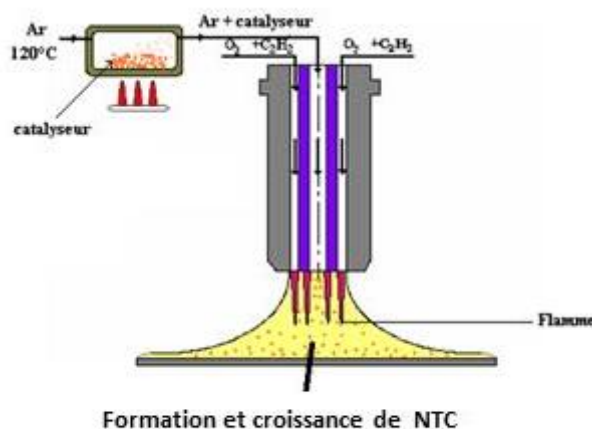


Figure 1 : Schéma du brûleur et du dispositif d'alimentation

Les NTC prennent naissance sur le catalyseur puis croissent au cœur de la flamme. Leur longueur et diamètre (SWCNT ou MWCNT) varient selon plusieurs paramètres, notamment le temps de séjour dans la flamme et les débits de gaz. Ils sont ensuite refroidis et récupérés sur le substrat maintenu à une température de 500 à 900 °C pendant quelques secondes.

En 2008, le professeur Donnet et son équipe proposent, exactement sur la même base, une méthodologie et le dispositif associé [112, 113, 114] de croissance de NTC sur du noir de carbone [27]. Les résultats semblent comparables à ceux de la croissance de NTC par CVD.

La différence notable par rapport au dispositif initial est :

- L'absence d'utilisation de catalyseur à base de particule ferreuse : la croissance des NTC est initiée directement sur la surface du noir de carbone légèrement compacté et déposé sur le support.

En parallèle, il travaille également sur une méthodologie permettant la croissance de NTC sur la silice Colloïdale.

Les différences notables par rapport au dispositif initial sont :

- La silice est introduite dans la flamme par l'orifice central qui alimente en gaz inerte (Ar)
- Pas d'introduction de catalyseur, la croissance des NTC est initiée directement sur la surface des grains de silice, lors de son passage dans la flamme

Le professeur Donnet est ensuite accueilli dans les locaux du Laboratoire de Physique et Mécanique Textile. Ses travaux se sont ensuite naturellement orientés sur la thématique du laboratoire, estimée par l'équipe à fort potentiel de valorisation : **les fibres**.

Il est proposé de faire croître des nanotubes à la surface des fibres notamment celles destinées au renforcement de matériaux composites. Une méthodologie et un dispositif qui permettent la croissance de NTC sur les fibres sont développés. En 2012, une preuve de concept est établie en laboratoire sur des mèches de verre, de carbone et accessoirement sur des fils d'inox.

2 CROISSANCE DE NTC PAR LA METHODE FLAMME DEVELOPPE AU LABORATOIRE.

Dans le cadre de ce travail, la méthode développée au laboratoire assure la croissance de NTC sur des fibres de verre, de carbone, de basalte. Les expérimentations réalisées sur le « mini » démonstrateur ont permis de déterminer les conditions fondamentales nécessaires à la croissance des NTC. Ainsi, les premières mèches de verre et de carbone ont été traitées dans les conditions décrites ci-après. L'équipement « preuve de concept » à échelle réduite permettait de contrôler les débits de gaz et la température à l'aide du pyromètre.

2.1 Croissance de NTC sur des mèches et des tissus de verre

Les mèches et tissus de verre utilisés sont des fibres de verre E. L'ensimage est dit compatible avec les résines polyester insaturées. Pour assurer une bonne croissance un traitement de surface préalable des fibres est nécessaire. Le traitement utilisé a un triple objectif :

- Désensimer les fibres ;
- Faire office de catalyseur ;
- Augmenter sensiblement l'activité de surface des fibres.

Il s'agit d'une solution d'acier inoxydable type AISI 316 L dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique diluée à 10 % dans de l'eau. Après application manuelle de la solution, les fibres sont séchées 30 minutes à 40 °C et passées à la flamme dans les conditions suivantes :

- Flamme constituée d'un mélange d'acétylène et d'oxygène dont la richesse du mélange est de 1,45 (Rapport C_2H_2 / O_2 débits en l/min).

- Débit total 0,9 l/min.
- Distance entre l'extrémité du brûleur et la surface à traiter (hauteur à partir du brûleur - HPB) : 5 à 7 mm
- Vitesse de balayage : 0,2 m/min
- Position du déflecteur pour réduire la température d'exposition : Réglage manuel, pas de contrôle.
- Température maximale de surface mesurée au pyromètre : 900 °C
- Largeur de tissu de verre traitée : 8 mm

Les mèches et tissus traités ont été observés au MEB. Les examens sont présentés sur les clichés (2 à 5).

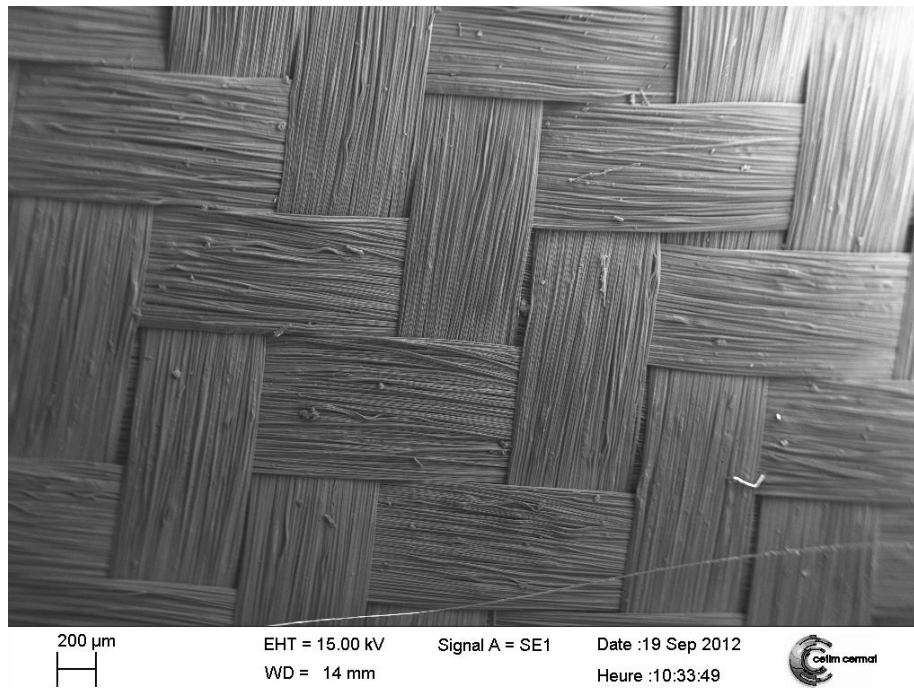


Figure 2 : Tissu sergé 2/2 verre 100 g/m² après traitement à la flamme.

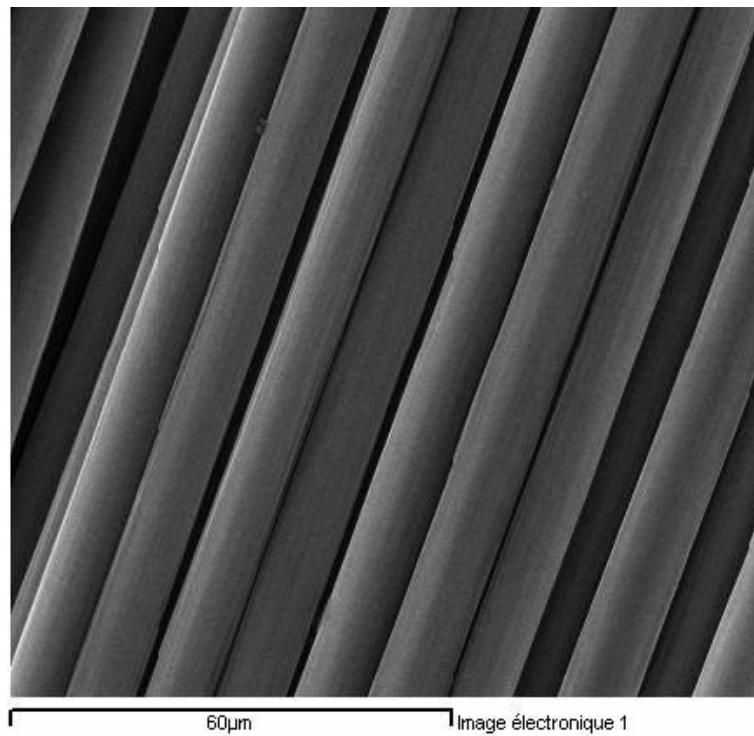


Figure 3 : fibres de verre à l'état initial

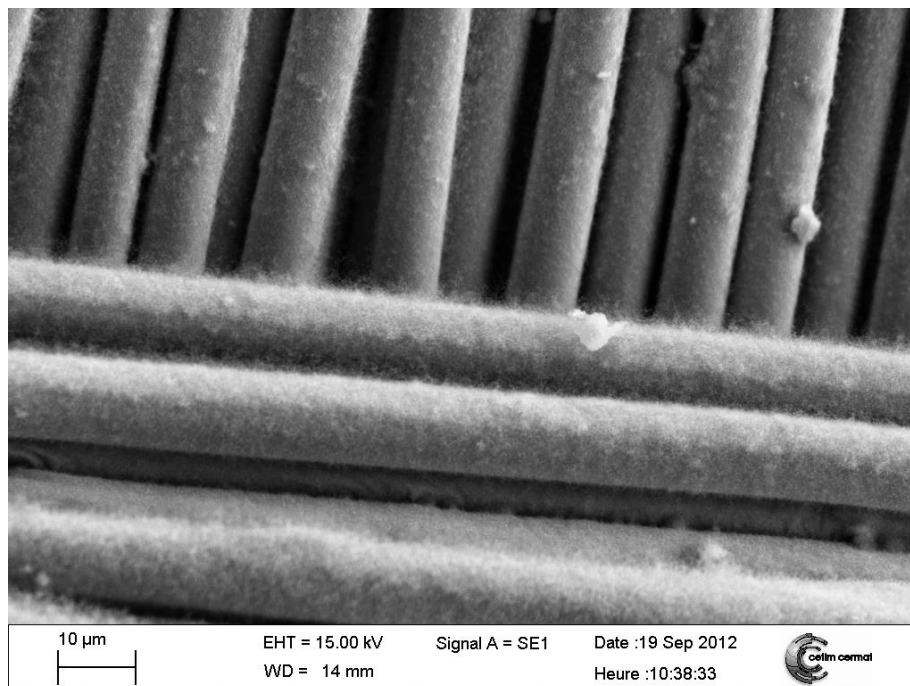


Figure 4 : fibres de verre après traitement à la flamme

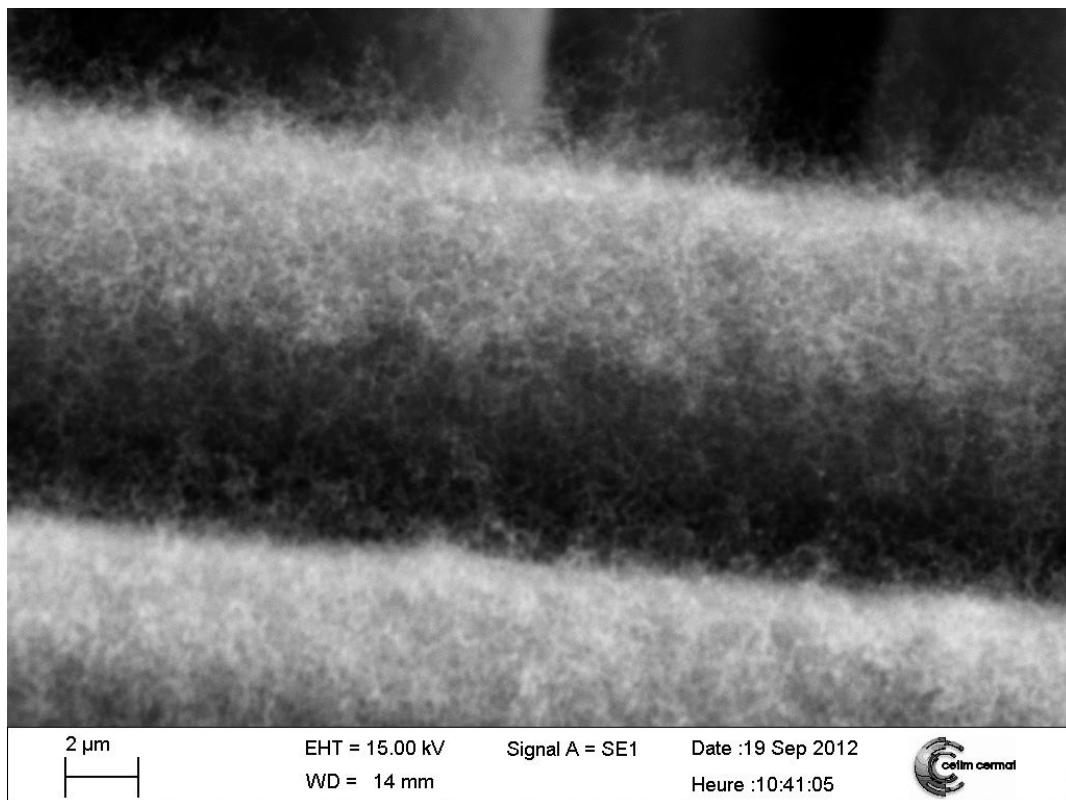


Figure 5 : Vue des NTC sur une fibre.

Les clichés au MEB montrent que le traitement appliqué au tissu de verre permet la croissance en nombre de NTC. Une observation à plus fort grossissement a permis de déterminer visuellement les dimensions des NTC produits. La longueur est de quelques micromètres et le diamètre est faible, visiblement inférieur à 100 nm.

2.2 Croissance de NTC sur des mèches de carbone

Les expériences de croissance sur des fibres de carbone ont été conduites dans des conditions similaires à celles décrites au paragraphe précédent. Des mèches de fibres de carbone HR 24k prélevées sur une bande unidirectionnelle, ensimées époxy, ont été soumises à la flamme après application de la solution d'acier inoxydable. Après application manuelle de la solution, les fibres sont séchées et passées à la flamme dans les conditions décrites page 76.

- Les clichés suivants réalisés au MEB montrent les fibres avant et après passage à la flamme.

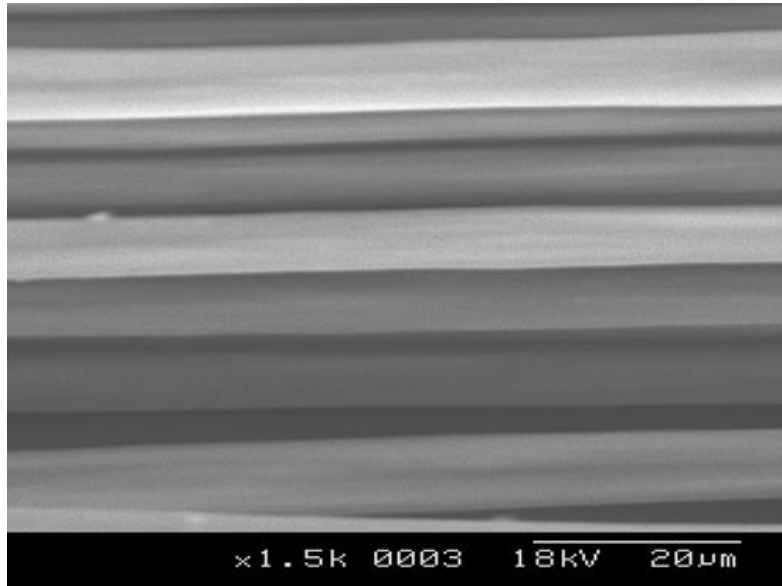
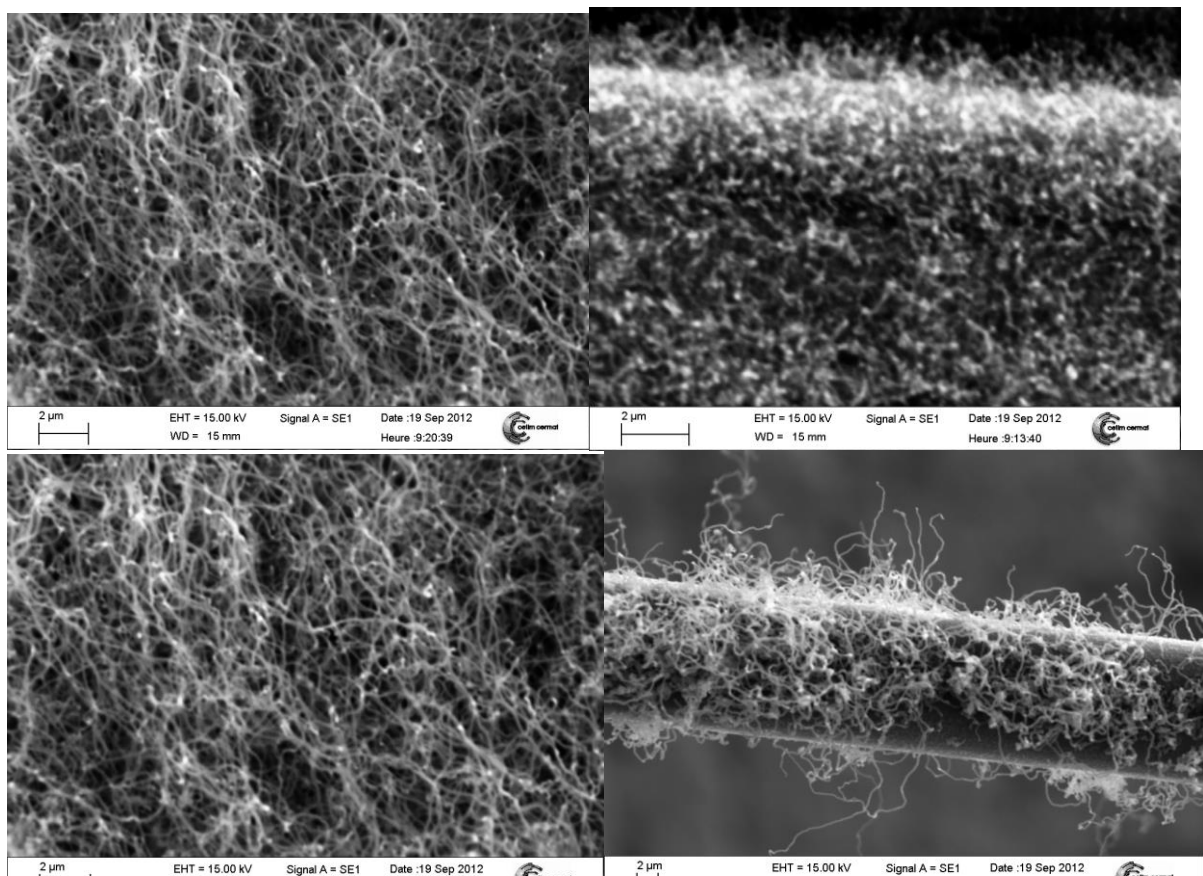


Figure 6 : fibres de carbone à l'état initial



Figures 7 : Clichés au MEB montrant des zones plus ou moins fournies en NTC.

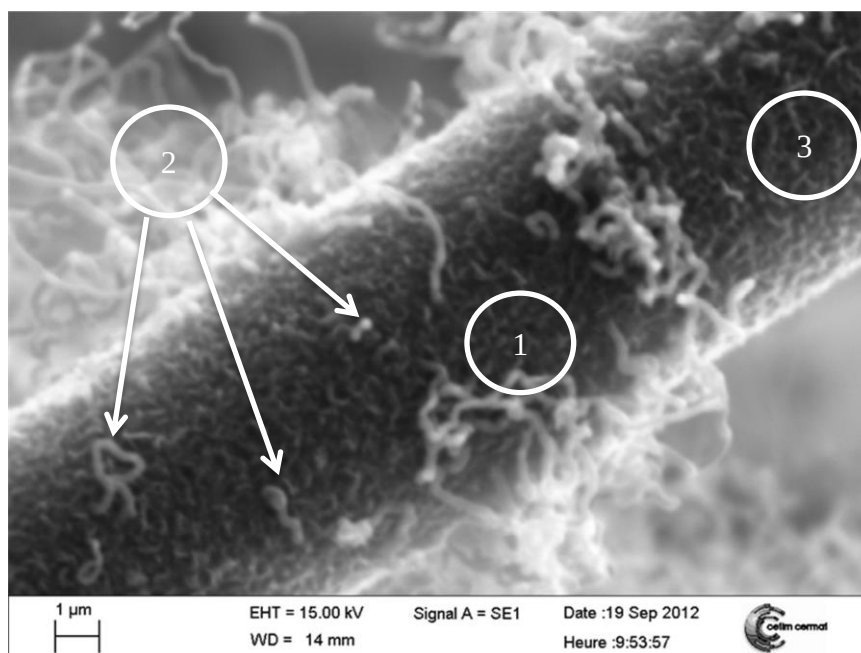


Figure 8 : Vue détaillée d'une fibre sur laquelle on devine la naissance de NTC.

Ce cliché est particulièrement intéressant car on distingue plusieurs niveaux de croissance des Nanotubes. Sur la partie centrale du cliché on note la présence de NTC assez longs, d'une centaine de nm de diamètre, parfois hélicoïdaux (cf. chapitre I § 3.1) (1). Au centre de la fibre, côté gauche (2), on remarque quelques nanotubes en cours de croissance, ils semblent ancrés sur la fibre. En zone (3) la surface de la fibre paraît très affectée ; des protubérances y apparaissent leur forme est plutôt lamellaire et parfois en étoile. Cet état de surface résulte très probablement de la combinaison du traitement acide utilisé pour dissoudre l'acier inoxydable et du traitement à la flamme [115-118].

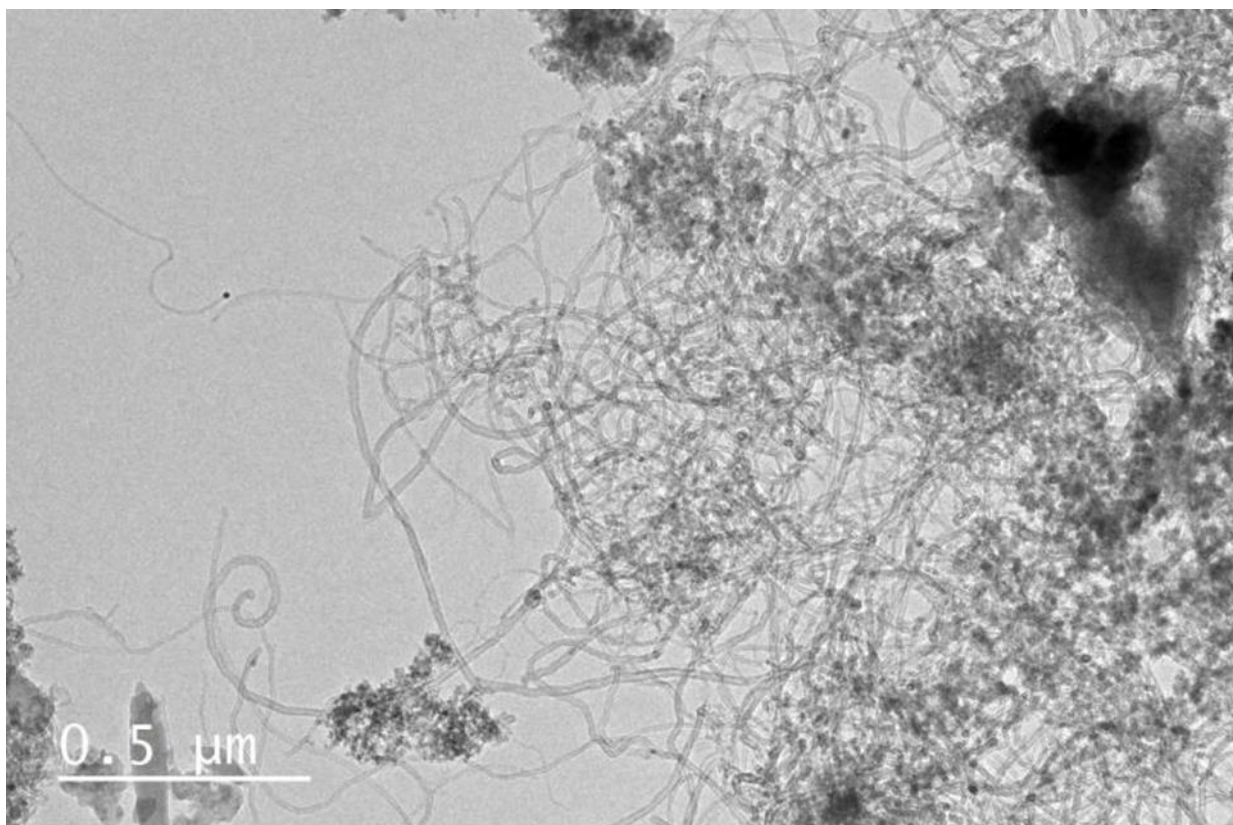
Plusieurs mèches de carbone et de verre traitées ont été destinées à la réalisation de matériaux composites sous forme de « mini » barreaux à des fins de caractérisation.

2.3 Observations au Microscope électronique en transmission (TEM)

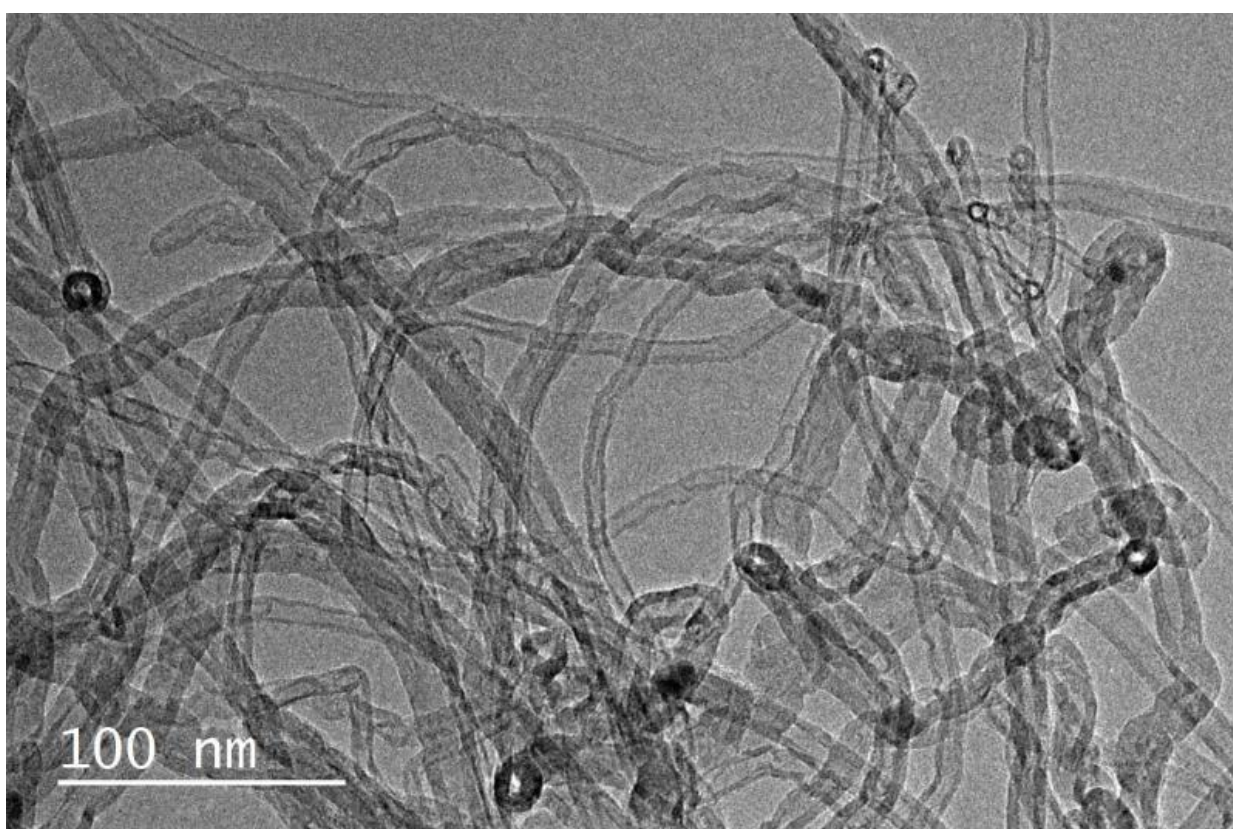
Les observations au MET ont été conduites sur un microscope électronique en transmission de marque JEOL JEM ARM200 F cold FEG équipé d'une sonde d'analyse EDX permettant un examen détaillé des NTC à l'échelle subatomique et le cas échéant leur analyse élémentaire.

Les deux types de fibres traitées ont été préalablement immergées dans une fiole d'éthanol elle-même plongée dans un bain ultrason afin de décrocher les NTC et de les isoler sur la grille d'observation.

Les clichés obtenus sont présentés figures 9 à 14.



Figures 9 et 10 : Vue au TEM d'un amas de NTC prélevés sur les fibres de verre



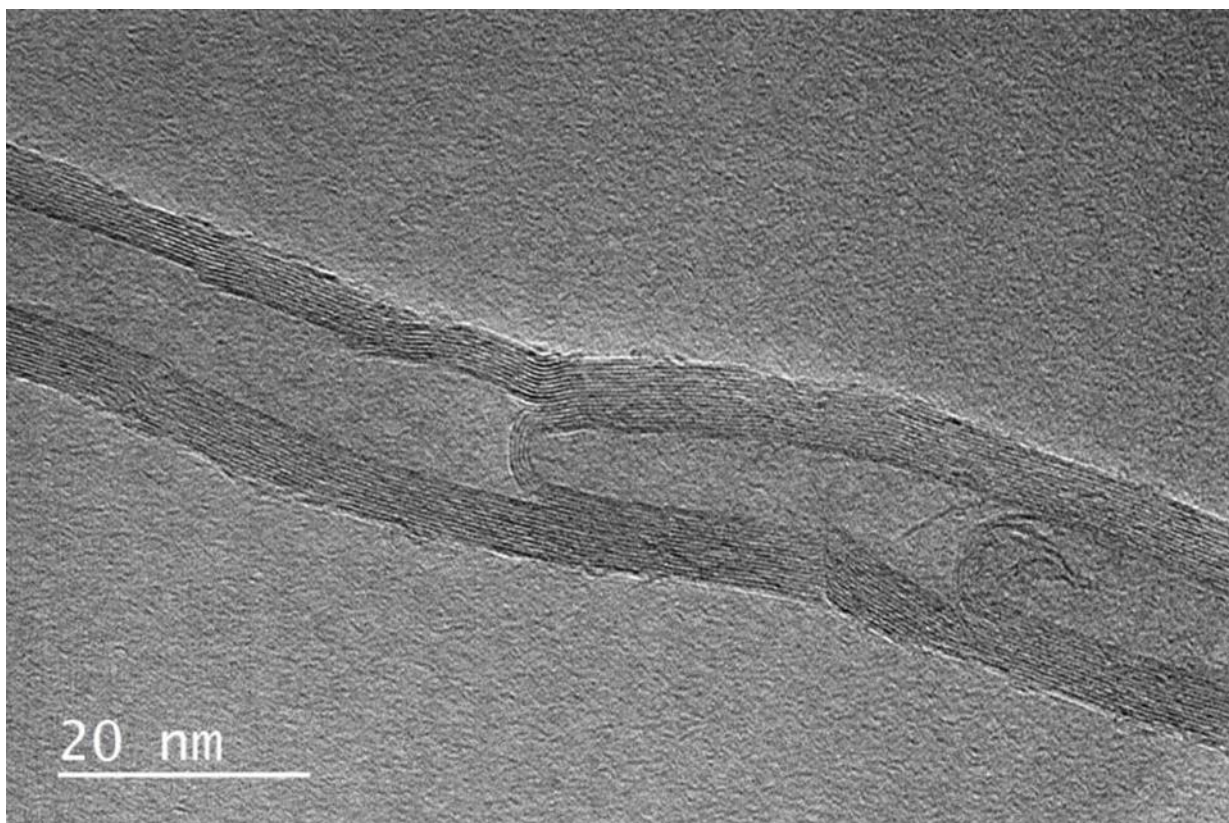
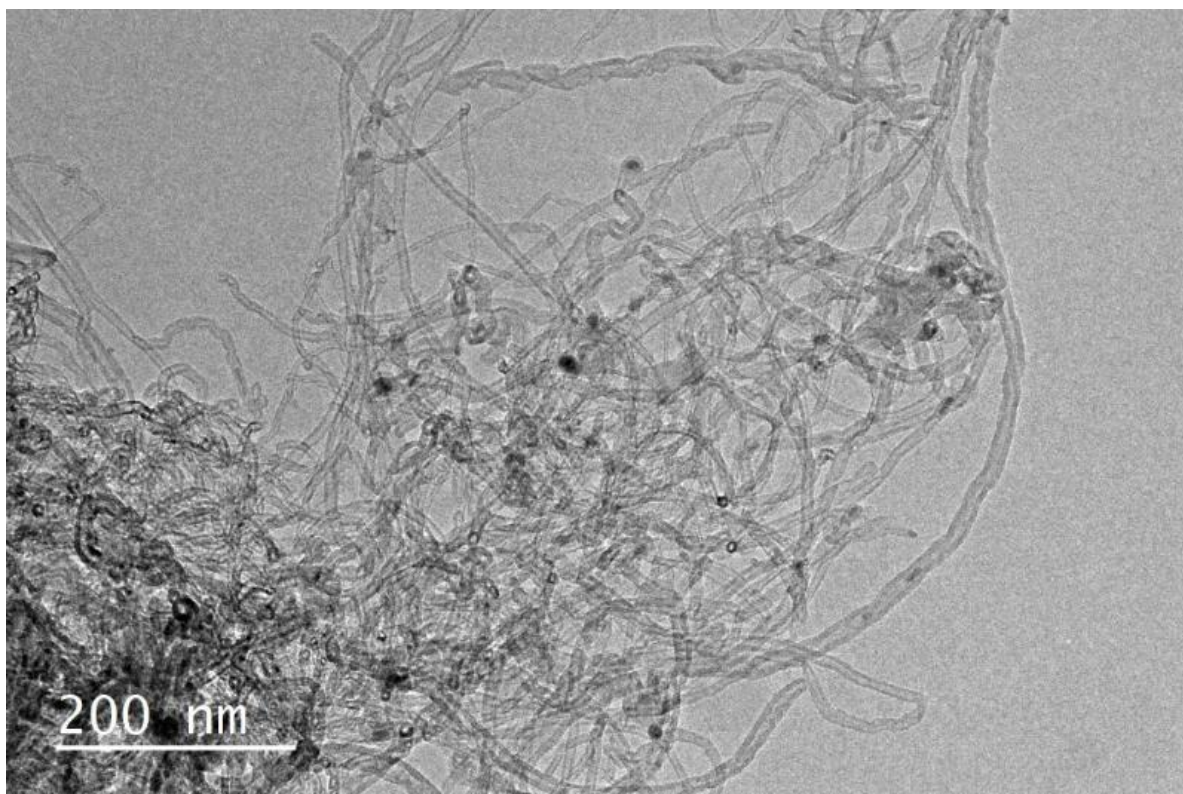


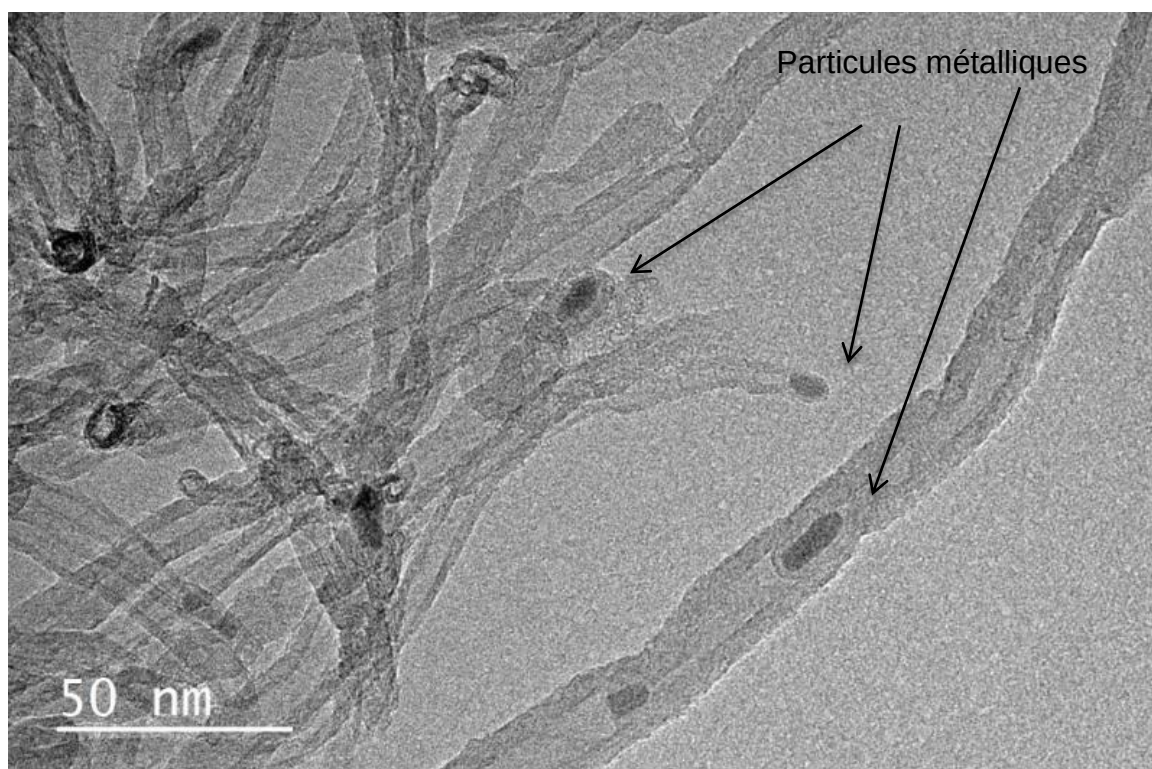
Figure 11 : Vue détaillée au TEM d'un NTC prélevé sur les fibres de verre

L'interprétation de ces clichés nous conduit aux remarques suivantes :

- Les NTC sont fins et longs. leur facteur de forme (aspect ratio) est très important. Leur diamètre est compris entre 15 nm et 40 nm et leur longueur est de quelques micromètres.
- Il s'agit de Nanotubes multiparois.
- Les figures 9 et 10 révèlent l'absence de particules métalliques à l'intérieur du tube des NTC et à leur extrémité. Ceci indiquant une croissance des NTC par le bas (base growth) voir chapitre I § 3.
- La figure 11 indique une croissance de *type bambou* (cf Chapitre I § 3.3). Les parois sont constituées de 10 à 20 parois de feuillets de graphène. Les changements de direction indiquent la présence de défauts structuraux de ces feuillets.



Figures 12 et 13 : Vue au TEM d'un amas de NTC prélevés sur les fibres de carbone



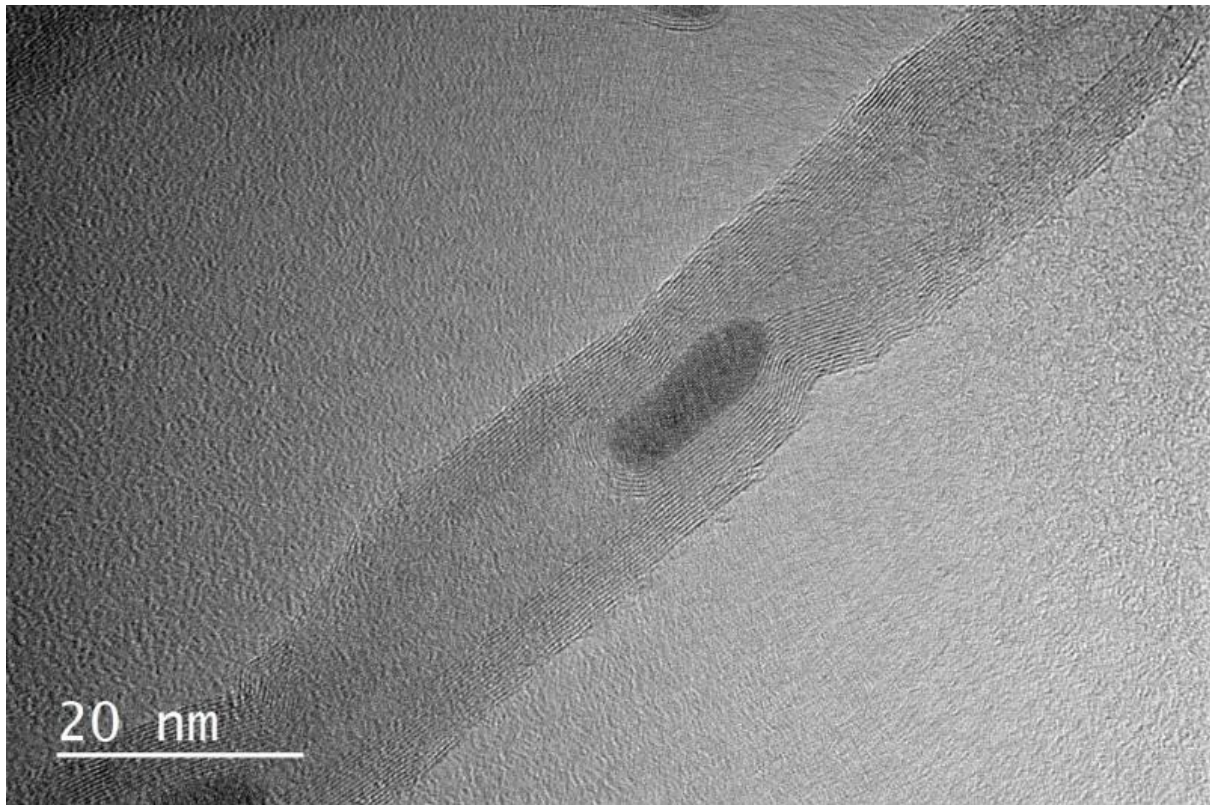


Figure 14 : Vue détaillée d'un NTC prélevé sur des fibres de carbone

L'interprétation de ces clichés nous conduit aux remarques suivantes :

- Les NTC sont fins et longs, leur rapport d'aspect (aspect ratio) est très important. Leur diamètre est compris entre 15 nm et 40 nm et leur longueur est de quelques micromètres.
- Il s'agit de Nanotubes multiparois.
- Les figures 12 et 13 montrent la présence de particules métalliques à l'intérieur du tube des NTC et à leur extrémité. Ceci indique une croissance des NTC par le haut (tip growth) voir chapitre I § 1.4.
- La figure 14 indique une croissance de *type bambou* (cf Chapitre I figure 9). On note la présence de particules métalliques de catalyseur à l'extrémité et à l'intérieur des tubes suggérant également une *croissance séquentielle* comme proposée par Jourdain [119]. Les parois sont constituées de 10 à 20 parois de feuillets de graphène. Les changements de direction indiquent la présence de défauts structuraux de ces feuillets.

2.4 Caractérisation de mini barreaux composites à partir des mèches traitées

Afin de valider l'apport potentiel des nanotubes de carbone sur les mèches de verre et de carbone des (pré) essais visant à évaluer les performances mécaniques et électriques ont été entrepris. Les mèches de carbone 24 k sont issues de bandes unidirectionnelles fournies par la société Chomarat (bandes Ruban 9434 FC 10 mm de large 188 g/m² - carbone T300 Toray ensimé époxy).

Les mèches de verre sont extraites de bandes unidirectionnelles en verre E 600 tex fournies par Chomarat (ruban 7068 F 10 mm de large 508 g/m² - 480 g/m² en chaîne et 28 g/m² en trame- ensimage compatible polyester). La méthodologie de traitement des mèches est précisée au paragraphe 2.1 du présent chapitre. Les mèches sont

traitées sur une seule face (un seul passage dans la flamme) l'autre face étant en contact avec le dispositif de refroidissement.

A l'issue du passage dans la flamme une observation au microscope optique (x500 et x1000 permet de valider la présence de NTC sur les fibres). Aucun traitement complémentaire n'est effectué après le passage dans la flamme.

Un outillage spécifique en aluminium a été usiné de manière à mouler les mèches. Le premier moule a une dimension d'empreinte de 60 x 2 x 1 mm (L x b x h). La précision d'usinage est de 0,02 mm. Les barreaux sont constitués de 4 mèches de carbone et de 2 mèches de verre. Pour la caractérisation de la conductivité électrique longitudinale deux feuilles de cuivre ont été disposées à chaque extrémité du barreau.

Les empreintes de moulage sont enduites de cire et lustrées avant mise en œuvre. La résine utilisée est un mélange de résine epoxy Epolam 2025 à base de Bisphénol F et de son catalyseur à base d'amines (fournis par Axson). Le mélange se présente sous forme d'un sirop bleu assez visqueux (100/28 m/m respectivement). La température de Transition vitreuse (Tg) attendue de la résine est de 130 °C. Malgré cette viscosité assez élevée les mèches s'imprègnent assez aisément.

Le placement des mèches imprégnées de résine dans leur empreinte s'effectue sous une légère tension manuelle. L'ensemble est finalement pressé afin d'obtenir une bonne homogénéité du composite et un taux de renfort voisin de 60 % en masse.

Le cycle de polymérisation de la résine est celui préconisé par le fournisseur :

- 2h à 40 °C
- 2h à 60 °C
- 2h à 80 °C
- 2h à 100 °C
- 2h à 120 °C

Rampes de montées et descente de température de 30 °C par heure.

Des barreaux de référence réalisés avec des mèches sans NTC sont réalisés en parallèle.

Après démoulage les barreaux sont légèrement ébavurés à l'aide de papier abrasif 600. L'ensemble des barreaux est ensuite soumis plusieurs essais à des fins de caractérisation. Un examen visuel et au microscope optique permet de conclure à une bonne qualité des barreaux composites : on ne relève pas de porosités, bulles, micro craquelures en surface, défauts révélateurs de problème de mouillage, de compatibilité ou de tensions internes importantes.

2.4.1 Essais mécaniques

2.4.1.1 essais thermomécaniques par DMA

Compte tenu de la faible dimension des barreaux des essais par Analyse Thermo Dynamique (DMA 2980 de TA Instruments) ont été réalisés. Ces essais, non destructifs, consistent à solliciter en flexion, par un effort appliqué au centre, un barreau fixé entre deux appuis encastrés dans les conditions suivantes :

- Distance entre appuis : 45 mm
- Barreau 2x1 mm (h x e)
- Fréquence : 5Hz
- Signal sinusoïdal.

- Pré charge 10 N
- Amplitude de déplacement : $\pm 10 \mu\text{m}$
- Température de 30 °C à 130 °C à $v=2^\circ\text{C}/\text{min}$

Les conditions d'efforts ont été choisies pour rester dans le domaine linéaire du matériau.

Les essais ont été conduits sur trois barreaux.

On mesure simultanément le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et le facteur de perte ou facteur d'amortissement (tangente δ). La $\tan \delta$ est le rapport entre le module de perte (E'') et le module de conservation (E'). Lors d'une sollicitation dynamique les matériaux viscoélastiques présentent un décalage de phase entre la contrainte et la déformation plus ou moins marqué. L'angle δ représente ce décalage. Dans cette partie on s'intéresse uniquement au module de conservation (E') des composites de référence et des composites fibres-NTC à titre de comparaison. Il est calculé par les formules classiques de RDM appliquées à un barreau sur appuis encastré à ses extrémités.

$$E = \frac{\Delta P \cdot L^3}{192 \cdot \Delta f \cdot I} \quad (xx)$$



Figure 15 : Vue du montage avant essai.

Avec :

$\Delta f = f_2 - f_1 = 10 \mu\text{m} = 10^{-3} \text{ mm}$, déplacement imposé lors de la définition de l'essai.

$\Delta P = P_2 - P_1$ force exprimée en N pour un déplacement de $10 \mu\text{m}$

L = distance entre appuis en mm

I = Moment quadratique du barreau en mm^4 ($I = b \cdot h^3 / 12$)

E = module d'Young en flexion exprimé en MPa.

Les essais ont été conduits sur deux barreaux de chaque référence.

Le niveau de contrainte en flexion appliqué au barreau reste relativement faible par rapport à la contrainte théorique maximale admissible (environ 1000 MPa). On se situe donc dans les dix premiers pour cent de la courbe contrainte –

déplacement. *L'objectif ici n'est pas de caractériser le composite mais d'évaluer l'apport potentiel du traitement par les NTC.*

Les graphiques suivants montrent l'évolution de E' en fonction de la température.

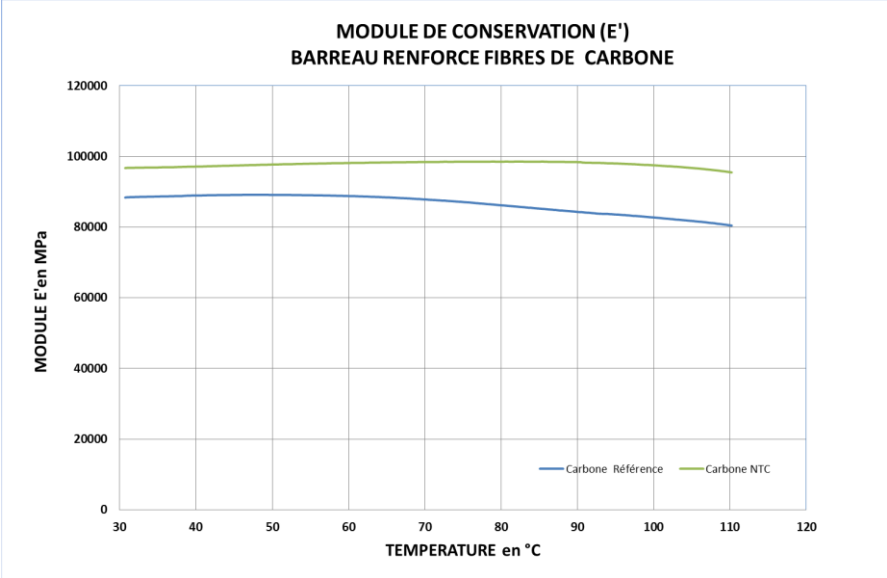
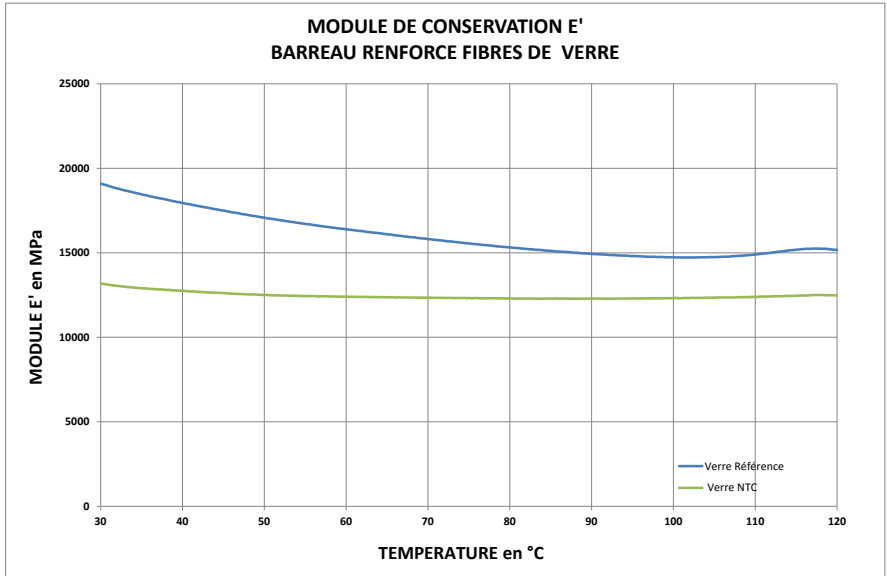


Figure 16 et 17 : Evolution du module E' en fonction de la température calculée sur une moyenne de trois mesures. La courbe verte montre E' pour les fibres de carbone et de verre-NTC, la courbe bleue montre E' pour les fibres de carbone et de verre de référence.



	Carbone référence	Carbone – NTC	Verre référence	Verre - NTC
Module E' à 40 °C en MPa	88 400	96 700	17 950	12 670
Module E' à 100 °C en MPa	82 750	97 400	14 728	12 332
Variation NTC / Ref à 40 °C		+ 9,3 %		-29,4 %

Tableau I : résultats des essais DMA

Le module E' des barreaux composites renforcés de fibres de carbone présente un accroissement de 9,3 % lorsque les fibres sont traitées avec des NTC. Alors que pour les barreaux renforcés de fibres de verre traitées NTC on constate une chute de 29,4 % de ce module. Concernant l'allure des courbes on note une stabilité en température marquée pour les barreaux renforcés de fibres traitées NTC. Les références, qu'elles soient renforcées de fibres de carbone ou de fibres de verre, perdent en rigidité assez rapidement. Ce phénomène reste inexpliqué, la présence d'acide pourrait-elle modifier la structure de la résine et les mécanismes de réticulation ?

L'accroissement du module E' des barreaux composites renforcés carbone, bien que modeste, permet d'envisager un apport positif du traitement NTC.

En revanche, le traitement NTC réalisé dans ces conditions semble dégrader fortement les fibres de verre. L'attaque chimique des fibres de verre par l'acide nitrique et par l'acide sulfurique est bien connue [121]. Les fibres de verre sont attaquées et leur dégradation prématurée est provoquée par une fragilisation, un gonflement et par la formation de micro-craquelures partant de leur surface jusqu'au cœur de la fibre. C'est la raison pour laquelle les mesures du module E' sont bien plus faibles pour les barreaux renforcés fibres de verre traités NTC. Nous rappelons qu'à ce stade de la recherche, les solutions de nickel et chrome dans l'acide étaient les seuls catalyseurs efficaces que nous ayons trouvé.

2.4.1.2 Mesures de résistance longitudinale

Après stabilisation, les éprouvettes composites ont été démoulées et finies. Afin d'améliorer les mesures de conductivité électrique les bords ont été légèrement poncés de façon à éliminer la résine de surface isolante et de permettre ainsi un contact intime entre fibre et bornes du multimètre.

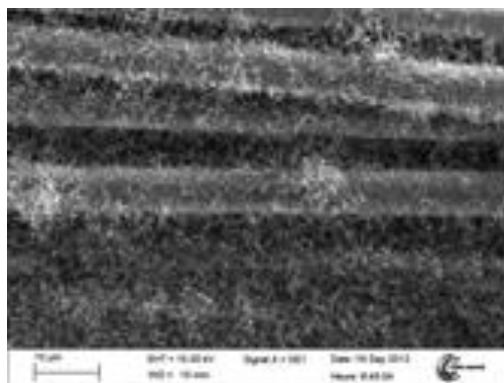


Figure 18 : Vue au MEB d'une fibre de carbone traitée NTC avant moulage et essai de conductivité.

La mesure de résistance du barreau renforcé de fibres de carbone est réalisée à l'aide d'un multimètre dont les bornes sont directement connectées à chaque extrémité du barreau. Pour améliorer le contact entre les bornes et le barreau, les barreaux ont été légèrement poncés au papier de verre abrasif 600 au droit de la connexion.

Les photographies suivantes montrent la mesure ainsi que les valeurs obtenues.

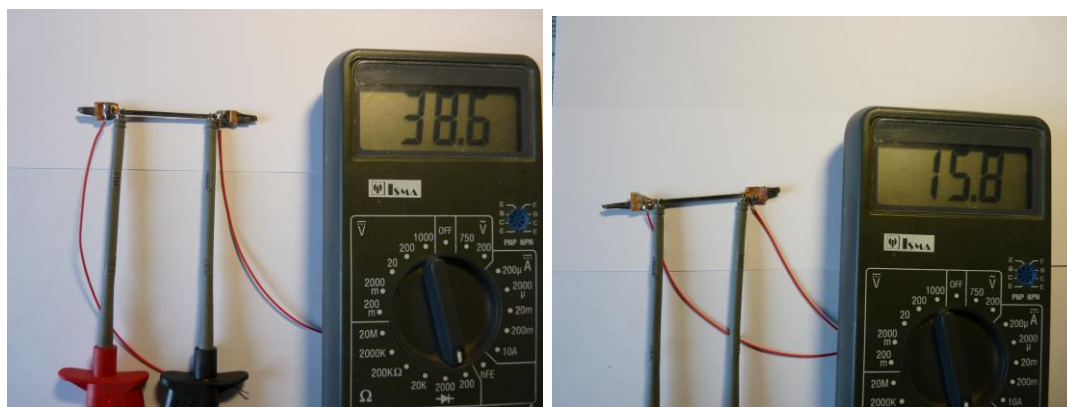


Figure 19 : Epreuve traitées carbone - NTC

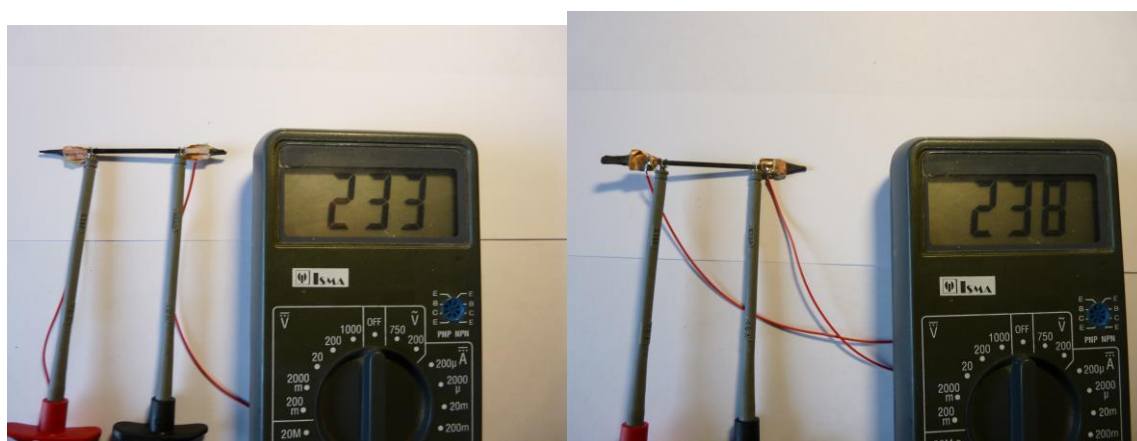


Figure 20 : Barreaux de référence

Les premières mesures montrent que les éprouvettes traitées carbone - NTC présentent une résistance voisine de $27\ \Omega$ alors que les éprouvettes non traitées montrent une résistance voisine de $235\ \Omega$.

Le rapport des résistances mesurées montre que les barreaux composites dont les fibres de carbone ont été traitées sont 8,7 fois plus conducteurs que les barreaux composites de référence (renforcés de fibres de carbone non traitées).

2.5 Conclusions des essais « preuve de concept » à échelle réduite

Les traitements à la flamme réalisés sur les fibres de verre et de carbone, sur un équipement sommaire et à échelle réduite, ont montré la faisabilité de croissance de NTC en nombre très significatif sur ce type de fibres. L'apport des nanotubes de carbone sur les fibres de verre, les rend conductrices. Cet apport multiplie par 8,7 la conductivité de barreaux composites renforcés de fibres de carbone. D'un point de vue mécanique, les NTC semblent jouer un rôle très favorable sur le module de rigidité en flexion des barreaux composites renforcés de fibres de carbone. En revanche, les fibres subissent une attaque chimique considérable probablement occasionnée par le traitement catalytique nécessaire à la croissance des NTC, cet effet est particulièrement visible sur les fibres de verre.

Toutes ces mesures restent bien entendu à confirmer sur un plus grand échantillonnage. On peut s'attendre à de bien meilleurs ratios avec l'optimisation des paramètres de mise en œuvre et de la qualité des NTC.

A l'issue de ces premiers travaux très prometteurs, un brevet décrivant le procédé « idéal » à l'échelle supérieure a été déposé [120]. Ils ont permis d'appréhender une partie des paramètres à maîtriser pour assurer la croissance des NTC sur des fibres et de rédiger un cahier des charges simplifié pour la réalisation du démonstrateur à échelle supérieure.

Nous sommes partis du principe que la flamme serait fixe et que la table supportant les fibres serait mobile. Nous avons étudié la solution inverse mais elle nous a semblé moins flexible, notamment parce que notre dispositif doit être polyvalent. Il doit assurer la croissance de NTC sur des fibres et aussi sur des particules.

La rédaction du cahier des charges fonctionnel fait l'objet du prochain paragraphe.

Il s'agit de concevoir un dispositif capable de produire quelques mètres de fibres traitées à la minute. Puis de procéder aux différentes étapes de construction (achats, réception, montage, essais de fonctionnement, validation, utilisation).

Une démarche d'analyse fonctionnelle est adoptée pour rédiger un cahier des charges (Cahier des Charges Fonctionnel réalisé avec TDC Need)

3 CONCEPTION ET REALISATION DU DISPOSITIF DE TRAITEMENT

Il s'agit dans ce chapitre de concevoir un dispositif capable de produire quelques mètres de fibres traitées pour valider la faisabilité industrielle du procédé. L'analyse fonctionnelle est présentée en annexe 1.

3.1 Réalisation du dispositif de traitement

Pour des raisons de simplicité et de polyvalence nous avons choisi une table se déplaçant dans les trois dimensions. Ainsi, le chalumeau et le dispositif d'alimentation des particules restent fixes. La table placée au centre d'une enceinte fermée, ventilée est mobile grâce à des guidages à billes sur rails ou à douilles. L'ensemble est décrit ci-dessous :

- Un axe longitudinal Bosch à courroie crantée, motorisation brushless synchrone, course utile 700 mm, précision +/- 1 mm, vitesse 1 à 10m/min
- Un axe transversal Bosch à courroie crantée, motorisation brushless synchrone, course utile 700 mm
- Un axe vertical, guidage par douilles à billes, entraînement par axe Bosch à vis à billes, course 240 mm, précision 0,1 mm
- Un arbre $\varnothing 25$ et 2 paliers avec douilles à billes.
- Un système de reprise de l'axe ci-dessus par arbre et douilles à billes
- Un système de parallélisme par pignon crémaillère
- Un système d'appui par galet sur barre acier
- Une plaque acier 350x350x20
- Un châssis en profilé alu 90x90, 45x90 et 45x45
- Une porte escamotable verticalement avec contrepoids pour l'accès
- Une armoire de commande et de contrôle

Le schéma du dispositif est représenté ci-dessous.

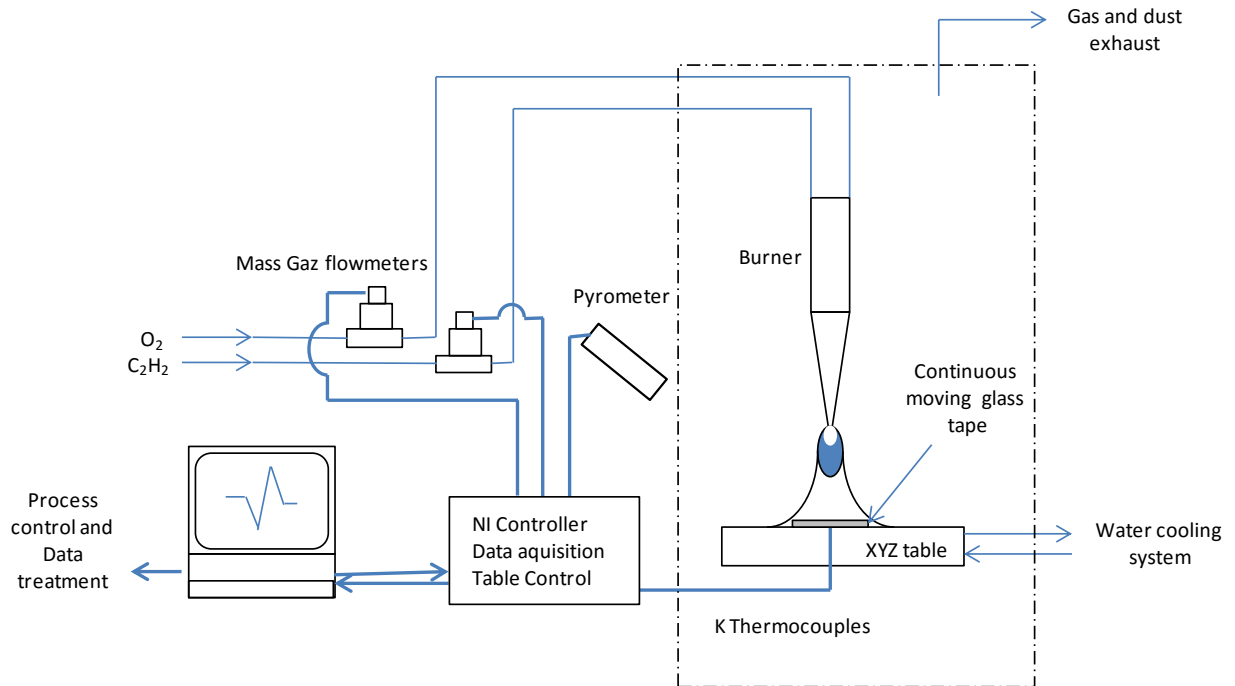


Figure 22 : Schéma de principe du dispositif

- Une table mobile en cuivre dans les trois directions de l'espace refroidie en boucle fermée par un mélange eau-glycol maintenue à 18 °C,
- Une torche fixe chalumeau soudeur SO standard « Le Lorrain » équipé d'une buse 160 l/h de diamètre 0,8 mm,
- Deux débitmètres massiques MKS instruments (0 – 10 l/min) munis de leur boîtier de contrôle,
- Un pyromètre calé sur la flamme pour une mesure comparative de T° globale,
- Des thermocouples de type K débouchant à la surface de la plaque et dans l'axe de la flamme,
- D'un déflecteur de flamme en cuivre refroidi par circulation interne d'un mélange eau/glycol (non représenté sur le schéma) réduisant la température à laquelle la surface des fibres est exposée,
- La position du déflecteur est possible grâce à une vis micrométrique couplée à un capteur de déplacement LVDT pour le contrôle de position,
- D'un ensemble d'enroulement et de déroulement des bandes de fibres de verre,
- L'ensemble flamme – table mobile est confiné dans un volume soumis à une légère dépression (aspiration) des gaz et des poussières,
- Un système d'acquisition de données National Instrument (Labview et cartes d'acquisition associées),
- Un logiciel de contrôle et de commande du dispositif et de surveillance du procédé.
- Un système de mise en tension de fibres contrôlé en effort (0 à 1000 N)



Figure 23 : Dispositif de traitement.

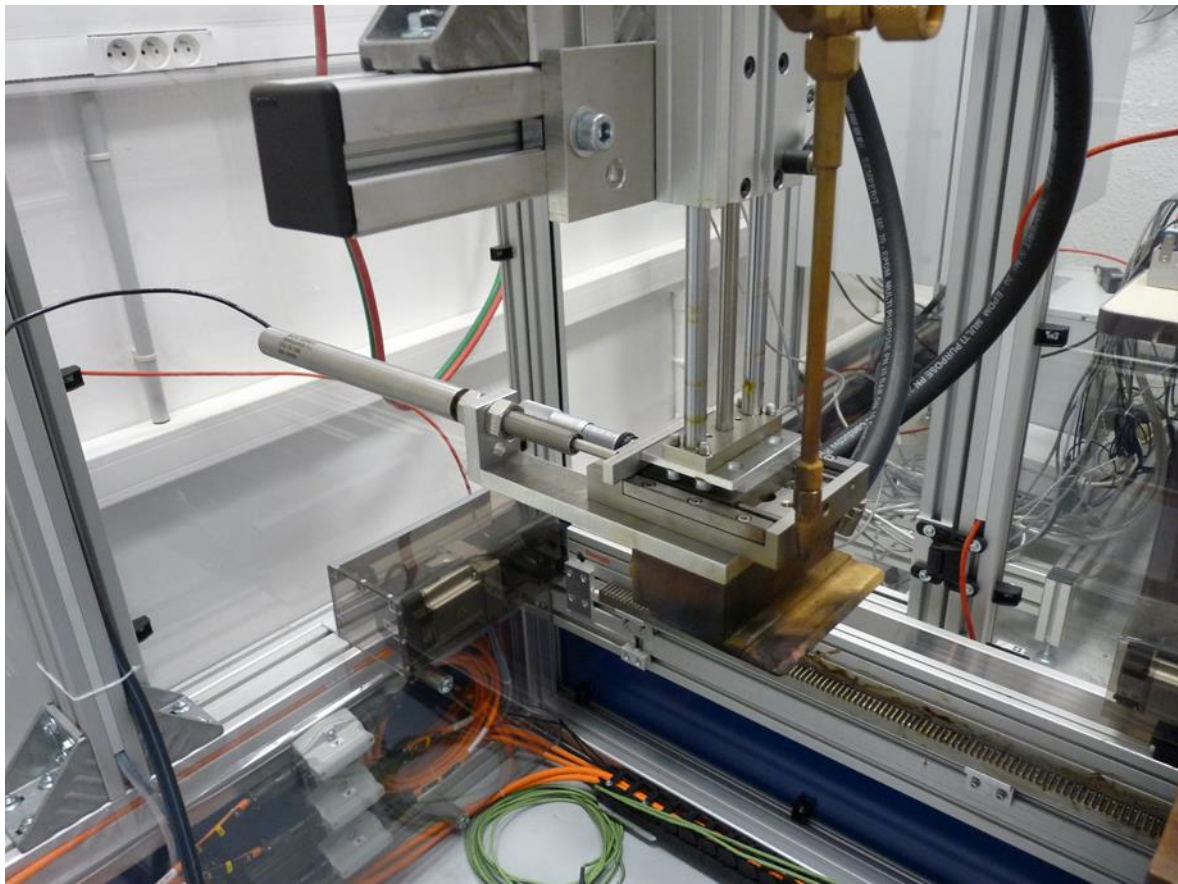


figure 24 : Vue du brûleur



Figure 25 : Armoire de commande, poste de pilotage et d'acquisition de données.
Avec boîtier de contrôle des débitmètres.

4 CHANGEMENT D'ECHELLE DU PILOTE

4.1 Le projet Nanograft

Le projet Nanograft s'inscrit dans le cadre d'un investissement – projet de maturation – de la SATT Conectus Alsace et a pour objet d'opérer un changement d'échelle et de faire progresser la maturité de la technologie de croissance de NTC sur des fibres pour des applications aux matériaux composites. L'objectif est de l'amener à un TRL (Technology Readiness Level ou taux de maturité technologique) de 4–5 sachant que la preuve de concept établie au chapitre II se situe à un niveau TRL de 1-2.

Les TRL forment une échelle d'évaluation du degré de maturité atteint par une technologie.

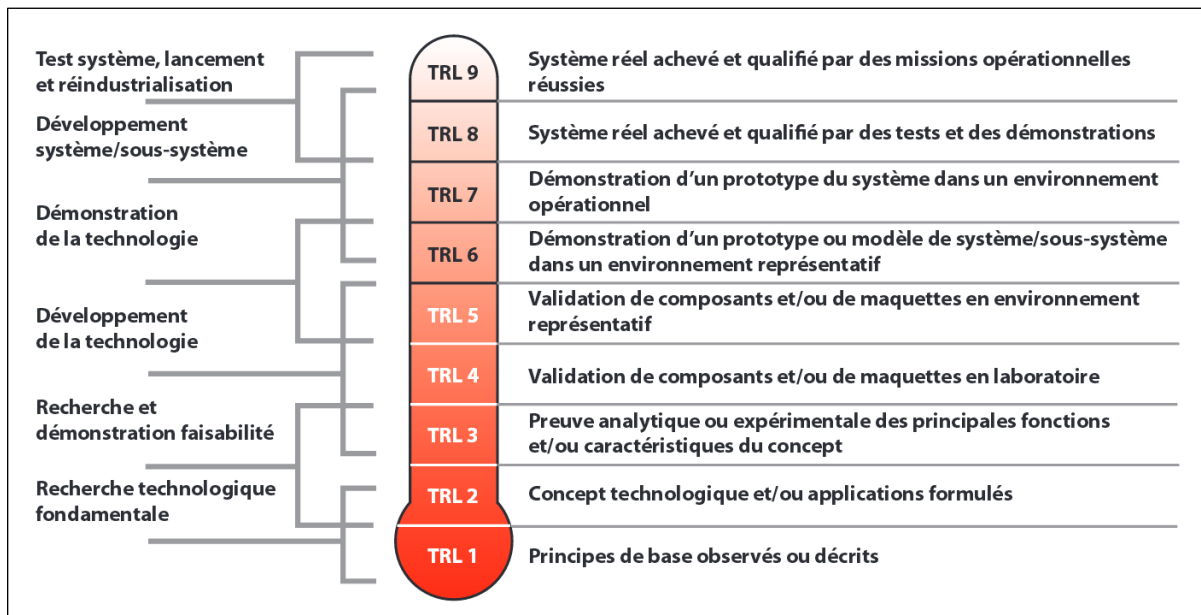


Figure 25 : Echelle des TRL – d'après [123]

Dès le dépôt du brevet nous avons sollicité Conectus Alsace pour ce changement d'échelle, le dossier présenté a été accepté par le comité d'innovation et les travaux ont démarré. Ci-dessous le résumé du projet tel que présenté en Mars 2013.

« Le projet NANOGRAFT s'inscrit dans une dynamique de recherche liée à une thématique extrêmement porteuse : les matériaux composites. Ceux-ci concentrent l'attention de beaucoup d'industriels et restent dans une phase de croissance rapide (+ de 5 % par an) comme solution de substitution des matériaux métalliques offrant de nouvelles perspectives en termes de performances.

Le rapprochement du laboratoire du professeur Donnet qui a mis au point un dispositif de croissance des nanotubes de carbone, avec le Laboratoire de Physique et Mécanique Textile, très impliqué dans la recherche sur les matériaux composites, a permis l'émergence d'un projet à fort potentiel de valorisation : la mise au point d'un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur des fibres de renfort.

La valeur ajoutée de la croissance des NTC sur les fibres est multiple :

- Les propriétés apportées aux matériaux composites renforcés de fibres traitées sont sans équivalent :
- Conductivité x10
- Accroissement de résistance au cisaillement

- Elle apporte des réponses face aux verrous qui freinent l'utilisation des NTC dans les composites

La nouvelle méthode de croissance décrit un dispositif de traitement en continu, muni d'un système complet de refroidissement des fibres qui permet la maîtrise du produit obtenu. Le procédé imaginé par l'équipe se distingue par son adéquation avec le monde industriel. En effet, sa simplicité, son coût avantageux et la rapidité de traitement des fibres, le rendent intégrable à tous les niveaux de la chaîne industrielle des fibres de renfort pour les composites.

Les industries qui utilisent les matériaux composites sont très nombreuses : l'aéronautique et le spatial, l'automobile, le ferroviaire, l'éolien, l'équipement industriel, l'équipement de sport et de la maison, le naval, la santé, l'électronique... Les cibles potentielles sont très larges.

La technologie Nanograft répond particulièrement à un besoin très clairement identifié dans l'utilisation des matériaux composites sur des éléments de structure dans les industries aéronautique, automobile, ferroviaire et éolienne :

- La recherche de matériaux ayant le meilleur rapport performances mécaniques/masse possible
- Elle apporte une solution à une problématique engendrée par l'utilisation des composites à la place des métaux dans l'aéronautique :
- L'amélioration des conductivités longitudinale et transversale qui permet de former une cage de Faraday et protège des impacts de foudre

Le programme de travail proposé dans le cadre de ce projet a pour objectifs :

- De mettre au point et confirmer le fonctionnement du dispositif imaginé par l'équipe,
- D'étudier l'influence des paramètres du procédé sur la croissance des NTC,
- De caractériser les matériaux obtenus et confirmer l'amélioration des performances attendues,
- D'apporter des éléments de réponse à des interrogations et exigences industrielles notamment en termes de sécurité « nano ».

La technologie Nanograft représente une innovation de rupture à l'échelle nanométrique mais ne constitue qu'une innovation incrémentale à l'échelle de l'industrie spécialisée dans les matériaux composites. Elle sera donc facile à accepter et représente un formidable potentiel de différenciation pour le(s) futur(s) licencié(s), dans l'univers des composites. »

Les résultats de recherche présentés dans ce chapitre répondront aux objectifs fixés dans ce projet. L'idée d'industrialisation du procédé restera toujours le fil conducteur de nos réflexions.

4.2 La mise au point du dispositif.

Le dispositif présenté au chapitre § 3 permet le changement d'échelle. Il a fait l'objet de calibrages, étalonnages et validations avant d'être opérationnel qui ont permis d'engager les travaux de recherche. Ces opérations ont consisté à :

- Valider les vitesses de déplacement de la table,
- Ajuster la position du chalumeau (diamètre de la buse 0,8 mm),
- Vérifier la distance flamme – support (hauteur de flamme),
- Vérifier la position du déflecteur dans la flamme,
- Contrôler la température de la table,
- Programmer l'automate,
- S'assurer de la bonne acquisition des données,

4.3 Une meilleure connaissance de la flamme

La qualité de la flamme revêt une grande importance dans ce procédé, la flamme étant en quelque sorte la chambre réactionnelle. C'est en son sein que tous les ingrédients de la croissance sont présents, les gaz précurseurs (Hydrocarbures, C, CO, CO₂, H₂O, H₂) et la température. L'excès d'acétylène la rend riche en carbone, fortement réductrice et carburante. Les ratios acétylène/oxygène utilisés pour la croissance des NTC conduisent à une richesse de mélange comprise entre 4 et 5. La structure de la flamme, bien connue des soudeurs, est décrite sur la figure 26. Elle se décompose en trois parties bien distinctes, le dard, le panache d'acétylène, appelé aussi zone réductrice et le panache de la flamme.

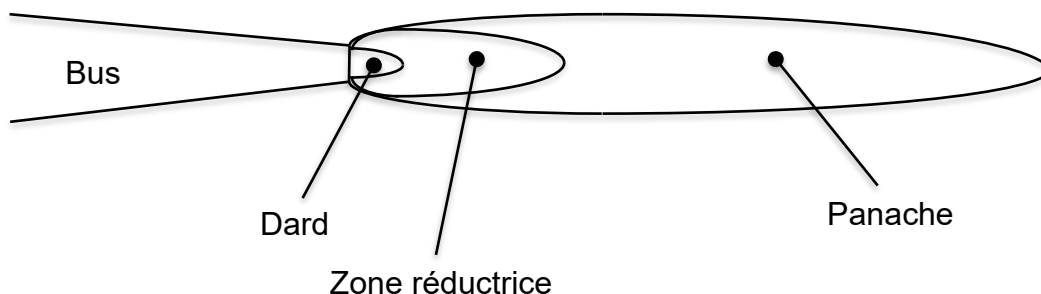


Figure 26 : Flamme oxygène acétylène riche en acétylène.

Les températures dans la flamme avoisinent 3100 °C au niveau du dard et 2400 °C dans le panache pour un mélange stoéchiométrique (2,5 moles d'O₂ pour 1 mole de C₂H₂). J. Van der Poll et al. [124] ont étudié les températures de flamme de divers mélanges hydrocarbures oxygène. La figure 27 représente ces températures. On note la chute de température rapide pour des ratios O₂/C₂H₂ inférieurs à 1. Les conditions dans lesquelles nous travaillons sont comprises entre 0,57 et 0,75 soit des niveaux de température compris entre 1500 et 2200 °C (cf figure 27). Ces hautes températures sont bien entendu susceptibles de dégrader tous les types de fibres étudiés dans le cadre de ce travail. C'est la raison pour laquelle nous avons conçu un dispositif équipé d'un déflecteur permettant de réduire la température à laquelle sont exposées les fibres.

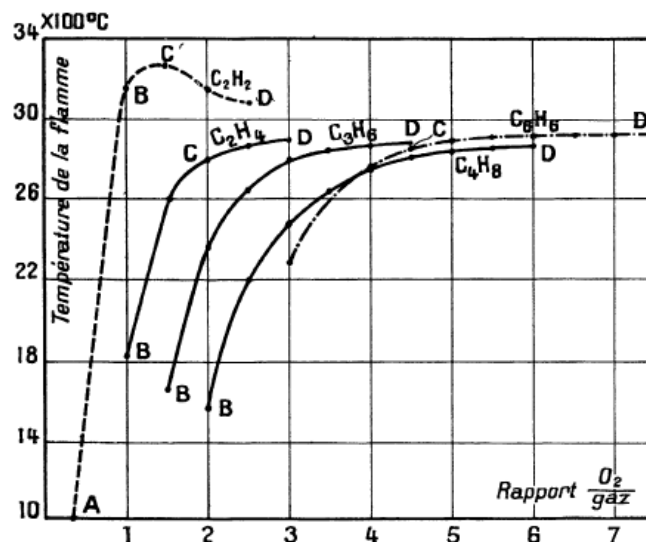


Figure 27 : mesure des températures maximales de flammes en fonction du rapport O_2/gaz . [124]

Plusieurs études ont consisté à identifier la nature des espèces gazeuses dans la flamme, notamment Fuest et al. [125], Azueta et al. [126] et Dorey et al. [127]. Ils mettent tous en évidence la présence d'acétylène, de sous-produits de la décomposition plus ou moins avancée de l'acétylène (CH_4 , C_2H_4 , hydrocarbures, CO , CO_2 , H_2 , H_2O). L'étude publiée par Fuest et al. montre l'évolution des concentrations gazeuses dans la flamme (voir figure 28), l'ensemble de ces espèces ayant été mesuré par Spectroscopie Raman. Bien que les conditions de combustion soient différentes des nôtres on peut supposer que les profils de concentration gazeuse sont assez voisins dans notre flamme.

Les espèces carbonées contribuent naturellement à l'alimentation en espèces carbonées réactives, alors que les gaz tels que le monoxyde de carbone et l'hydrogène participent au processus de réduction des oxydes métalliques utilisés comme catalyseurs. Nous reviendrons sur ce processus plus tard dans le document.

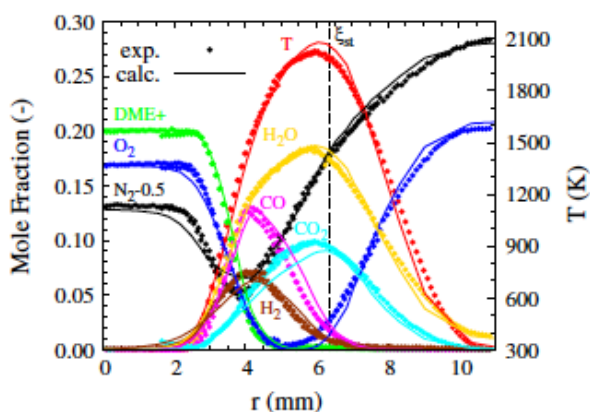


Figure 28 : concentrations gazeuses dans une flamme de diméthyl éther (DME), d'acétylène et d'air [125].

4.4 Des conditions de croissance sur les fibres à retrouver

Les premiers travaux ont été conduits prioritairement sur les fibres de carbone, compte tenu du fait que les premiers essais ont montré une forte dégradation des fibres de verre, générée d'une part par le traitement acide, d'autre part par la température d'exposition. Par ailleurs, une rencontre avec les services de R&D d'Owens Corning nous a confortés dans cette décision. En effet, le centre R&D France, très intéressé par notre technologie n'a pas souhaité aller plus loin après avoir consulté la maison mère aux Etats-Unis. Notre premier objectif a été de trouver les réglages assurant une croissance **régulière et reproductible** des NTC sur les fibres avec le nouveau dispositif.

4.4.1 Conditions expérimentales

Les fibres de carbone utilisées comme support de croissance se présentent sous formes de bandes unidirectionnelles de 10 mm de large constituées de 7 mèches de fibres HTA 40 E 13 6k 400 Tex (Toho Tenax) de 295 g/m² maintenues ensemble par une fine trame de fibre de verre de 28 g/m². La bande est tissée par la société Vom Baur.

HTA 40 : Famille de fibres Haute Ténacité

E 13 : Qualité de l'ensimage.

6k : 6000 filaments par mèche.

Fibres HTA 40 E13 6k	Données fournisseur
Contrainte à la rupture en traction en MPa	3950
Module d'Young en traction en MPa	238 000
Allongement à la rupture en %	1,7
Diamètre du filament en µm	7
Densité g/cm ³	1,76
Type ensimage	Epoxy
Concentration en ensimage en %	1,3

Tableau II : Propriétés des fibres de carbone

Dans un premier temps, le choix d'utiliser le Ferrocène comme catalyseur a été retenu notamment pour des raisons de simplicité d'utilisation et d'application.

Le ferrocène **ou** dicyclopentadienyle de fer est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ de masse molaire 186 g.mol⁻¹. Il fait partie de la famille des métallocènes. Il s'agit d'un composé de type sandwich dans lequel le centre métallique est entouré de deux cycles cyclopentadienyle.

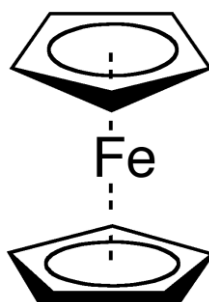
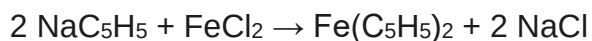


Figure 29: Représentation du Ferrocène

C'est un composé qui se présente à l'ambiante sous forme d'une poudre orange. Il est obtenu par réaction du cyclopentadiénure de sodium sur le chlorure de fer anhydre en présence d'éther.



Ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ³)	2,69
Température de fusion (°C)	173
Température d'ébullition (°C)	249
Masse molaire g/mol	186,03
Quantité de Fer en masse (%)	30,02
Solubilité dans l'éthanol (%) ¹⁰	2,37 %
Solubilité dans le benzène (%) ¹	18,61 %

Tableau II: Propriétés du ferrocène

Pour les premières expériences nous avons utilisé le ferrocène en solution dans de l'éthanol, à différentes concentrations comprises entre 0,05 et 2 mol/l. Le choix de l'éthanol a été établi d'une part pour des raisons de sécurité (solvant peu toxique) et d'autre part pour son innocuité vis-à-vis des fibres de carbone. Le ferrocène, de marque Sigma Aldrich, est pur à 98%. Différentes méthodes d'applications sur les fibres ont été étudiées : le dépôt liquide à la pipette, le foulardage¹¹ et la pulvérisation. La méthode la plus simple et la plus reproductible s'est avérée être la pulvérisation manuelle. Un simple aérographe a été utilisé pour cette application (cf figure 30) ; La pression d'air est réglée constamment entre 1,5 et 2 bars.



Figure 30 : Pulvérisation de catalyseurs (ferrocène dépôt jaune).

¹⁰ Solubility of Ferrocene in Organic Solvents - Walter R. May SFA International, Inc. Houston, TX

¹¹ Technique utilisée dans l'industrie pour teindre les textiles

Les bandes de carbone d'environ 260 mm de long sont placées sur une plaque d'aluminium et recouvertes d'une couche visiblement régulière de catalyseur. Systématiquement deux passes sont effectuées pour déposer environ 1 à 4 % de ferrocène en masse soit entre 3 et 10 g de ferrocène/m² selon la concentration initiale. Après application la bande est séchée à 40 °C pendant 20 à 30 minutes. Une seule face de la bande est exposée à la flamme.

Plusieurs plans d'expériences ont été menés pour trouver les réglages permettant la croissance des NTC. Les facteurs pris en comptes sont ceux décrits dans le paragraphe précédent de ce chapitre. Les plages de croissance constatée de NTC sont résumées dans le tableau III.

<i>Vitesse de flamme m/min (V)</i>	<i>Hauteur de flamme mm (h)</i>	<i>Défecteur mm (d)</i>	<i>Débit C₂H₂ en l/min (Qa)</i>	<i>Débit d'oxygène en l/min (Qo)</i>	<i>Ratio C₂H₂/O₂ (R)</i>
0,5 à 1	6 à 9,1	5 à 7	0,6 à 0,9	0,5	1,2 à 1,8

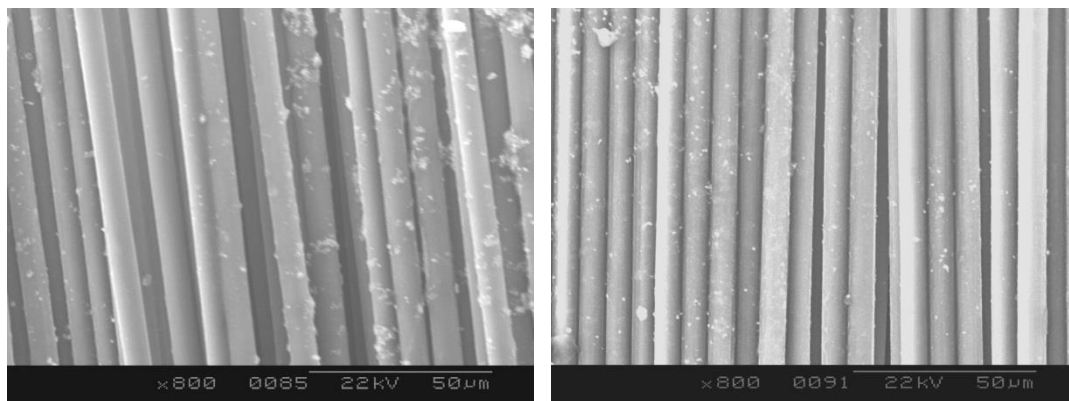
Tableau III : Plages de réglage permettant la croissance

Ces conditions d'obtention des NTC conduisent à des températures de surface, mesurées au pyromètre, comprises entre 650 et 900 °C.

4.4.2 Des résultats remarquables

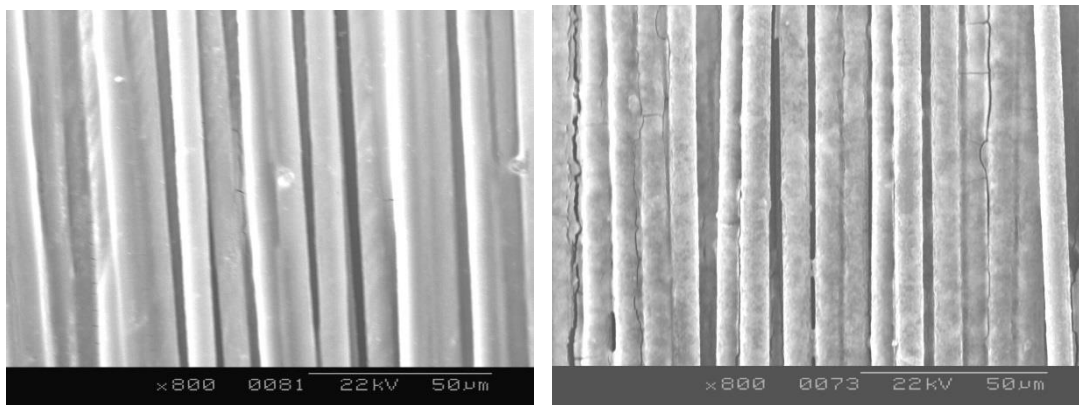
Les bandes traitées sont systématiquement examinées au microscope optique (x500 et x1000) ceci afin d'effectuer un premier constat de la présence ou non de NTC. Puis la morphologie de surface, la qualité et la quantité des NTC déposés sont déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB LEO de 1455VP ZEISS - MEB Haute résolution XL30 FEG XL Series Philips – Mini MEB JEOL Neoscope II).

Une première série de photographies permet d'apprécier la répartition du ferrocène à différentes concentrations après séchage [(a) 0,05mol/l; (b) 0,1mol/l; (c) 0,15 mol/l and (d) 0,2 mol/l](figure 31).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figure 31: Images MEB des fibres revêtues de ferrocène à différentes concentrations de ferrocène observée immédiatement après séchage.

On constate sur ces clichés l'importance que revêt la quantité de catalyseur déposée. Une faible concentration entraîne un dépôt de particules de ferrocène disséminées çà et là alors qu'une concentration importante entraîne la formation d'une « croûte » de ferrocène.

Une fois sèche les bandes sont fixées mécaniquement à une extrémité sur la table en cuivre refroidie à 18 °C. Après réglage des différents paramètres (V, h, d, Q, R cf tableau III) la bande est balayée par la flamme. Sur la photographie 32 on distingue parfaitement deux zones après traitement : une zone centrale d'un noir mat foncé correspondant à une surface fortement recouverte de NTC et deux zones latérales plus claires correspondant à des surfaces faiblement recouvertes de NTC. Ici la zone à forte densité de NTC recouvre environ les 5/7^{ème} de la surface (5 mèches sur 7).

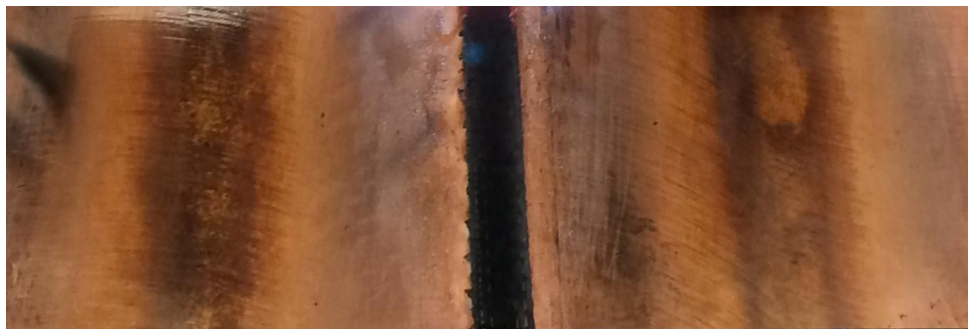


Figure 32 : Photographie d'une bande de carbone après traitement.

Les figures 33 a à j montrent les **surfaces représentatives** obtenues après réalisation de nombreux traitements dans différentes conditions comprises dans les plages du tableau II. On note la présence de zones très denses dans laquelle les fibres de carbone sont recouvertes de « forêts de Nanotubes » aux morphologies variées, ainsi que des zones plus ou moins recouvertes de NTC également aux morphologies variées. Le détail des réglages sera abordé plus tard dans ce chapitre.

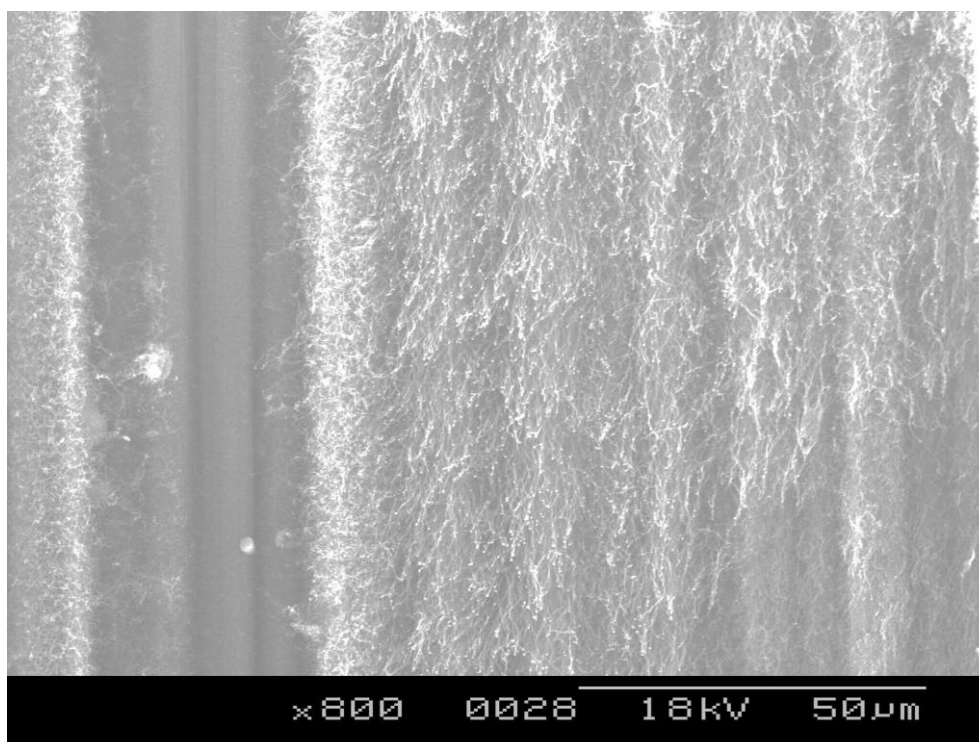


Figure 33 a : Plutôt au centre de bande

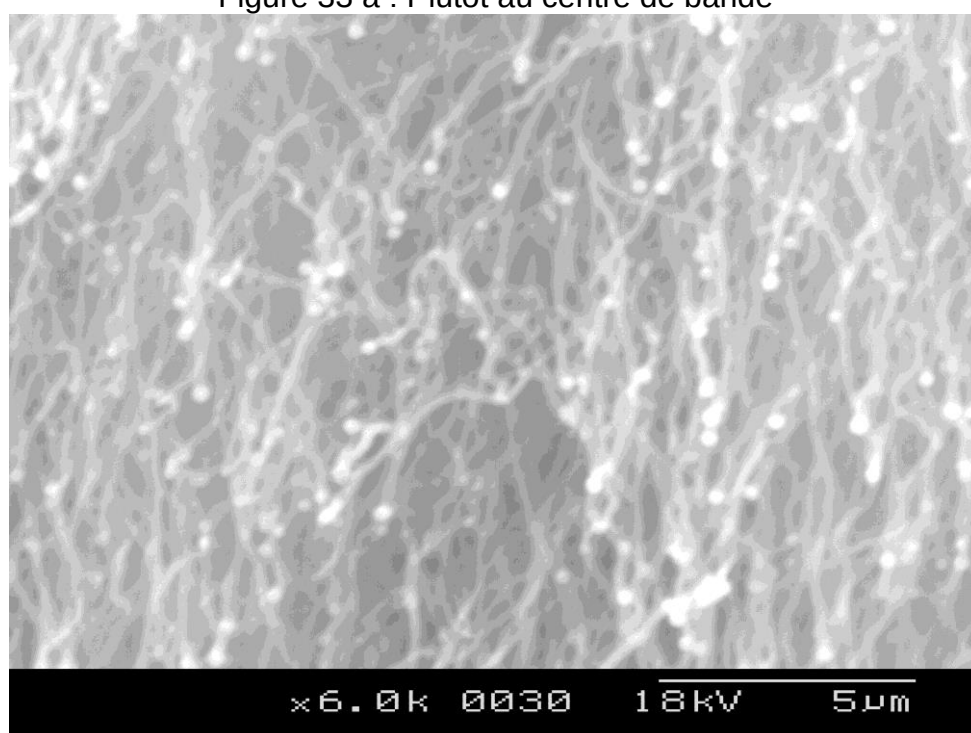


Figure 33 b

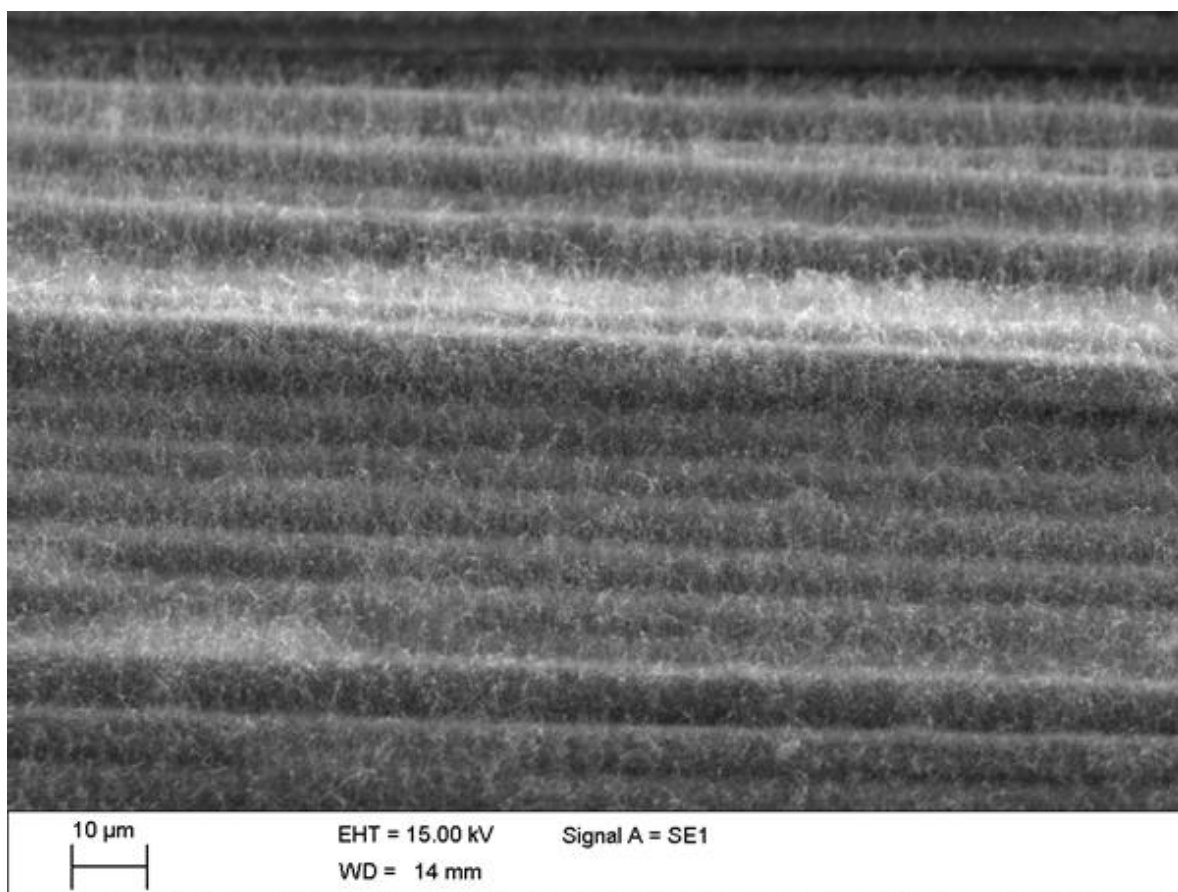


Figure 33 c : plutôt au centre de la bande

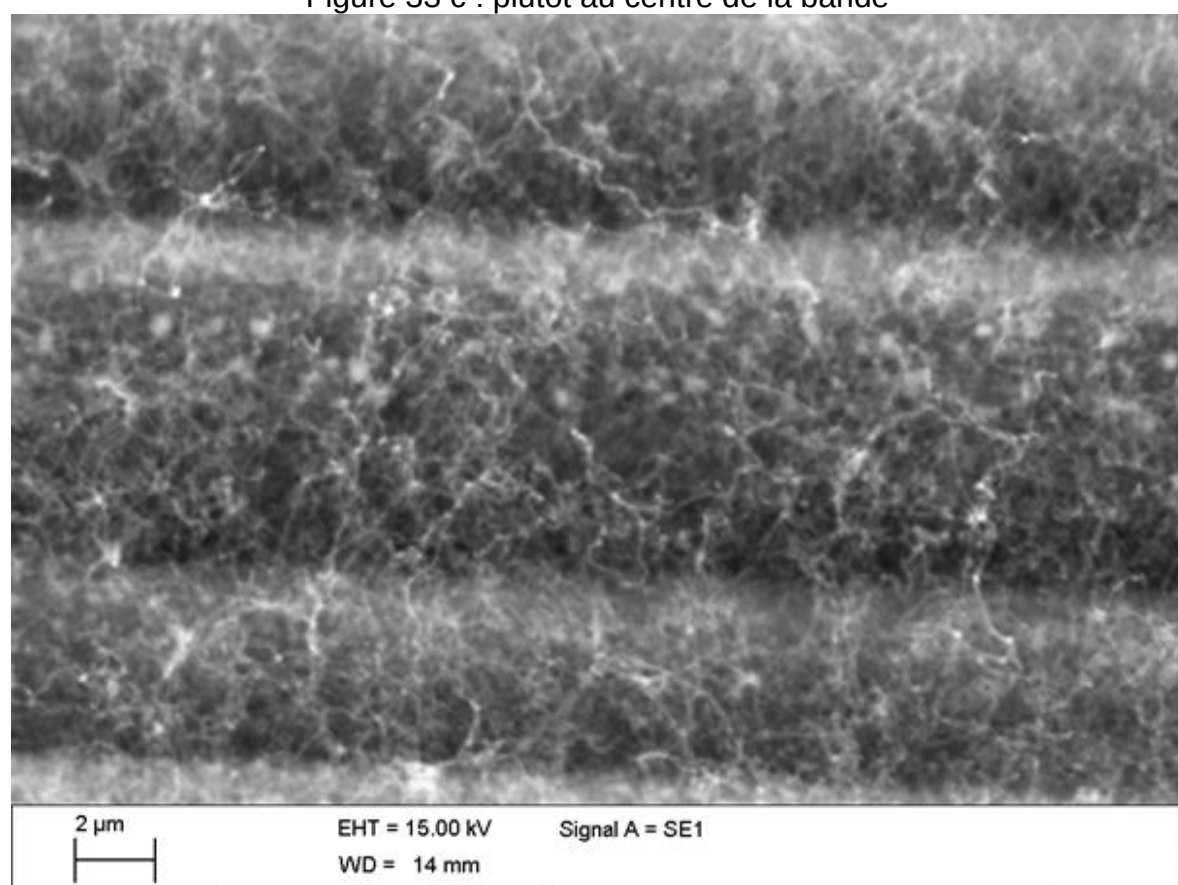


Figure 33 d

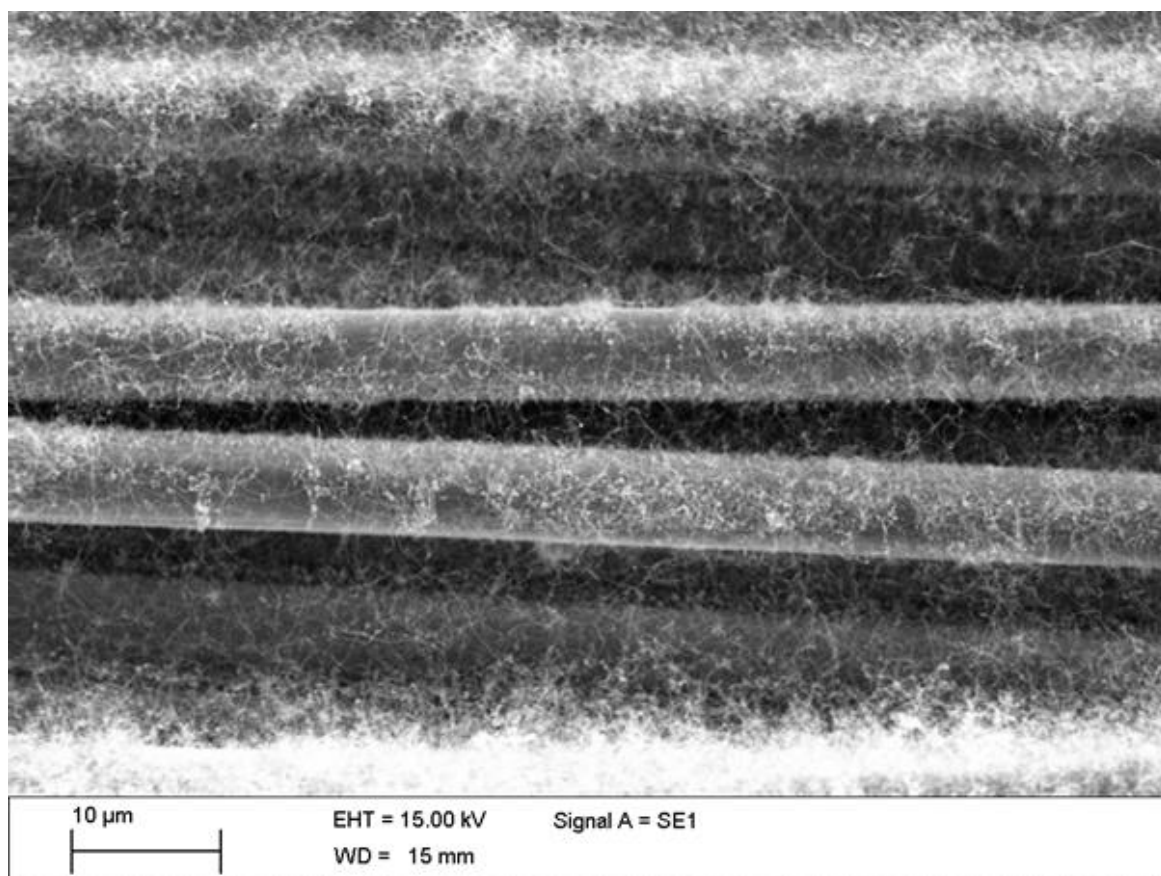


Figure 33 e : Plutôt en bord de bande

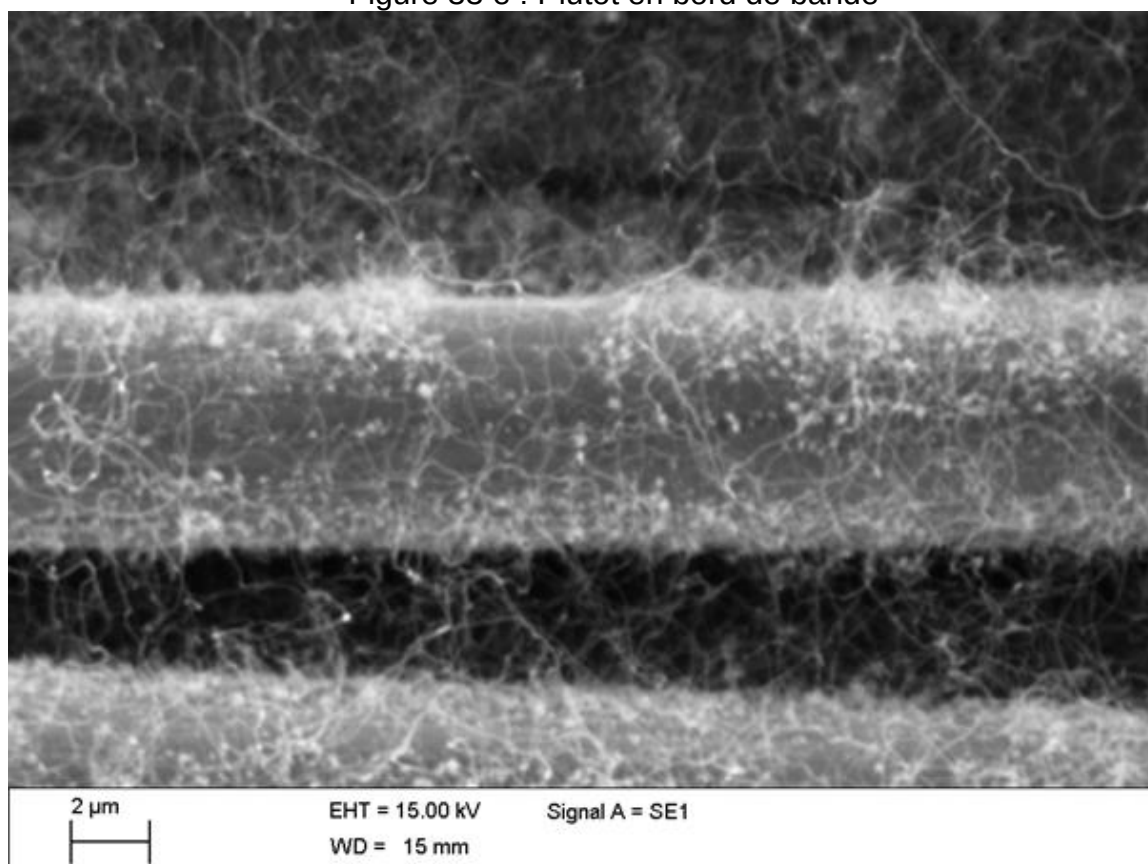


Figure 33 f : Plutôt en bord de bande

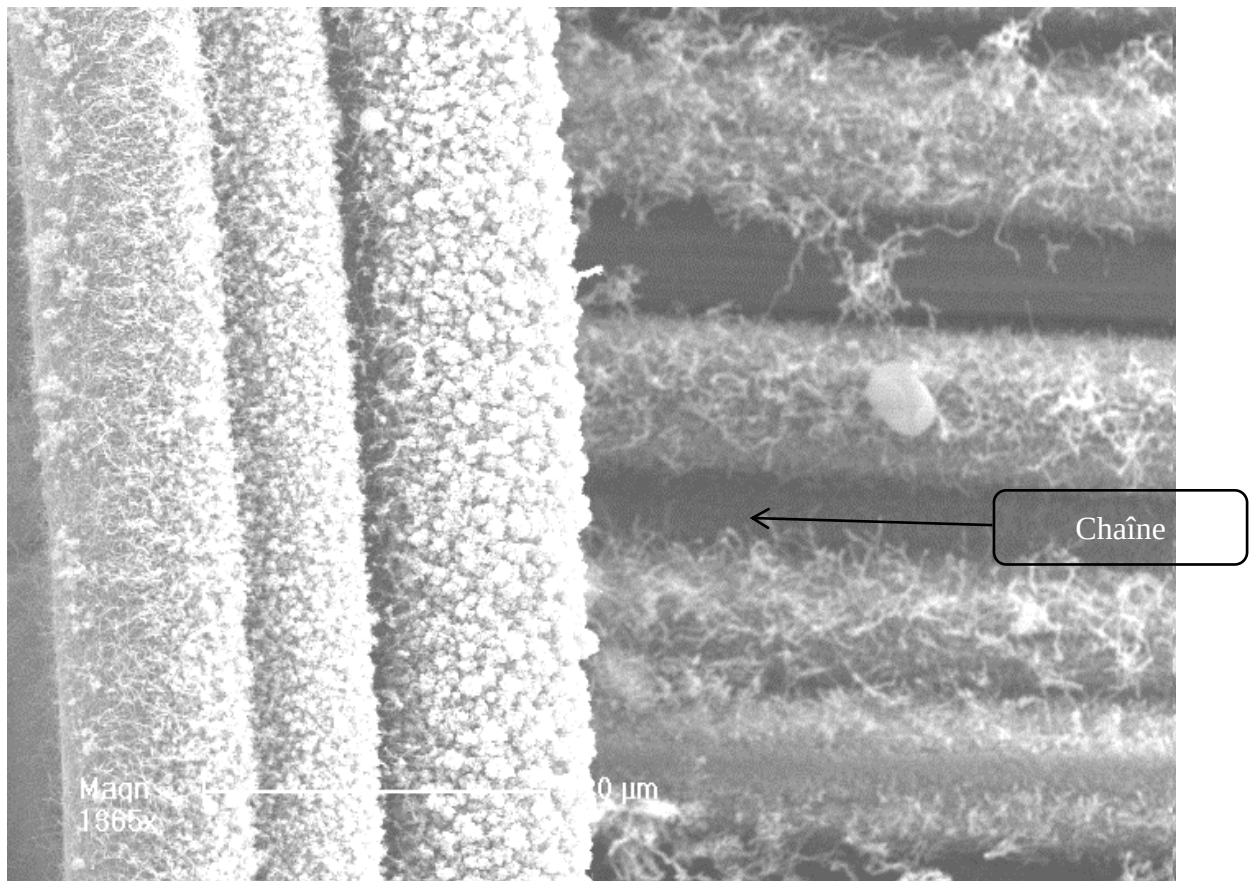


Figure 33 g : Intersection chaîne – trame en bard de bande

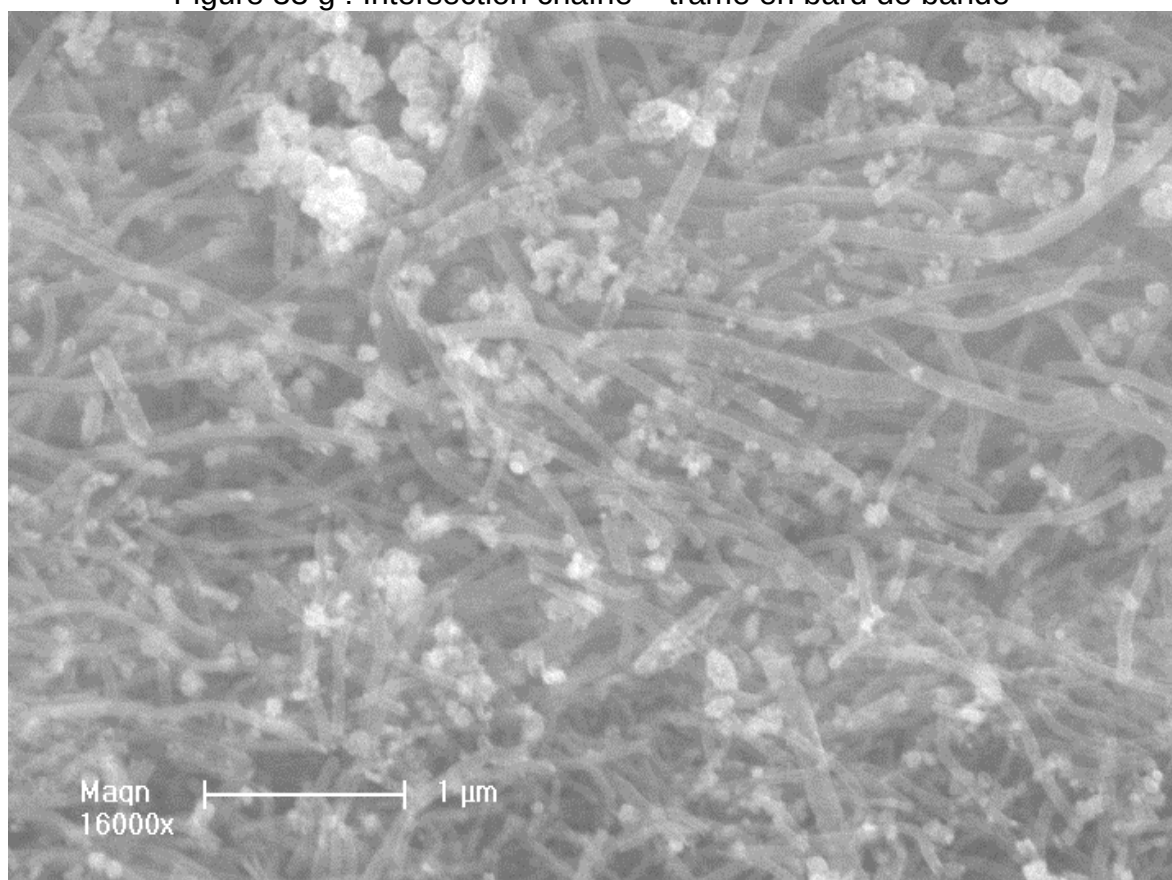


Figure 33 h

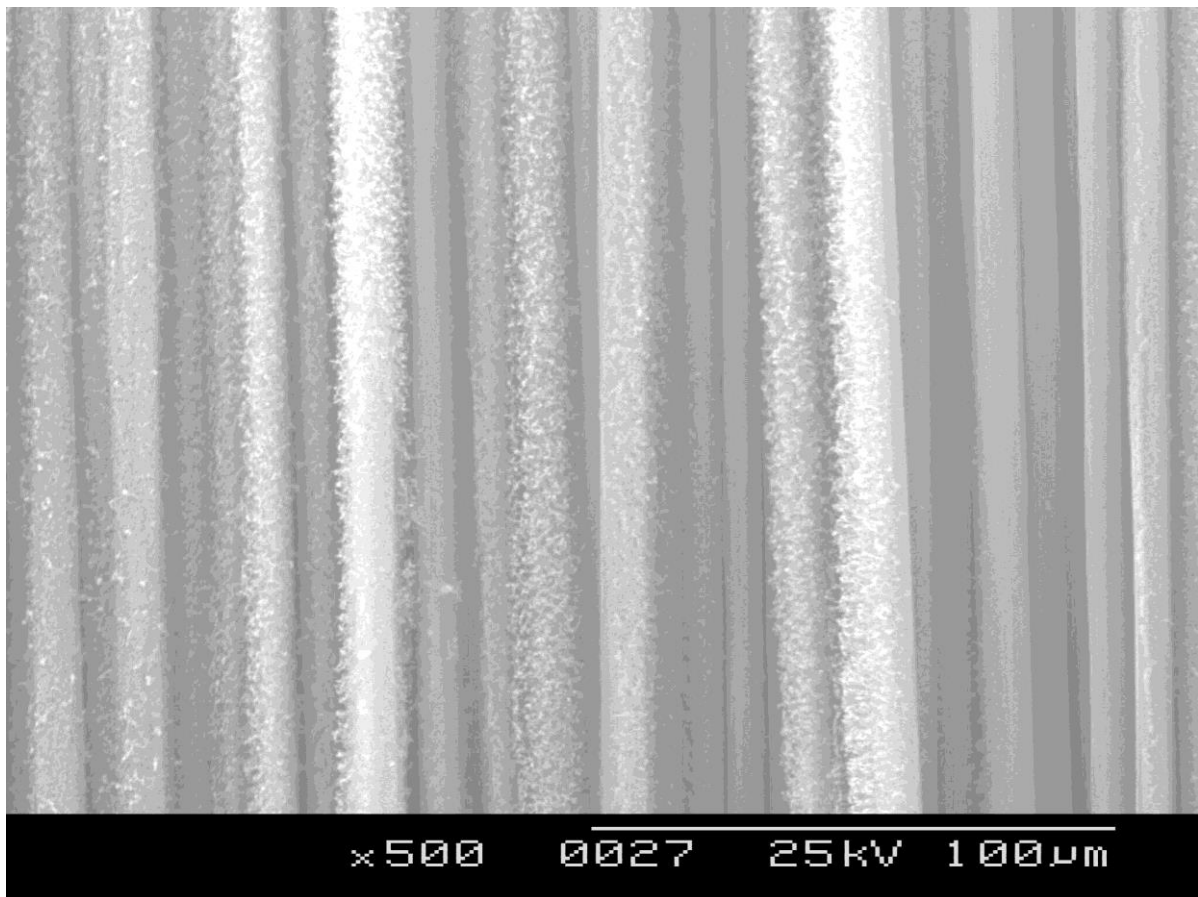


Figure 33 i

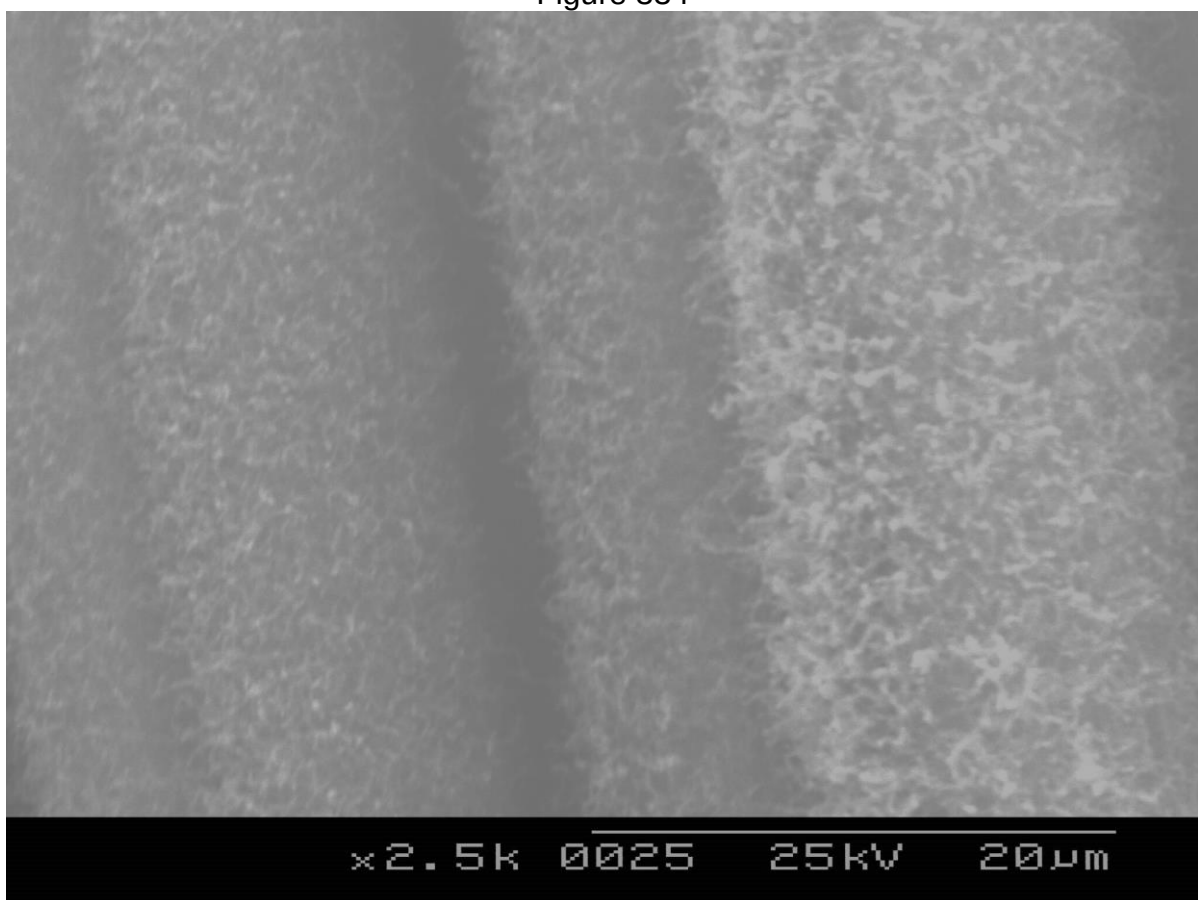


Figure 33 j

En première approche, l'évaluation des traitements peut être qualifiée selon les critères suivants ;

Qualité des NTC :

- Diamètre en nm
- Régularité du diamètre - distribution
- Rectitude (de droit à tortueux)
- Longueur en μm
- Présence de particules métalliques en extrémité

Quantité de NTC :

- Dense
- Clairsemée
- Rare

Les photographies 33 a à j ont été analysées selon ces critères.

Photo	QUALITE DES NTC				QUANTITES	
	Diamètre nm	Régularité	Rectitude	Longueur μm	Particules	Densité
15 a - b	120 – 200	Bonne	Droit	10 μm	Oui extrémité	Dense
15 c - d	70 – 120	Bonne	Tortueux	10 μm	Oui irrégulières	Dense
15 e - f	70 – 100	Bonne	Peu tortueux	10 μm	Oui extrémité	Clairsemée
15 g – h	50 – 150	Bonne	Droit	5 μm	Oui irrégulières	Clairsemée
15 i - j	100 - 150	Disperse	Tortueux	2 – 5 μm	Non déterminé	Clairsemée

Tableau IV : Evaluation des traitements

Les fibres sont manifestement peu affectées par le traitement. La surface des fibres reste lisse contrairement à ce qui a été observé lors de l'établissement de la preuve de concept (cf figure 8 de ce chapitre).

La fenêtre de qualité des NTC que nous visons pour notre application est la suivante :

- o Diamètres de 20 à 200 nm
- o Bonne rectitude révélant la formation de NTC avec peu de défauts structuraux des feuillets
- o Une longueur de 5 à 20 μm
- o Une forte densité recouvrant les fibres

La fenêtre de réglage est résumée dans le tableau V ci-dessous :

Vitesse de flamme m/min (V)	Hauteur de flamme mm (h)	Défecteur mm (d)	Débit C_2H_2 en l/min (Qa)	Débit d'oxygène en l/min (Qo)	Ratio $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R)
0,5 à 2	6 à 8	5 à 6	0,6 à 0,7	0,5	1,2 à 1,4

Tableau V : Réglages des différents paramètres.

D'un point de vue analytique la qualité des NTC peut être déterminée par spectroscopie RAMAN. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Les deux méthodes sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques [128-129]. La spectroscopie Raman est très utilisée pour évaluer la qualité des NTC simples et multiparois en comparant notamment deux bandes vibrationnelles ; la première bande caractéristique du mode de vibration D (comme défaut) située vers 1310 cm^{-1} présente dans toutes les structures graphitiques elle est due à des défauts structuraux, la seconde apparaît à 1580 cm^{-1} , elle est représentative des vibrations dans le plan des atomes de carbone et de la perfection du graphite hexagonal. En calculant le rapport des intensités de ces deux bandes on détermine un ratio ayant pour objet la qualité des NTC produits.

Le ratio est calculé soit en calculant l'aire ou l'intensité de chacun des pics soit :

$$R = \frac{I_D}{I_G}$$

Avec :

I_D = Intensité du pic D à 1310 cm^{-1} après correction de la ligne de base

I_G = Intensité du pic G à 1580 cm^{-1} après correction de la ligne de base

Plus R est faible plus les NTC sont exempts de défauts structurels signe de performances élevées.

Les essais ont été conduits sur un micro-spectroscopie RAMAN Jobin-Yvon type Labram. Les spectres ont été enregistrés en utilisant une source laser d'excitation émettant à $632,8\text{ nm}$ et une puissance de 1 mW . La surface analysée est de l'ordre du μm^2 . Les échantillons ont été analysés entre 250 et 2550 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 34 [130]. Les spectres Raman sont similaires à ceux reportés dans la littérature, pour des NTC obtenus par CVD. Le premier pic survient entre 1300 et 1344 cm^{-1} alors que le second apparaît entre 1550 et 1610 cm^{-1} . L'intensité relative R calculée à partir de l'équation précédente indique la présence de défauts structurels ou un degré de graphitisation peu élevé des NTC analysés. Le rapport R est déterminé pour quatre échantillons préparés avec différentes concentrations de ferrocène [F]. La croissance des NTC a été obtenue dans les conditions du tableau V.

Les résultats sont résumés dans le tableau VI.

<i>Vitesse de flamme m/min (V)</i>	<i>Hauteur de flamme mm (h)</i>	<i>Défecteur mm (d)</i>	<i>Débit C_2H_2 en l/min (Qa)</i>	<i>Débit d'oxygène en l/min (Qo)</i>	<i>Ratio $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R)</i>	<i>Température de surface au pyromètre °C</i>
1	8	5	0,65	0,5	1,3	600

Tableau VI : Conditions de mise en œuvre. Réglages des paramètres.

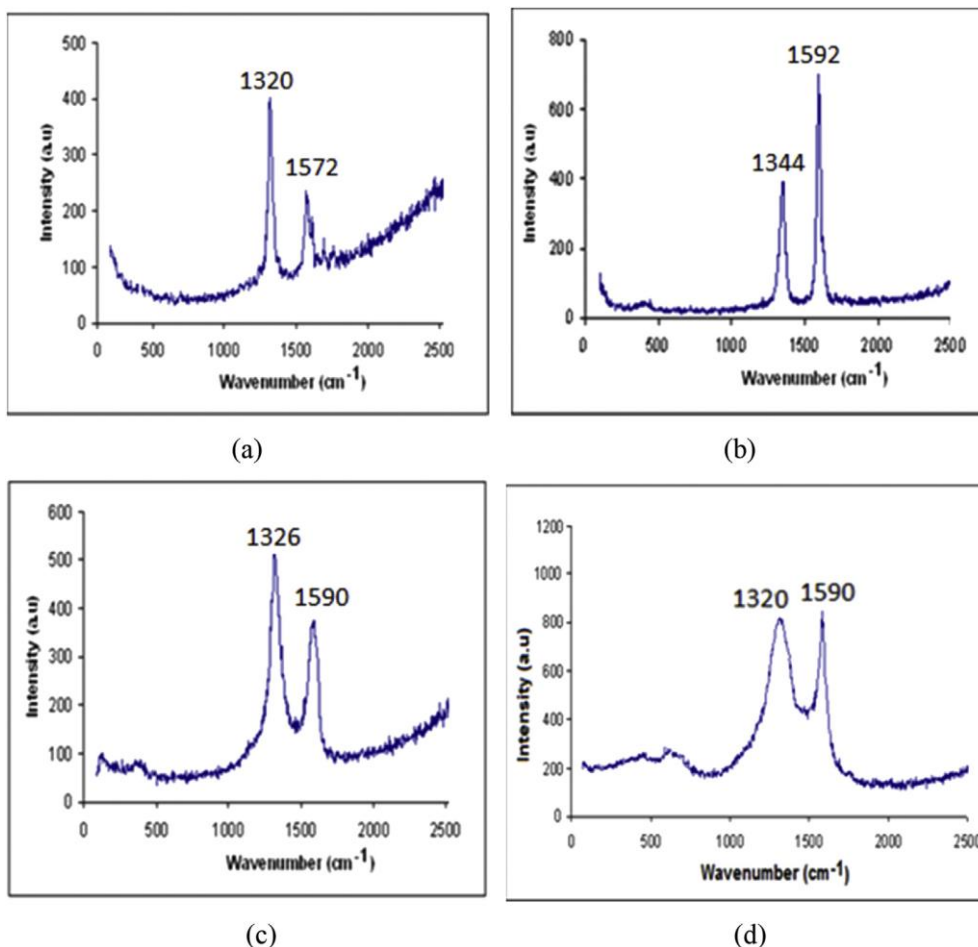


Figure 34 : Spectres Raman pour différentes concentrations de Ferrocène. [F] (a) : 0,2 mol/l – (b) : 0,15 mol/l – (c) : 0,1 mol/l – (d) : 0,05 mol/l

Concentration en Ferrocène en mol/l	Rapport des intensités relatives <i>R</i>	Figure
0,2	2,45	34 (a)
0,15	0,62	34 (b)
0,1	1,23	34 (c)
0,05	1,05	34 (d)

Tableau VII : Conditions d'obtention des NTC avant analyse Raman

Les résultats montrent qu'un taux de ferrocène de 0,15 mol/l permet l'obtention de NTC de meilleure qualité que toutes les autres concentrations essayées dans les conditions décrites dans le tableau VI. Pour les concentrations trop faibles (un repère visuel montre que les fibres restent noires avec un léger reflet jaune dû au ferrocène (après application de deux couches) le spectre Raman est très proche de celui de la fibre de carbone. Une trop forte concentration en catalyseur entraîne la formation de NTC très denses mais d'une qualité structurale moins bonne qu'à un taux légèrement plus faible.

4.4.3 Un processus instable

Le très grand nombre d'expériences réalisées a permis de confirmer la preuve de concept et la possibilité de croissance de NTC sur des fibres de carbone en utilisant le ferrocène comme catalyseur de croissance. Toutefois, nous avons constaté une grande **dispersion** dans les résultats, en matière de qualité, de quantité de NTC présents sur les fibres et surtout de **stabilité** du processus de traitement. Étonnamment, des bandes préparées et traitées dans les mêmes conditions ne présentaient pas du tout les mêmes résultats ; avec par exemple, des zones denses en NTC et des zones sans NTC sur plusieurs centimètres sur la longueur sans qu'il y ait une explication immédiate et évidente.

Deux hypothèses principales ont été posées :

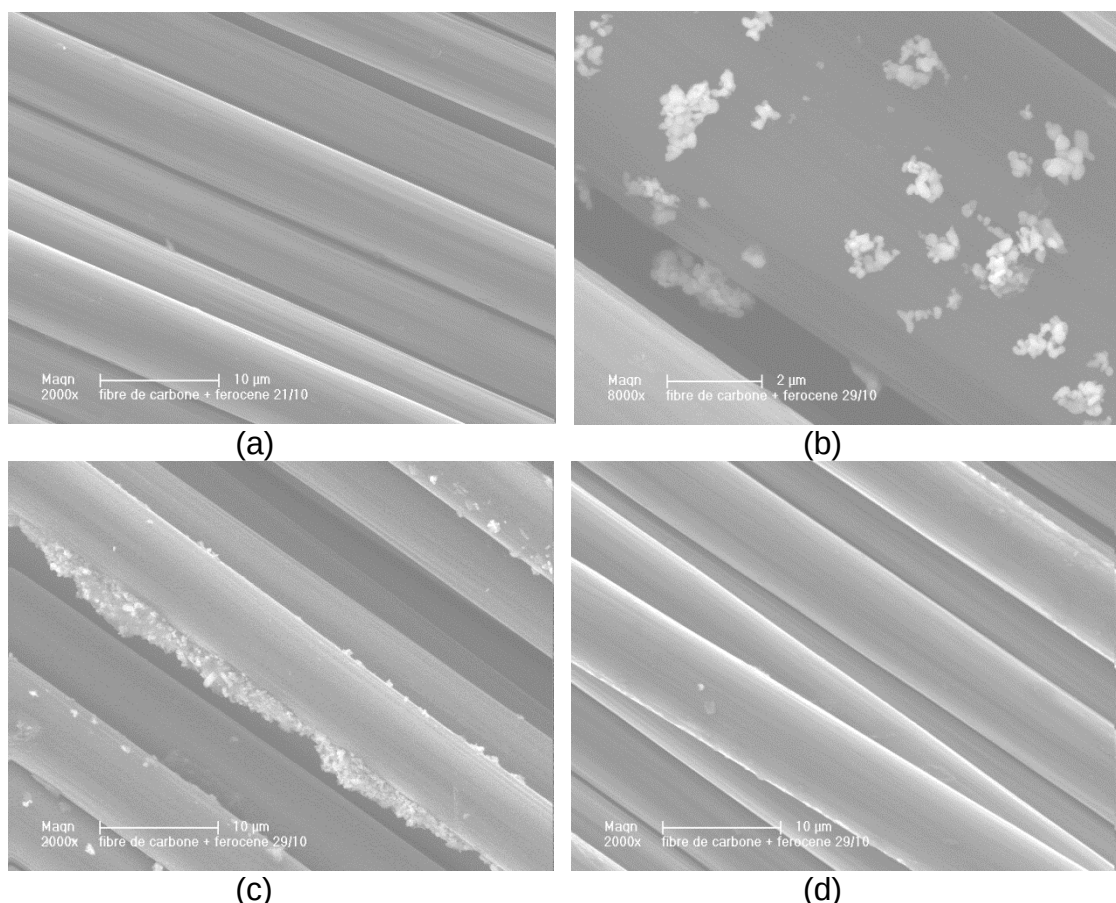
- L'ensimage des fibres perturbe les expériences.
- La mauvaise répartition du catalyseur engendre des irrégularités (quantité, taille des particules déposées, accrochage de ces particules...) ?

4.4.3.1 Des essais sans ensimage

Des essais ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans le tableau VI après traitement des fibres à 625 °C dans un four à moufle sous air durant 2 heures. Ce traitement thermique a occasionné une perte de masse de l'ordre 2 %. Le ferrocène a été appliqué avec une concentration de 0,15 mol/l à l'aide de l'aérographe en deux couches. Après séchage, les fibres ont été exposées à la flamme. Outre le fait que les fibres sont très difficilement manipulables après désensimage nous n'avons noté aucune amélioration dans la stabilité du processus. Les **résultats étaient plus irréguliers encore**, probablement du fait du délitement des fibres et de l'instabilité du procédé.

4.4.3.2 Une amélioration de la dissolution du ferrocène

Les expériences initiales ont été faites après une dissolution du ferrocène dans l'éthanol sous agitation par un barreau magnétique pendant 30 minutes. La solution est claire et limpide. Des essais complémentaires de dissolution ont été conduits en ajoutant une étape dans un bain ultrason durant 30 minutes (réglage moyen et fort de la fréquence). La solution 0,15N a été déposée sur les fibres par pulvérisation en 2 couches puis immédiatement observée au microscope optique pendant la phase d'évaporation de l'éthanol. De gros cristaux de ferrocène commencent par se former (environ 10 à 100 µm de diamètre) puis au fur et à mesure du séchage la coloration jaune se réduit, en même temps que les cristaux, pour disparaître complètement après 24h à température ambiante. Des observations au MEB des bandes traitées après 24h et 4j de stockage au laboratoire (T° 21 °C) ne révèlent plus aucune trace de ferrocène à la surface des fibres comme montré sur la figure 35. Il semble que le ferrocène se sublime après évaporation de l'éthanol. Nous avons trouvé peu de littérature relative à la sublimation du ferrocène en solution dans de l'éthanol. Toutefois, il est connu que le ferrocène se sublime facilement [131-132] y compris à température ambiante. La sublimation est d'ailleurs une technique utilisée pour sa purification [133].



Figures 35 : (a) fibre de carbone sans catalyseur – (b-c) après 10h – (d) après 4j de stockage à température ambiante au laboratoire.

La **sublimation du ferrocène** pourrait donc être à l'**origine des instabilités** de procédé que nous avons rencontré. Les particules de quelques dizaines de nanomètres déposées sur les fibres (cf photo 35 b) deviennent très sensibles aux échanges thermiques, notamment à la convection et de ce fait d'autant plus sensible à la sublimation.

4.5 Un plan d'expérience pour maîtriser les paramètres du procédé

A l'issue de ces premières expériences, il est nous est apparu comme prioritaire de caractériser le procédé par un plan d'expérience réduit de type TAGUCHI. La **température d'exposition des fibres est un facteur cinétique déterminant** pour la croissance des NTC comme cela a été décrit en détail au chapitre I ; c'est aussi le paramètre, avec les conditions atmosphériques environnantes, qui doit être contrôlé **pour minimiser leur dégradation**. Ainsi les facteurs tels la vitesse d'exposition, la richesse du mélange, la distance entre la surface traitée, l'extrémité du chalumeau (hauteur de flamme) et la position relative du déflecteur par rapport à l'axe du chalumeau seront étudiés. Pour des raisons d'interactions entre différents facteurs (débit et Ratio Acétylène/oxygène) nous avons volontairement fixé le débit de gaz à un niveau constant.

La méthode Taguchi, ou plan d'expérience fractionnaire [134-135], a pour objectif de simplifier le protocole expérimental des plans d'expériences sans en affecter la précision. Ce type de plan d'expérience se distingue par la réduction très importante du nombre d'essais à réaliser.

4.5.1 Méthodologie – Choix de la matrice d'expérience.

Les facteurs étudiés sont les suivants :

- F1 : Vitesse de balayage de la flamme en m/min
- F2 : Distance entre l'extrémité du bec du chalumeau et le substrat en mm
- F3 : Position du déflecteur en mm
- F4 : Ratio débit C_2H_2 / O_2

Les autres facteurs sont maintenus fixes (débit des gaz) ou jugés de faible influence (chalumeau, bec). Nous considérons qu'il n'existe pas d'interaction évidente entre ces facteurs, aucun des facteurs étudiés ne dépend du niveau d'un autre.

La valeur de sortie du modèle, la **température** à laquelle est soumis le substrat, peut-être exprimée sous la forme :

$$Y = I + F1 + F2 + F3 + F4$$

Pour une bonne évaluation des influences de chaque facteur chacun d'entre eux prendra trois niveaux. Ainsi, le tableau VIII suivant en présente les valeurs expérimentales. Chaque niveau a été déterminé après de nombreuses expériences permettant de reproduire la croissance de NTC sur des fibres de carbone notamment. Elles seront rappelées dans le paragraphe suivant.

Effet	Désignation	n1	n2	n3	nbre de niveaux	d_i
F1	Vitesse de flamme m/min	0,5	1	2	3	2
F2	Hauteur de flamme mm	7,1	8,1	9,1	3	2
F3	Déflecteur mm	5	6	7	3	2
F4	Ratio C_2H_2 / O_2	1,34	1,54	1,74	3	2

Tableau VIII : Facteurs et niveaux des facteurs

- Chaque facteur F_i possède 3 niveaux n_i .
- Le degré de liberté d_i du facteur F_i est égal à n_i-1 .
- d_M le degré de liberté du modèle est égal à la somme des degrés de liberté des éléments constituant le modèle.
- $N_{i,j}(a,b)$ est le nombre de fois que le couple (a,b) se répète dans la table d'expérience où a et b désignent respectivement un niveau des facteurs F_i et F_j . Deux facteurs sont orthogonaux, dans une table d'expérience, si tous les couples de niveaux de ces facteurs existent et sont en nombre identiques.
- $C_{i,j}$ est la constante d'orthogonalité des facteurs $F_{i,j}$, elle est égale à $C_{i,j}$.

La table de Taguchi à choisir dépend du nombre d'essai et du modèle à réaliser, elle vérifie :

$$T = k. \text{PPCM}(n_i, n_j \ i \neq j)$$

- k est un entier positif
- PPCM désigne le plus petit commun multiple.

Le nombre d'essais T doit être supérieur au degré de liberté du modèle d_M . Ainsi, le nombre d'essais T dans une table orthogonale par rapport à un modèle doit vérifier les deux conditions suivantes :

$$T = k \cdot \text{PPCM}(n_i, n_j \text{ } i \neq j) \text{ } k \text{ entier } \geq 1 \text{ avec } T \geq d_M$$

Le degré de liberté de notre modèle est de 8.

Le PPCM représente le produit des niveaux maximal par couple de facteurs (3x3)

Tableau IX du PPCM	
Couples de facteurs	Produits de niveaux
F1F2	9
F1F3	9
F1F4	9
F2F3	9
F3F4	9
PPCM	9

Tableau IX : Détermination du PPCM

Pour que le nombre d'essai soit le plus faible possible et réponde à l'exigence $T \geq d_M$ la constante k doit être égale à 1, soit k entier ≥ 1 .

Donc, le nombre de ligne du tableau doit être de 9. On choisira la table $L_9(3^4)$ à trois niveaux et 4 colonnes. Cette table est présentée tableau X.

Comme indiqué dans la table, la première expérience consiste à déterminer la température à laquelle le substrat est balayé lorsque chacun des facteurs est à son plus bas niveau (0,5 m/min – 7,1 mm – 5 mm – 1,34).

Run	F1	F2	F3	F4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tableau X: Table de taguchi $L_9(3^4)$

En inscrivant tous les niveaux du plan d'expérience, la table devient comme celle qui est présentée sur la page suivante :

Run	Vitesse de flamme m/min	Hauteur de flamme mm	Déflexeur mm	Ratio C_2H_2/O_2
1	0,5	7,1	5	1,34
2	0,5	8,1	6	1,54
3	0,5	9,1	7	1,74
4	1	7,1	6	1,74
5	1	8,1	7	1,34
6	1	9,1	5	1,54
7	2	7,1	7	1,54
8	2	8,1	5	1,74
9	2	9,1	6	1,34

Tableau XI : Table de Taguchi avec les différents niveaux des facteurs.

4.5.2 Conditions expérimentales.

Un thermocouple de type K est maintenu sur la table de cuivre par l'intermédiaire d'une lame d'acier fixée à l'aide de deux serre-joints. Les photographies 36 et 37 montrent en détail les principes de la mesure.



Figure 36 : Dispositif avec thermocouple

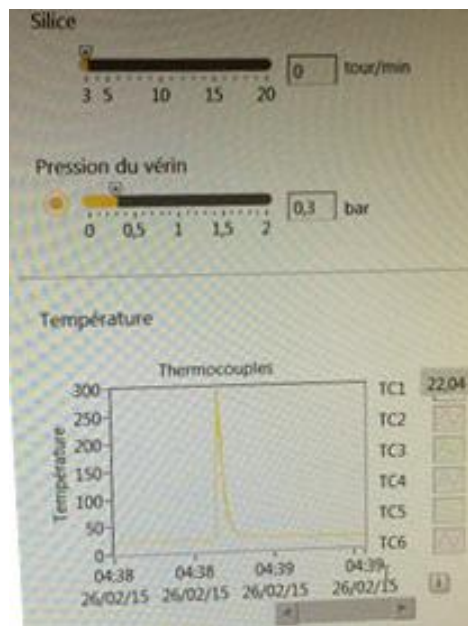


Figure 37 : Copie d'écran en cours d'expérience

L'automate, le déflecteur, les débitmètres sont programmés à chaque expérience. La mesure de température est relevée par l'intermédiaire des dispositifs d'acquisition de données National Instrument – modules E/S NI CompactDAQ - équipé d'un module thermocouple et un logiciel développé par nos soins sur Labview. Cinq mesures sont réalisées par expérience afin de dégager une moyenne et un écart-type.

Le tableau XIII présente les résultats obtenus :

n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	Moyenne	Ecart-type
650	610	603	610	590	612,6	22,4
535	512	530	480	480	507,4	26,4
471	463	467	447	485	466,6	13,7
524	568	577	541	498	541,6	32,3
446	385	379	347	421	395,6	38,5
483	446	443	500	501	474,6	28,4
278	334	323	293	281	301,8	25,3
388	390	356	402	358	378,8	20,6
366	351	391	392	352	370,4	20,2

La température est exprimée en °C.

La température moyenne des expériences est de 450 °C

On calcule la température moyenne (réponse) quand les facteurs sont au niveau le plus bas, au niveau médian et enfin au niveau le plus haut.

Tableau XIII : Températures mesurées

Quand F1 est au plus bas, on note F11 = $(612,6 + 507,4 + 466,6) / 3 = 528,9$ °C.

Il vient ainsi :

Réponse moyenne pour chaque niveau de facteur		Vérif*
F11	528,9	450
F12	470,6	
F13	350,3	
F21	485,3	450
F22	427,3	
F23	437,2	
F31	488,7	450
F32	473,1	
F33	388,0	
F41	459,5	450
F42	427,9	
F43	462,3	

Tableau XIV : Détermination de la réponse moyenne de niveau de facteur.

Vérif* : La moyenne générale T des mesures de l'ensemble des essais correspond donc au point central des réponses moyennes pour les niveaux de chaque facteur

A partir de ces réponses moyennes on peut déterminer l'effet moyen de chaque niveau de facteur.

L'effet moyen pour le niveau F1 le plus bas :
 $EF11 = F11 - \text{Moyenne} = 528,9 - 450 = 78,9 \text{ } ^\circ\text{C}$

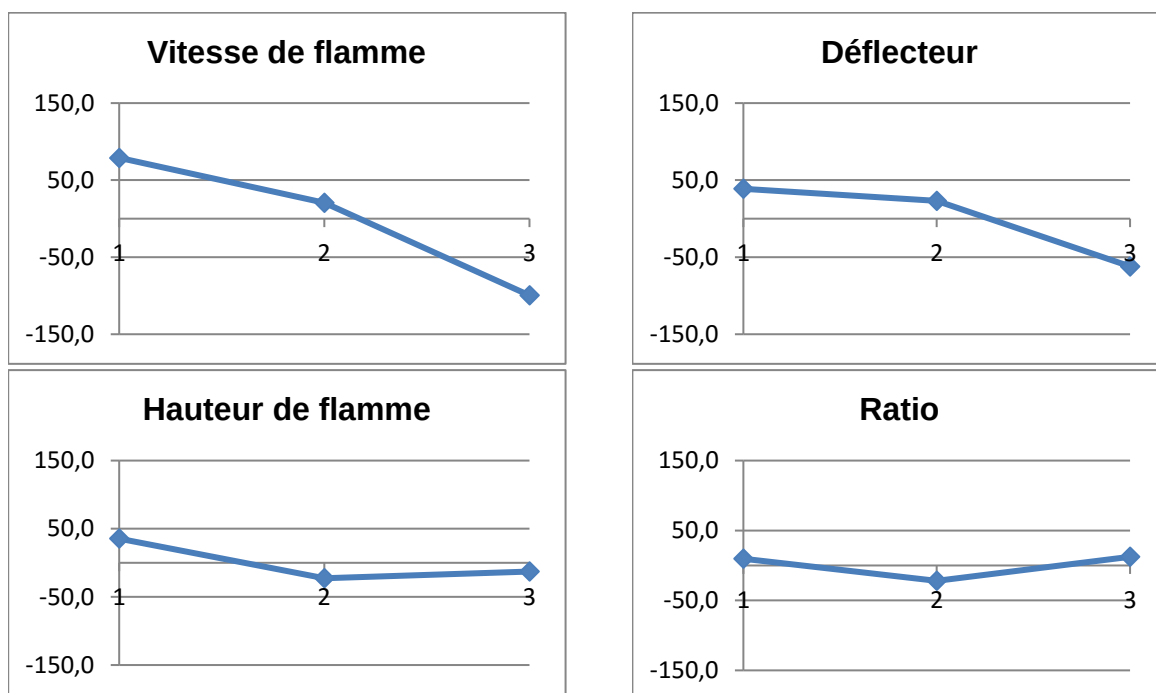
Effet moyen de chaque niveau de facteur F1	
Effet	Niveau 1
EF11 ou a_1	78,9
EF12 ou a_2	20,7
EF13 ou a_3	-99,6

Effet moyen de chaque niveau de facteur F2	
Effet	Niveau 2
EF21 ou b_1	35,4
EF22 ou b_2	-22,7
EF23 ou b_3	-12,7

Effet moyen de chaque niveau de facteur F3	
Effet	Niveau 3
EF31 ou c_1	38,7
EF32 ou c_2	23,2
EF33 ou c_3	-61,9

Effet moyen de chaque niveau de facteur 4	
Effet	Niveau 3
EF41 ou d_1	9,6
EF42 ou d_2	-22,0
EF43 ou d_3	12,4

Tableaux XV : Effets moyens pour chaque niveau et facteur



Figures38 : Evaluation de l'effet de chaque facteur sur la température d'exposition (en abscisse le niveau de chaque facteur – en ordonnée la température en $^\circ\text{C}$)

On note le poids de chaque facteur sur la température, par ordre décroissant :

- La vitesse de balayage
- La position du déflecteur
- La hauteur de flamme
- Le ratio $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$

En d'autres termes, lorsque la vitesse augmente la température d'exposition à la flamme diminue et plus précisément lorsqu'elle passe de 0,5 à 2 m/min la température chute de 180 °C. Lorsque le déflecteur avance de deux millimètres dans la flamme la température diminue de 100 °C. Les niveaux des autres facteurs ont moins d'influence sur la température d'exposition de la surface.

L'équation évaluant la température peut être écrite sous la forme suivante :

$$Y = 450 + [78, 20,7, -99,6] F1 + [35,4, -22,7, -12,7] F2 + [38,7, 23,2, -61,9] F3 + [9,6, -22, 12,4] F4$$

Pour estimer plus finement la température à partir des données du plan d'expérience précédent on peut analyser les résultats par régression linéaire multiple. On fait initialement l'hypothèse que dans ces plages de variations assez faibles, la variable de sortie varie linéairement.

4.5.3 Analyse par régression linéaire multiple.

Lorsqu'il existe un lien entre deux ou plusieurs variables, il est possible d'exprimer cette liaison sous forme mathématique à l'aide d'une équation qui relie les variables. Cette équation a pour objet d'estimer la variable de sortie quelles que soient les variables d'entrées comprises, bien entendu dans le domaine de l'étude. On dira que l'on effectue une régression linéaire multiple lorsque l'une des variables peut-être reliée linéairement aux autres. On cherche à déterminer les coefficients $b_0, b_1, b_2, \dots, b_m$ qui minimisent la somme des carrés des résidus - SCR (résidu = valeur variable de sortie – valeur variable estimée), que l'on note sous la forme suivante :

$$SCR = \sum_{i=1}^n e^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_e)^2$$

L'équation recherchée est de la forme :

$$y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_mX_m$$

Avec :

e = erreur ou résidu

y_i = Valeur de la variable de sortie

y_{ei} = Valeur de la variable estimée

X_i = Variable d'entrée / Facteur

b_i = Coefficients de régression (paramètres).

La résolution matricielle de cette équation permet d'accéder aux paramètres b . Ainsi, pour notre plan d'expérience, il vient la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \Sigma Y \\ \Sigma YX1 \\ \Sigma YX2 \\ \Sigma YX3 \\ \Sigma YX4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n & X1 & X2 & X3 & X4 \\ X1 & X1^2 & X1X2 & X1X3 & X1X4 \\ X2 & X2X1 & X2^2 & X2X3 & X2X4 \\ X3 & X3X1 & X3X2 & X3^2 & X3X4 \\ X4 & X4X1 & X4X2 & X4X3 & X4^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix} \text{ soit } [A] = [X] \cdot [b]$$

Avec :

$X1$ = Vitesse de balayage en m/min

$X2$ = Hauteur de flamme en mm

$X3$ = Distance du déflecteur en mm

$X4$ = Ratio C_2H_2/O_2

La matrice $[X]$:

$$\begin{bmatrix} 4049 \\ 4307 \\ 32656 \\ 23994 \\ 6238 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9 & 10,5 & 72,9 & 54 & 13,9 \\ 10,5 & 15,7 & 85 & 63 & 16,2 \\ 72,9 & 85,1 & 596,5 & 437,4 & 112,3 \\ 54 & 63 & 437,4 & 330 & 83,2 \\ 13,9 & 16,2 & 112,3 & 83,2 & 21,6 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix}$$

Les coefficients de régression b_i sont obtenues après inversion de la matrice $[X]$, soit :

$$[b] = [X]^{-1} \cdot [A]$$

L'équation peut alors s'écrire :

$$y_e = 1075,2 - 119,2 X1 - 24,1 X2 - 50,3 X3 + 7 X4$$

Avec un coefficient de corrélation multiple (C_m) exprimé par le rapport $C_m = \frac{SCT}{SCR_m} = 0,91$.

SCT : Somme des carrés des températures mesurées en °C.

SCR_m : Somme des carrés des températures estimées en °C.

Le tableau XVI ci-dessous donne les valeurs mesurées, les valeurs estimées pour chaque expérience.

Expérience	Température Y	Température estimée
	en °C	en °C
1	613	602
2	507	529
3	467	456
4	542	495
5	396	418
6	475	496
7	302	324
8	379	402
9	370	325

Tableau XVI : Comparaison mesure - estimation

On note la bonne approximation fournie par le modèle (coefficient de corrélation de 0,91).

Ce plan d'expérience a permis :

1. de relever que les deux facteurs les plus influents sur la température d'exposition, sont la vitesse de balayage et la position du déflecteur, alors que la hauteur de flamme et le ratio C_2H_2/O_2 ont le moins d'impact.
2. Par une régression linéaire multiple, de déterminer une équation pour l'évaluation de la température d'exposition de la surface à la flamme.

4.6 Conclusions sur le changement d'échelle

Dans cette partie, nous avons réussi à trouver les réglages qui permettent la croissance de NTC sur les fibres de carbone. Le procédé étudié assure la croissance irrégulière de NTC de qualités variables. L'irrégularité de la croissance est attribuée à l'instabilité du ferrocène qui dans ces conditions de mise en œuvre ne garantit pas un procédé robuste. Les mesures de concentration de particules à proximité de la flamme ont révélé la présence de particules i) liées à la combustion de l'acétylène dans l'oxygène ii) relatives à l'évaporation et dégradation du ferrocène non consommé par la croissance des NTC.

Compte tenu de ces données, nous avons décidé que continuer la recherche sur cette base et en particulier qu'utiliser le ferrocène comme catalyseur ne pouvait répondre à un objectif d'industrialisation. La situation de recherche idéale voudrait que nous travaillions sur un matériau modèle. Vu la taille réduite des fibres, des NTC, la complexité des mécanismes en jeu (thermique, thermodynamique, cinétique, physique et chimique) ainsi que les objectifs de ce travail cette hypothèse d'approche purement théorique a été abandonnée pour se concentrer sur la **maîtrise du procédé** et la **caractérisation des matériaux obtenus**.

Les données recueillies dans le cadre du plan d'expérience seront extrêmement importantes pour la suite des travaux, notamment pour réduire et optimiser la température à laquelle les fibres seront exposées

5 UNE CROISSANCE AVEC UN CATALYSEUR MODELE

Les expériences menées au précédemment chapitre ont démontré la capacité du dispositif à répondre aux exigences de changement d'échelle du projet. Toutefois, les difficultés rencontrées en matière de stabilité du procédé et notamment du catalyseur employé nous ont contraints à modifier notre stratégie et à réfléchir à une démarche nous conduisant à la croissance maîtrisée de NTC afin de pouvoir démontrer l'apport de la structure hiérarchique NTC – Fibres de Carbone (FC) sur les propriétés mécaniques d'un composite. L'utilisation de plusieurs catalyseurs métalliques, autres que le ferrocène, a été envisagée. A titre d'exemple, les oxydes métalliques tels que l'oxyde de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , γ Fe_2O_3) mais aussi le PolyVinylFerrocène (PVF), des mélanges de d'Alcool Polyvinylique (PVAL) et ferrocène ont été essayés dans des conditions assez voisines de celles décrites au paragraphe précédent. Nous ne détaillerons pas, dans ce chapitre¹², toutes les expériences entreprises car aucune d'entre elles n'a donné pleinement satisfaction. Une grande variabilité des traitements a été enregistrée.

Les réglages trouvés pour des catalyseurs différents permettaient la croissance des NTC sur les fibres mais :

- La température de traitement entre 800 et 1000 °C au pyromètre était trop élevée et nous observions une dégradation des fibres (mesurée par perte de

¹² Le chapitre III détaille précisément les catalyseurs employés.

masse et visible après traitement dans la flamme), les rendant inutilisables pour le renforcement de composites.

- Pour une température plus basse comprise entre 600 et 800°C, acceptable par les fibres, les croissances de NTC étaient par exemple localisées sur le centre des bandes, irrégulières sur la longueur et irrégulières d'un lot à l'autre.

L'expérience de l'équipe en matière de croissance de NTC sur des particules de noir de carbone a permis de proposer une stratégie de repli permettant de faire croître les NTC sur du noir de carbone déposé sur les fibres de carbone.

5.1 Un catalyseur modèle pour la croissance des NTC sur les fibres

Le brevet déposé par l'équipe de J.B. Donnet¹³ décrit la production de NTC à partir de noir de carbone avec et sans l'utilisation de catalyseur métallique supplémentaire, par la même méthode que celle décrite dans ce document. L'alimentation du noir de carbone s'effectue par le centre de la torche. La formation de NTC s'effectue lors du séjour de la particule dans la flamme en présence d'argon. Forts de ces connaissances nous avons utilisé le noir de carbone comme catalyseur modèle pour notre procédé. Pourquoi « modèle » ? La notion de modèle est évoquée ici car nous connaissons les conditions de croissance de NTC sur le noir de carbone mais nous savons aussi que nous créons une couche de noir de carbone totalement indépendante des fibres sur laquelle les NTC vont croître à partir des particules de noir de carbone (cf figures 19 et 20 du chapitre I). Les particules de noir de carbone sur lesquelles sont greffées les NTC restent libres et susceptibles de se disperser dans l'atmosphère aux moindres manipulations (conditions pas acceptables en termes de sécurité). C'est pourquoi nous qualifions ces expérimentations de « modèles ».

5.2 Traitement des fibres avec le noir de carbone

Le noir de carbone utilisé pour ces expérimentations avait été utilisé avec succès par l'équipe de J. B. Donnet dans le cadre des travaux résumés dans le brevet de 2005, dans la publication de 2008 et la thèse de Oulanti [136]. Il s'agit de noir de carbone récupéré après pyrolyse de pneumatiques référencé CPI 070614 provenant de la société CBP Carbon Industry (devenue Millenium energy Corp.) et caractérisé dans le brevet de Fader [137]. La taille des agrégats est d'environ 1 µm et la teneur en résidus est de 13 à 19 %. La figure 39 montre des NTC produits par injection centrale de noir de carbone dans la flamme. Les analyses par EDX sur des particules présentes au cœur ou en extrémité des NTC synthétisés par cette méthode ont mis en évidence la présence de Fer (figure 39 à l'extrémité des NTC). Une analyse élémentaire par EDX de la poudre de noir de carbone déposée sur les fibres est présentée (figures 40 et 41).

¹³ B. Durand, F. Laurent, T. Le Huu, Procédé de préparation d'un matériau allonge muni de nanostructures de carbone greffées, appareil et produit associés, FR 3 000 691, 10 Janvier 2013.

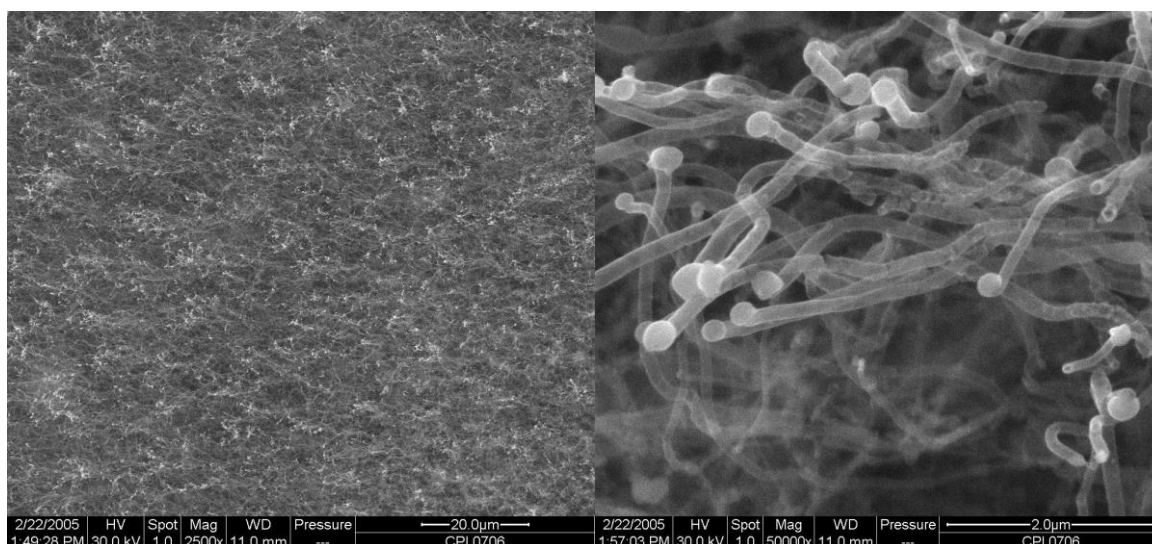


Figure 39 : Image au MEB de NTC produits par injection de CPI070614 dans la flamme [136].

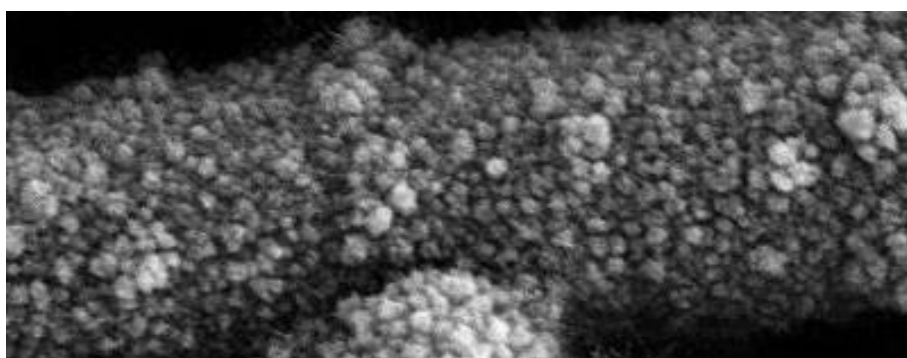


Figure 40 : Zone analysée par fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX)

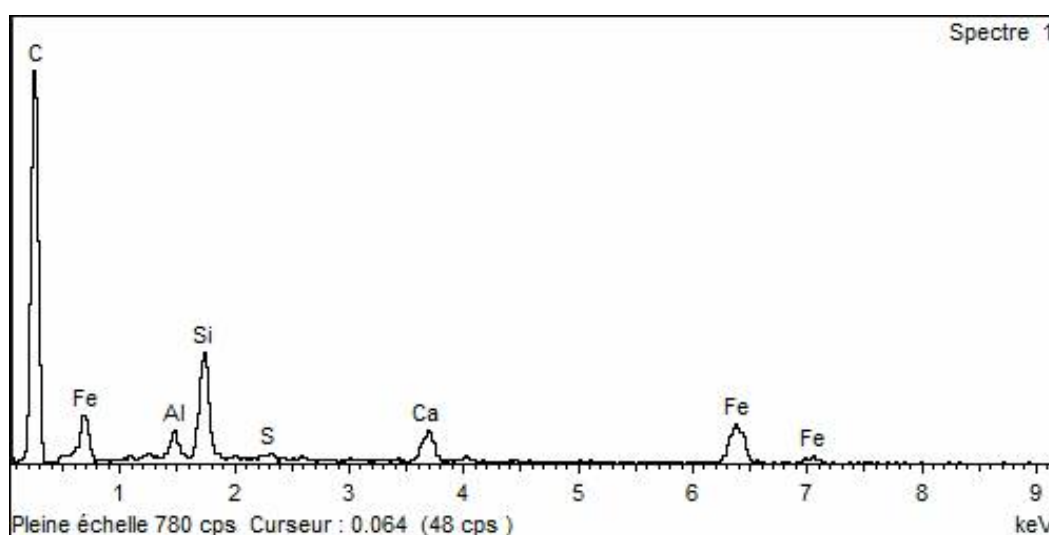


Figure 41 : Analyse EDX du noir de carbone CPI 070614 après dépôt sur une fibre.

L'analyse élémentaire montre que les particules de noir de carbone sont très chargées en éléments minéraux et métalliques. Plusieurs de ces éléments jouent le rôle de catalyseur notamment le fer, présent en quantité non négligeable.

Les éléments détectés sont, outre le carbone :

- Le Fer
- L'aluminium,
- Le Silicium,
- Le Soufre
- Le calcium.

Il est tout à fait normal de retrouver ces éléments dans le résidu de pyrolyse de pneumatiques puisqu'ils pourraient correspondre aux renforts nappes métalliques (fer) et/ou aux charges classiquement utilisées dans la formulation des caoutchoucs, silice, kaolin (silicium, aluminium), agent de vulcanisation (soufre), carbonate de calcium (calcium).

Le noir de carbone est dispersé par mélange dans de l'éthanol à raison de 5 g/l puis pulvérisé par pistolement de deux couches sur la bande de fibres de carbonées, à l'aide de l'aérographe. La masse surfacique de noir de carbone déposée, mesurée après séchage, est de 12 g/m² soit environ 4 % en masse.

Les conditions opératoires pour synthétiser les NTC sur les fibres sont précisées dans le tableau XVI, la température mesurée au pyromètre est comprise entre 800 et 850 C.

<i>Vitesse de flamme m/min</i>	<i>Hauteur de flamme mm</i>	<i>Défecteur mm</i>	<i>Débit C₂H₂ en l/min</i>	<i>Débit d'oxygène en l/min</i>	<i>Ratio C₂H₂/O₂</i>
<i>(v)</i>	<i>(h)</i>	<i>(d)</i>	<i>(Qa)</i>	<i>(Qo)</i>	<i>(R)</i>
0,8	6	4,1	0,58	0,4	1,45

Tableau XVI : Réglages des paramètres pour croissance des NTC avec le noir de carbone CPI 070614.

L'observation au MEB des fibres après traitement montre une surface des fibres revêtue de particule de noir de carbone. Ici quelques NTC assez fins sont visibles.

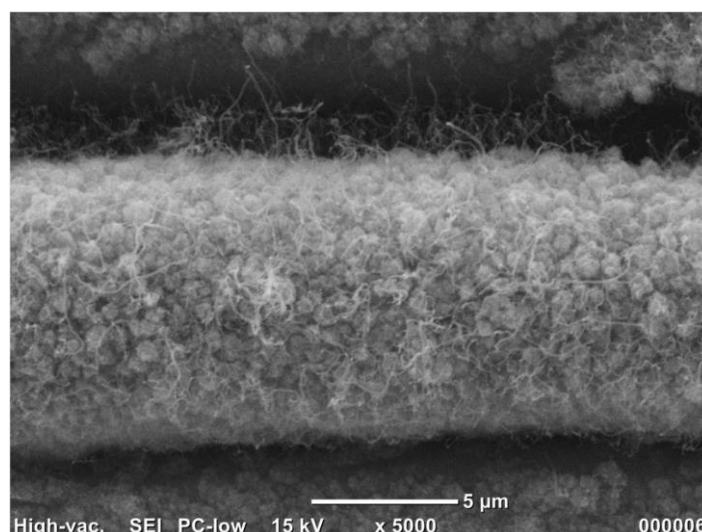


Figure 42 : Vue d'une fibre revêtue de noir de carbone.

On note la présence de nombreuses particules sur la fibre. Leurs dimensions sont assez homogènes, inférieures au micromètre. Les figures suivantes révèlent la qualité du traitement après passage dans la flamme.

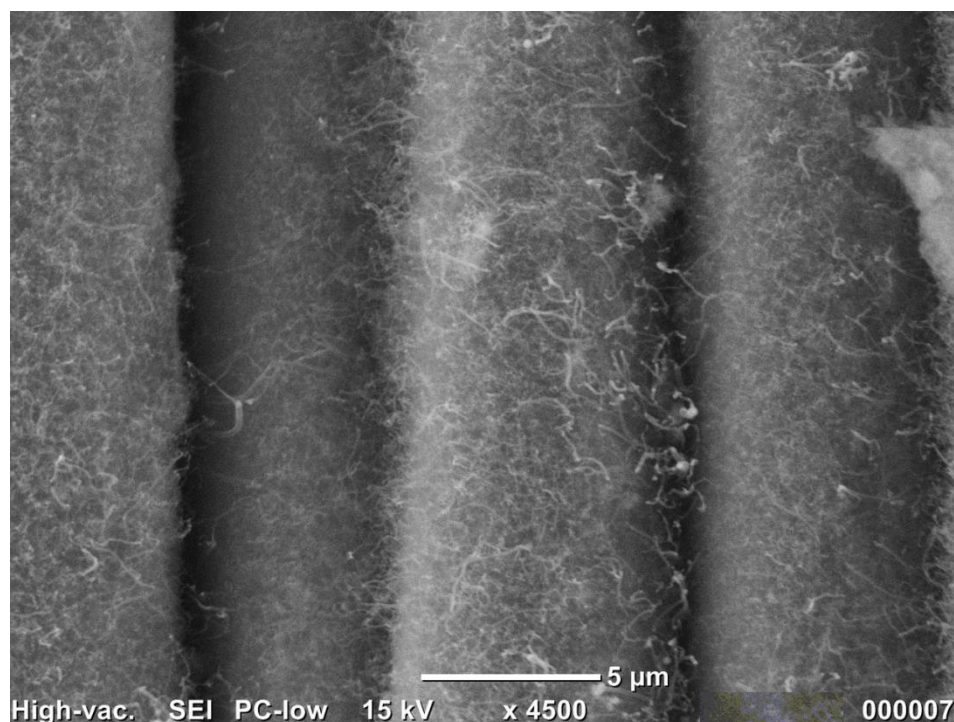


Figure 43 : Vue d'une zone riche en NTC

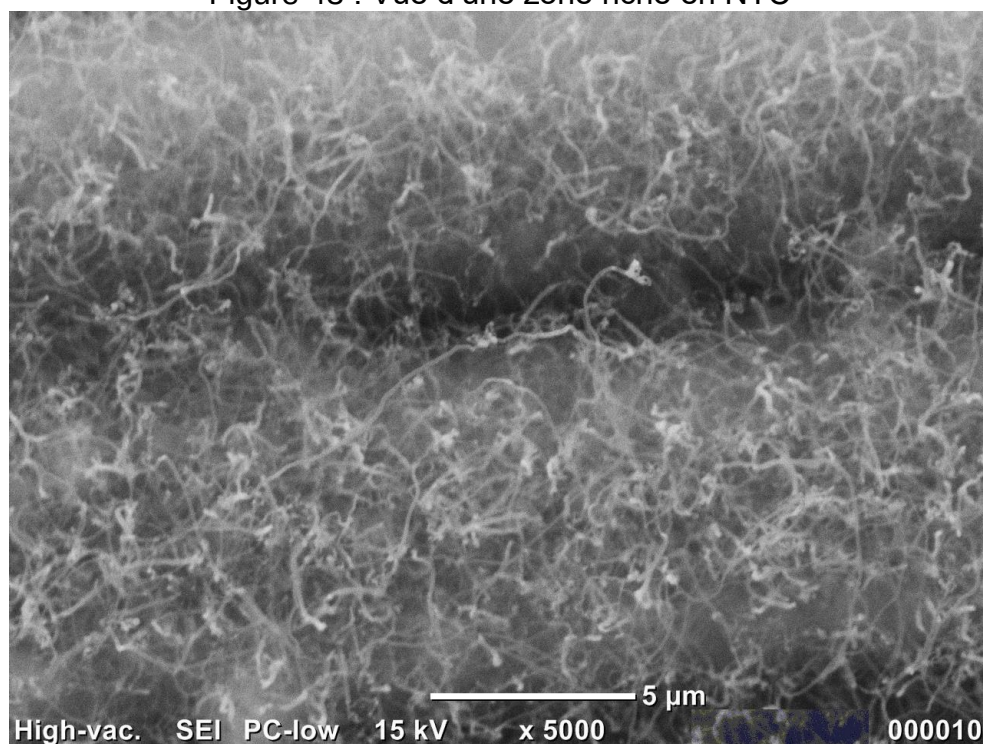


Figure 44 : Vue détaillée des NTC

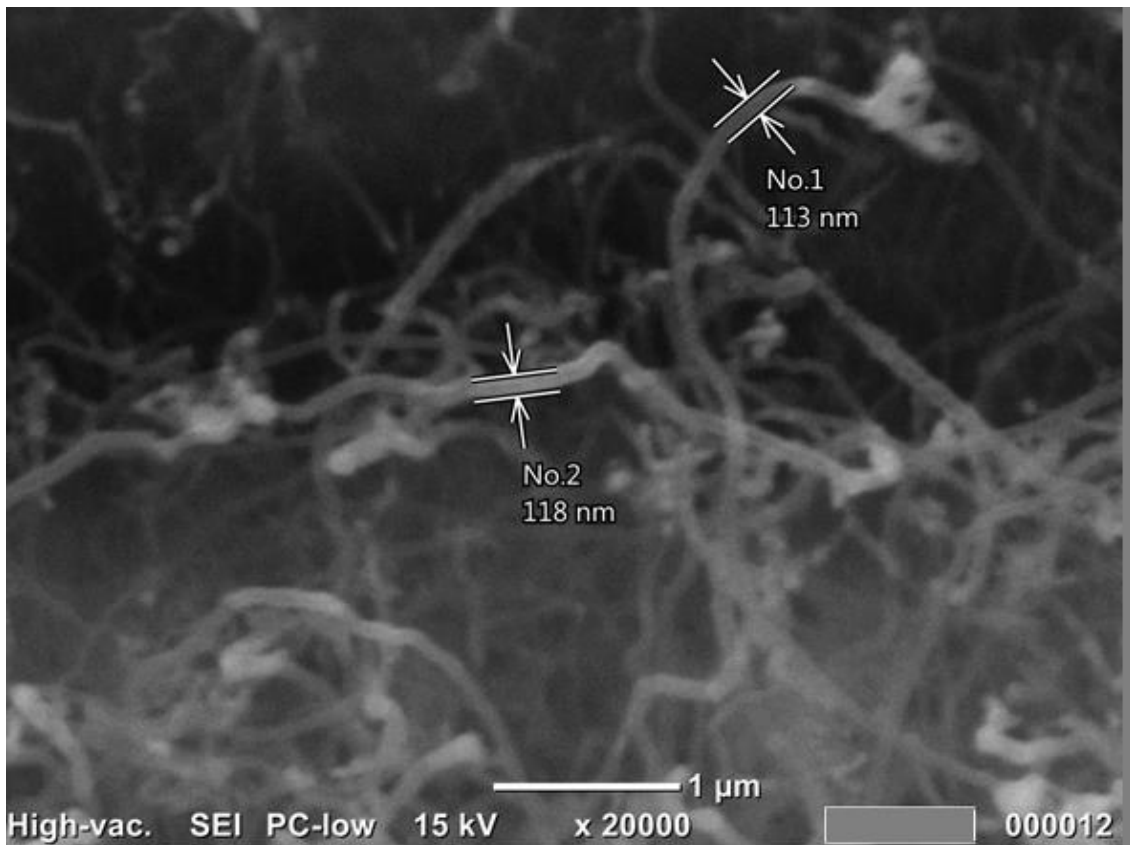


Figure 45 : Taille des NTC.

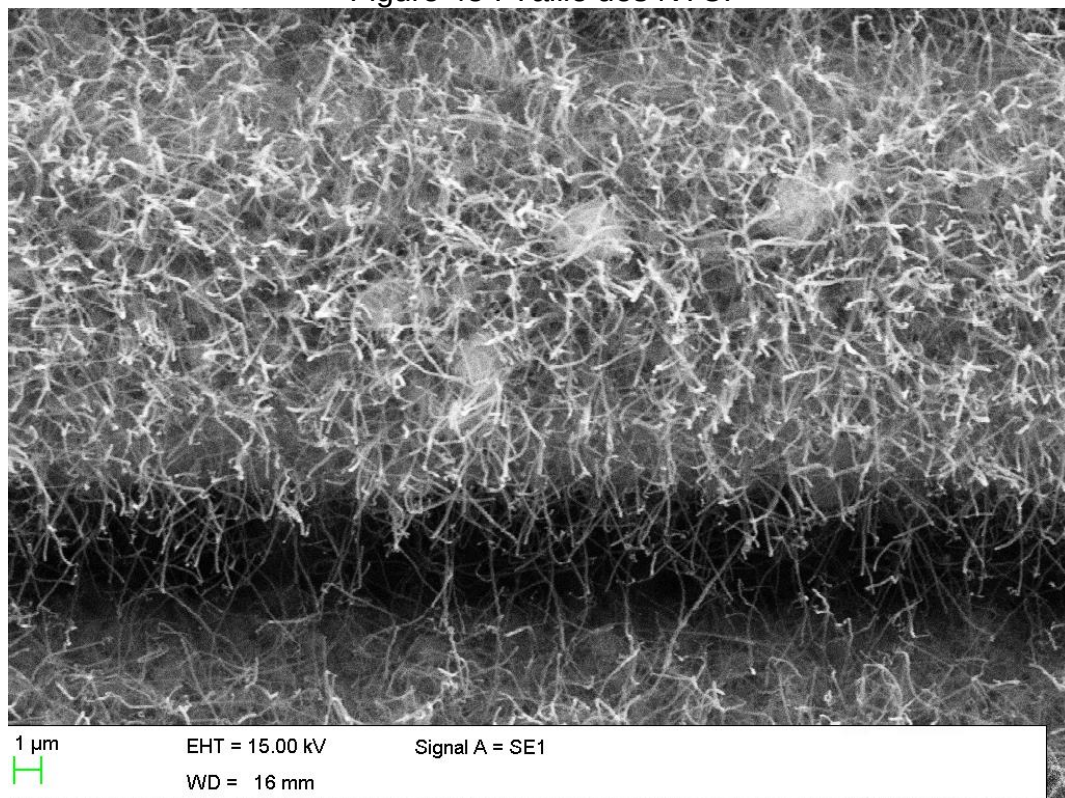


Figure 46 : vue détaillée des NTC

Les NTC sont assez tortueux, denses, leur diamètre est régulier et de l'ordre de 100 à 120 nm. On dénombre une soixantaine de NTC sur une surface de $25 \mu\text{m}^2$ (calcul issu de la figure 46) ce qui porte le nombre de NTC à **2,4 millions par mm^2** .

Dans une zone moins riche en NTC on peut remarquer que les nanotubes prennent naissance sur les particules de noir de carbone (figure 47).

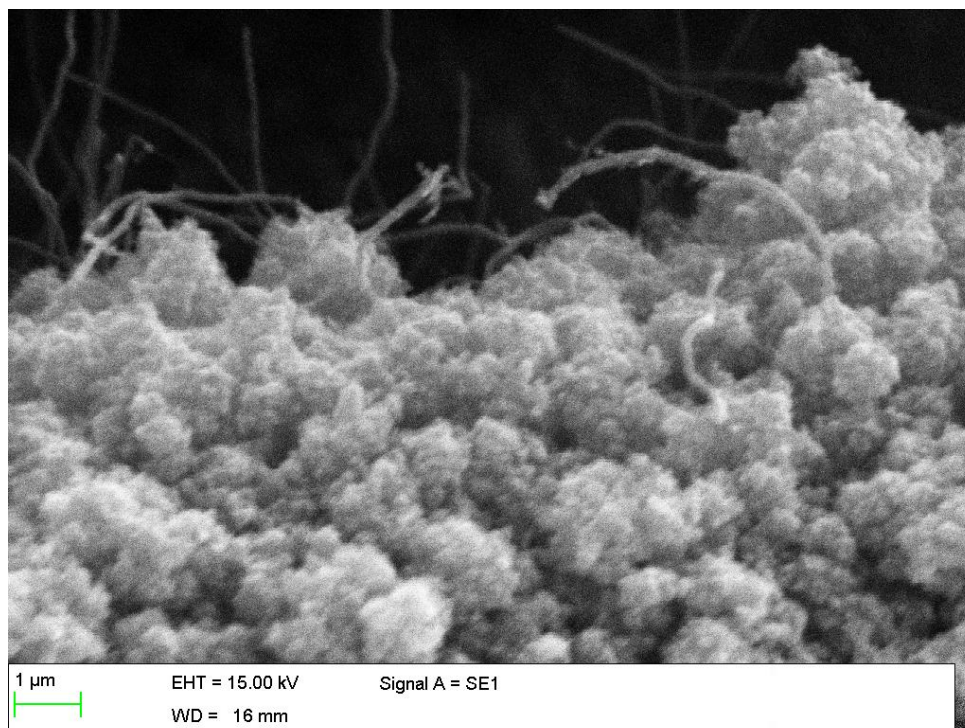


Figure 47 : naissance des NTC sur les particules de Noir de carbone

Plusieurs dizaines de bandes ont été produites dans ces conditions afin de vérifier le potentiel apport des NTC en termes d'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux composites correspondants, notamment en flexion simple.

La figure 48 illustre l'aspect des bandes avant et après traitement à la flamme :



(a)

Figure 48 a : Bande de fibres de carbone avant traitement



(b)

Figure 48 b : Bande de fibres de carbone après traitement

On note la destruction complète du liseré en polyamide tenant la trame en verre. Les bandes après traitement sont plus rigides.

5.3 Des propriétés mécaniques améliorées

Pour confirmer l'apport mécanique des NTC sur les fibres, dans le cadre du renforcement d'un matériau composite, des bandes ont été préparées dans les conditions précédentes pour les mouler (bandes carbone HR HTA 40 E13 6k 400 tex).

5.3.1 Essais de flexion

Les matériaux composites ont été mis en forme dans un outillage en aluminium comprenant 5 empreintes permettant l'obtention de 2 types d'éprouvettes :

- 1- Des éprouvettes de flexion ou autre essai de 120 x 10 x 0,8 ou 1,6 mm.
- 2- Des éprouvettes de traction de 200 x 10 x 1,6 mm avec possibilité d'un moulage intégré de talons



Figure 48 : 2 ½ Outillages aluminium traction 1,6 mm.

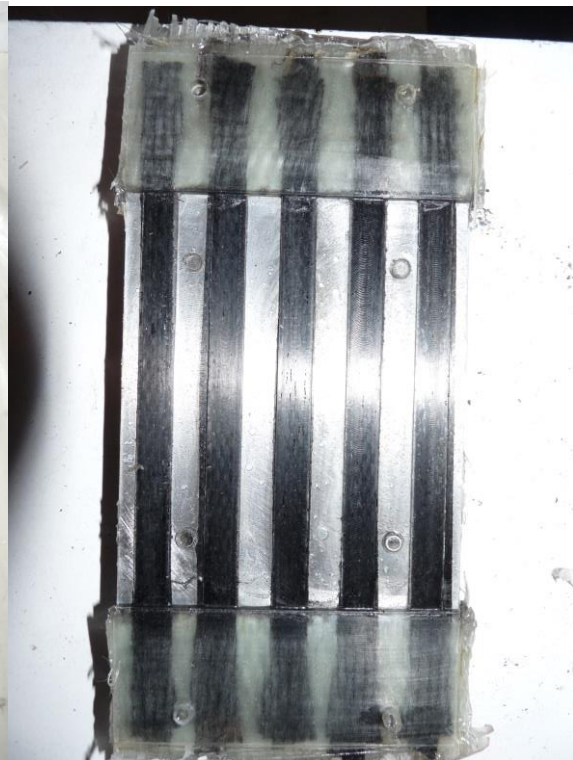
Les bandes traitées et non traitées (de référence) ont été moulées dans les conditions suivantes. Aucun traitement ultérieur des bandes n'a été effectué après passage dans la flamme :

- Conditions extérieures de T : 21 °C,
- Nettoyage des moules,
- Cirage et lustrage,
- Préparation de la résine époxy Epolam 2025 et de son durcisseur (50 g pour 14 g respectivement),
- Mélangeage des deux composants jusqu'à homogénéisation,
- Repos du mélange pendant 10 minutes,
- Application manuelle d'une couche de résine sur les outillages,
- Imprégnation manuelle et douce de deux bandes traitées par la résine à l'aide d'un pinceau, (voir figure 49 fibres imprégnées, outillages prêts à fermer). Chaque imprégnation est entrecoupée de quelques minutes de pénétration de la résine.
- Pas d'opération de « débullage » pour limiter l'orientation des NTC,
- Fermeture des outillages et verrouillage par serre-joints jusqu'à contact des 2 parties du moule.
- Cycle thermique :
 - 1h à 21 °C
 - 2h à 40 °C
 - 2h à 80 °C
 - 2h à 110 °C
 - 2h à 140 °C
- Refroidissement des outillages,
- Démoulage (voir figure 49 b),
- Finition et découpe des éprouvettes

(a)



(b)



Figures 49 : Moulage des éprouvettes.

Les essais de flexion ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 14 125 dans les conditions suivantes :

- Conditionnement des éprouvettes 24h à 20 °C et 50 % HR
- Essai de flexion 3 points sur deux appuis simples.
- Température d'essai : 20 °C
- Machine d'essai MTS
- Capteur de force MTS de 500 N
- Distance entre appuis 25 mm
- Vitesse de sollicitation : 2 mm/min

Pour chaque éprouvette on détermine le module d'élasticité en flexion (sans extensomètre) ainsi que la contrainte à la rupture. Ces caractéristiques sont calculées à partir des équations classiques de RDM :

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot h}{L^2} f \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{3P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) il vient :

$$E_f = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} \quad (3)$$

Dans une zone linéaire de la courbe de flexion.

$$E_f = \frac{\sigma_{f_2} - \sigma_{f_1}}{\varepsilon_{f_2} - \varepsilon_{f_1}} \quad (4)$$

Avec :

ε = Déformation en flexion à la surface de l'éprouvette au milieu de la portée

$\varepsilon_{f_2} - \varepsilon_{f_1}$ Déformation dans une partie linéaire de la courbe (contrainte - déformation)

$\sigma_{f_2} - \sigma_{f_1}$ Contrainte exprimée en MPa dans la même partie linéaire de la courbe

L = distance entre appuis en mm (20 mm)

E_f = module d'Young en flexion exprimé en MPa.

σ_r = Contrainte à la rupture exprimée en MPa.

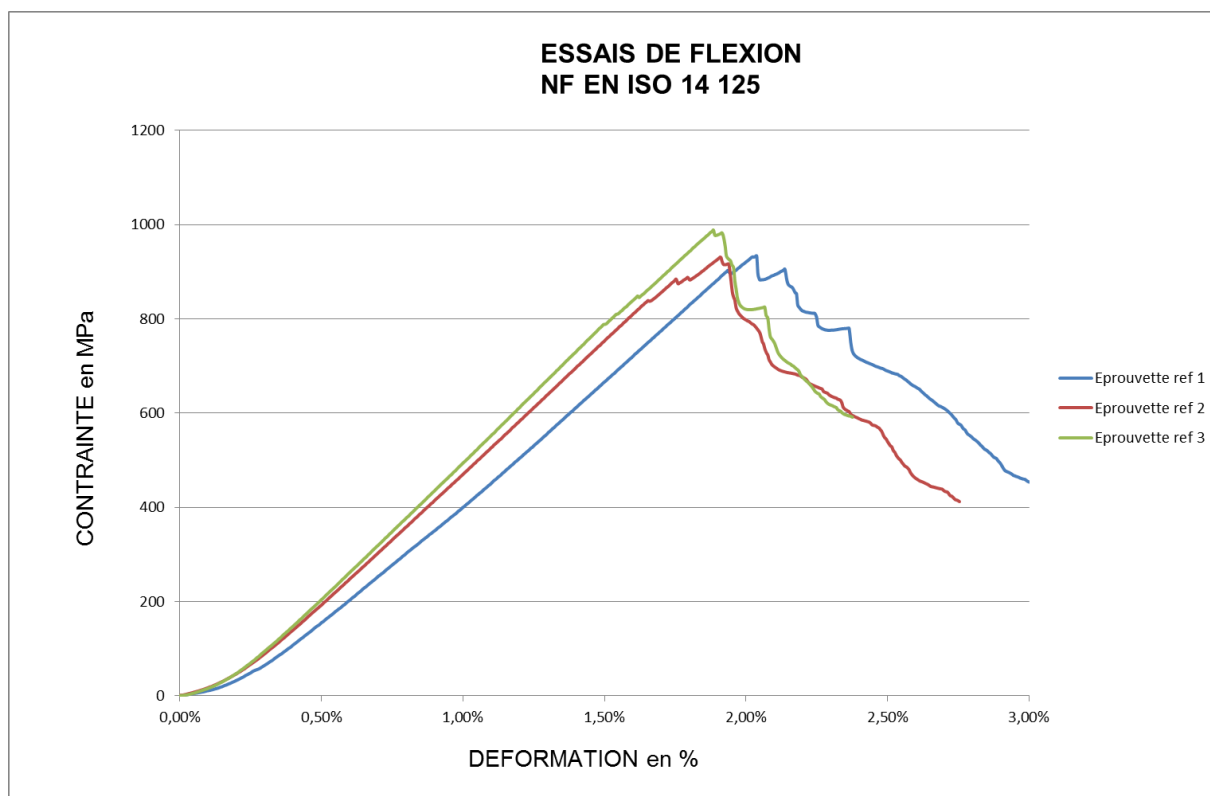
b = Largeur de l'éprouvette en mm (env. 10 mm)

h = Epaisseur de l'éprouvette en mm (env. 0,85 mm)

f = Flèche mesurée par le déplacement de la traverse.

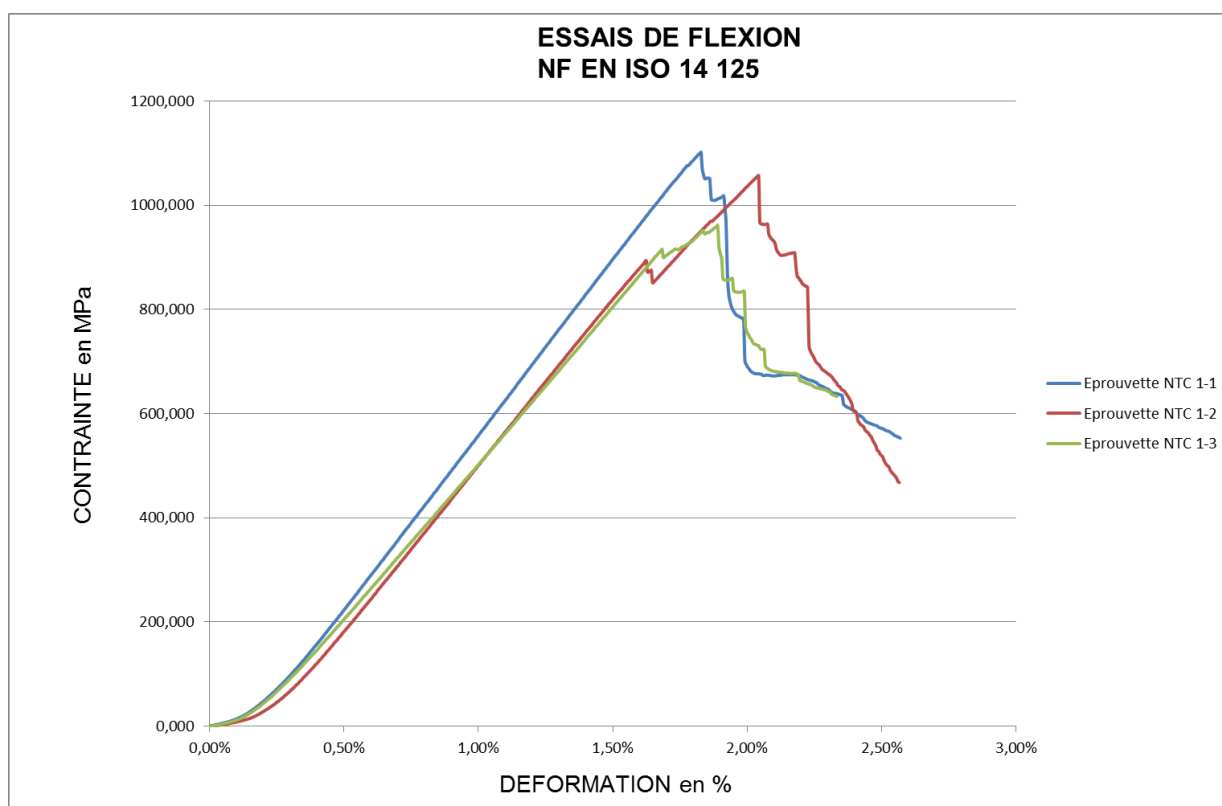
3 essais ont été réalisés sur les éprouvettes de référence figure 50 a.

2 x 3 essais ont été réalisés sur les éprouvettes carbone + NTC (réf NTC 1 et NTC 2 des figures 50 b et c)



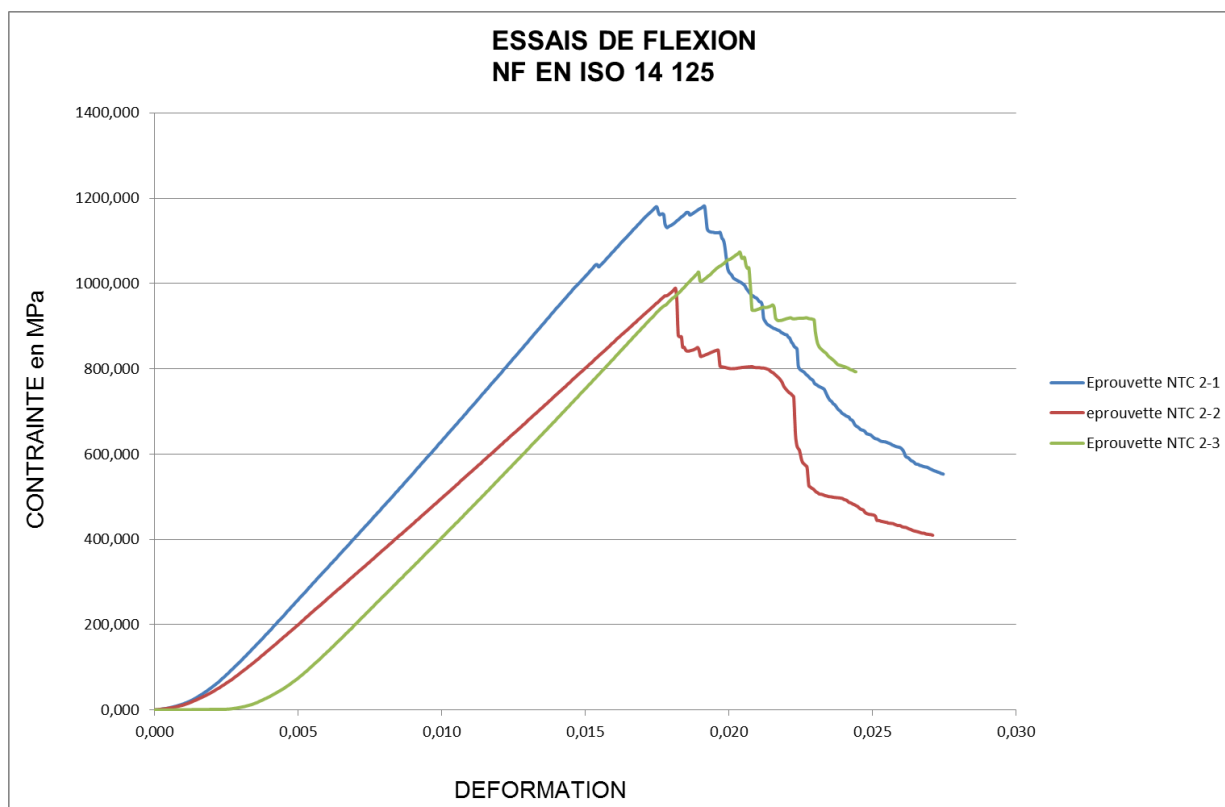
(a)

Figure 50 a : Courbes contrainte – déformation des éprouvettes de référence



(b)

Figure 50 a : Courbes contrainte – déformation des éprouvettes NTC série 1



Figures 50 c : Courbes contrainte – déformation éprouvettes NTC 2 série 2

Les résultats sont résumés dans le tableau XVIII a - b - c

(a)

Eprouvette	Carbone référence 1	Carbone référence 2	Carbone référence 3	Moyennes	Ecart-types
Epaisseur (mm)	0,86	0,86	0,84	0,85	0,012
Largeur (mm)	9,98	9,84	9,84	9,89	0,081
Module en MPa	51 953	55 720	57 692	55 122	2 916
Contrainte max en MPa	934	931	989	951	32
Déformation max en %	1,82	1,75	1,75	1,77	0,04

(b)

Eprouvette	Carbone + NTC1-1	Carbone + NTC1-2	Carbone + NTC1-3	Moyennes	Ecart-types
Epaisseur (mm)	0,8	0,82	0,84	0,82	0,02
Largeur (mm)	9,8	9,8	9,8	9,8	0,0
Module en MPa	67 142	63 791	59 867	63 600	3 641
Contrainte max en MPa	1 102	1 057	961	1 040	72
Déformation max en %	1,65	1,73	1,73	1,70	0,046

(c)

Eprouvette	Carbone + NTC2-1	Carbone + NTC2-2	Carbone + NTC2-3	Moyennes	Ecart-types
Epaisseur (mm)	0,86	0,88	0,88	0,87	0,012
Largeur (mm)	10	10	10	10	0,000
Module en MPa	75 469	60 022	69 182	68 224	7 768
Contrainte max en MPa	1 181	988	1 073	1 081	97
Déformation max en %	1,55	1,65	1,60	1,60	0,05

Tableau XVII : Résultats de flexion comparés

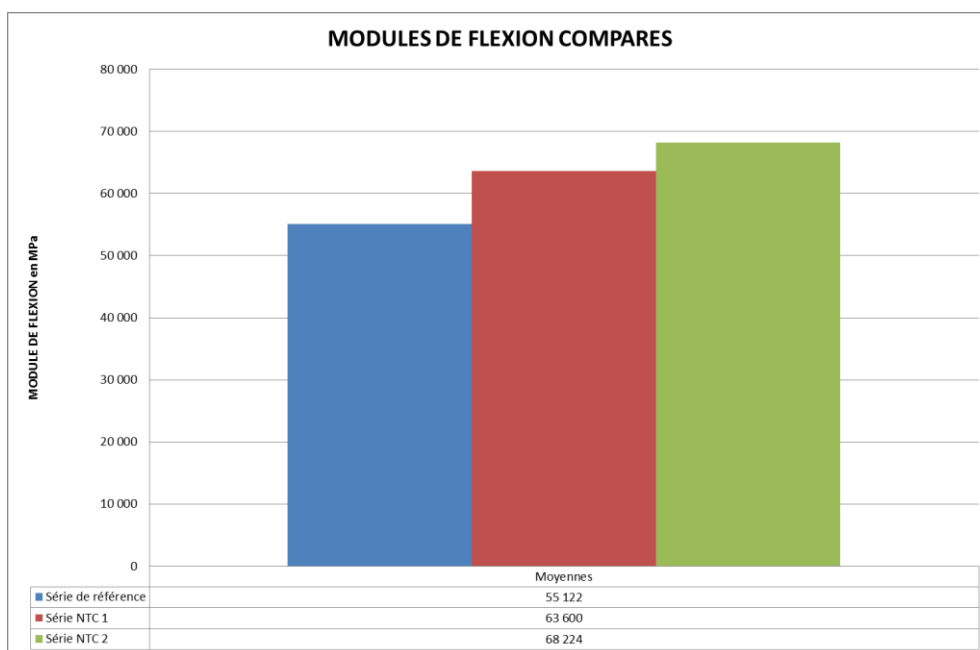


Figure 51 : Modules de flexion comparés entre les différentes séries.

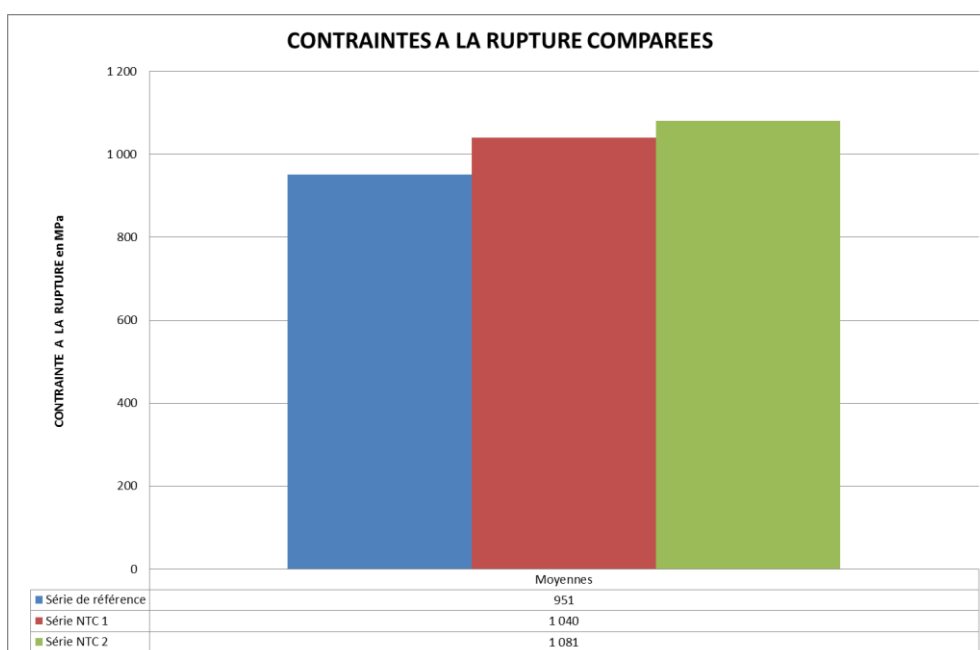


Figure 52 : Contraintes à la rupture comparées entre les différentes séries.

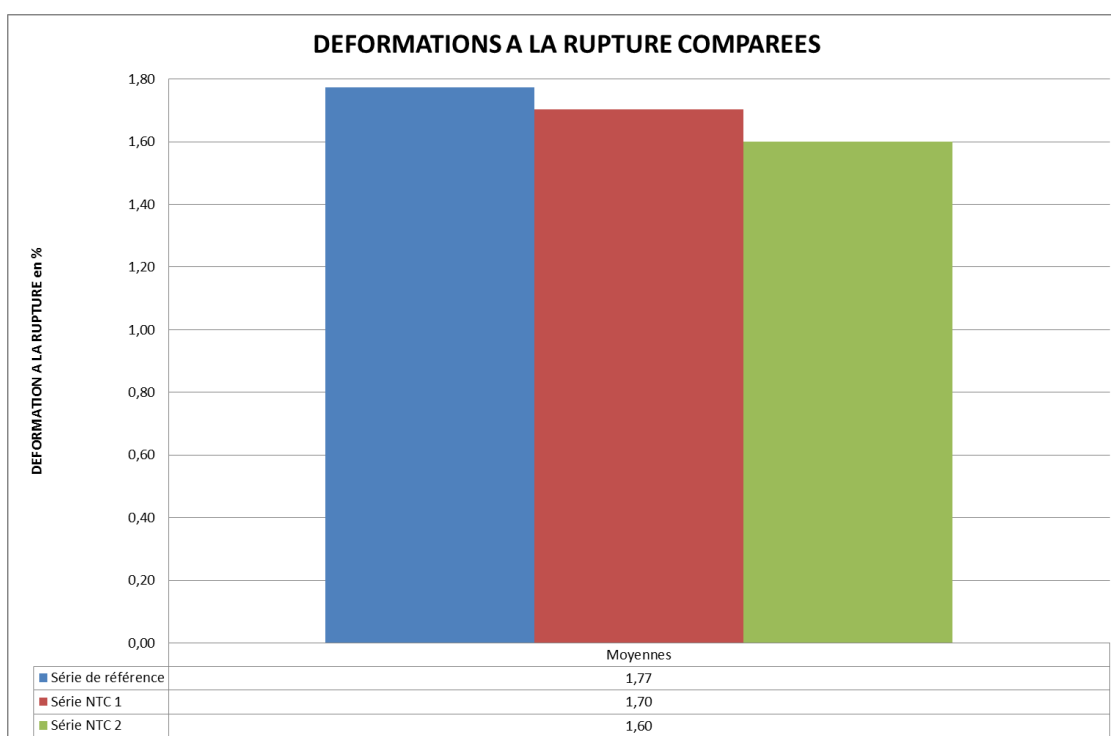


Figure 53 : Déformations à la rupture comparées entre les différentes séries.

Eprouvettes	Module	Contrainte	Déformation
NTC 1 / Référence	+15,4 %	+9,4 %	-3,9 %
NTC 2 / référence	+23,8 %	+13,6 %	- 9,8 %

Tableau XVIII : Variations par rapport aux références

Avant de conclure sur un éventuel apport du traitement NTC sur les propriétés en flexion des composites réalisés, il convient de vérifier la fraction massique (et volumique) de fibres.

5.3.2 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les propriétés mécaniques des composites sont directement dépendantes du taux de renfort (cf chapitre I – équations 14 à 32). L'ATG est une technique d'analyse bien adaptée pour déterminer les taux de renforts des matériaux composites. L'analyse a pour objet de mesurer la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température balayé par un gaz inerte ou de l'air. L'échantillon de quelques milligrammes à dizaines de milligrammes est introduit dans un creuset en alumine afin d'être soumis à un cycle de température ayant pour but de dégrader la résine et de conserver les matières incombustibles. La technique fonctionne bien pour les composites renforcés avec des fibres de verre. Les résultats sont plus incertains avec les composites renforcés de fibres de carbone du fait de la combustibilité du carbone. Une difficulté supplémentaire se présente : les NTC sont essentiellement constitués de carbone et la différenciation entre la dégradation des fibres et celle des nanotubes s'avère compliquée pour la détermination du taux de NTC dans le mélange. Les multiples mesures par pesée se sont révélées impossibles compte tenu des traitements à haute température.

Dans un premier temps l'enjeu se limitera à déterminer le taux global de renforts de façon à s'assurer que les résultats thermomécaniques précédents sont comparables. La méthode décrite dans la NF T 46-047 [138] paraît la plus adaptée pour analyser les barreaux.

Les conditions d'analyses sont les suivantes :

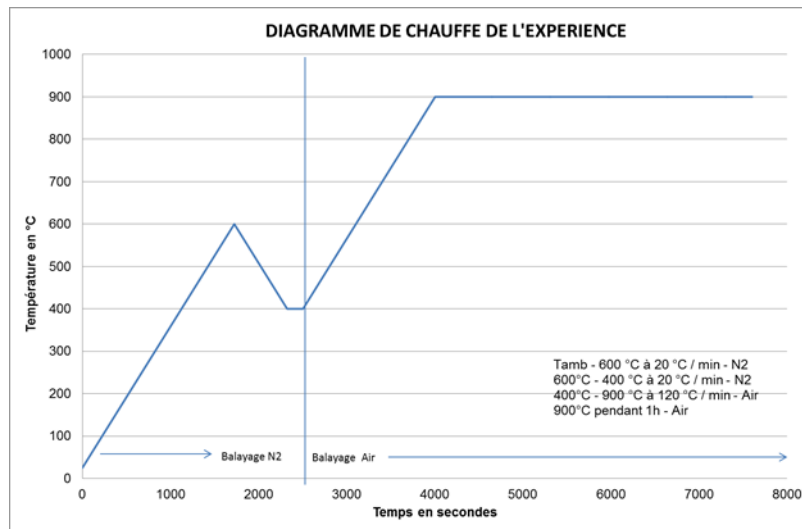


Figure 54 : Méthode d'analyse suivant NF T 46 047

La première phase sous N2 permet la pyrolyse de la résine. La seconde, sous air, brûle la fraction de résine qui a charbonné, les autres fractions carbonées y compris les fibres et les NTC. La norme distingue plusieurs pertes de masses caractéristiques :

- P1 : teneur en composés organiques de bas poids moléculaire et matières volatiles ;
- P2 : teneur en polymère(s) ;
- P3 : teneur en résidus carbonés ;
- P5 : teneur en noir(s) de carbone ;
- P6 : teneur en charges minérales et sels métalliques ;

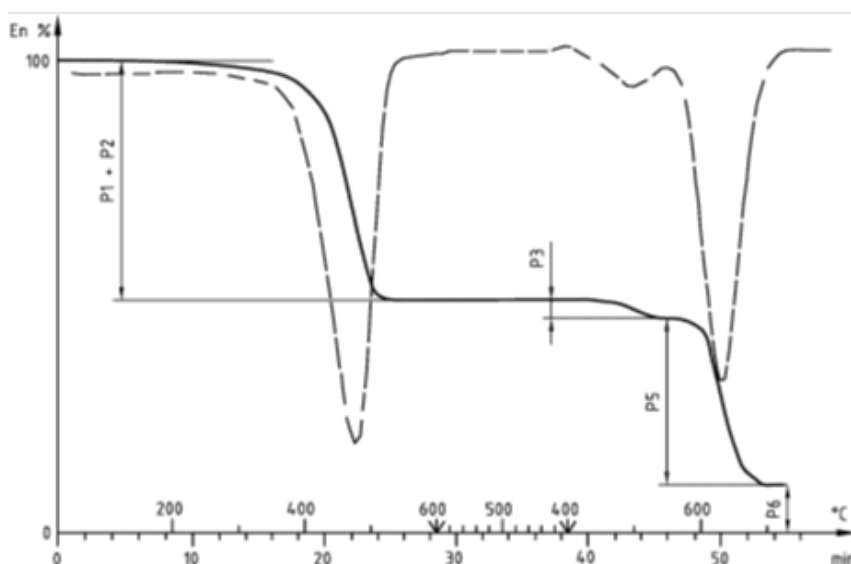


Figure 55 : Thermogramme de référence tiré de la norme NF T 46 047 (dérivée en pointillés)

La figure 56 présente la perte de masse en fonction du temps, elle est caractéristique des échantillons de référence (3 ont été analysés) et de fibres de carbone traitées NTC

(6 ont été analysés). Sur les courbes verte et bleue, on distingue clairement les différentes parties :

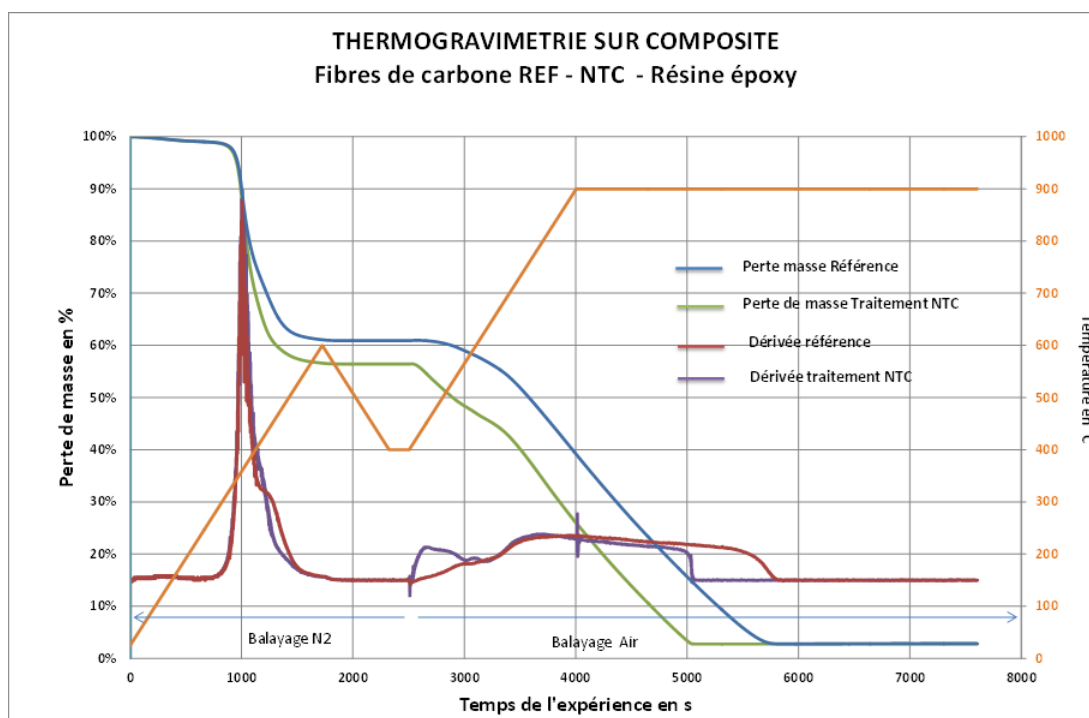


Figure 56 : Thermogrammes comparés barreaux de référence et carbone - NTC

Les thermogrammes présentés sur la figure 56 montrent la perte de masse de l'échantillon (courbes bleue et verte) en fonction du temps d'analyse (donc de la température – cf courbe diagramme de chauffe figure 54 et abscisse de droite). Le calcul de la dérivée (courbes rouge et mauve) a pour objet de délimiter les zones caractéristiques des mécanismes de dégradation de chacun des constituants. Ainsi, l'interprétation du thermogramme du composite de référence est la suivante :

- Sous azote, on note la pyrolyse de la résine selon au moins deux mécanismes (hypothèse confirmée par les analyses sur résine seule cf figure 57 déterminée après un balayage à 10 °C/min sous air entre 20 et 1000 °C),
- Après le palier à 400 °C à 2500 s la chauffe redémarre sous air, on note un sursaut de la dérivée qui indique la combustion de la résine résiduelle ayant charbonné, suivie de la combustion des espèces carbonées.

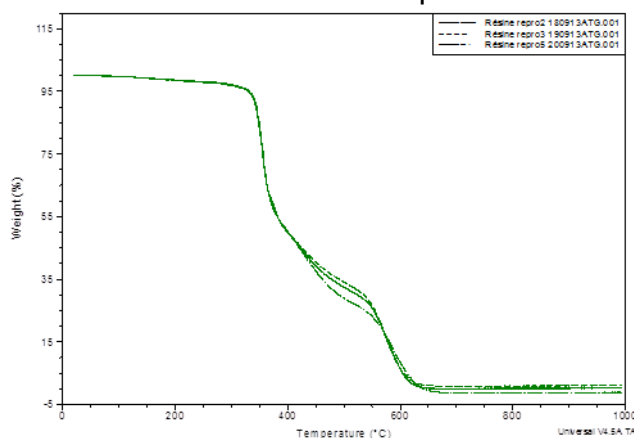


Figure 57 : Thermogrammes résine Epoxy Epolam 2025 polymérisée, non renforcée

Ainsi, l'analyse de la dérivée indique assez précisément que la combustion de la résine résiduelle survient entre 2500 s et 3300 s (cf figure ci-dessous détaillée de la dérivée) ce qui permet d'en déduire la perte de masse occasionnée par la dégradation dans cet intervalle.

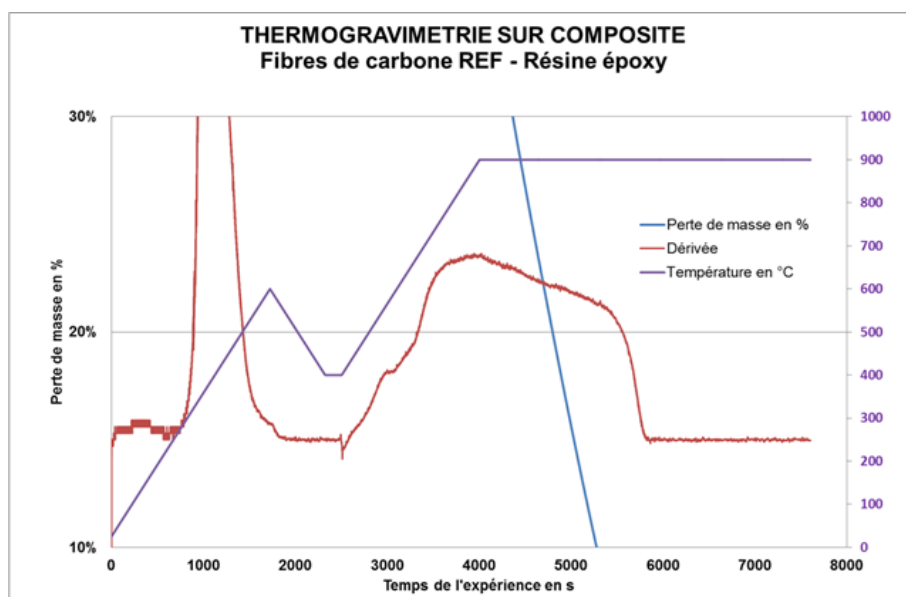


Figure 57 : Vue détaillée de la dérivée du thermogramme barreau de référence.

La différence de comportement est marquée et reproductible sur tous les prélèvements de composites NTC. La première partie de la courbe reste sensiblement la même, on note que la fraction massique des fibres est systématiquement plus faible pour les échantillons composites NTC. La dérivée montre également un profil très différent dans l'intervalle 2500 s – 3300 s qu'il convient d'observer plus attentivement afin d'apporter une interprétation.

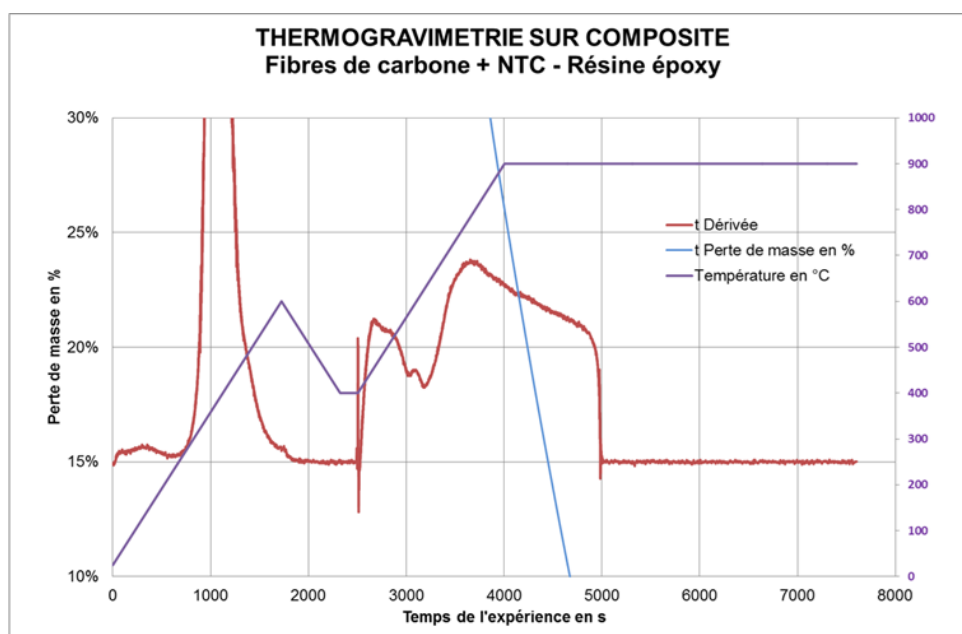


Figure 58 : Vue détaillée de la dérivée composite NTC

Ce détail permet de dissocier 4 mécanismes entre 2500 s et 5000 s :

- 2500 à 2790 s (400 – 500 °C) : décomposition de la résine carbonée.
- 2790 à 3030 s (500 – 575 °C) : décomposition supposée du noir de carbone.
- 3030 à 3220 s (575 – 640 °C) : décomposition supposée des NTC.
- 3220 et plus (640 – 900 °C) : décomposition des fibres de carbone.

La perte de masse est évaluée dans les intervalles de température ou de temps ci-dessus.

Cette interprétation conduirait, en première approche, aux résultats suivants pour les barreaux de référence :

% de résine 1	% de résine 2	% fibres
39,1%	4,6%	53,5%

Tableau XIX : Fractions massique fibres / résine des barreaux référence

Et pour l'analyse du composite carbone – NTC, aux résultats suivants :

% de résine 1	% de résine 2	% NdC	% NTC	% fibres
43,6%	4,4%	4%	2,4%	42,8%

Tableau XX : Fractions massiques fibres / résine des barreaux NTC

Ce qui semble cohérent avec les éléments en notre possession.

Cette valeur de 2,4 % en masse de NTC paraît crédible même si elle est contestable et délicate à déterminer puisqu'on ne sait pas exactement à quel mécanisme associer les cinétiques de combustion. On tentera par la suite de trouver une méthode qui permette d'évaluer plus précisément la quantité de NTC sur les fibres de carbone. Le tableau reprend les différentes valeurs obtenues.

	% de résine 1	% de résine 2	% NdC	% NTC	% fibres	% Résidus
NTC 1 1	42,64%	3,52%	4,03%	2,32%	44,40%	3,10%
NTC 1 2	50,67%	4,98%	3,01%	2,11%	36,73%	2,51%
NTC 1 3	48,73%	3,06%	4,80%	2,03%	38,53%	2,85%
NTC 2 1	42,56%	4,30%	3,92%	2,04%	44,59%	2,58%
NTC 2 2	43,57%	4,41%	4,03%	2,41%	42,80%	2,78%
NTC 2 3	44,18%	3,46%	4,56%	2,20%	42,82%	2,78%
Moyenne	45,39%	3,95%	4,06%	2,19%	41,64%	2,77%
Ecart-type	3,45%	0,72%	0,62%	0,15%	3,25%	0,21%
Réf 1	39,09%	4,56%			53,53%	2,82%
Réf 2	37,62%	4,81%			54,66%	2,91%

Tableau XXI : Relevé des fractions massiques pour les différents échantillons.

Ces résultats conduisent à plusieurs remarques et interprétations.

- 1) Le taux de fibres est systématiquement plus faible pour les composites traités NTC. Compte tenu du fait qu'ils ont la même constitution (même nombre de couches, même épaisseur calibrée) on suppose qu'une partie de fibres de carbone a tout de même été dégradée par la flamme.
- 2) Les teneurs en NdC et NTC sont assez constantes, elles sont de 4,1 et 2,2 % en moyenne, respectivement.
- 3) La décomposition des fibres traitées survient plus vite que celles du composite de référence, ce qui confirme une sensible dégradation ou du moins une évolution de la masse de fibres de carbone.

En se référant à l'annexe I– conception et propriétés des matériaux composites - et plus précisément à la détermination des propriétés élastiques des couches il est possible d'évaluer le module d'Young de chacun des composites. Pour cela convient :

- de déterminer les fractions volumiques de fibres et de NTC. Ceci peut être évalué en utilisant l'équation suivante :

$$V_f = \frac{M_f}{M_f + (1 - M_f) \cdot \left(\frac{\rho_f}{\rho_r}\right)} \quad (5)$$

Avec :

V_f = Fraction volumique de fibres ou de NTC,

M_f = Fraction massique de fibres ou de NTC,

ρ_f = Masse volumique des fibres ou des NTC en kg/m³,

ρ_r = Masse volumique de la résine en kg/m³,

Ces données sont issues de la littérature ou de la mesure.

Masse volumique des fibres : 1 760 kg/m³

Masse volumique de la résine (données fournisseur) : 1 120 kg/m³

Masse volumique des NTC (Chapitre 1 - Tableau XIX - § 5.4) : 1 380 kg/m³

- Puis de calculer, par une loi de mélange, le module estimé d'un composite constitué de fibres de carbone et de NTC. Les fibres de carbone sont unidirectionnelles. Pour les NTC deux hypothèses ; les NTC sont orientés dans la direction des fibres et de la contrainte (considérés comme unidirectionnels) coefficient d'orientation est alors $K_{NTC} = 1$ ou ils sont orientés aléatoirement dans la résine (considérés comme ayant une influence sur le module de 50 %), on attribue alors un coefficient $K_{NTC} = 0,5$. Le module est estimé par l'équation ci-dessous :

$$E_L = [K_f \cdot E_f \cdot V_f + K_{NTC} E_{NTC} \cdot V_{NTC} + (1 - (V_f + V_{NTC})) \cdot E_r] \quad (6)$$

Avec :

K_f = Coefficient d'orientation des fibres (entre 0,95 et 1)

K_{NTC} = Coefficient d'orientation des NTC (entre 0,5 et 1) on choisit pour l'estimation 1 et 0,5.

E_L = Module d'Young estimé dans la direction principale d'un UD en MPa,
 E_f = Module d'Young des fibres : 230 000 MPa,
 E_{NTC} = Module d'Young des NTC : 1 000 000 MPa (Chapitre 1 - Tableau VIII - § 4.1)
 E_r = Module d'Young de la matrice : 3000 MPa
 V_{NTC} = Fraction volumique de NTC
 M_{NTC} : Fraction massique de NTC déterminée par ATG
 M_f : Fraction massique de fibres déterminée par ATG

L'apport renforçant du noir de carbone est négligé, on sait que sa contribution mécanique est de quelques dixièmes de % sur le module de tels composites.

Eprouvette	M_f	V_f	E_f mesuré en MPa	σ_r mesurée en MPa	E_L estimé en MPa
Réf 1	53,53%	42,29%	51 953	933	97 274
Réf 2	54,66%	43,41%	55 720	930	99 853
Réf 3	54,07%	42,83%	57 962	989	98 509
Moyenne	54,09%	42,85%	55 212	951	98 545
Ecart-type	0,57%	0,56%	3 037	33	1 290

Tableau XXII : Mesures et estimation des modules par la loi des mélanges (eq.6)

Epr.	M_{NTC}	M_f	V_{NTC}	V_f	E_f mesuré en MPa	σ_r mesurée en MPa	E_L estimé en MPa ($K_{NTC}=1$)	E_L estimé en MPa ($K_{NTC}=0,5$)
NTC 1 1	2,32%	44,40%	1,49%	33,69%	67142	1 102	91 306	83 874
NTC 1 2	2,11%	36,73%	1,35%	26,97%	63791	1 057	74 705	67 948
NTC 1 3	2,03%	38,53%	1,30%	28,51%	59867	961	77 704	71 193
NTC 2 1	2,04%	44,59%	1,31%	33,87%	75469	1 181	89 950	83 398
NTC 2 2	2,41%	42,80%	1,55%	32,26%	60022	988	88 660	80 921
NTC 2 3	2,20%	42,82%	1,41%	32,27%	69182	1 073	87349	80 285
Moy.	2,19%	41,64%	1,40%	31,26%	65912	1 060	84 946	77 937
Ec-typ	0,15%	3,25%	0,10%	2,85%	5988	79	6963	6705

Tableau XXIII : Mesures et estimation des modules par la loi des mélanges (eq. 6)

En se basant uniquement sur le déplacement de la traverse¹⁴ pour la détermination des modules de flexion on commet une erreur importante, c'est ce qui explique la grande différence entre le module attendu et le module calculé à l'issu des essais de flexion. Toutefois, toutes choses étant égales par ailleurs les valeurs obtenues pour les composites-NTC sont significativement plus importantes que celles des composites de référence. Les composites NTC ont des fractions volumiques de renforts bien inférieures à celles des composites de référence mais leur module de flexion mesuré est supérieur de 20 % et leur contrainte à la rupture en flexion croît de 11,5 %. Inversement les allongements à la rupture décroissent de 6,3 %.

¹⁴ La machine d'essai disponible au moment des essais ne disposait pas d'extensomètre adaptable au montage de flexion.

Le tableau XXIV « recale » le module E_L théorique d'un composite NTC ayant les mêmes fractions volumiques de fibres de carbone ($V_f = 42,8 \%$) et de NTC ($V_{NTC} = 1,49 \%$) que celles déterminées sur les composites référence réalisés

V_f	E_L estimé en MPa ($K_{NTC}=1$)	E_L estimé en MPa ($K_{NTC}=0,5$)
42,8%	112 025	105 268

Tableau XXIV : Recalage du module théorique sur la fraction volumique de fibre du composite de référence

En d'autres termes quel serait l'apport de 1,49 % de NTC dans le composite de référence ? Le module attendu se situerait entre 112 et 105 GPa soit une augmentation de 14 et 7 % respectivement. Proportionnellement moins que ce qui a été mesuré. De plus, concernant le module d'Young des NTC, la littérature relève (tableau VIII – Chapitre I) que les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec des NTC plutôt très fins et avec peu de défauts. En choisissant un module d'Young moyen des NTC à 1 000 GPa nous nous situons dans la fourchette haute.

Pour conclure ce paragraphe, nous avons mesuré une amélioration très significative des propriétés mécaniques des composites époxy - renforcés avec des fibres de carbone – NTC. Toutefois, plusieurs incertitudes règnent autour de ces résultats ; le taux de NTC est complexe à déterminer, le module des NTC est hypothétique. Une approche théorique montre que la présence des NTC ne serait pas suffisante pour obtenir ces propriétés.

5.3.3 Examens au MEB des faciès de rupture

Quelques faciès de rupture des composites fibres de carbone – NTC ont été réalisés afin de s'intéresser à l'interface fibre – NTC – matrice et à la répartition des NTC (figures 59 à 62)

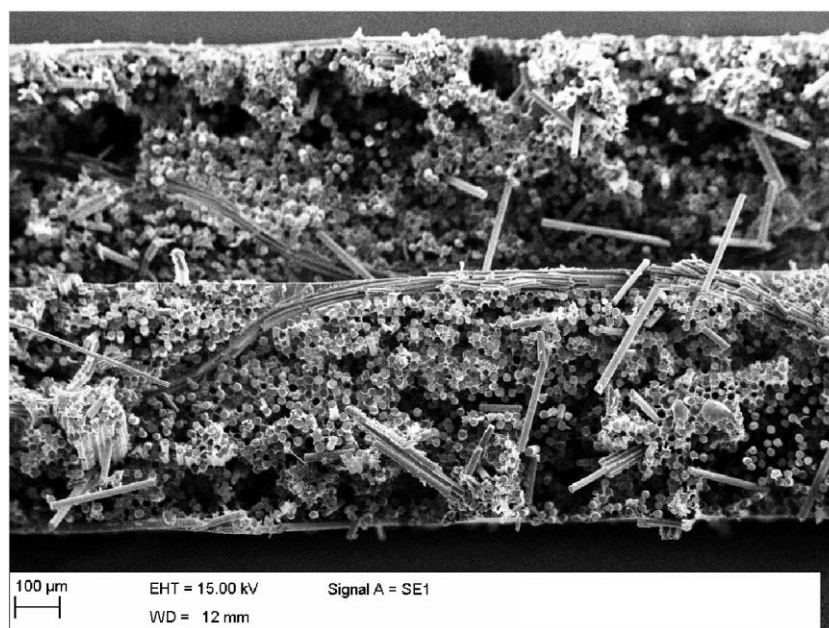
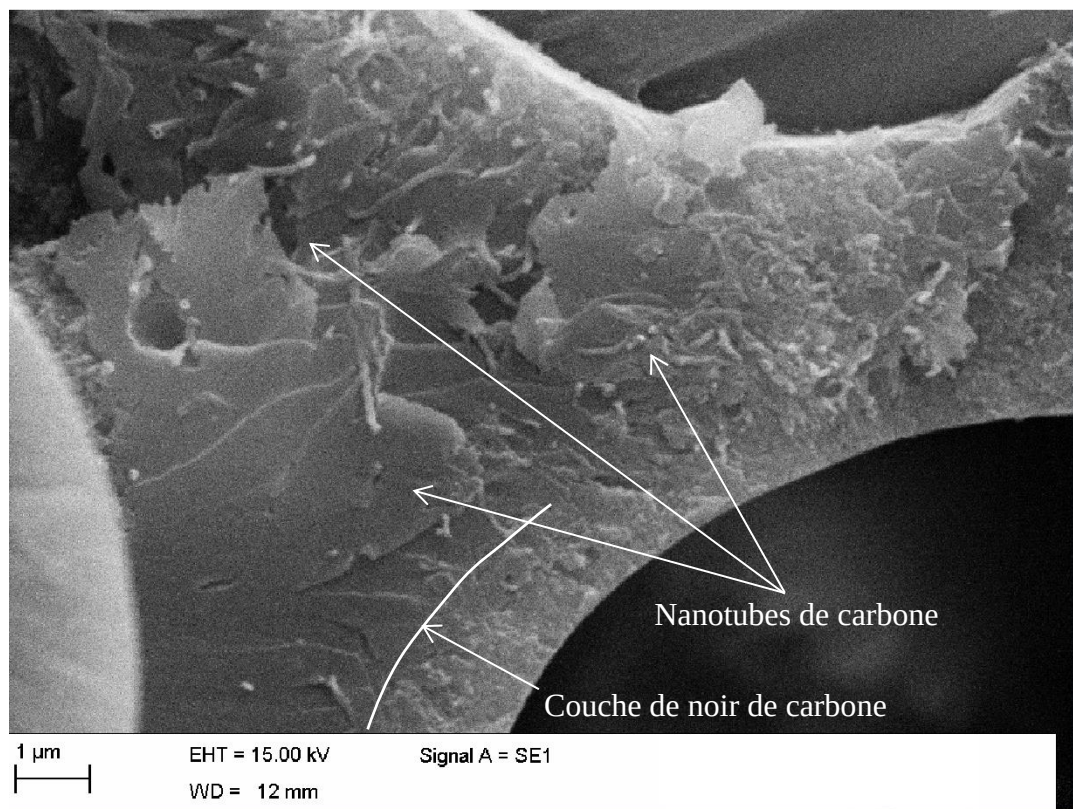
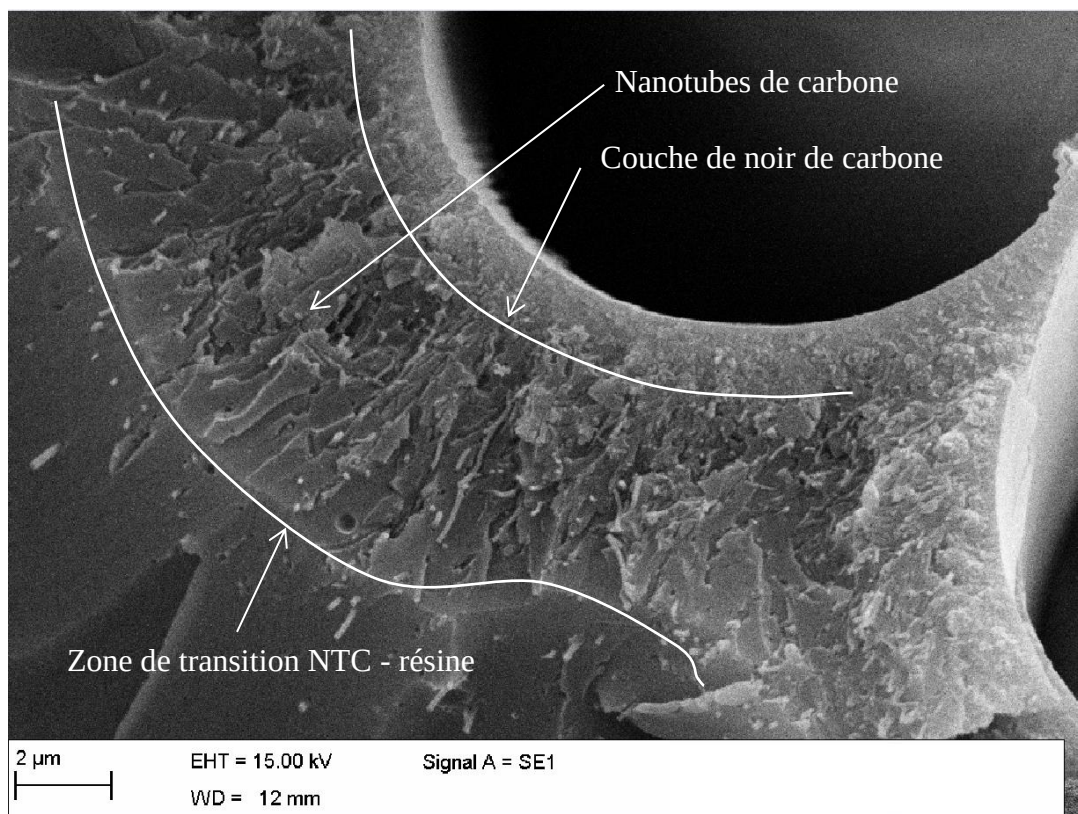


Figure 59 : Faciès de rupture d'une éprouvette NTC



(a)



(b)

Figure 60 (a et b) : Détails autour de fibres désolidarisées de la matrice

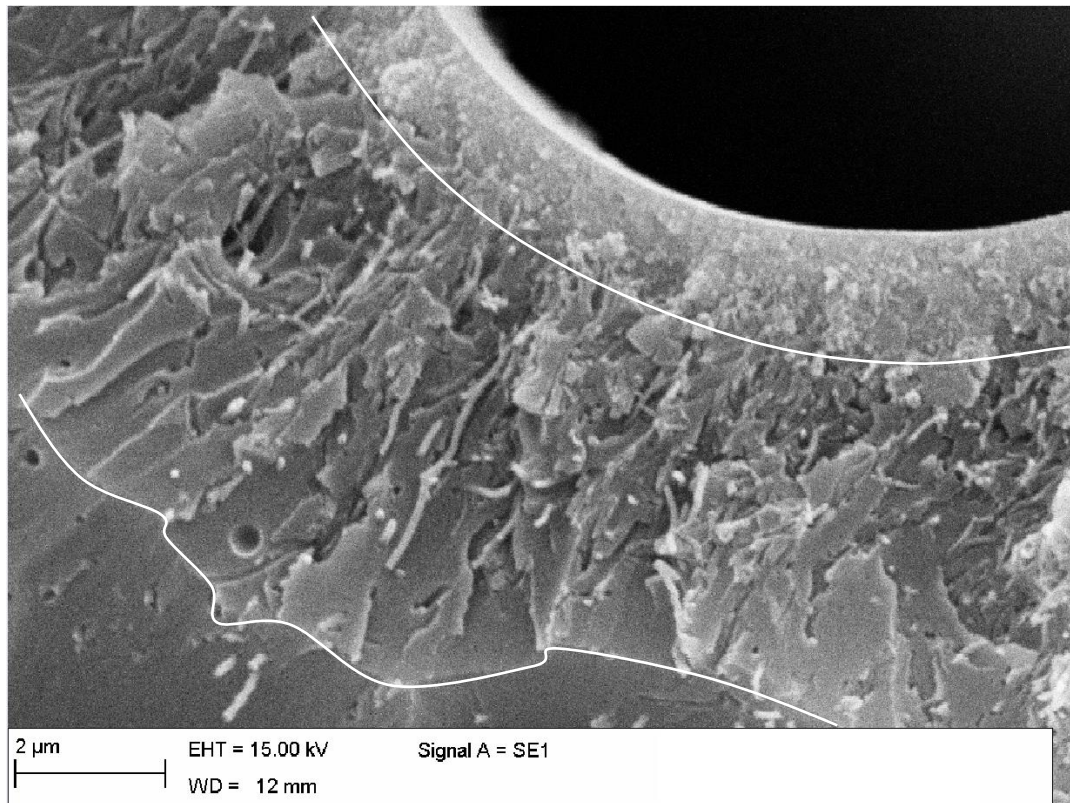


Figure 61 : Vue de la zone de transition NTC – Matrice

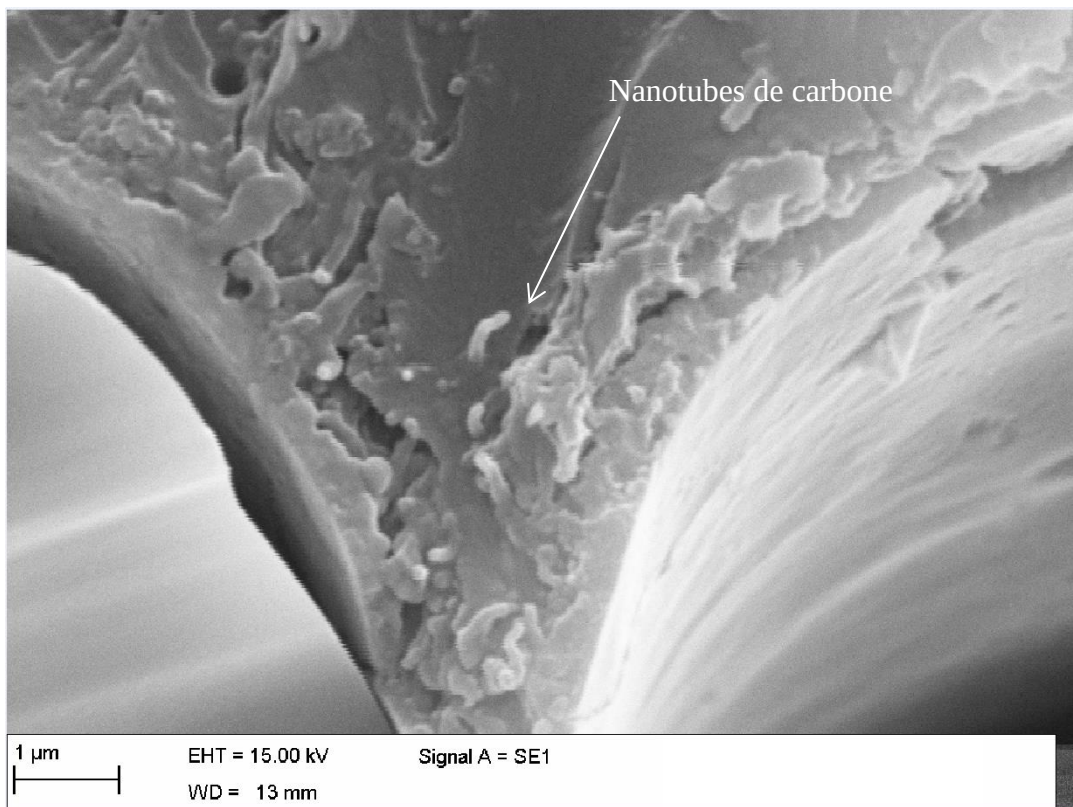


Figure 62: zone de décohesion fibre - matrice

Les figures 60 à 62 permettent de tirer de nombreux enseignements :

1. Il n'y a pas de cohésion entre les fibres et la matrice. Les zones de décohésion fibres – matrice sont lisses. Aucune accroche visible, laissant penser à de faibles performances en termes de tenue au délaminage.
2. Une couche de 1 à 1,5 μm d'épaisseur de noir de carbone recouvre les fibres, ne favorisant probablement pas l'accrochage fibre matrice.
3. Sans traitement spécifique les nanotubes de carbone sont bien entourés par la résine, il existe manifestement une bonne compatibilité NTC – résine.
4. Les NTC sont orientés dans le sens radial des fibres mais aussi dans le sens longitudinal du composite (K_{NTC} compris entre 1 et 0.5).
5. Il se dessine une zone de transition résine –NTC / résine semblable à une zone de transition « fragile / ductile ». Comme si les zones renforcées de NTC rompaient de manière plus brutale.
6. La croissance des NTC prend naissance sur le noir de carbone majoritairement perpendiculairement à la fibre. Mais les NTC n'enrobent pas complètement les fibres. Seule la face exposée à la flamme donne naissance à des NTC.

5.4 Conclusions sur ces expérimentations avec catalyseur « modèle »

Ces essais sur catalyseur « modèle » ont permis de produire de manière fiable des NTC sur le noir de carbone lui-même déposé sur les fibres de carbone. Le noir de carbone de recyclage donne satisfaction en termes de maîtrise du procédé. Des bandes de renforts carbone – NTC ont été réalisées et moulées avec de la résine époxy pour la réalisation d'éprouvettes composites. Celles-ci ont fait l'objet d'essais de flexion trois points. Les résultats comparés entre des composites de référence et des composites – NTC mettent en lumière i) une -très- probable dégradation des fibres occasionnées par le passage dans la flamme (T° mesurée au pyromètre de 850 $^\circ\text{C}$) ii) une augmentation très significative du module de flexion, de la contrainte à la rupture en flexion et une légère diminution de l'allongement à la rupture iii) des analyses thermogravimétrique qui confirment la difficulté de caractériser finement la fraction de chacun des renforts et dans le mélange (notamment du fait qu'ils sont tous des dérivés carbonés), les calculs montrent que la fraction volumique de NTC serait inférieure à 2 % iv) des examens des faciès de rupture des composites NTC montrent une bonne compatibilité des NTC avec la matrice, une absence totale de cohésion entre les fibres et la matrice, une croissance localisée des NTC dans la partie « visible » par la flamme et enfin une orientation des NTC radiale et longitudinale.

Ces conclusions globalement positives nous conduisent malgré tout à renoncer à l'utilisation du noir de carbone comme catalyseur pour la croissance des NTC sur les fibres pour deux raisons principales :

- Le comportement du semi-produit fibres de carbone – noir de carbone NTC présente trop de risque d'un point de vue hygiène et sécurité (particules de noir de carbone – NTC volatiles et non fixées sur les fibres).
- Malgré de bons résultats mécaniques la cohésion fibre – NdC- NTC est nulle.

Ayant démontré la faisabilité d'un procédé « fiable » nous devons orienter nos travaux pour qu'ils améliorent notre maîtrise et connaissance des paramètres du procédé notamment le système catalytique permettant l'obtention de matériaux performants dans des conditions de sécurité acceptables dans un atelier de production.

CHAPITRE III

UNE MEILLEURE MAÎTRISE DU PROCEDE DEVELOPPEMENT DE LA TECHNOLOGIE VERS UN TRL 4 - 5

Ce chapitre rend compte du travail de mise au point le traitement des fibres de carbone, de leur éviter un traitement trop agressif, d'expérimenter de nouveaux catalyseurs, stables au regard de notre procédé, peu ou pas toxiques, faciles à appliquer, peu volatils, compatibles avec les fibres, disponibles aisément et si possible bon marché. La complexité évidente du procédé de croissance ne permet pas encore d'envisager la simulation. Nous avons entrepris une démarche principalement déductive¹⁵ ; hypothèses - expérimentations – essais – interprétation afin d'améliorer le traitement des fibres et en vue d'évaluer les performances en termes de croissance et de qualité des NTC et des fibres et en termes de propriétés des matériaux composites réalisés. Cette démarche sera cadencée par des analyses et des caractérisations nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques contrôlant le procédé.

A partir des expériences acquises lors des travaux réalisés dans les précédents chapitres nous pouvons scinder le procédé en 4 grands facteurs :

1. Les fibres
2. Le(s) catalyseur(s)
3. La flamme
4. L'environnement.

Eux-mêmes décomposés en plusieurs sous-ensembles. Les tableaux suivants rassemblent ces sous-ensembles et évaluent les grandeurs physiques et conditions auxquels ils sont soumis et, a priori, leur impact sur la croissance des NTC (1 impact nul, 5 impact moyen, 10 impact extrêmement fort).

Fibres de carbone	Impact	Grandeur physique identifiée	Remarques
Paramètres physiques			
Diamètre	4	Diffusivité thermique	Capacité des fibres à propager la chaleur dans l'épaisseur, à se dégrader à s'oxyder ou se graphiter. Les phénomènes thermiques sont extrêmement rapides à l'échelle du micromètre ou de la dizaine de micromètres ¹⁶
Nombre de filaments	4	Diffusivité thermique	
Compacité des mèches	3	Diffusivité thermique	Eviter les trous
Présence d'une trame verre	2	Diffusivité thermique	Sursaut de surface perturbant la flamme

¹⁵ La démarche déductive part de l'hypothèse pour l'appliquer à un cas d'observations. Le chercheur pose a priori l'hypothèse d'une relation entre différentes variables et l'applique ensuite à l'étude d'un certain nombre d'observations.

¹⁶ On considère que la profondeur de pénétration de la chaleur augmente en $\sqrt{t}$ et on peut dire que le temps pour lequel l'essentiel de la variation de température est ressenti à la profondeur y est de l'ordre de : $t = \frac{y^2}{a}$ avec t temps en secondes, a diffusivité thermique des fibres, y profondeur de pénétration en mm [139]. La diffusivité thermique des fibres de carbone étant de l'ordre de $100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, leur diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres, le temps de pénétration est inférieur au millième de seconde.

Activité de surface	3	Tension superficielle - Surface spécifique	Compatibilité avec le catalyseur, capacité du catalyseur à rester "accroché" à la fibre
---------------------	---	--	---

Paramètres chimiques			
Type de fibres	3		
Pollution et traitement de surface	6		Présence d'ensimage ou de liant sur les trames (généralement PE autour de la trame pour favoriser le tissage.

Impact moyen des fibres : 3,6

¹ On considère que la profondeur de pénétration de la chaleur augmente en $\sqrt{t}$ et on peut dire que le temps pour lequel l'essentiel de la variation de température est ressenti à la profondeur y est de l'ordre de : $t = \frac{y^2}{a}$ avec t temps en secondes, a diffusivité thermique des fibres, y profondeur de pénétration en mm [139]. La diffusivité thermique des fibres de carbone étant de l'ordre de $100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, leur diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres, le temps de pénétration est inférieur au millième de seconde.

Flamme	Impact	Grandeur physique identifiée	Remarques
Gaz (Débit, Ratio R)	10	Température, nature des gaz précurseurs, flux gazeux à la surface des fibres	Le débit n'est pas modifié. On a vu que le Ratio acétylène influençait peu la température de surface (Chapitre II § 4). En revanche il est très important que la flamme soit réductrice. La richesse du mélange est maintenue entre 3,7 et 4,5. Elle assure la formation des gaz précurseurs.
Bec de la torche : forme de la flamme, profil des gaz.	6	Température, zone dans laquelle se trouvent les espèces favorables à la croissance.	Le bec de torche n'a pas été modifié au cours de cette recherche. Impacte l'homogénéité du traitement
Hauteur de flamme (h)	8	Température, alimentation en gaz précurseurs (Concentrations et qualité).	Faible influence sur la température. Une variation de quelques dixièmes de millimètres suffit pour dérégler le système.
Vitesse de balayage	9	Température, cinétique de croissance.	La vitesse de balayage a un fort impact sur la température, elle réduit ou accélère les cinétiques de croissance.

Position du déflecteur	8	Température, orientation du flux gazeux.	Paramètre variable. Impacte très fortement la température à la surface des fibres. Joue un rôle important dans l'écoulement des flux gazeux et sur l'orientation des NTC.
------------------------	---	--	---

Impact moyen de la flamme : 8,2

Environnement	Impact	Grandeur physique identifiée	Remarques
Appui des fibres sur la plaque de refroidissement	8	Conductivité thermique	Non modifié lors des expérimentations. Les fibres doivent être correctement en contact pour limiter la transmission de chaleur.
Température de la plaque de refroidissement	5	Conductivité thermique	Réduit les transferts de chaleurs. Non modifiée (18°C) lors des expérimentations. Les fibres doivent être correctement en contact pour limiter la transmission de chaleur.
Présence d'un halo de gaz inerte autour de la flamme	5	Alimentation en oxygène de la flamme.	Eviterait l'introduction d'une variabilité supplémentaire dans la qualité de la flamme. Pas mis en œuvre au cours de cette recherche.
Conditions environnementales (T°, HR)	2	Température, humidité.	Maintenue relativement constantes (18-30 °C et HR non contrôlée) mais jamais de condensation sur la plaque avant expérimentation.

Impact moyen de l'environnement : 5

Catalyseurs métalliques	Impact	Grandeur physique identifiée	Remarques
Quantité déposée sur les fibres	9	Réactivité, compatibilité avec le carbone (diffusion, dissolution, précipitation, cristallisation)	Influence la qualité des NTC, leur densité. Eventuelle protection des fibres.
Taille des particules	8	Cinétique, réactivité, surface spécifique	Influence le diamètre et la longueur des NTC
Nature du catalyseur	10	Effet catalytique, cinétique de croissance.	Selon nature du métal

Facilité de dépôt	5	Régularité du dépôt, processabilité	Eviter la volatilité.
Epaisseur du dépôt	6	Température, diffusivité thermique,	Barrière de protection pour les fibres, pas trop d'épaisseur > 1 µm pour favoriser accroche sur fibres.
Apports de dopants	6		Azote, Soufre, Phosphore (voir chapitre I § 2)

Impact moyen des catalyseurs : 7,33

La lecture de ce tableau révèle, a priori, que la flamme et les catalyseurs pèsent considérablement sur la croissance des NTC (cf figure 1). L'environnement ainsi que les fibres restent globalement des constantes sur lesquelles les moyens d'actions et de correction sont limités.

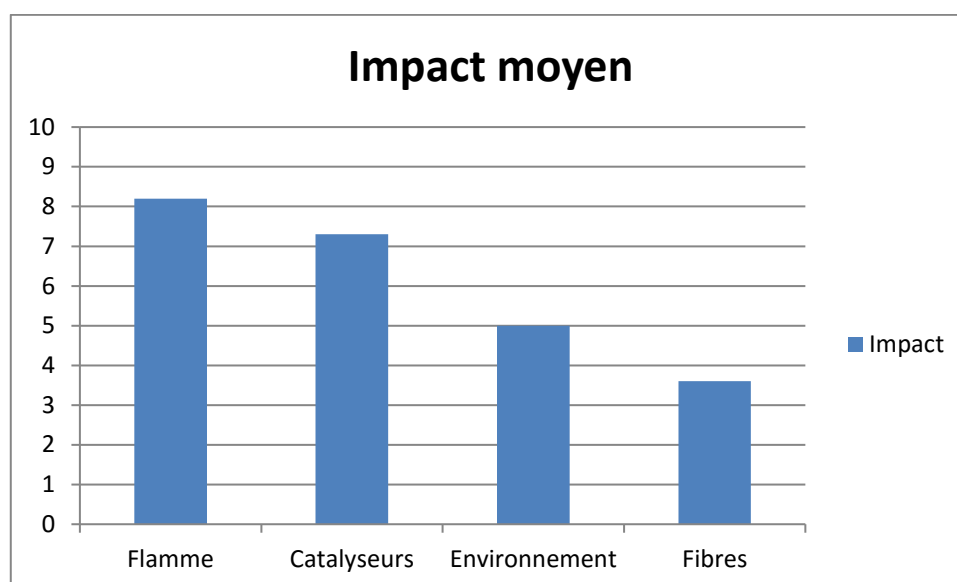


Figure 1 : Impact des facteurs sur la croissance des NTC.

S'agissant des **fibres**, l'élimination de l'ensimage sera étudiée en priorité, car nous l'avons identifié comme étant potentiellement source de perturbation dans le processus de croissance des NTC. Les bandes de carbone décrites au chapitre II (Fibres HTA 40 E13 6k – 7 mèches liées par une trame verre) seront les seules étudiées dans le cadre de ces travaux de recherche.

L'**environnement** ne fera pas l'objet de modification majeure. L'idée de halo de gaz inerte évoquée en cours de recherche n'a pas été mise en œuvre.

La **flamme** reste le moyen d'action le plus impactant sur la croissance. Ainsi, les paramètres sur lesquels on peut apporter une correction en fonction de la réponse de croissance sont : le ratio $R = \frac{C_2H_2}{O_2}$ exprimé en débit, la position dans laquelle la bande est placée dans la flamme (h en mm appelée hauteur de flamme), la position du déflecteur (d en mm), la vitesse de balayage (V en m/min). La torche décrite au chapitre III sera toujours la même.

De nombreux **catalyseurs** vont être expérimentés afin d'obtenir les résultats les plus probants.

Schématiquement la démarche suivante sera mise en œuvre :

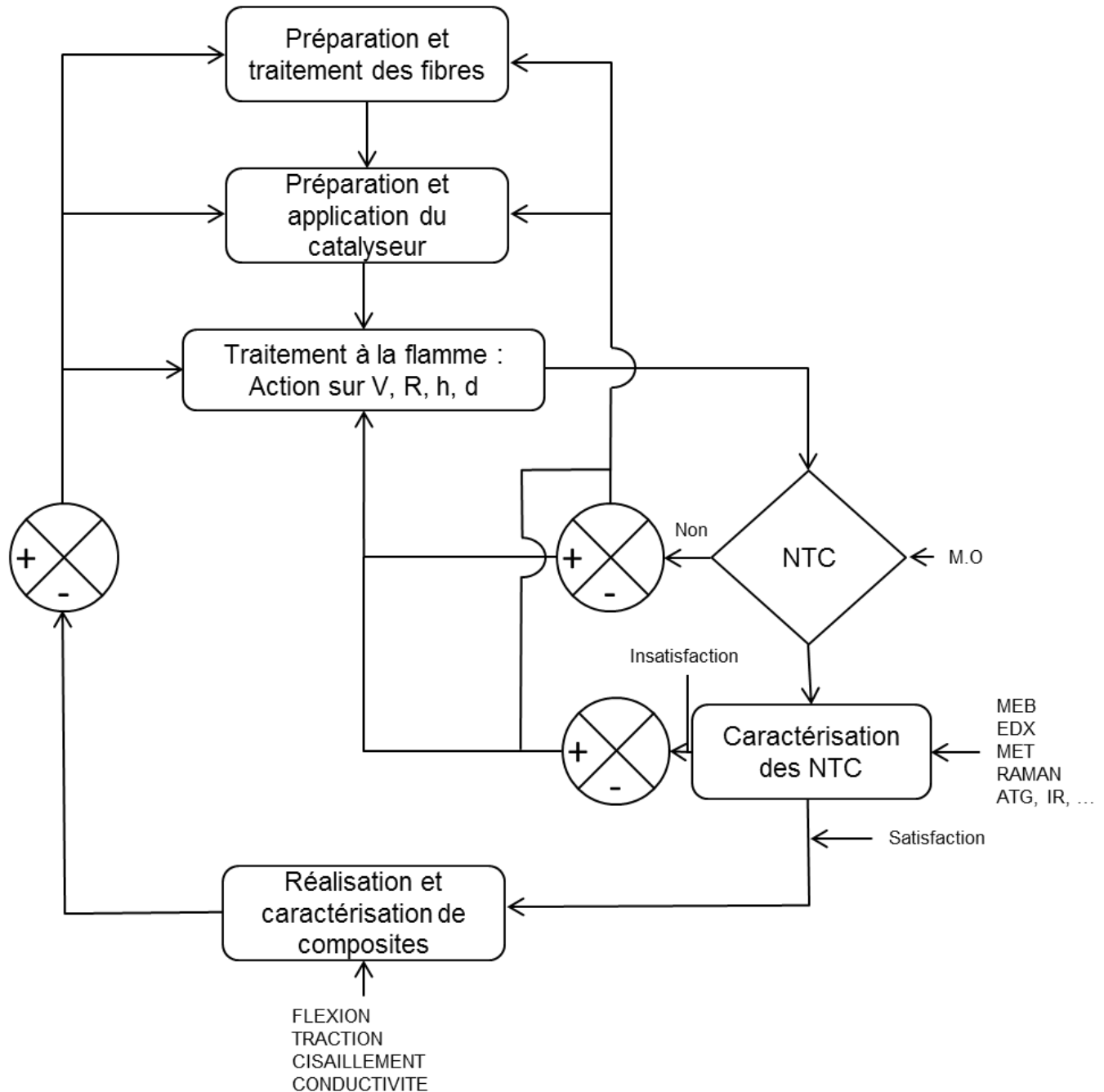


Figure 2 : Démarche de recherche (M.O = Microscope Optique)

Chaque boucle de correction correspond à une démarche en boucle Hypothèses – Observations – Expérimentations - Analyses – Résultats – Interprétations – Corrections. L'une des difficultés de cette démarche est le temps qui se déroule entre chaque étape et son coût. Le temps est long car la formulation des hypothèses est accompagnée de périodes de divergences et de convergences, les analyses sont longues et leur interprétation nécessite un retour aux fondamentaux et à l'état de l'art.

La correction et son intensité sur les paramètres n'est pas aisée, la mise en place et l'interprétation des plans d'expériences est rendue complexe par le procédé lui-même très complexe et piloté par de très nombreux facteurs indépendants et/ou parfois interagissant les uns avec les autres. Le coût est élevé car chaque analyse demande l'intervention d'experts à la fois dans la maîtrise de l'analyse et dans son interprétation et ses limites. C'est pourquoi nous nous limiterons dans le cadre de ce travail :

- à identifier les grands facteurs dirigeant le procédé,
- à mettre en place les analyses adéquates pour caractériser les nanotubes de carbone et leurs interactions avec les fibres de carbone,
- à mettre en œuvre les bandes fibres / NTC traitées pour la réalisation de matériaux composites,
- à caractériser mécaniquement et électriquement les composites obtenus
- à évaluer l'apport des NTC sur les fibres,
- à proposer des mécanismes de croissance des NTC.

1 LES CATALYSEURS RETENUS

Plusieurs catalyseurs répondent aux exigences que nous avons fixées. Parmi les nombreux produits susceptibles d'y répondre nous avons sélectionné les produits suivants :

- Ferrocène (malgré les problèmes de stabilité rencontrés il mérite d'être étudié)
- Polyvinylferrocène (pour limiter la volatilité et sublimation du ferrocène)
- Ferrofluide de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
- Chlorure de Nickel hexahydrate
- Oxyde de fer (II,III) (FeO , Fe_2O_3)
- Oxyde de fer III (Fe_2O_3)

1.1 Le Ferrocène

Le ferrocène a été présenté au chapitre II.

Fournisseur : Acros Organics

Pureté : 98 %

1.2 Le polyvinylferrocène (PVF)

Fournisseur du vinylferrocène: Sigma-Aldrich

Pureté : 97 %

Pour pallier les problèmes d'évaporation et de stabilité du ferrocène en solution dans de l'éthanol nous avons réalisé la synthèse de polyvinylferrocène afin d'obtenir un polymère stable et susceptible d'agir comme catalyseur dans la croissance des NTC et d'être appliqué en solution afin de revêtir les fibres. La synthèse a été réalisée à partir de vinylferrocène dans les conditions suivantes [140] selon la figure 3.

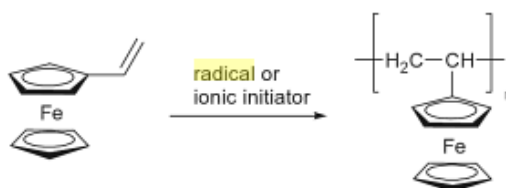


Figure 3 : Polymérisation radicalaire en solution du vinylferrocène.

Deux essais de polymérisation ont été conduits. Le second avec une quantité double de catalyseur en allongeant la durée et augmentant la température.

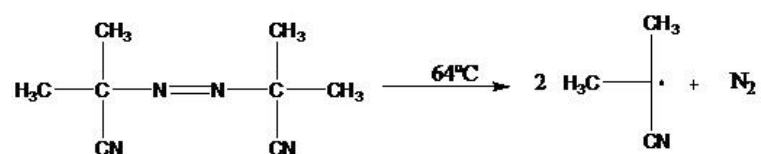
Produit	Conditions opératoires
Monomère :	Vinylferrocène 8,2 g
Azobisisobutyronitrile (AIBN)	0,083g puis 0,176 g
Solvant :	Toluène 7,1 ml
Durée et température :	6 h à 70 °C puis 24h 80 °C

Tableau I : Conditions de polymérisation du PVF



Figure 4 : Dispositif de synthèse du polyvinylferrocène sous azote.

L'AIBN se décompose comme un peroxyde au-delà de 64°C pour former deux radicaux et du diazote. Les deux radicaux permettent, par les réactions classiques de polymérisation radicalaire, la croissance des chaînes de polyvinylferrocène (PVF).



Contrôle de la polymérisation.

Nous avons entrepris des analyses des produits synthétisés par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton RMN¹H et du carbone 13 RMN¹³C

(Appareil Bruker Avance-400 opérant à 400MHz) afin de contrôler le taux de polymérisation du PVF après les deux synthèses.

Le principe de la RMN liquide consiste à placer une molécule dans un champ magnétique cette technique repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. En revanche, sous l'action d'un champ magnétique statique H_0 , ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé. A une certaine fréquence la molécule reçoit une quantité d'énergie, elle est appelée fréquence de résonance.

Préparation de l'échantillon :

Le mélange final est introduit dans le tube RMN tel quel.

Un tube contenant du vinylferrocène dans du chloroforme deutéré est aussi analysé pour quantifier de manière plus précise la conversion.

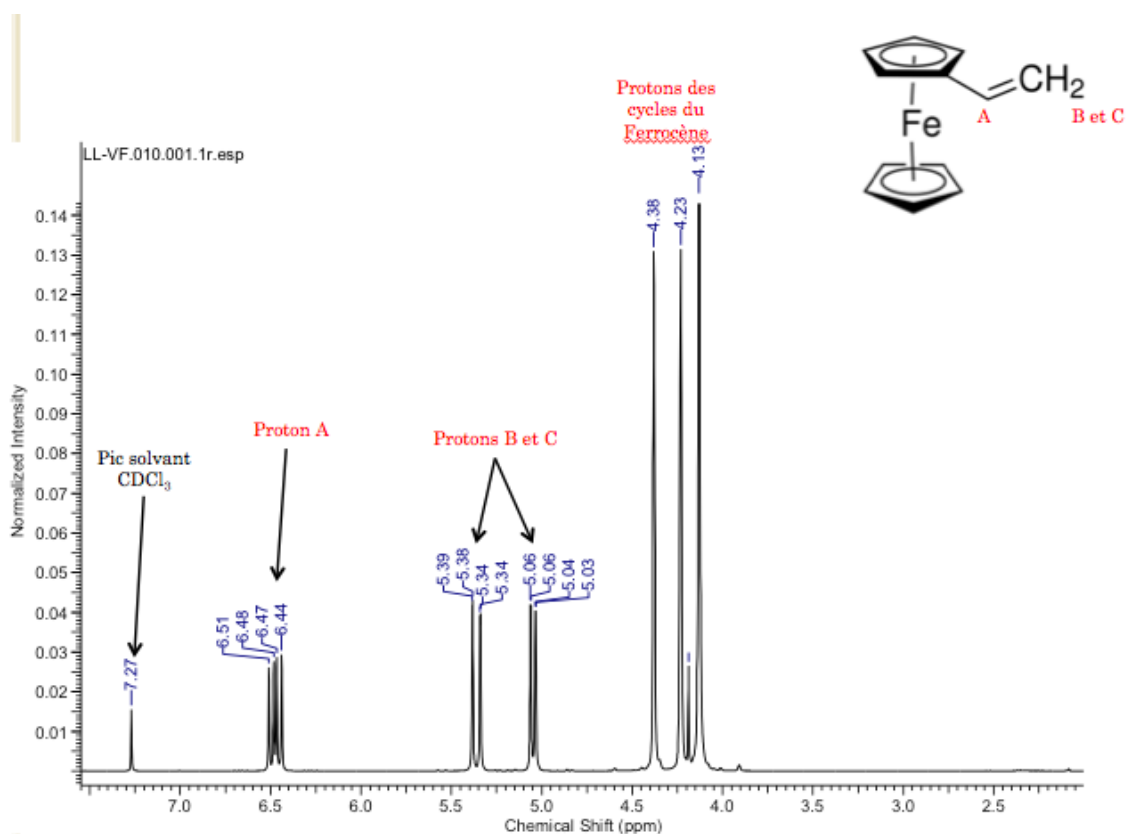


Figure 5 : RMN du proton sur le vinylferrocène

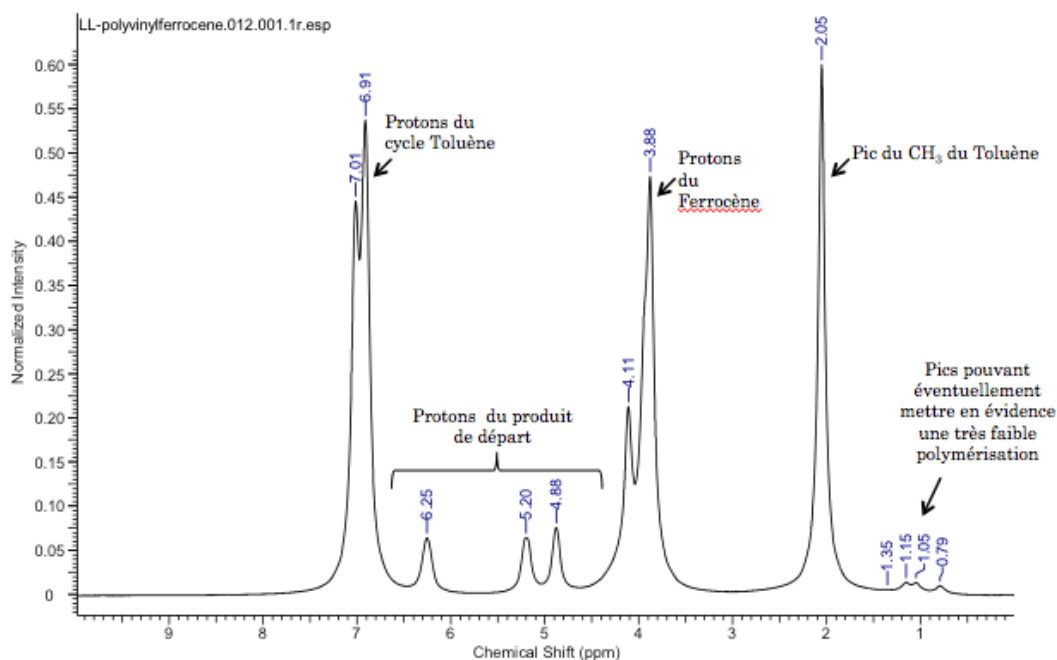


Figure 6 : RMN du proton sur le PVF synthèse 1.

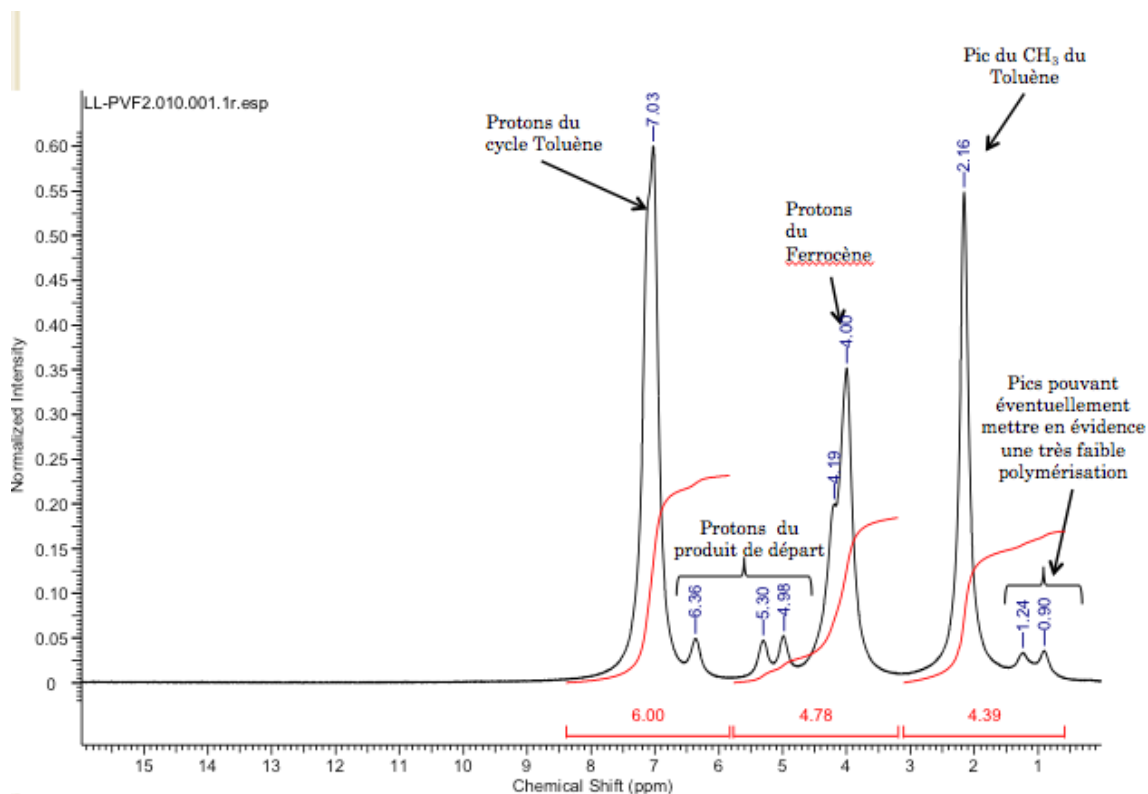


Figure 7 : RMN du proton sur le PVF synthèse 2.

Pour déterminer le taux de conversion, on utilise les intégrations globales et les identifications des différents pics du spectre RMN¹H:

- Intégration 1 (6) : correspond à 3 protons du Toluène et 3 protons (x n motifs) du polyvinylferrocène.

- Intégration 2 (4,78) : correspond à 11 protons du vinylferrocène et 11 protons ($\times n$ motifs) du polyvinylferrocène.
- Intégration 3 (4,39) : correspond à 1 proton du vinylferrocène et 5 protons du Toluène.

Ces intégrations permettent de quantifier des taux de conversion de **48 %** et **56 %** pour les essais 1 et 2 respectivement.

Bien qu'insuffisantes ces conversions nous permettent d'envisager d'utiliser le PVF comme catalyseur.

1.3 Le ferrofluide de maghémite

La maghémite utilisée dans cette étude a été synthétisée au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie macromoléculaire (LPIM) équipe CPCP de l'Université. Les données exposées dans ce paragraphe sont issues des travaux de Flesch [141]. La maghémite est un oxyde de fer ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans lequel les ions Fe^{3+} sont distribués entre des sites tétraédriques et octaédriques, les oxygènes ainsi que les lacunes cationiques occupant des sites octaédriques.

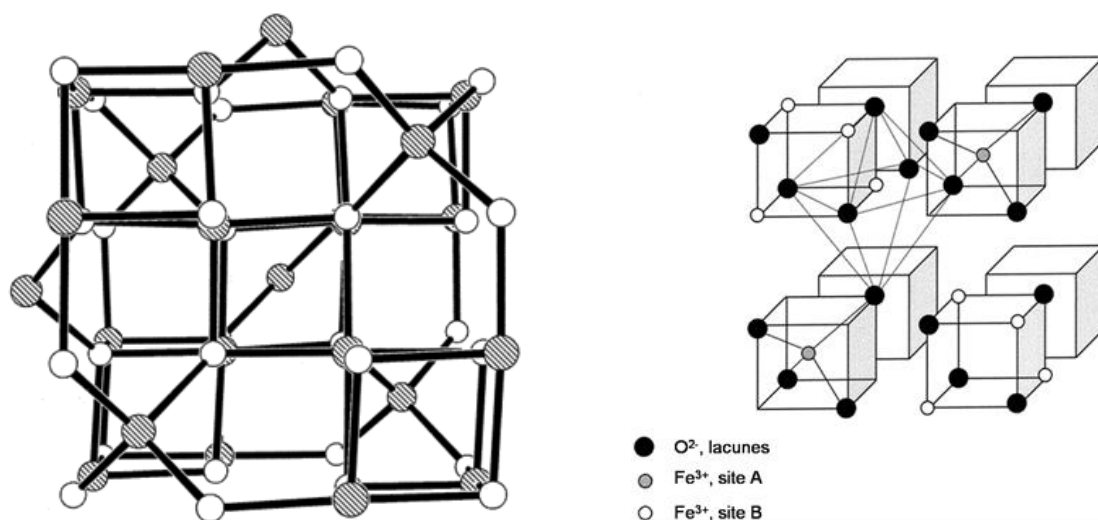


Figure 8 : Structure cristallographique de la maghémite (a) et représentation des sites non équivalents (b)

Après synthèse le ferrofluide obtenu se présente sous forme d'un liquide brunâtre avec une concentration massique de maghémite de 79 g.l^{-1} . Les propriétés physiques de la maghémite sont présentées dans le tableau II.

Paramètre		Technique utilisée	Résultat
Concentration maghémite	en	Dosage volumétrique	$79 \pm 1 \text{ g.L}^{-1}$
pH naturel		pHmètre (Mettler MP 120)	$2,5 \pm 0,1$
Taille des particules		MET	$11 \pm 3 \text{ nm}$
		DDL ¹⁷	$50 \pm 8 \text{ nm}$
Surface spécifique		Adsorption d'azote	$130,0 \pm 0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Tableau II : Propriétés de la maghémite.

Les particules de maghémite sont particulièrement intéressantes notamment du fait de leurs très petites tailles et de leur surface spécifique élevée. Les images au MET présentées ci-dessous donnent une idée de leur dimension.

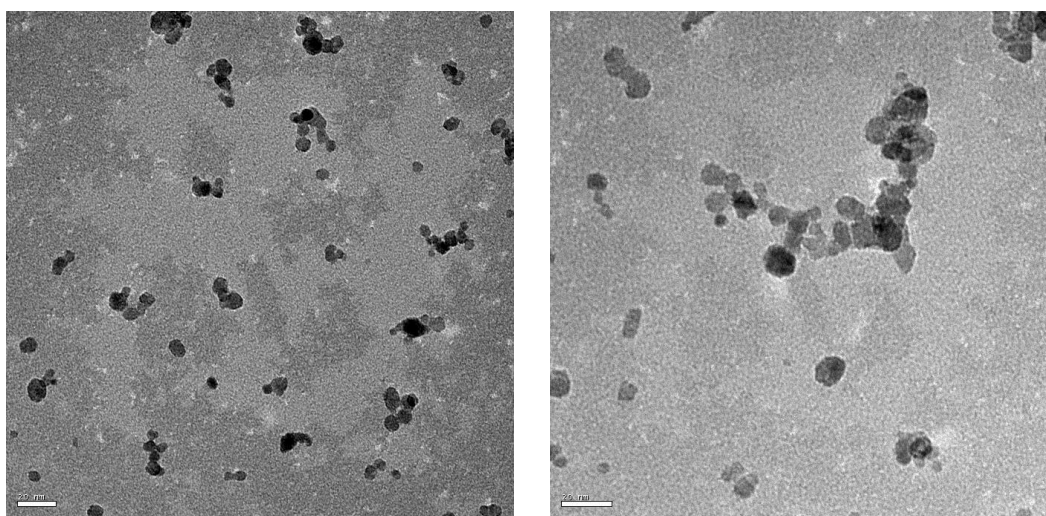


Figure 9 : Clichés MET d'un ferrofluide de maghémite (le segment représente 20 nm)

Cette dimension nanométrique semble particulièrement indiquée pour la production de NTC comme déjà évoqué au chapitre I [\[16\]](#) (voir Chapitre I § 1.3). Outre cet intérêt, les particules de maghémite possèdent des propriétés magnétiques.

Les particules synthétisées au laboratoire (LPIM) présentent une taille de l'ordre de 30 à 50 nm, ce qui leur permet d'acquérir un comportement super-paramagnétique sous l'action d'un champ magnétique. Revenons d'abord brièvement sur cette définition. Il convient de différencier les comportements paramagnétiques, ferromagnétiques et super paramagnétiques [\[142\]](#).

- **Ferromagnétisme :** Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques portés par chaque électron sont organisés en domaines, à l'intérieur desquels ils sont alignés dans la même direction. En l'absence de champ magnétique, les domaines ne sont pas alignés mais il existe cependant une faible aimantation appelée aimantation spontanée. En revanche, lorsqu'un tel matériau est placé dans un champ magnétique, tous les domaines vont s'orienter

¹⁷ Diffusion Dynamique de la Lumière

parallèlement avec le champ et resteront alignés après annulation de celui-ci. Un tracé de l'aimantation du matériau en fonction du champ appliqué fournira ainsi une courbe en « S » présentant une hystérèse. Au-dessus d'une certaine température appelée température de Curie, les matériaux ferromagnétiques perdent leur aimantation permanente et deviennent paramagnétiques.

- **Paramagnétisme** : Les moments magnétiques d'un matériau paramagnétique sont dirigés aléatoirement au repos et s'alignent parallèlement lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Contrairement au ferromagnétisme, aucune aimantation rémanente n'est observée après annulation du champ.
- **Super-paramagnétisme** : Ce comportement est intermédiaire aux deux précédents et peut-être défini comme le ferromagnétisme des grains fins. Si les particules qui composent un matériau ferromagnétique ont une très petite taille, inférieure à 20 nm, chaque particule se comportera comme un domaine magnétique. Les moments magnétiques sont à nouveau orientés aléatoirement en absence de champ et s'alignent en sa présence. Cependant, après annulation du champ, les particules perdent leur aimantation, et ce, pour une température inférieure à leur température de Curie. Les valeurs de susceptibilités magnétiques (qui représentent la capacité d'un matériau à être aimanté) étant nettement supérieures à celles des matériaux paramagnétiques, le comportement de ces matériaux a pris le nom de super-paramagnétisme.

1.4 L'oxyde de fer Fe_3O_4 - Magnétite

Fournisseur : Strem Chemicals

Pureté : $\geq 95\%$

Granulométrie : $\approx 1\mu\text{m}$

Fournisseur : Sigma Aldrich

Granulométrie : 5 nm en solution dans l'eau

Granulométrie : 20 nm en solution dans le toluène.

L'oxyde de fer (II, III) Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Connue sous le nom de magnétite ou d'oxyde magnétique cet oxyde se présente sous forme d'une poudre noire.

Propriétés	Données
État physique :	Solide
Masse moléculaire :	231,55
Densité :	5,2 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	Insoluble
Point de fusion :	1 595,00 °C

Tableau III : Propriétés de la magnétite.

1.5 L'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 - Hématite

Fournisseur : Carl Roth

Pureté : $\geq 96\%$

Granulométrie : $\approx 1\mu\text{m}$

L'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 . Connu sous le nom d'oxyde ferrique, c'est une poudre rougeâtre couleur rouille. Il se présente sous quatre phases (α , β , γ méghamite et ϵ).

Propriétés	Données
État physique :	Solide
Masse moléculaire :	159,7
Densité :	5,24 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	Insoluble
Point de fusion :	1 565 °C

Tableau IV : Propriétés de l'hématite

1.6 Le Chlorure de Nickel hexahydrate

Fournisseur : Fluka Chemika

Pureté $\geq 98 \%$

Ce composé de formule $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme d'une poudre verdâtre. Il est facilement soluble dans l'eau.

Propriétés	Données
État physique :	Solide
Masse moléculaire :	237,69
Densité :	1,92 g·cm ⁻³
Solubilité dans l'eau :	2 540 g/l à 20 °C
Point d'ébullition :	Perte de l'eau à 140 °C
pH :	< 7,0 solutions aqueuses acides

Tableau V : Propriété du Chlorure de Nickel Hexahydrate

1.7 Le nitrate de fer nonahydraté

Fournisseur : Sigma Aldrich

Pureté $\geq 99 \%$

De formule $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, il est obtenu en par réaction du fer avec de l'acide nitrique. Connu également sous le nom de nitrate ferrique, il se présente sous forme d'une poudre jaunâtre.

Propriétés	Données
État physique :	Solide
Masse moléculaire :	404,6
Densité :	1,68 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	1380 g/l à 20 °C
Point de fusion :	Perte de l'eau à 47,2 °C

Tableau VI : Propriété du nitrate de fer nonahydraté

2 UN TRAITEMENT DE SURFACE ADAPTE AUX FIBRES DE CARBONE

Au chapitre précédent nous avons évoqué l'hypothèse selon laquelle l'ensimage pourrait perturber la croissance des NTC sur les fibres et occasionnerait une dispersion non négligeable du procédé. Pour apporter une réponse à cette hypothèse nous avons traité les bandes de carbone HTA 40 avec une solution d'acide sulfurique dans l'eau concentrée à 5% (V/V). L'acide sulfurique a été choisi d'une part, parce qu'à faible concentration il ne dégrade pas les fibres de carbone et d'autre part, parce que les premiers essais avaient été réalisés avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique et avaient donné des résultats satisfaisants en termes de croissance et de stabilité. L'idée est donc de se retrouver en présence d'acide dans des conditions plus douces que les conditions initiales.

Le processus suivant a été adopté :

- Dissolution de 5 ml d'acide sulfurique concentré dans 100 ml d'eau,
- Application à plat des bandes de carbone sur une plaque,
- Pulvérisation sur les fibres de l'acide à très faible débit et pression sous une hotte,
- Léger rinçage à l'eau déminéralisée,
- Séchage à 60 °C des bandes,
- Dépôt du catalyseur (ici **ferrofluide de maghémite**) par pulvérisation.
- Séchage à 60 °C,
- Traitement à la flamme,
- Observation au microscope optique,
- Présence, ou non de NTC.

Les conditions de traitement sont précisées dans le tableau VII (identifiées après quelques essais préliminaires) :

<i>Vitesse de flamme m/min</i>	<i>Hauteur de flamme mm</i>	<i>Déflexeur mm</i>	<i>Débit C₂H₂ en l/min</i>	<i>Débit d'oxygène en l/min</i>	<i>Ratio C₂H₂/O₂</i>
<i>(V)</i>	<i>(h)</i>	<i>(d)</i>	<i>(Qa)</i>	<i>(Qo)</i>	<i>(R)</i>
0,5	7,1	5	0,67	0,5	1,34

Tableau VII : Conditions de traitement

$Q_t = 1,17$ l/min.

T° au pyromètre : 850 °C

T° thermocouples : 613 °C

Les observations au microscope optique révèlent la présence de nombreux NTC sur la quasi-totalité de la largeur de la bande. Plusieurs expériences sont reconduites et elles donnent toutes satisfactions. **Dans un premier temps nous pensons que l'ensimage était bien la cause de l'instabilité** enregistrée à maintes reprises au cours de ces travaux.

2.1 Evaluation des conditions de traitement sur la croissance des NTC

Une campagne d'essai a été entreprise afin d'évaluer l'influence des conditions de mise en œuvre sur la croissance des nanotubes. En parallèle on évalue indirectement l'influence de la température de croissance puisque le plan d'expérience présenté au chapitre II donne une information sur la température de surface « vue » par les fibres

en fonctions de l'intensité des paramètres V, h, R, d. Les conditions relatives au procédé sont les suivants :

Condition Expérience n°	Vitesse de flamme m/min (V)	Hauteur de flamme mm (h)	Défecteur mm (d)	Ratio C₂H₂/O₂ (R)	T° exposition au thermocouple °C	T° mesurée au pyromètre °C
1	0,5	7,1	5	1,34	613	900 -950
2	0,5	8,1	6	1,54	507	850-900
3	0,5	9,1	7	1,74	467	700-780
6	1	9,1	5	1,54	475	720-800
8	2	8,1	5	1,74	379	650-680

Tableau VIII : Conditions de traitements variables.

Débit de gaz (C₂H₂+O₂) maintenu constant.

La préparation des fibres sur les deux faces a été réalisée selon le processus décrit ci-dessous, une pesée des bandes a été réalisée entre chaque étape (uniquement pour les **expériences 2**) à l'aide d'une balance Mettler au 0,1 mg près:

- Séchage à 60 °C.
- Pulvérisation du ferrofluide.
- Séchage à 60 °C.
- Traitement à la flamme
- Seconde pulvérisation du ferrofluide.
- Séchage à 60 °C.
- Second traitement à la flamme

Le résultat des pesées est présenté dans le tableau IX et sur la figure 10. Les pesées ont été réalisées sur 16 bandes traitées consécutivement.

n°	Brute	Acide	Différence %	Ferrofluide 1	Différence %	Traitement 1	Différence %	Ferrofluide 2	Différence %	Traitement 2	Différence %
1	0,6324	0,6407	1,31%	0,6419	0,19%	0,6191	-3,6%	0,621	0,31%	0,6246	0,58%
2	0,6149	0,6221	1,17%	0,6232	0,18%	0,6034	-3,2%	0,6046	0,20%	0,6067	0,35%
3	0,6183	0,6244	0,99%	0,6272	0,45%	0,6024	-4,0%	0,606	0,60%	0,6068	0,13%
4	0,6109	0,6181	1,18%	0,6211	0,49%	0,596	-4,0%	0,5981	0,35%	0,599	0,15%
5	0,6086	0,6171	1,40%	0,6202	0,50%	0,5928	-4,4%	0,5947	0,32%	0,5963	0,27%
6	0,6092	0,6196	1,71%	0,6209	0,21%	0,5977	-3,7%	0,5993	0,27%	0,5987	-0,10%
7	0,618	0,6271	1,47%	0,6302	0,49%	0,6013	-4,6%	0,6035	0,37%	0,5865	-2,82%
8	0,603	0,6125	1,58%	0,6154	0,47%	0,5882	-4,4%	0,5909	0,46%	0,6055	2,47%
9	0,6079	0,6138	0,97%	0,6168	0,49%	0,595	-3,5%	0,5983	0,55%	0,6014	0,52%
10	0,6098	0,6172	1,21%	0,6208	0,58%	0,5944	-4,3%	0,5954	0,17%	0,5977	0,39%
11	0,6223	0,6284	0,98%	0,6322	0,60%	0,6073	-3,9%	0,6099	0,43%	0,6125	0,43%
12	0,6124	0,6216	1,50%	0,624	0,39%	0,5991	-4,0%	0,6008	0,28%	0,602	0,20%
13	0,608	0,6135	0,90%	0,6163	0,46%	0,5957	-3,3%	0,5981	0,40%	0,5989	0,13%
14	0,6212	0,6282	1,13%	0,6314	0,51%	0,6031	-4,5%	0,606	0,48%	0,6072	0,20%
15	0,6131	0,6227	1,57%	0,626	0,53%	0,6062	-3,2%	0,6079	0,28%	0,6092	0,21%
16	0,6092	0,62	1,77%	0,6238	0,61%	0,5997	-3,9%	0,6017	0,33%	0,6034	0,28%
	0,6137	0,6217	1,30%	0,6245	0,45%	0,6001	-3,90%	0,6023	0,36%	0,6035	0,21%

Tableau IX : Pesées après chaque traitement (masses en g).

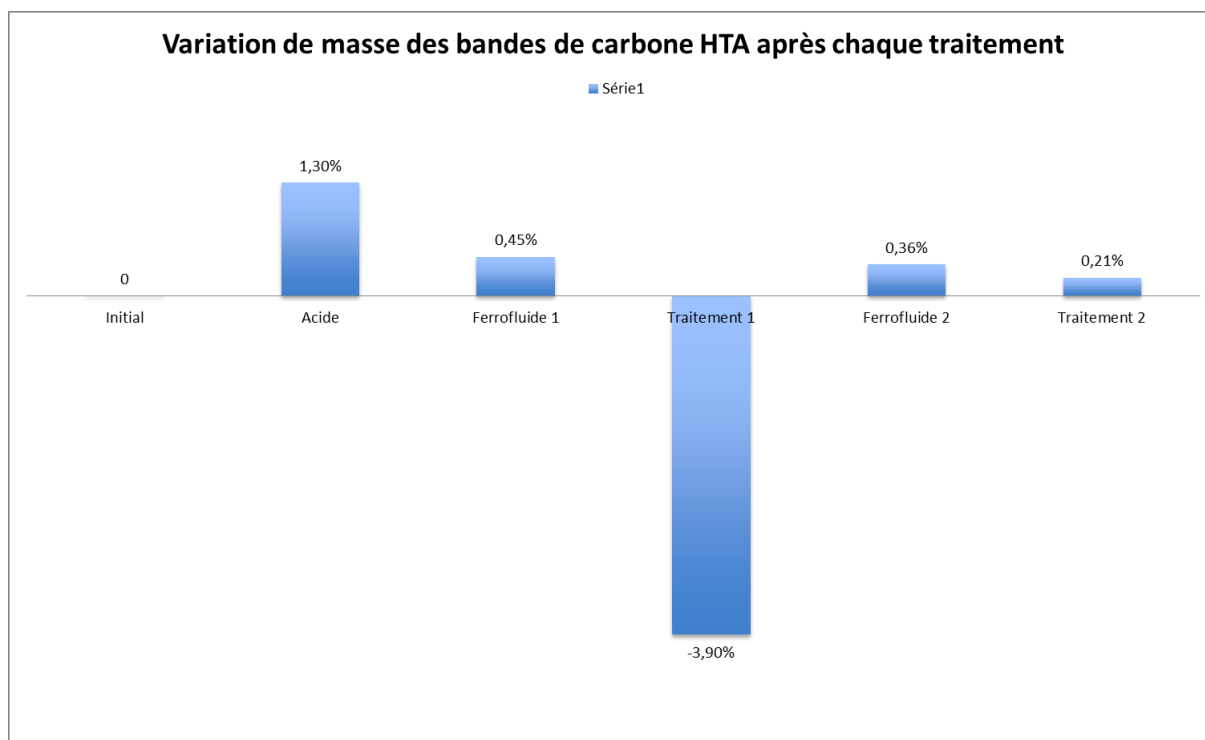


Figure 10 : Variation de la masse des bandes après chaque étape.

Malgré la présence importante de NTC, constatée au microscope optique, la perte de masse après le premier traitement dans la flamme est significative. Nous l'attribuons à la perte par évaporation de l'acide puis à une partie des matières susceptibles d'être dégradées par la flamme [typiquement l'ensimage des fibres de carbone (de l'ordre de 1,3 % cf. tableau I chapitre II), l'eau résiduelle dans le ferrofluide, la perte de polymère de protection des trames verre (environ 1 % de la masse totale de la bande)] et selon toute vraisemblance à la vaporisation de fibres de carbone. Cette perte est donc supérieure à 3,9 %.

Après le second passage, la quantité de NTC est bien moins importante, ils sont concentrés sur les cinq mèches centrales. Le gain de masse après le second passage reste modeste avec 0,2 %. **Nous pouvons donc en déduire que la masse de NTC sur les fibres est d'au moins 0,2 % (sur les 5/7^{ème} de la bande).** On ne sait pas si la perte de masse due au second passage a occasionné une nouvelle perte de volatils et de fibres.

On remarque lors de l'application du ferrofluide sur la seconde face qu'il est absorbé par la face opposée déjà traitée. De ce fait la quantité de catalyseur est visiblement insuffisante sur la seconde face, ce qui conduit à une faible croissance de NTC sur la face 2.

Toutes les bandes traitées par la suite suivront donc le protocole ci-après :

- Pulvérisation des bandes HTA 40 par une solution d'acide sulfurique à 2%.
- Séchage à 60 °C.
- Pulvérisation du ferrofluide.
- Séchage à 60 °C.
- Traitement à la flamme.
- Séchage à 60°C
- Seconde pulvérisation du ferrofluide.
- Séchage à 60 °C.
- Second traitement à la flamme.

Le dépôt de catalyseur sur la première face a été examiné par Microscopie Electronique à Balayage (figure 12).

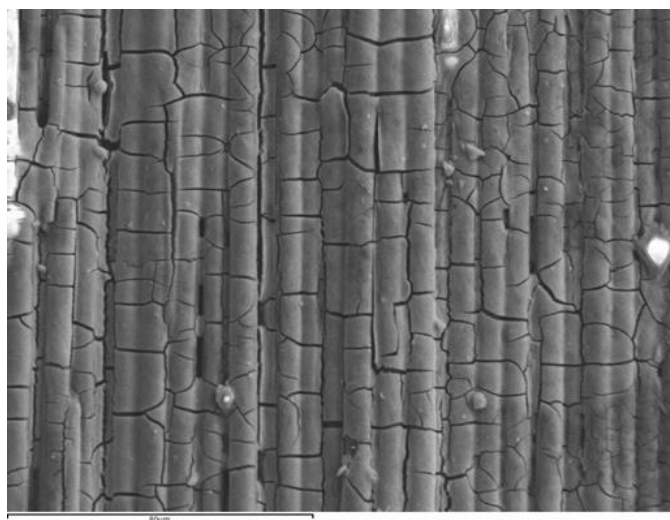


Figure 12 : Vue au MEB de la surface des fibres après application du ferrofluide

On note la présence d'une couche de ferrofluide craquelée assez épaisse (quelques micromètres) recouvrant de manière homogène l'ensemble des fibres. L'analyse par fluorescence X (EDX) de cette surface est représentée par le spectre de la figure 13.

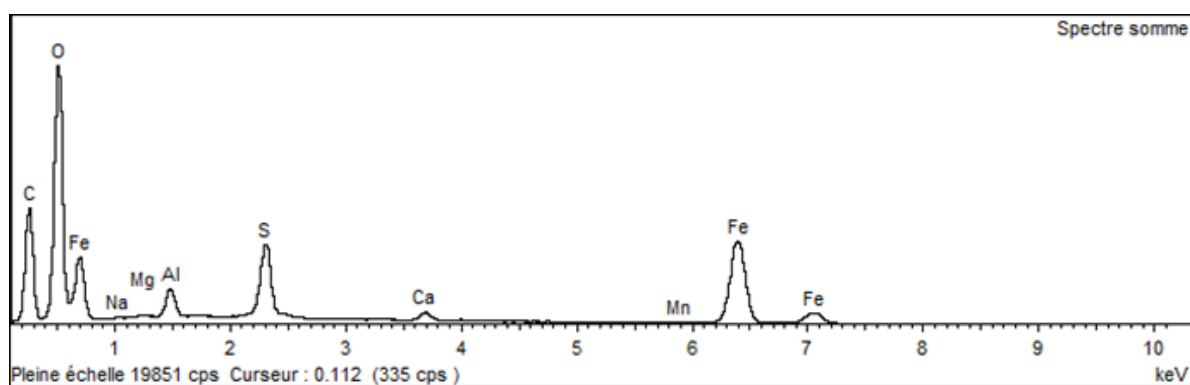
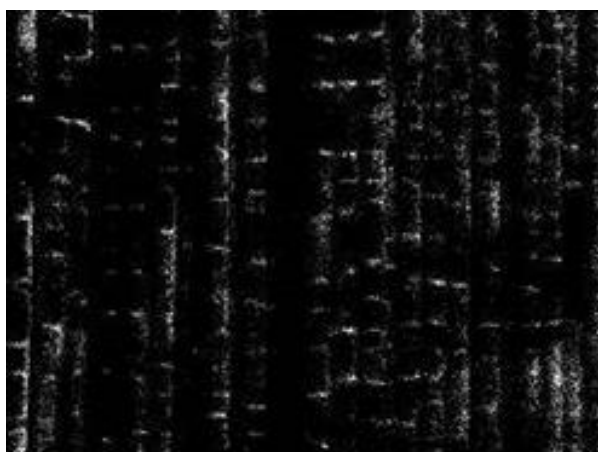


Figure 13 : Spectre EDX de la surface de ferrofluide.

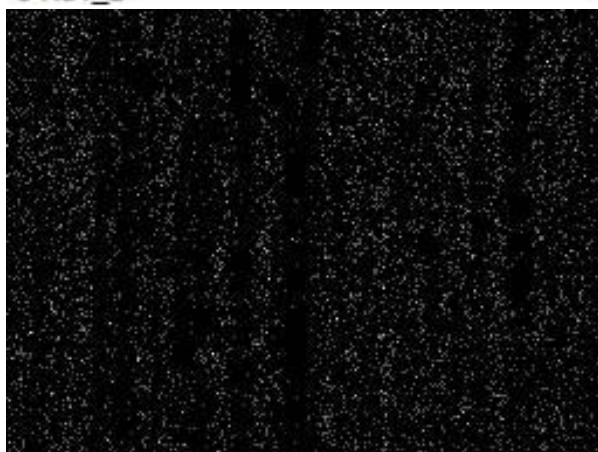
Une cartographie élémentaire met en évidence que tous ces éléments sont bien présents au sein de la couche de ferrofluide (γ Fe_2O_3 - zones claires = présence de l'élément), il s'agit d'éléments résiduels de la synthèse du produit.



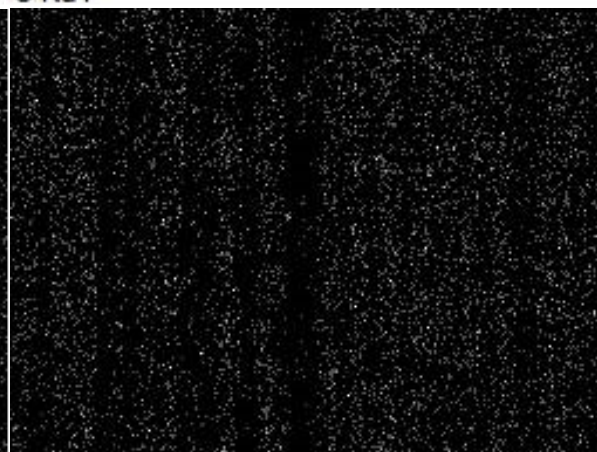
C Ka1_2



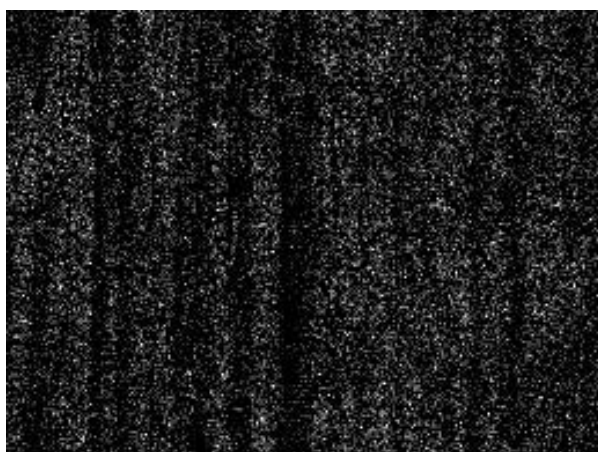
O Ka1



Na Ka1_2



Mg Ka1_2



Al Ka1



S Ka1

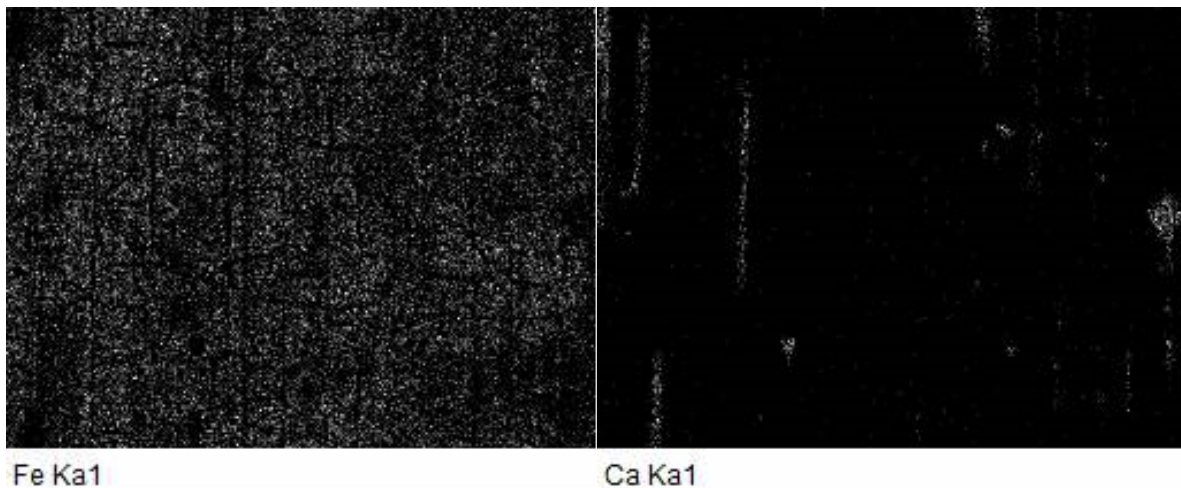


Figure 14 : cartographie X de la surface du ferrofluide.

2.1.1 Observations microscopiques des bandes traitées.

Les traitements faits dans les cinq conditions décrites dans le tableau VIII ont fait l'objet d'examens au MEB et au TEM. Dans tous les cas on obtient des forêts de NTC plus ou moins denses et plus ou moins régulières.

Expérience 1 : Les conditions de l'expérience 1 permettent la croissance de NTC en grande quantité, occupant la quasi-totalité de la surface de la bande avec une densité légèrement moins importante sur les bords des bandes (figures 15 (a) à (f)). On note une concentration très importante de taches blanches caractéristiques des particules de fer et d'oxyde de fer dont la nature élémentaire a été confirmée par l'analyse EDX présentée sur les figures 17. Ces particules ont un diamètre allant de 1,5 μm à 50 nm, celles qui sont visibles se situent toutes à l'extrémité des tubes. A cet égard, les figures 15 (g) et 16 (détail de 15 (g)) sont particulièrement spectaculaires, la photographie est prise sur le bord de la bande, l'intégralité de la fibre n'est pas complètement recouverte, laissant apparaître sur un côté la fibre nue et sur l'autre un champ de NTC perpendiculaire au plan de la bande clairement orienté dans la direction du flux gazeux. Sur ce cliché on visualise bien la fibre, la couche de catalyseur épaisse de 2 à 3 μm et les nanotubes longs de 2 à 30 μm sur laquelle ils ont cru. La plupart des nanotubes se terminent avec une particule de fer à leur extrémité dont les diamètres peuvent être bien supérieurs à ceux des NTC. La longueur des NTC est comprise entre 10 et 50 μm tandis que leur diamètre varie de 80 à 200 nm. Ces mesures ont été validées sur plusieurs zones traitées.

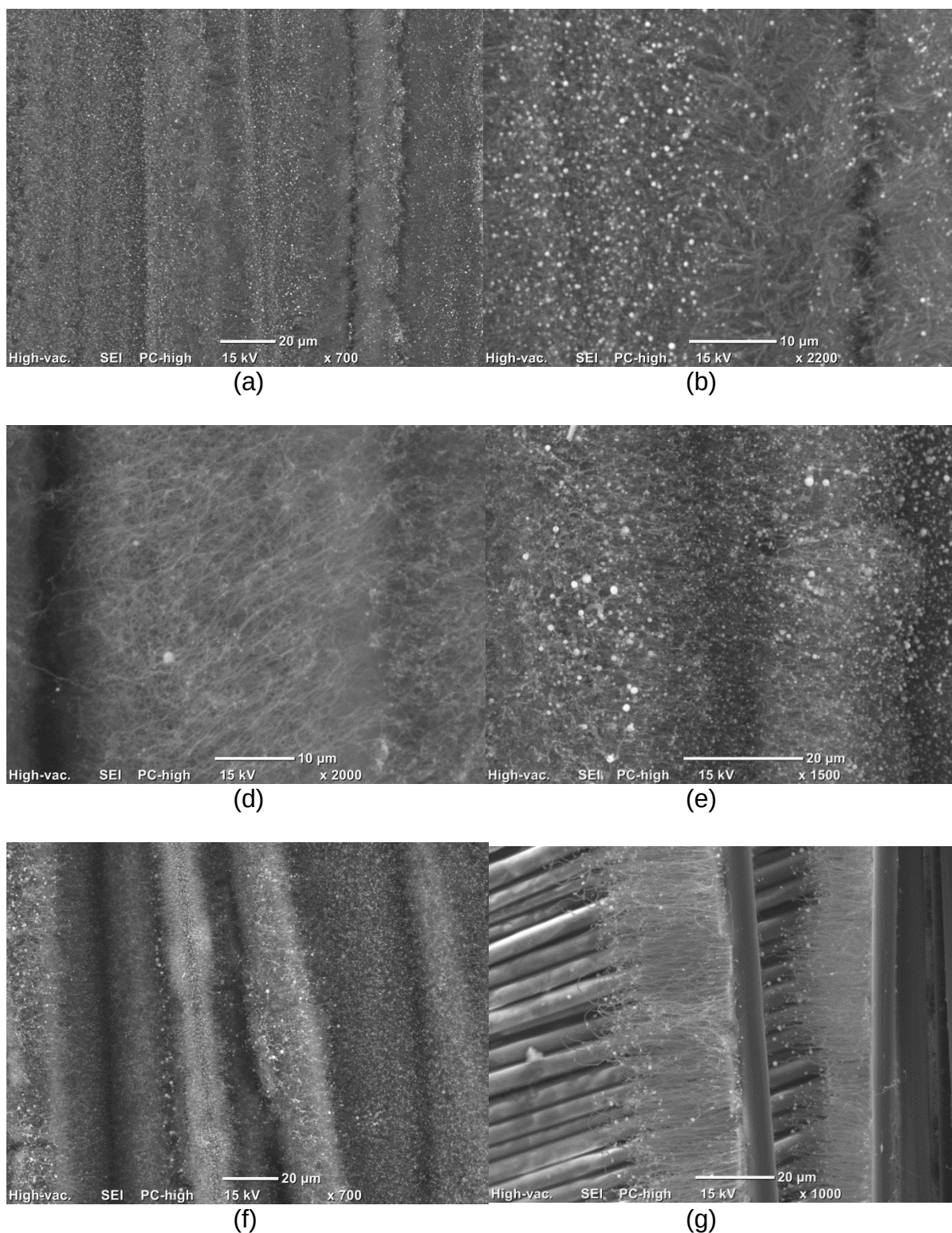
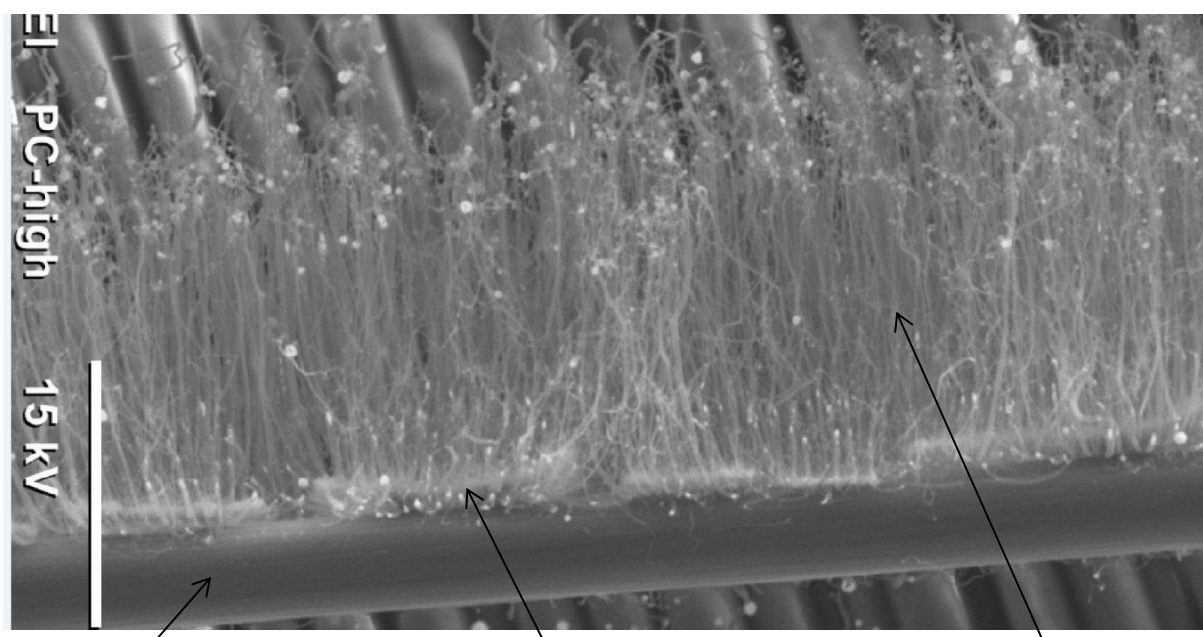


Figure 15 : Forêts de nanotubes recouvrant les mèches centrales (a,b,c,d) et le bord des mèches latérales (f,g).



Fibre de carbone nue

Couche de catalyseur

Forêt de NTC

Figure 16 : Détail de la figure 15 (g)

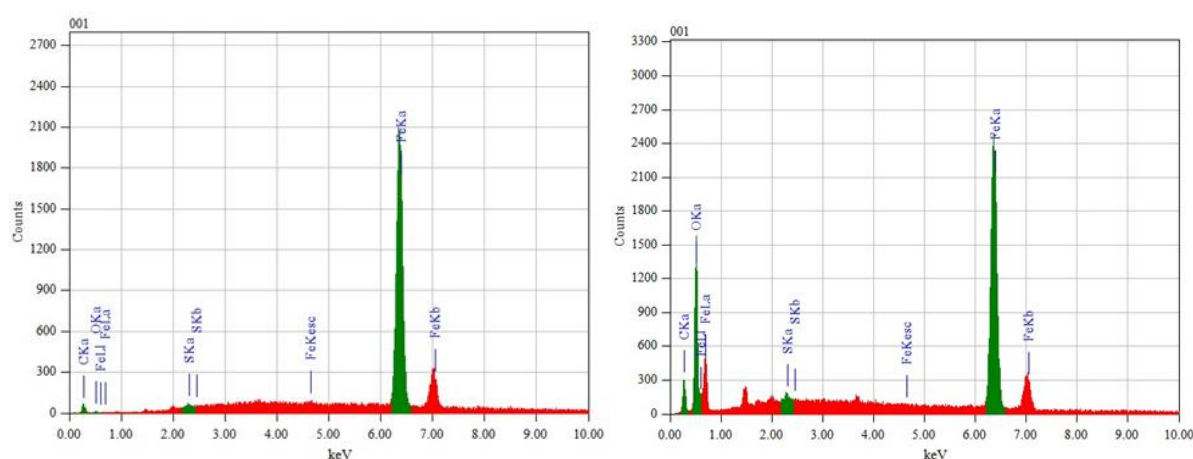


Figure 17 : Analyses EDX centrées sur des particules métalliques

Les conditions de préparation des NTC avant examen au TEM sont résumées au paragraphe 2.3) du chapitre II. Les NTC recueillis se sont détachés des fibres de carbone. Les examens au TEM (figures 18 à 20) révèlent des nanotubes assez droits, avec de temps à autre des particules métalliques incluses dans le NTC et entourées de feuillets de carbone. Aucun NTC avec des particules en bout, comme observé sur les images MEB, n'a été isolé. Il est très probable que le traitement aux ultrasons auxquels les NTC sont soumis avant observation favorise le décrochage des particules des NTC. Sur l'image 19 on remarque la présence de NTC dont une des extrémités est ouverte. A cette extrémité quelques feuillets de carbone pendent laissant deviner un arrachement. Le diamètre interne et l'épaisseur des parois des NTC examinés sont d'environ 80 et 17 nm respectivement (figures 18 et 19). Soit un diamètre externe voisin de 100 à 150 nm. On distingue sur la figure 18 une nanofibre très fine dont le diamètre externe est de 20 nm.

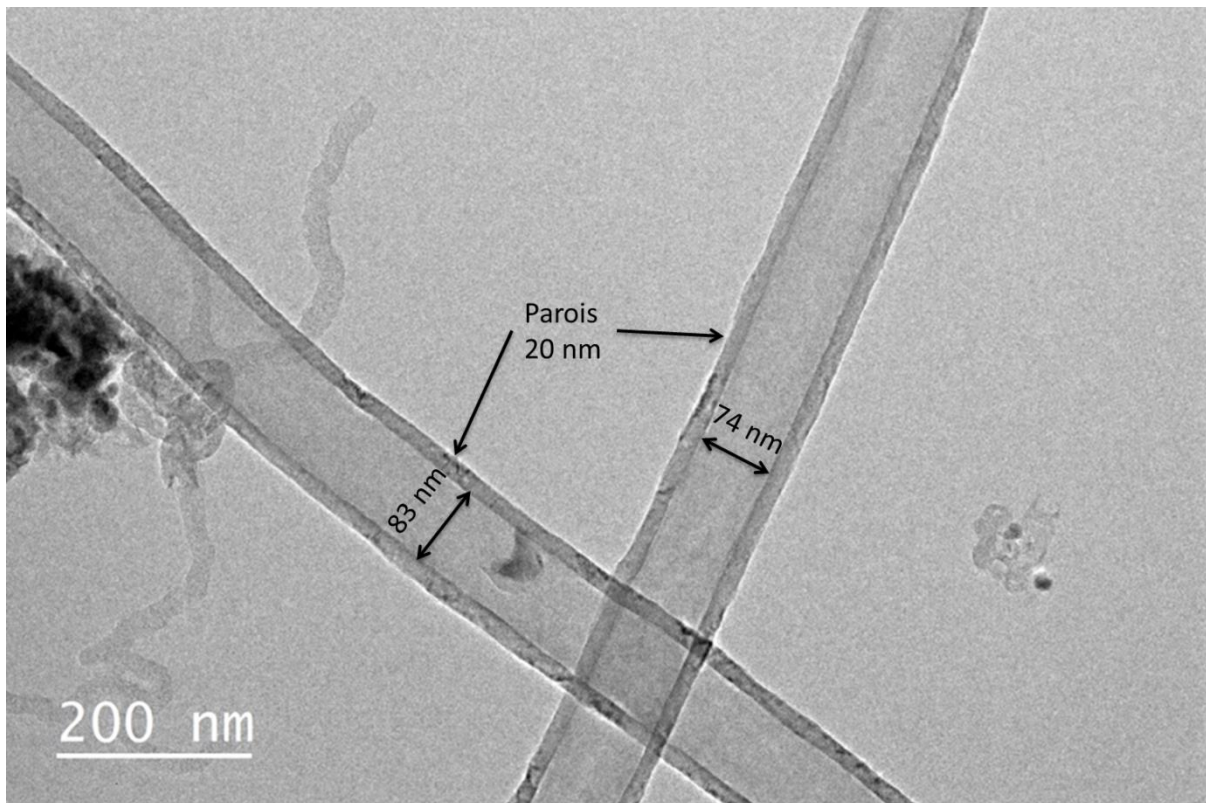


Figure 18 : Examen au TEM de nanotubes.

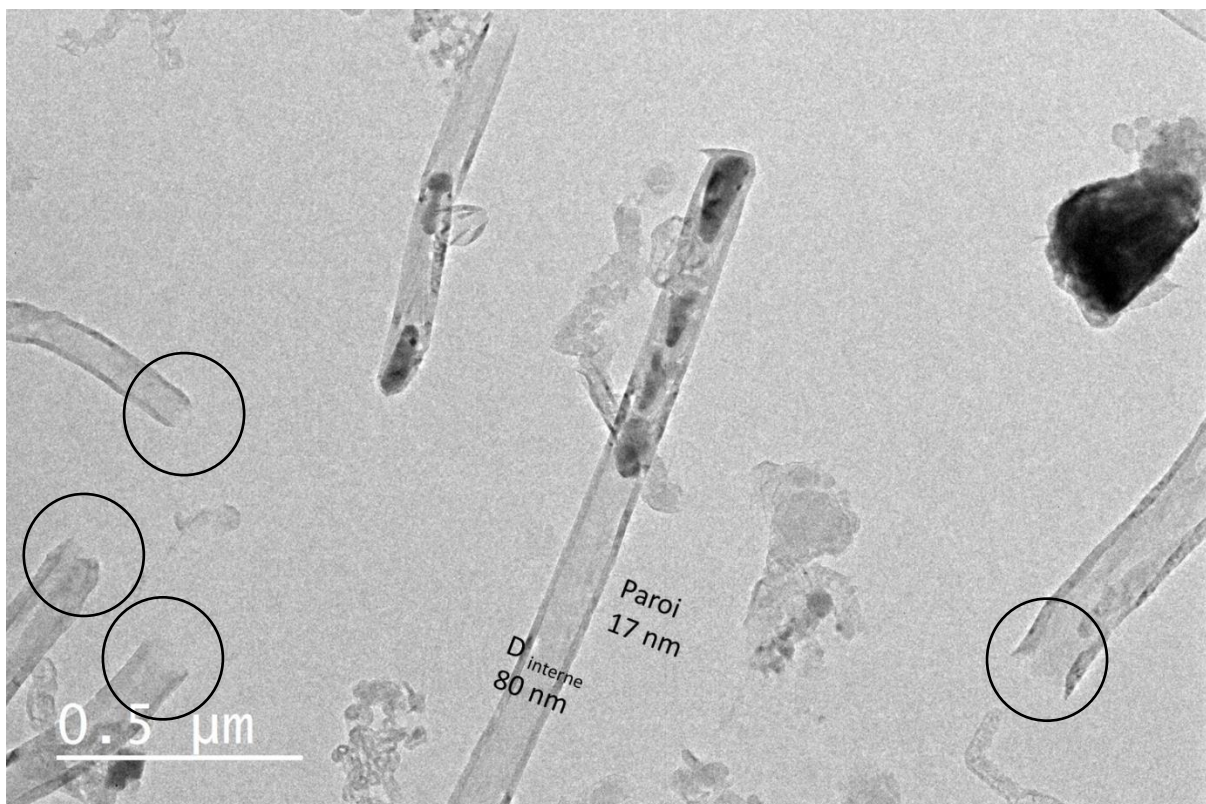


Figure 19 : Nanotubes avec particules de fer incluses dans le NTC

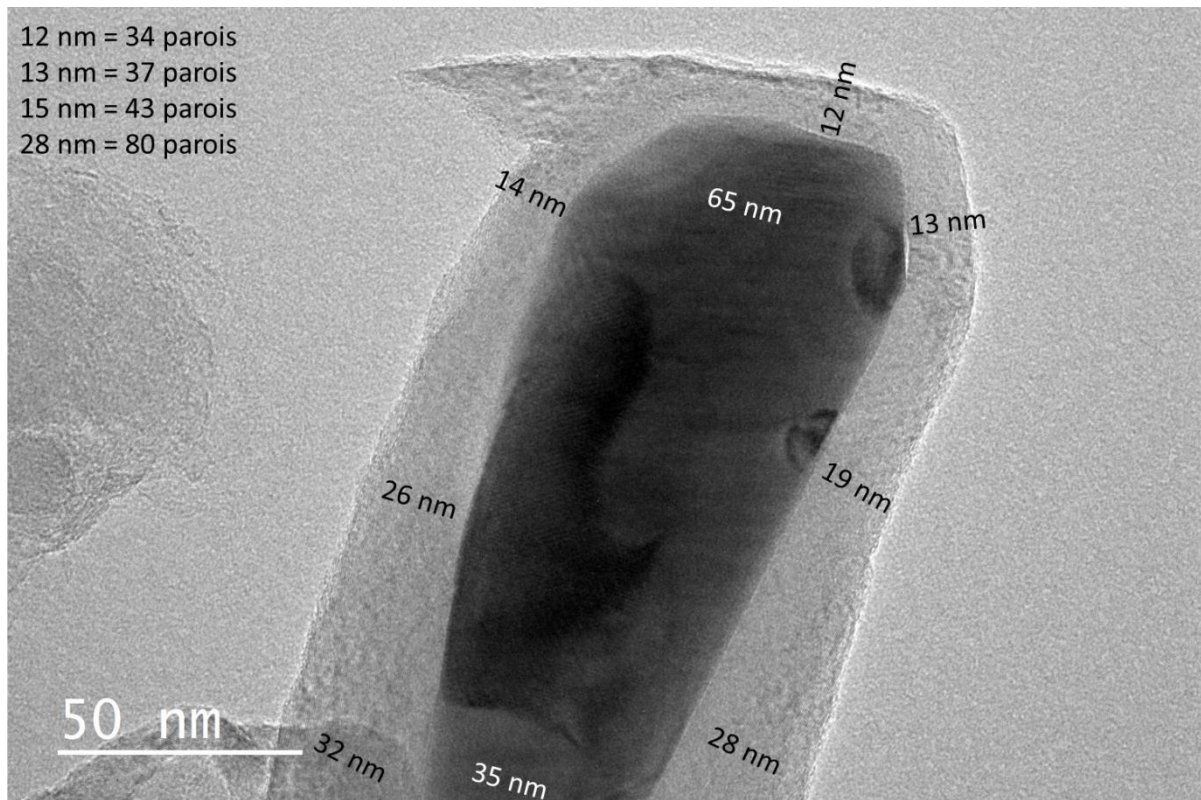


Figure 20 : Détail de la particule enrobée de feuillets (fig. 19).

Sur d'autres clichés on enregistre la présence de NTC ayant un diamètre externe de 50 nm avec des parois de 7 nm ou d'autres beaucoup plus gros dont le diamètre externe est de 150 nm avec des parois de 20 nm.

Expérience 2 : Les observations au MEB indiquent que les forêts de NTC ont une morphologie assez différente de la première expérience. La densité de NTC est particulièrement élevée et la présence de catalyseur en extrémité de NTC est moins marquée, contrairement aux clichés précédents on voit très peu ces particules sphériques comme indiqué sur les figures 21 et 22. La longueur des nanotubes est similaire à celle relevée lors de l'expérience 1 (10 à 50 μm) tandis que leur diamètre est plus petit allant de 50 à 170 nm.

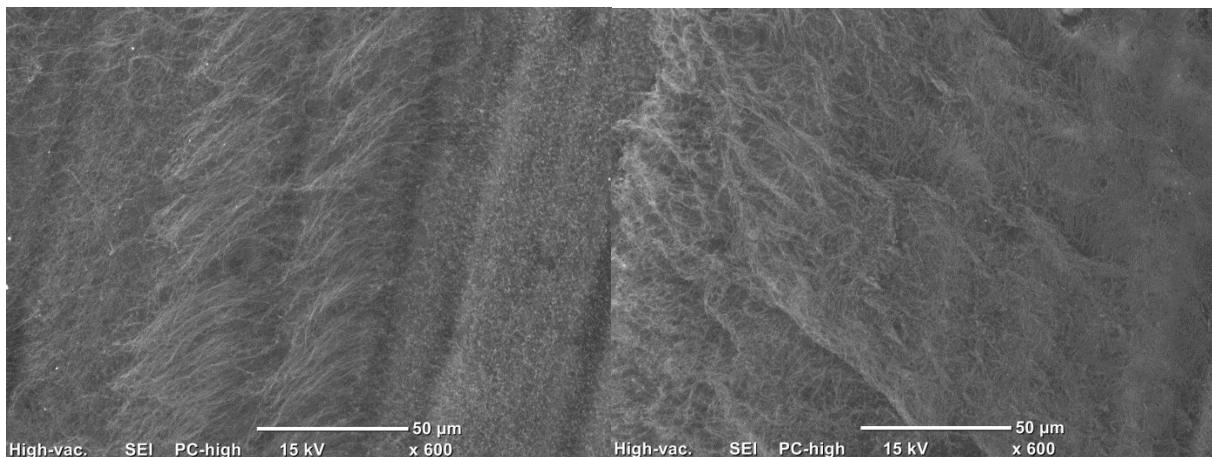


Figure 21a : Vue de fibres revêtues de NTC plutôt au centre de la bande.

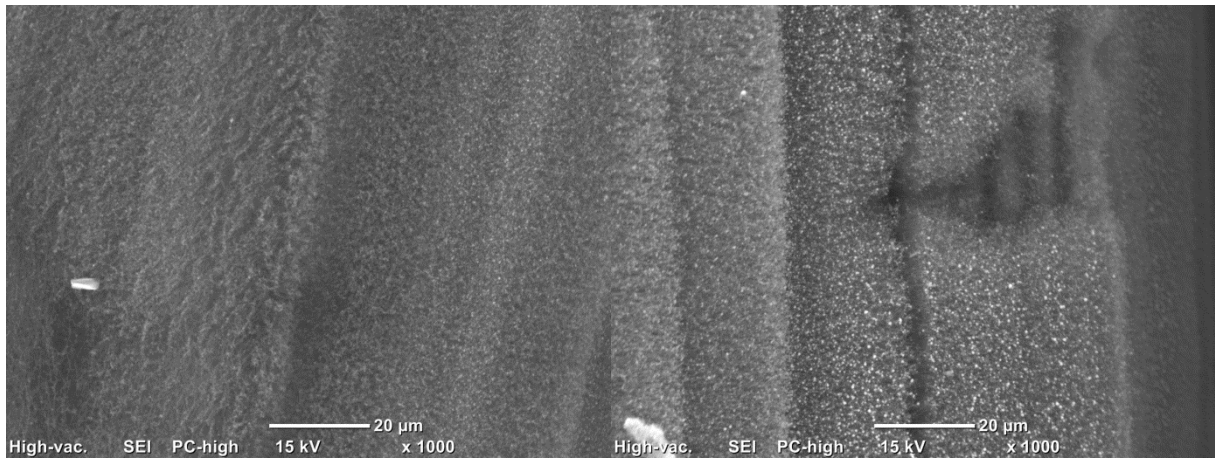


Figure 21b : Vue de fibres revêtues de NTC plutôt sur les côtés de la bande.

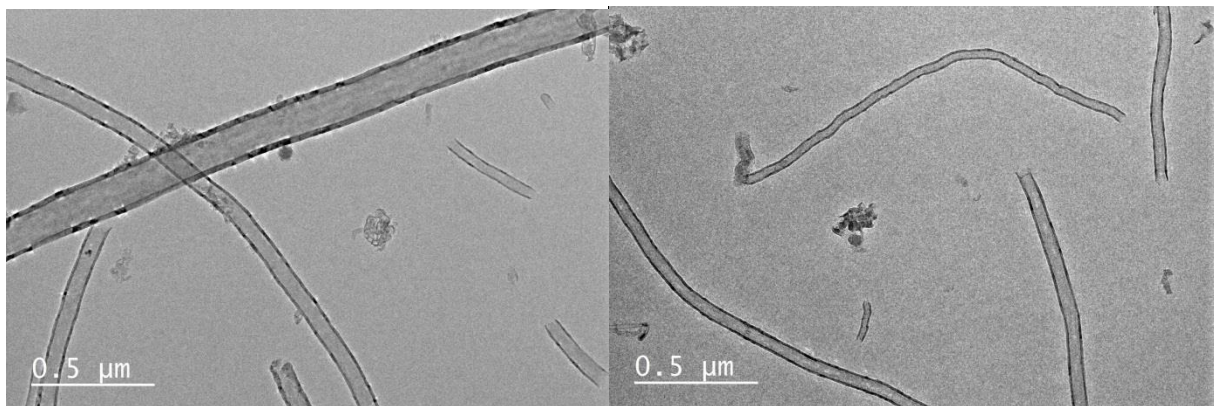


Figure 22 : Diamètres de NTC

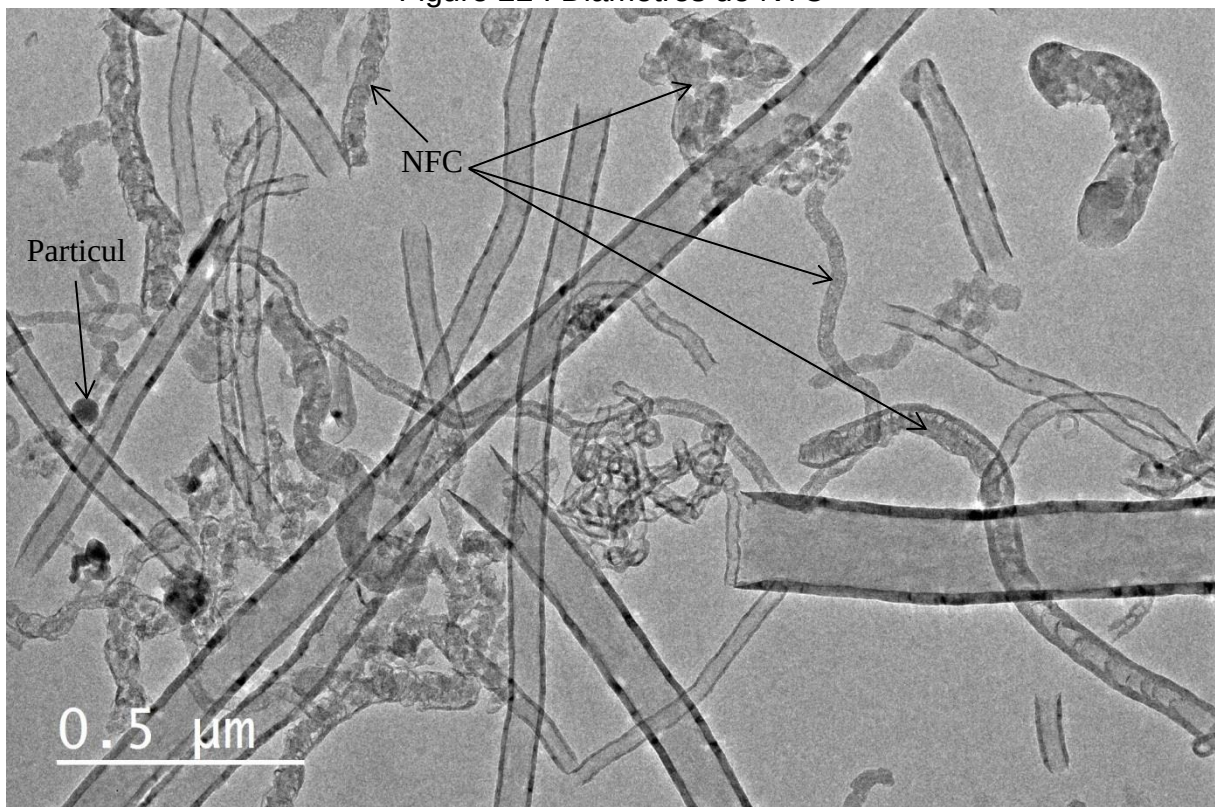


Figure 23 : Echantillon des différentes formes de NTC ou NFC.

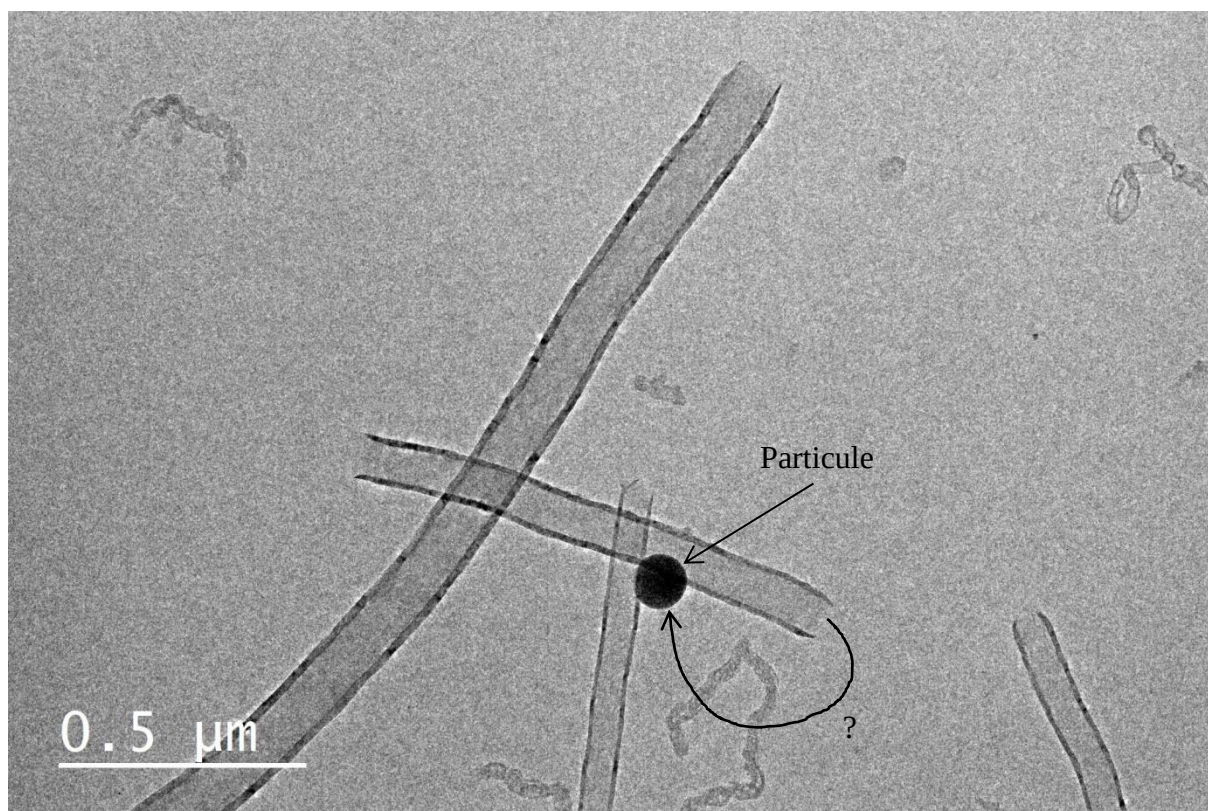


Figure 24 : Nanotubes, nanofibres et particule de catalyseur.

Comme dans l'expérience n° 1, quelques nanofibres (NFC) sont présentes (figures 23 et 24). Sur ces figures on remarque aussi la présence de particules de catalyseurs plutôt sphériques qui ressemblent à celles visibles sur les images MEB. La qualité des NTC (droits et relativement fins) ne semble pas affectée par une réduction de la température d'exposition. Ce qui pourrait être expliqué par la compensation due à la présence de d'espèces gazeuses en plus grande quantité, favorables à la croissance, tels que CO, CO₂, H₂, H₂O et les hydrocarbures aliphatiques résultant de l'excès d'acétylène [25, 26]. La température d'exposition plus basse étant essentiellement occasionnée par la position du déflecteur qui rentre ici plus dans la flamme tandis que la richesse du mélange augmente significativement.

Expérience 3 : La température d'exposition diminue là aussi considérablement (-200 °C par rapport à l'expérience 1). Les images MEB et TEM 25 à 30 montrent que ces conditions ne permettent pas la formation de forêts uniformes de NTC longs, droits et creux. La figure 25 montre un revêtement de NTC ou NFC éparse et irrégulier plutôt localisé sur deux ou trois mèches centrales. Les nanostructures sont courtes et leur forme est tortueuse. Les examens au TEM révèlent que les NTC isolés sont compartimentés mettant en évidence une « croissance bambou » et croissance « bambou-botte ». De nombreuses nanofibres sont présentes, leur structure évolue du NTC compartimenté dont la fréquence de reproduction des compartiments est rare (figure 26) jusqu'à ce que ces compartiments se touchent (figure 27). Ceci indique des mécanismes de croissance assez similaires mais avec des cinétiques différentes.

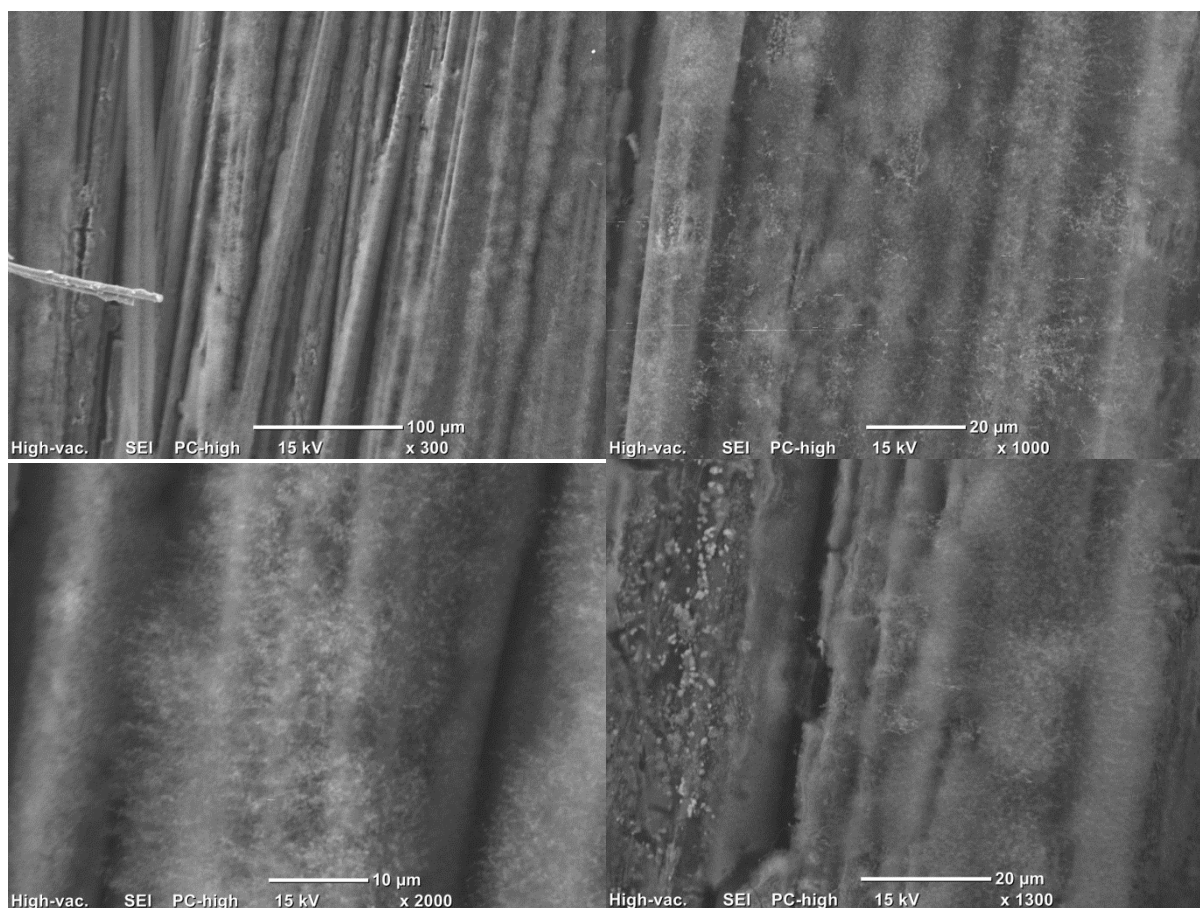


Figure 25 : Vue au MEB de surfaces recouvertes de NTC.

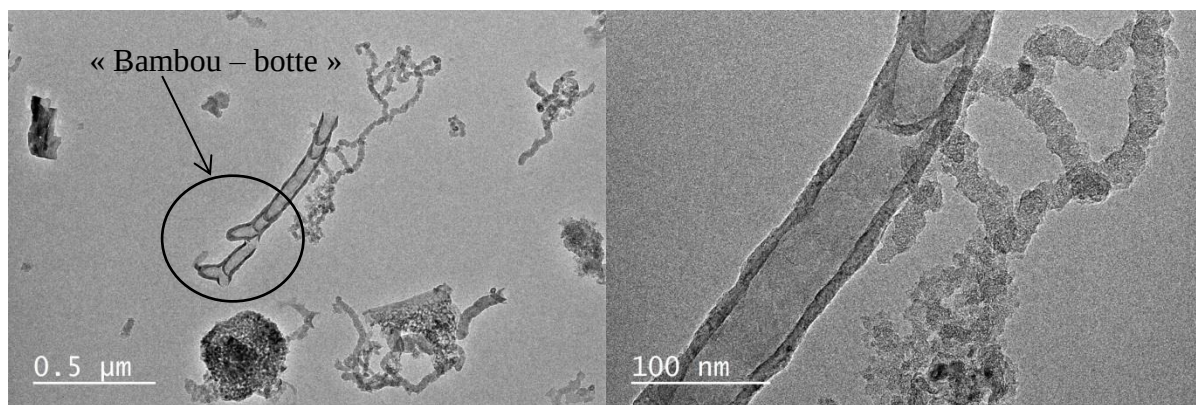


Figure 26 : Nanotube compartimenté et nanofibres tortueuses

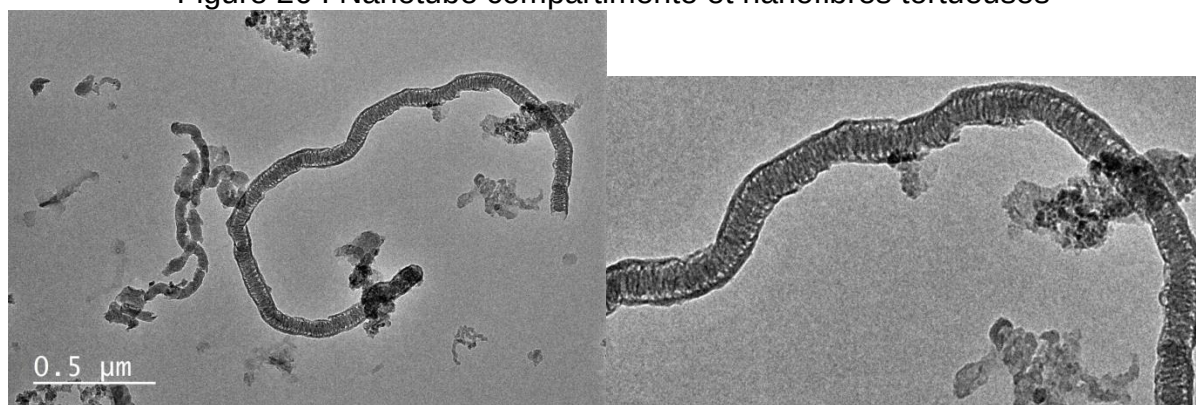


Figure 27 : Nanofibres de carbone

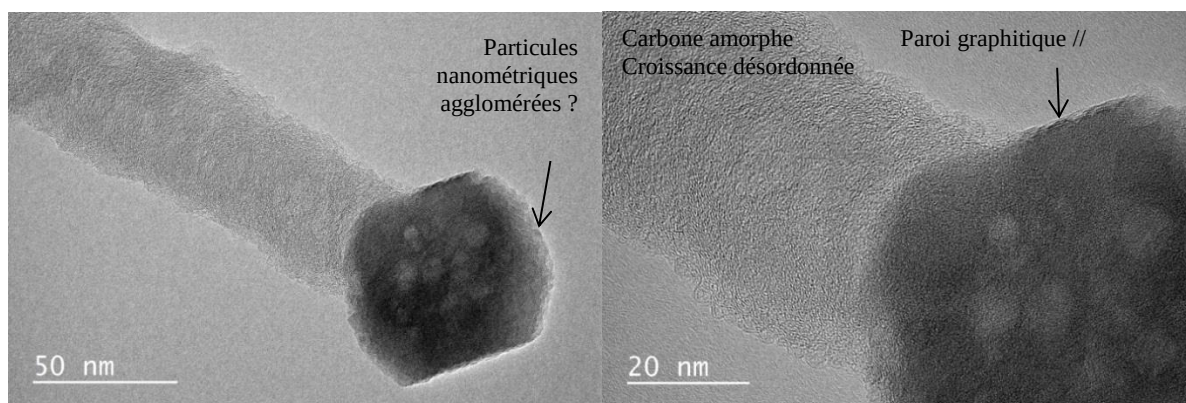


Figure 28 : Détail de croissance particule métallique – nanofibre.

La figure 28 montre le détail de croissance d'une nanofibre. Les feuillets de graphène parallèles et organisés apparaissent le long des parois de la particule alors que le carbone alimentant la croissance de la nanofibre est amorphe et désordonné. De plus, on note la forme irrégulière de la particule de catalyseur qui semble constituée d'agglomérats de particules métalliques nanométriques. Ces observations indiquent que la particule n'a pas atteint une température suffisante pour fondre et que ce déficit de température entraîne la croissance de nanofibres constituées de carbone amorphe. Sur la base de cette hypothèse, la formation de NTC compartimentés serait le fait d'une température de croissance trop basse. La structure NTC observée sur la figure 27 serait donc intermédiaire entre nanotube et nanofibre suggérant une température de croissance insuffisamment élevée pour obtenir la formation d'un réseau organisé mais suffisamment haute pour former des parois de carbone plutôt organisées, ce qui n'est pas le cas de la NFC reportée figure 28.

Expérience 6 : En augmentant la vitesse de balayage on diminue encore la température d'exposition des fibres. Toutefois, en réduisant la pénétration du déflecteur dans la flamme on se retrouve dans des conditions très proches de l'expérience 3. Les températures mesurées au pyromètre et évaluées au thermocouple sont légèrement supérieures à celles de l'expérience 3. La présence de NTC sur les deux bandes centrales est plus régulière que précédemment. Les figures 29 à 31 présentent des forêts de nanostructures carbonées. Comme dans toutes les expériences la majorité d'entre elles se termine par une particule métallique. Elles sont peu longues et assez fines, la vitesse de balayage n'a pas permis de les alimenter suffisamment longtemps en carbone. La figure 31 représentant une zone limite de croissance met en évidence la présence de NTC très fins, terminés par des particules métalliques et la présence de structures plus grossières (partie gauche et centrale basse centrale de la photo) où l'on distingue des filaments fins, tortueux et longs d'une dizaine de micromètres. Ce constat est confirmé par les examens au TEM qui mettent en lumière la présence de NTC droits et fins assez similaires à ceux observés aux expériences 1 et 2, toutefois en quantité moins grande. Sur les figures 32, 33, 34, 35 on note respectivement des NFC et NTC compartimentés, des NTC et NFC, le départ d'une croissance bambou incluant une particule métallique et des NTC droits dont les diamètres varient de 40 à 80 nm et dont les épaisseurs de parois varient avec le diamètre du tube. Cette expérience montre que la température à laquelle sont soumis le catalyseur et les fibres revêt la plus grande importance concernant la croissance des NTC. En effet, la réduction de la température de la surface exposée occasionnée par la vitesse de balayage est compensée par le retrait de 2 mm du déflecteur dans la flamme. Ceci permet de retrouver un niveau de température suffisant pour initier et

faire croître les nanotubes. Mais la durée d'exposition est trop courte pour assurer la formation de NTC aussi longs que ceux formés lors des expériences 1 et 2.

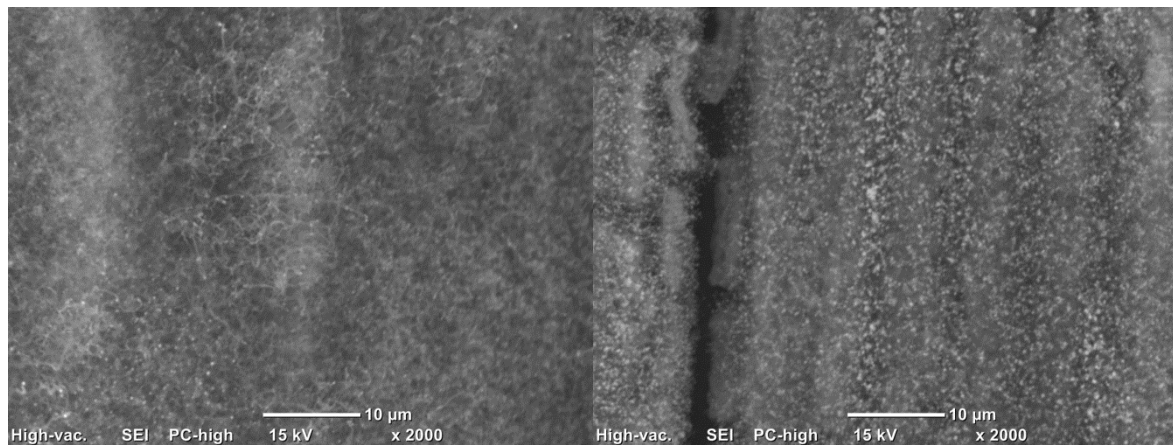


Figure 29 : Bande centrale revêtue de NTC.

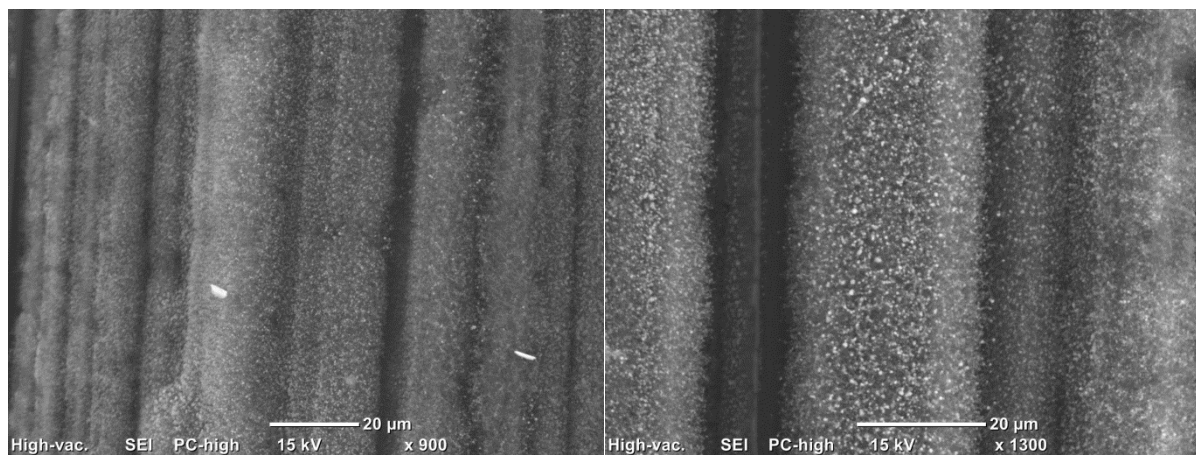


Figure 30 : Décalage de quelques mm autour de la bande centrale

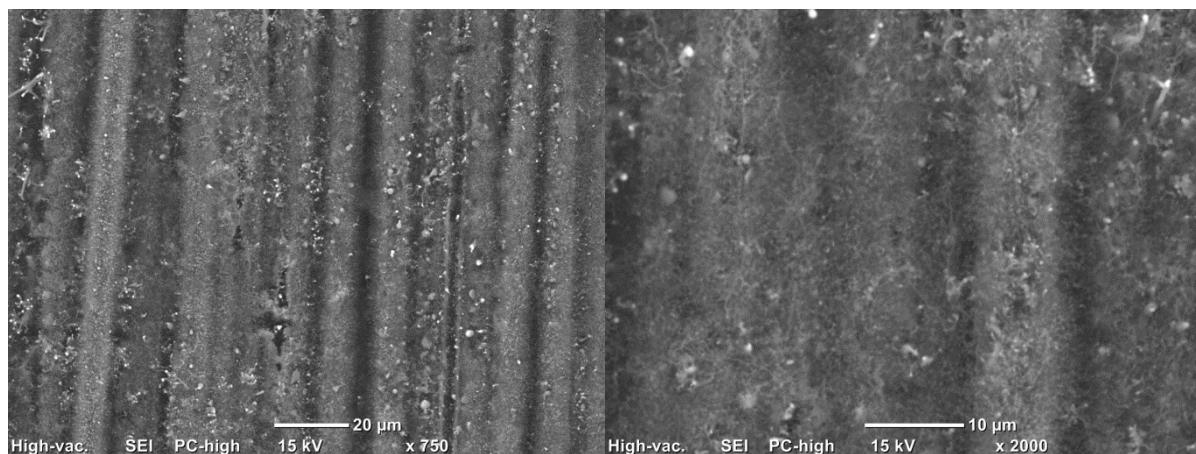


Figure 31 : Dernières zones revêtues.

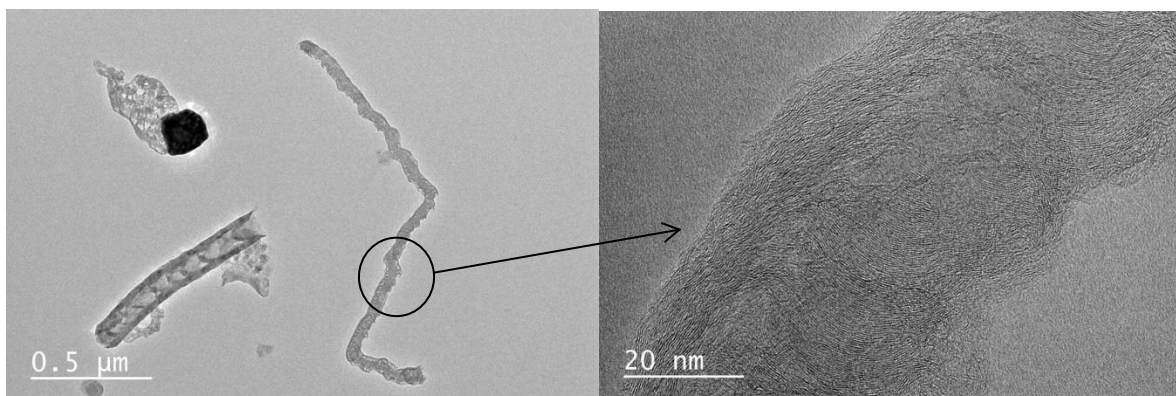


Figure 32 : NFC, NTC compartimenté.

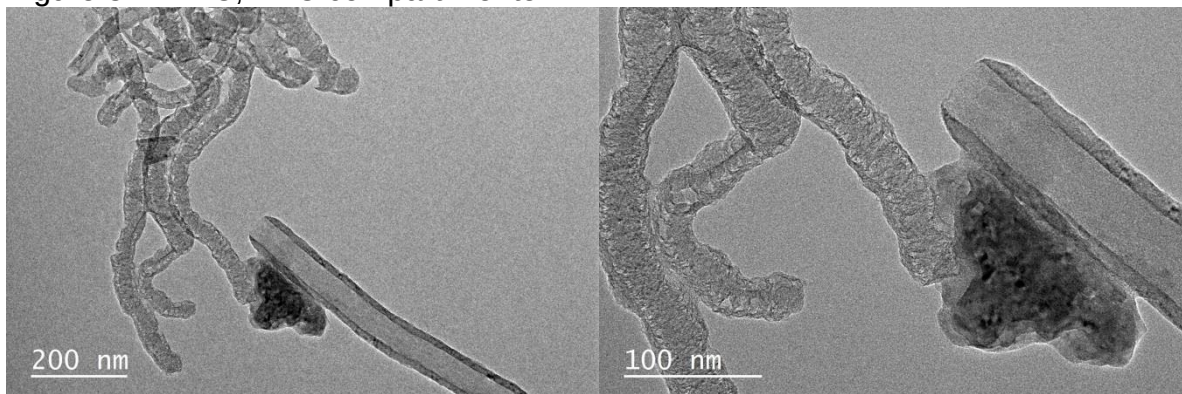


Figure 33 : NTC droit et cluster de NFC. Présence d'une particule métallique enrobé de carbone

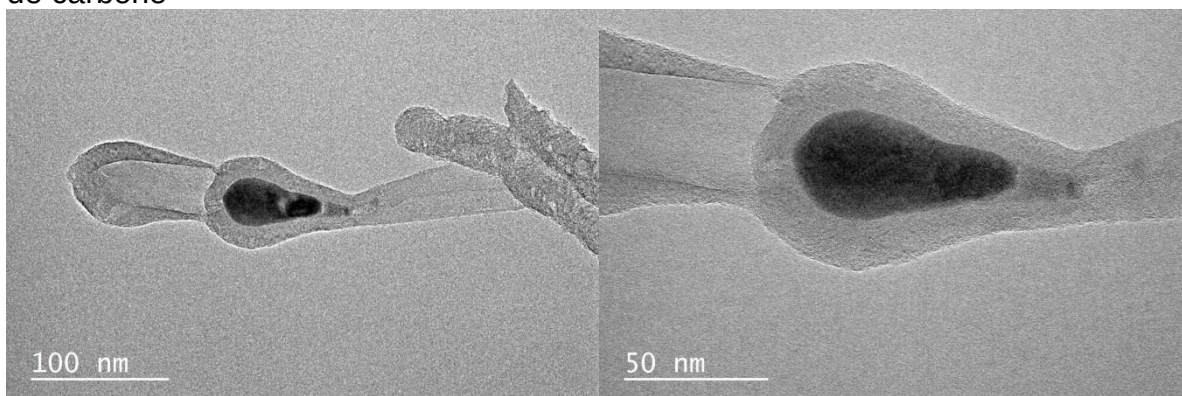


Figure 34 : Naissance d'un compartiment (croissance bambou).

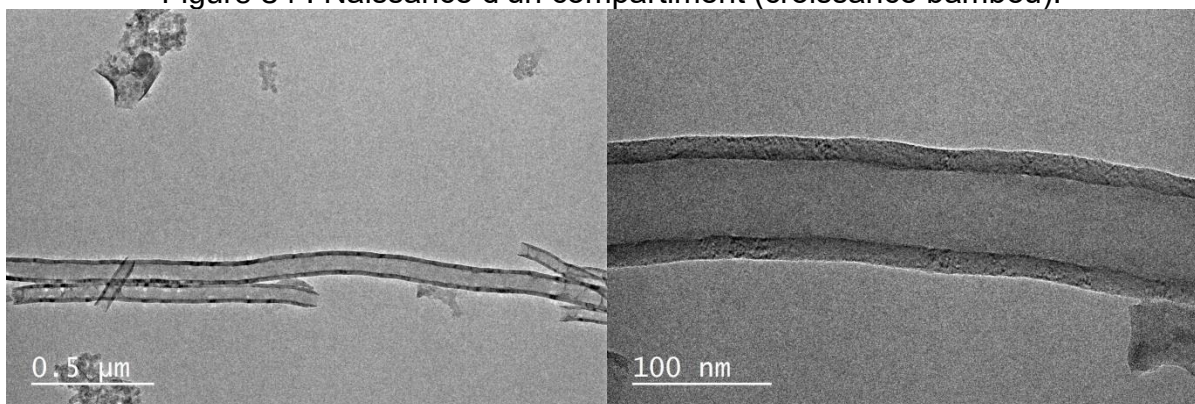


Figure 35 : NTC droits et fins (diamètre 40 et 80 nm).

Expérience 8 : Dans les conditions de cette expérience la vitesse de balayage est multipliée par 4 par rapport aux expériences 1 et 2 et le déflecteur est placé dans la même position que dans l'expérience précédente. Une telle vitesse conduit à un temps d'exposition voisin de 0,6 secondes (cf estimation du temps d'exposition ci-après), soit extrêmement court. Au MEB, la présence de nanotubes est épisodique, comme auparavant. Ils sont essentiellement localisés dans la bande centrale, leur extrémité est souvent terminée par des particules métalliques, leur densité est faible (on distingue encore la couche de catalyseur), leur diamètre est fin (cf figure 36). Sur la figure 37, les nanofilaments sont parfois plus grossiers, notamment sur la figure de gauche. Sur la figure de droite on distingue clairement une couche de catalyseur qui s'est décollée de la fibre (zone encadrée) et sur laquelle ont cru une grande quantité de NTC. La même chose est montrée sur la figure 38. Ce qui est très intéressant sur ces clichés est le fait que la majorité des NTC ont cru, densément, sur la face arrière de la couche, celle qui était en contact avec la fibre. Quelques micromètres à côté, les couches de catalyseurs qui ne sont pas décollées ne sont pas revêtues de NTC.

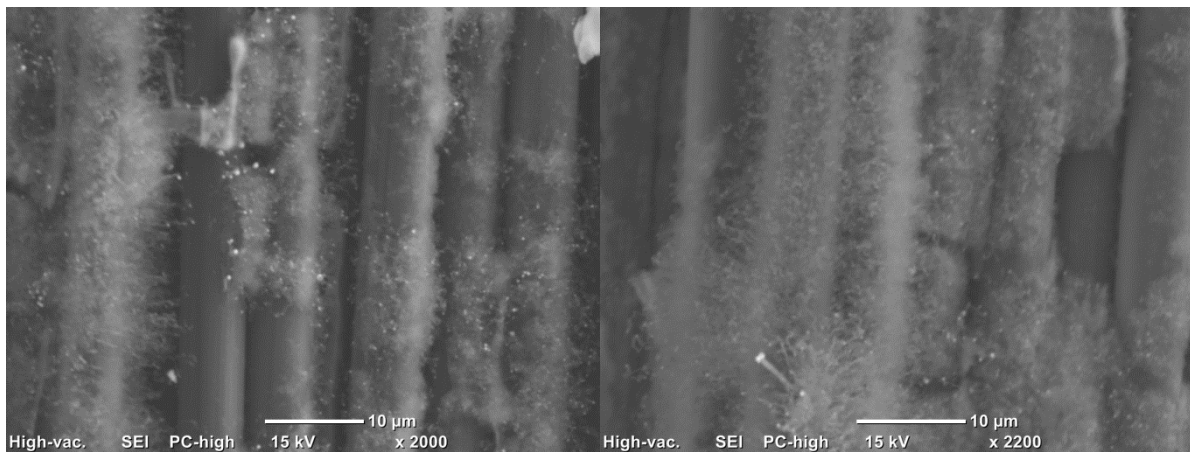


Figure 36 : Revêtement partiel de NTC

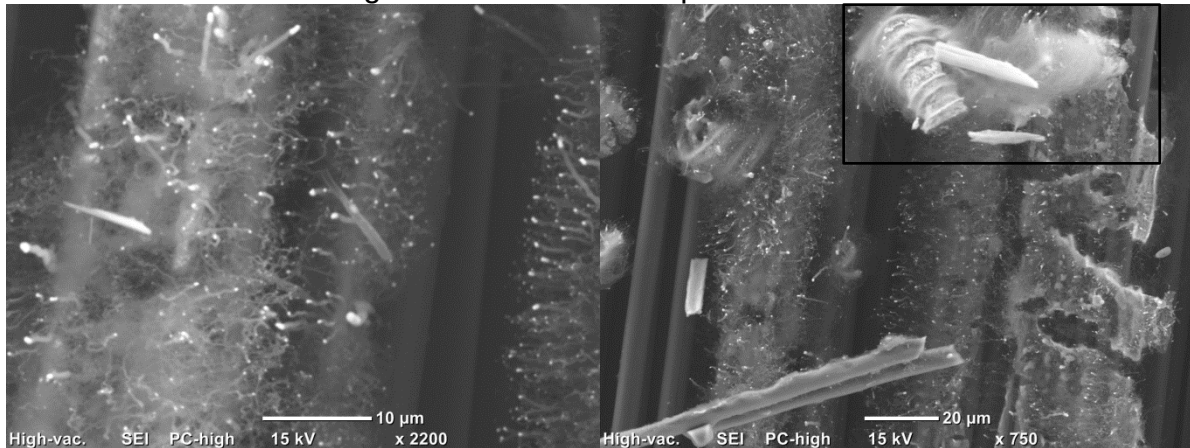


Figure 37 : zone en limite de croissance.

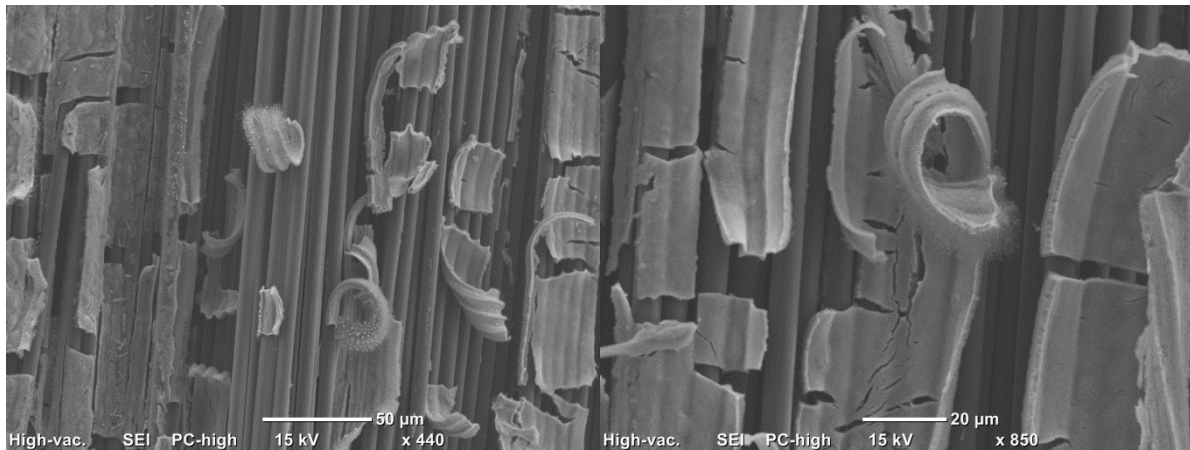


Figure 38 : Début de croissance de NTC sur la couche de catalyseur.

Au TEM seuls quelques NTC droits et compartimentés et nanofibres ont été isolés.

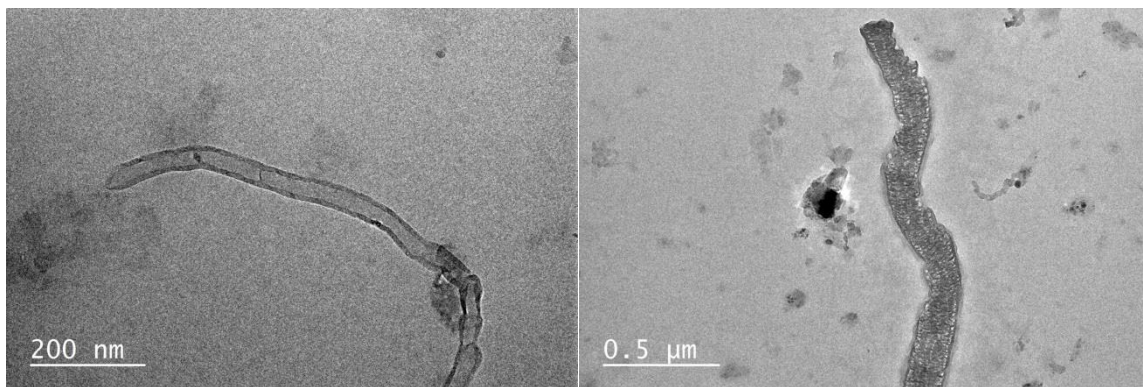


Figure 39 : Nanotubes et nanofibres obtenus dans les conditions 8

Des examens micrographiques complémentaires ont été réalisés après enrobage des fibres traitées dans de la résine époxy prévue à cet effet. La technique d'enrobage est identique à celle utilisée pour l'enrobage métallurgique. Une fois enrobées, les fibres sont polies avec des papiers abrasifs de différentes granulométries jusqu'à un lustrage de finition.

Les observations ont été réalisées sur un microscope optique avec deux grossissements x500 et x1000. Pour chaque expérience, on présente successivement les (figures 40 à 52).

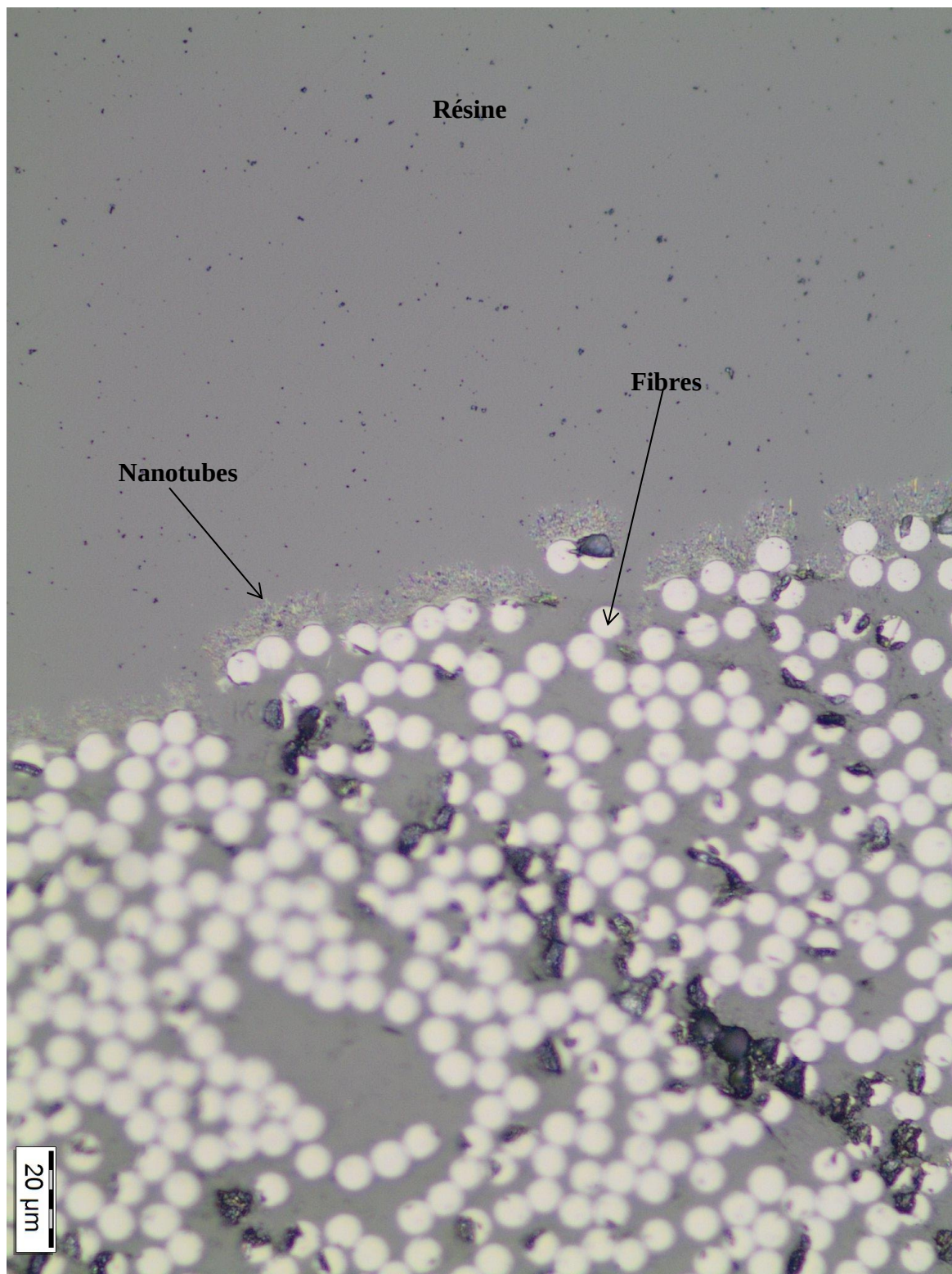


Figure 40 : X500 – Expérience 1- Sur les fibres de carbone

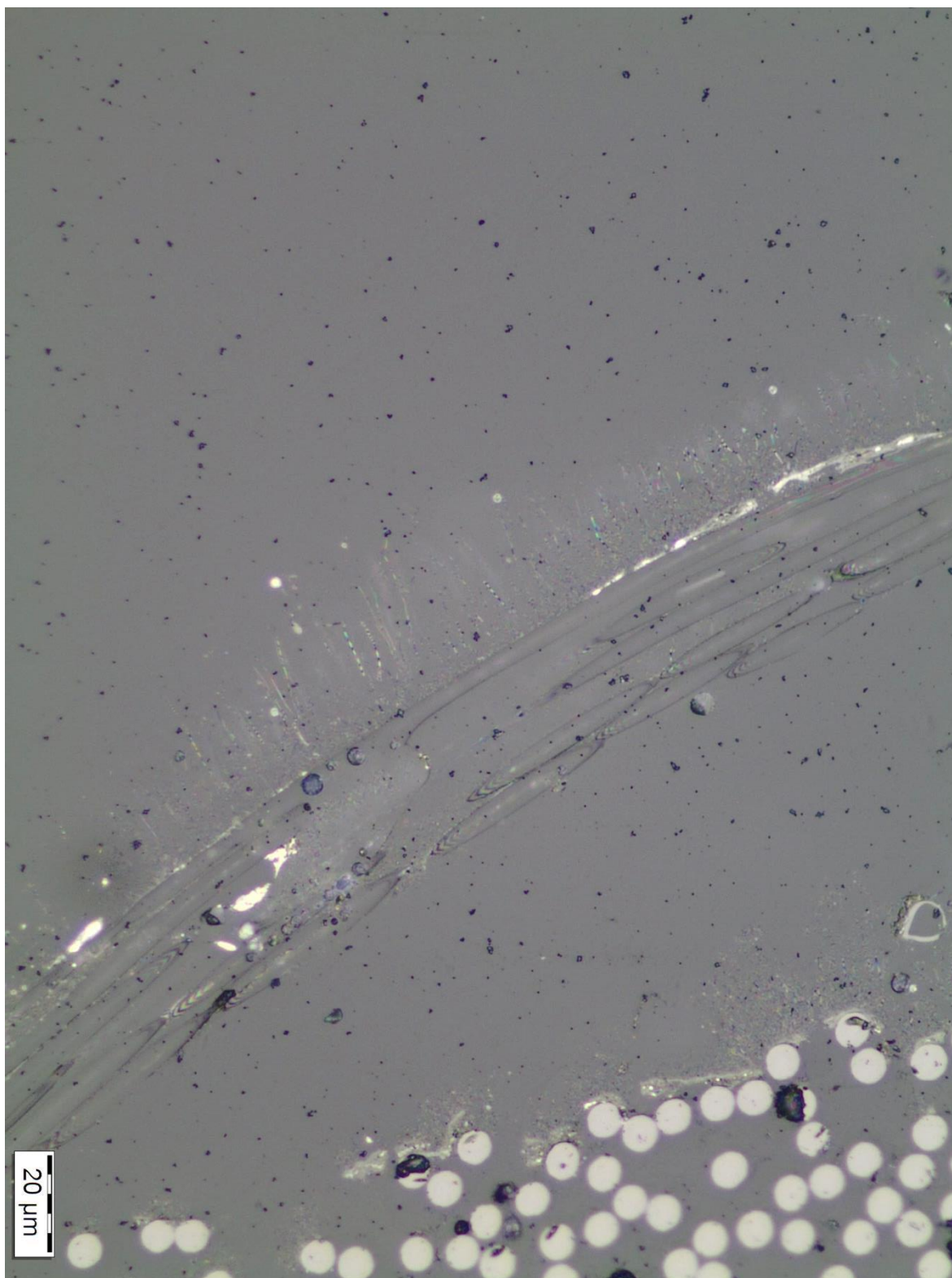


Figure 41 : X500 – Expérience 1 - Sur la trame en verre et sur les fibres de carbone.

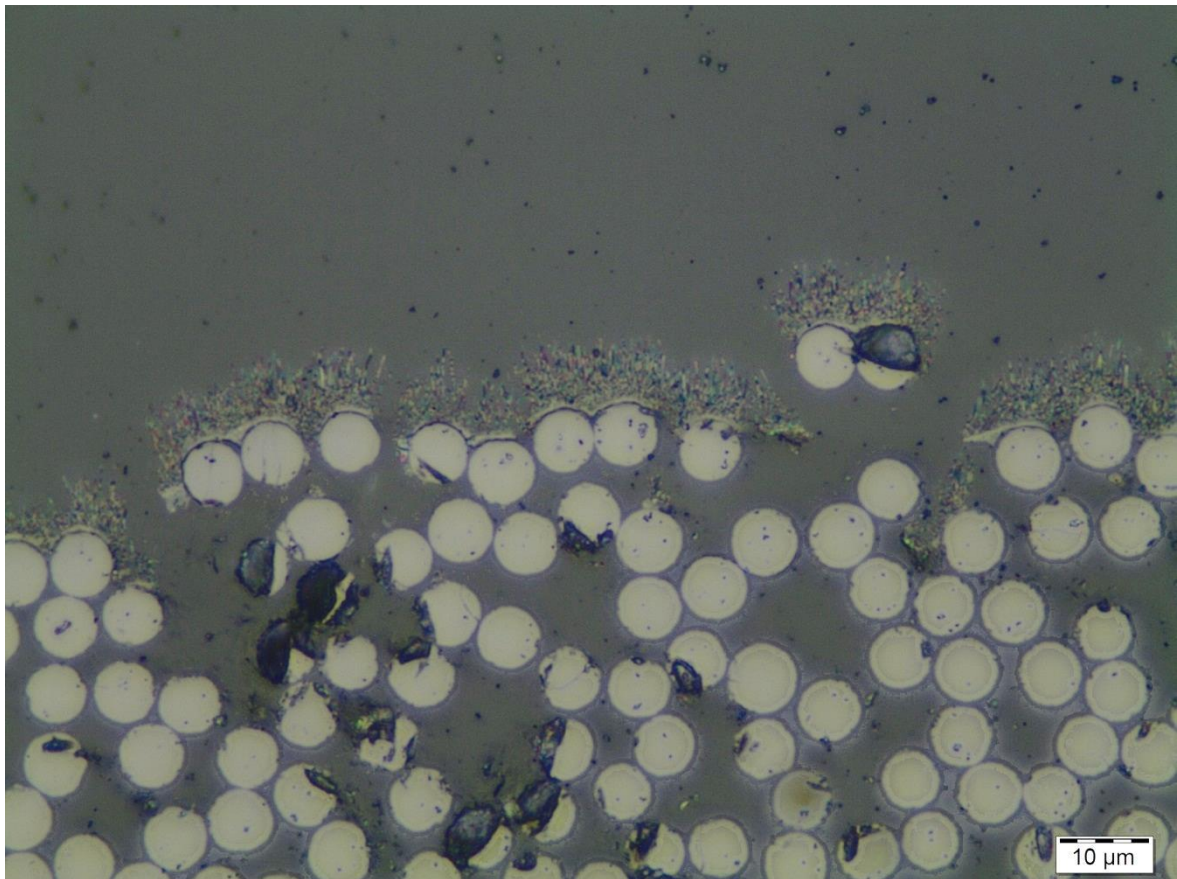


Figure 42 : X1000 – Expérience 1 - Sur fibres de carbone.

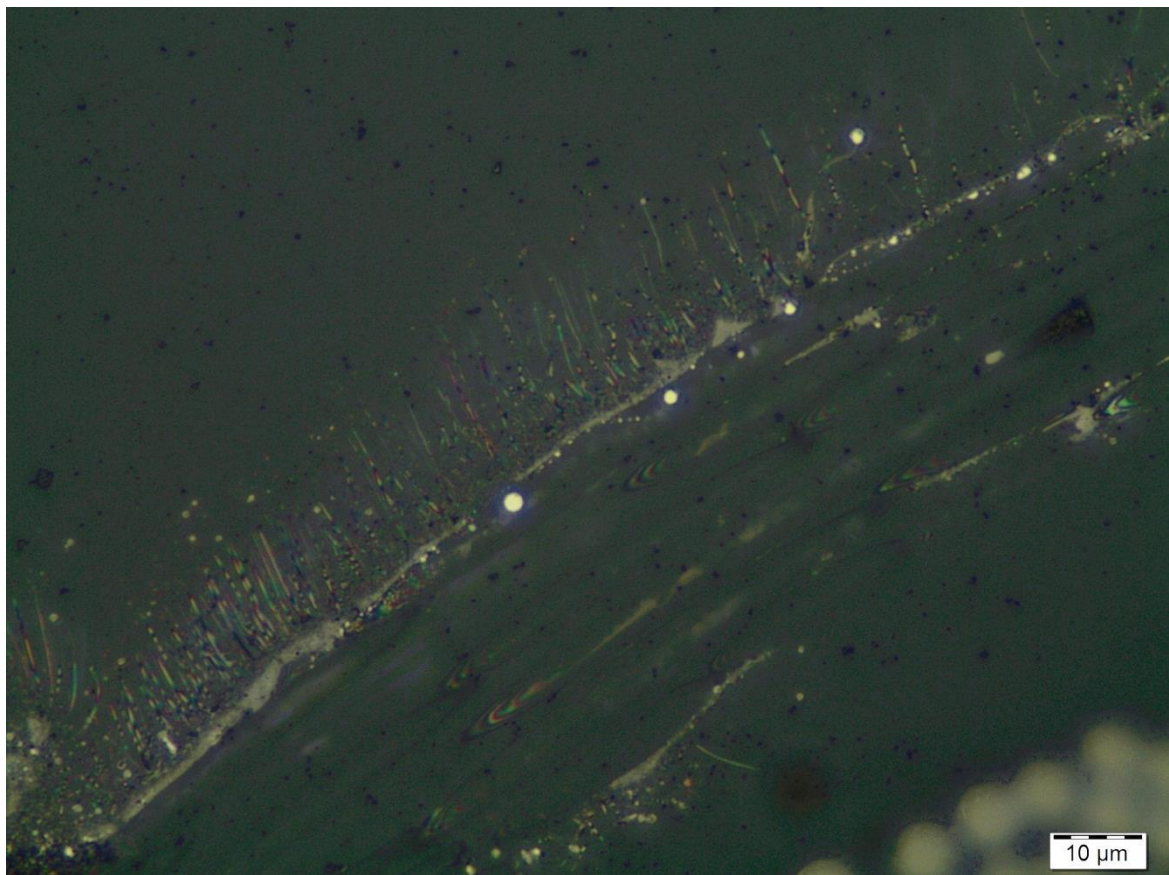


Figure 43 : X1000 - Expérience 1 – Sur trame de verre.

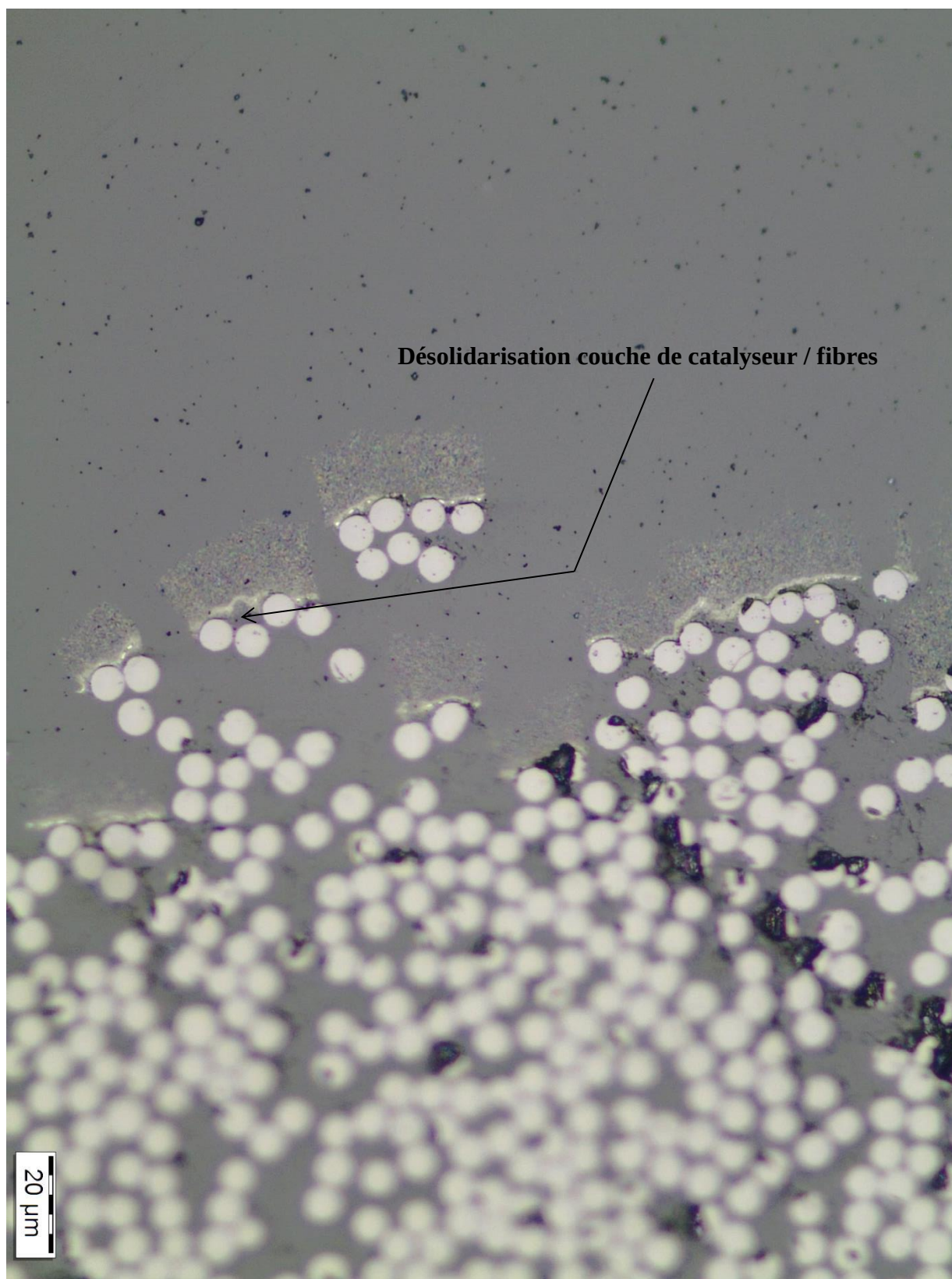


Figure 44 : X500 - Expérience 2 – Sur fibre

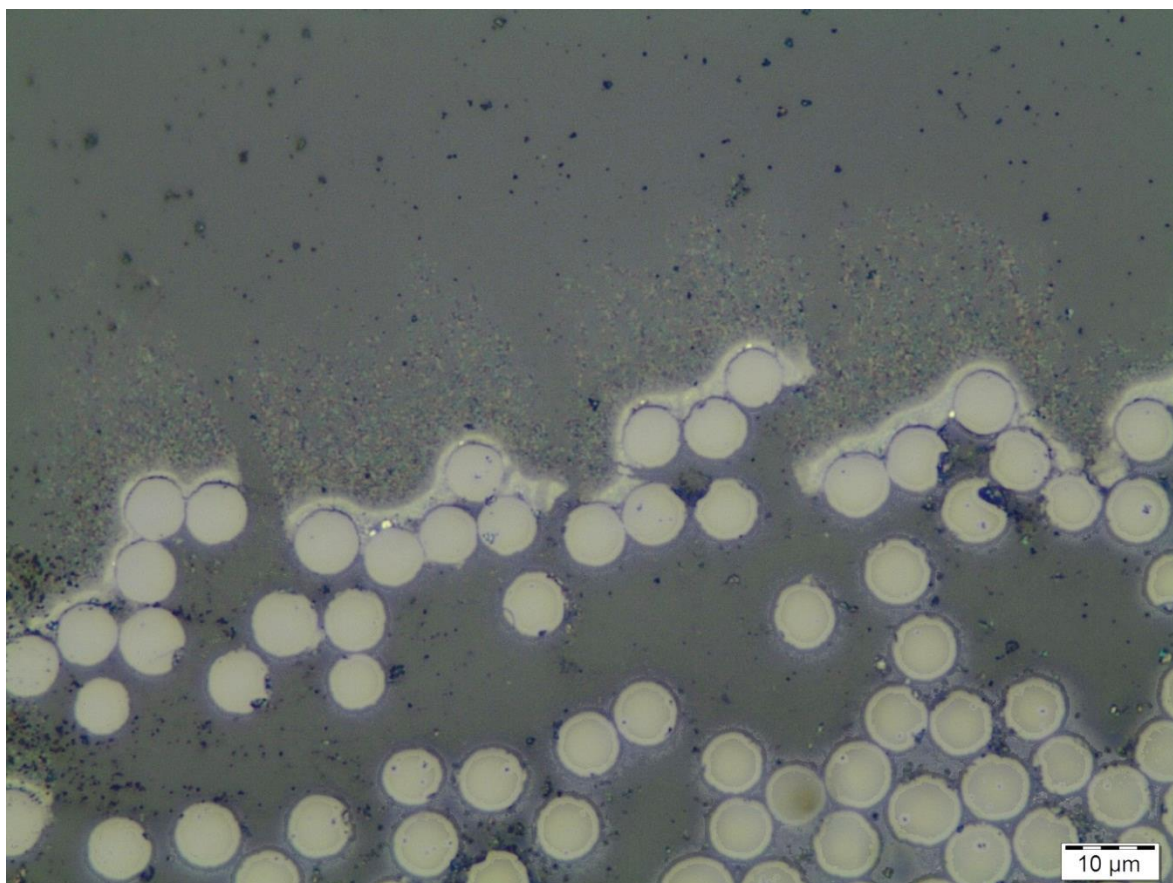


Figure 45 : X1000 – Expérience 2 – Sur fibres

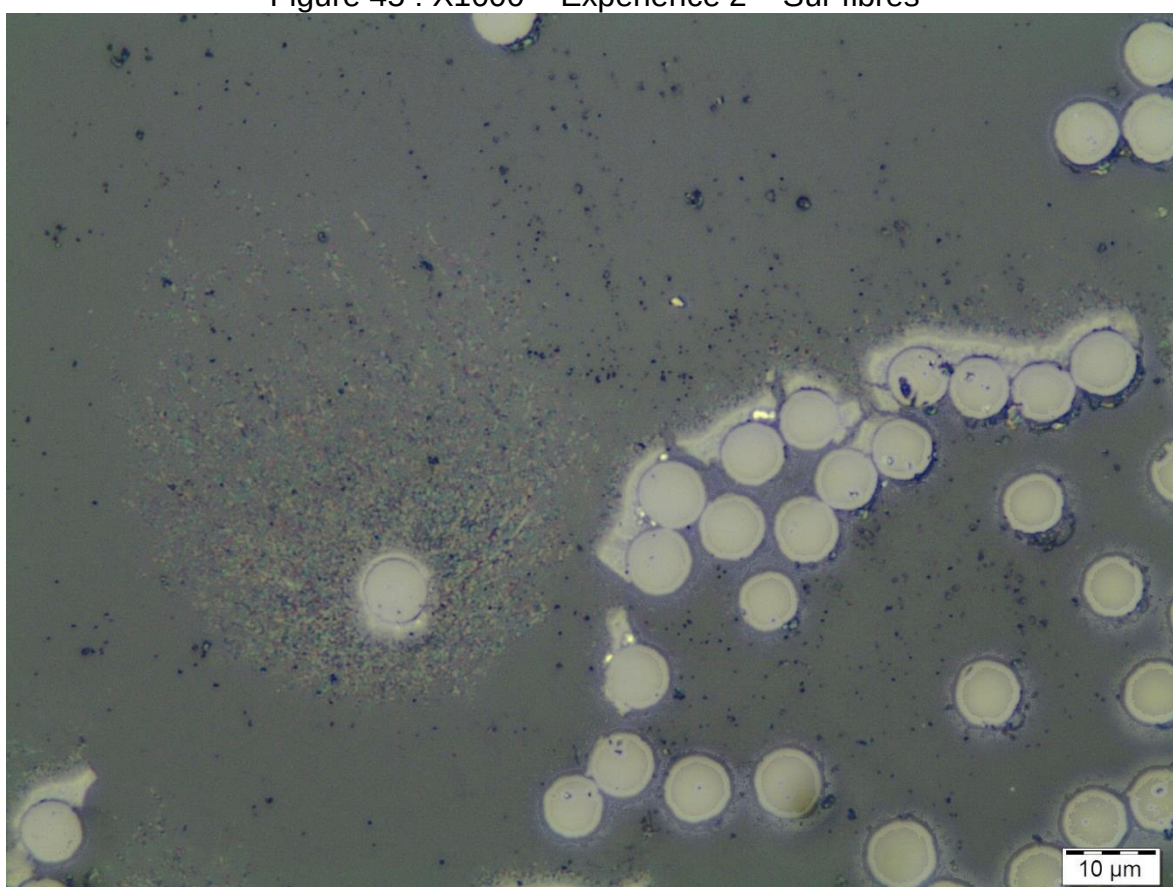


Figure 46 : X1000 – Expérience 2 – Sur les fibres

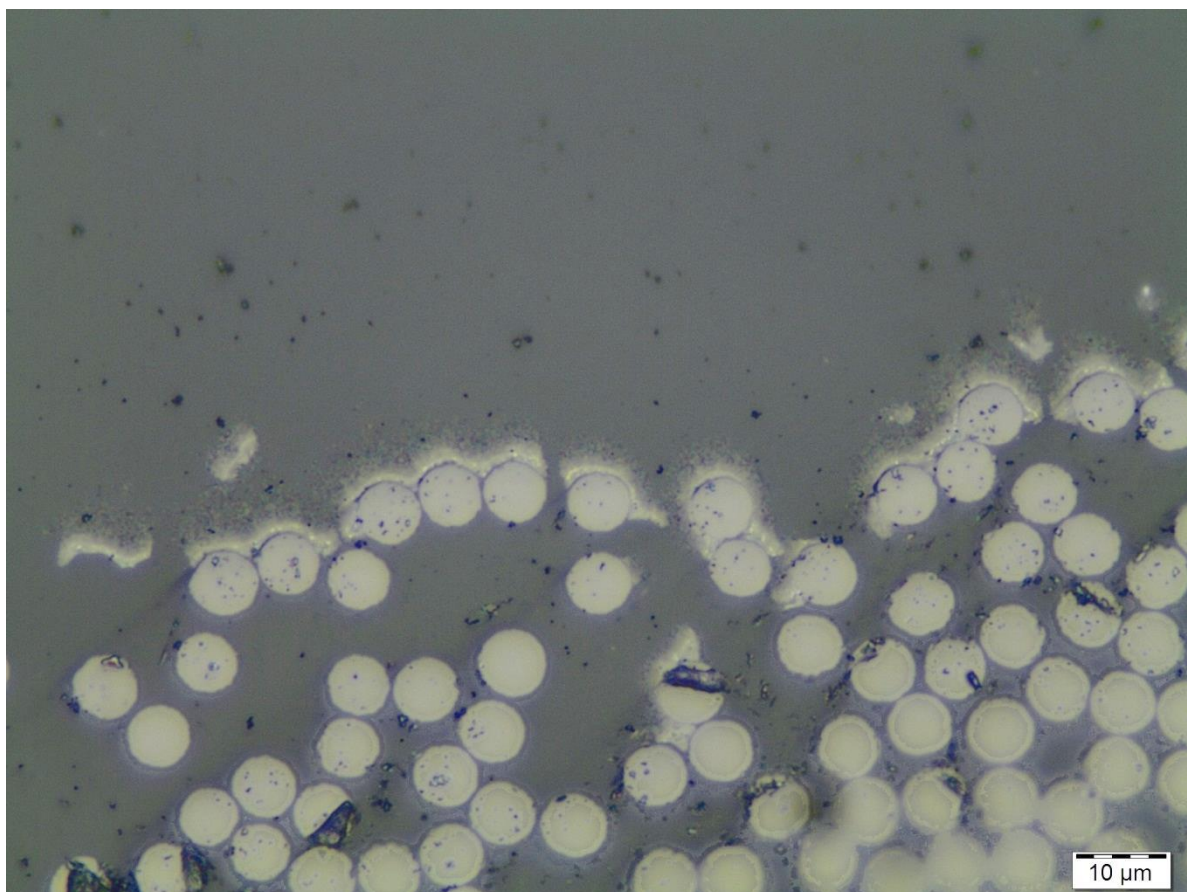


Figure 47 : X1000 – Expérience 3 – Sur fibres

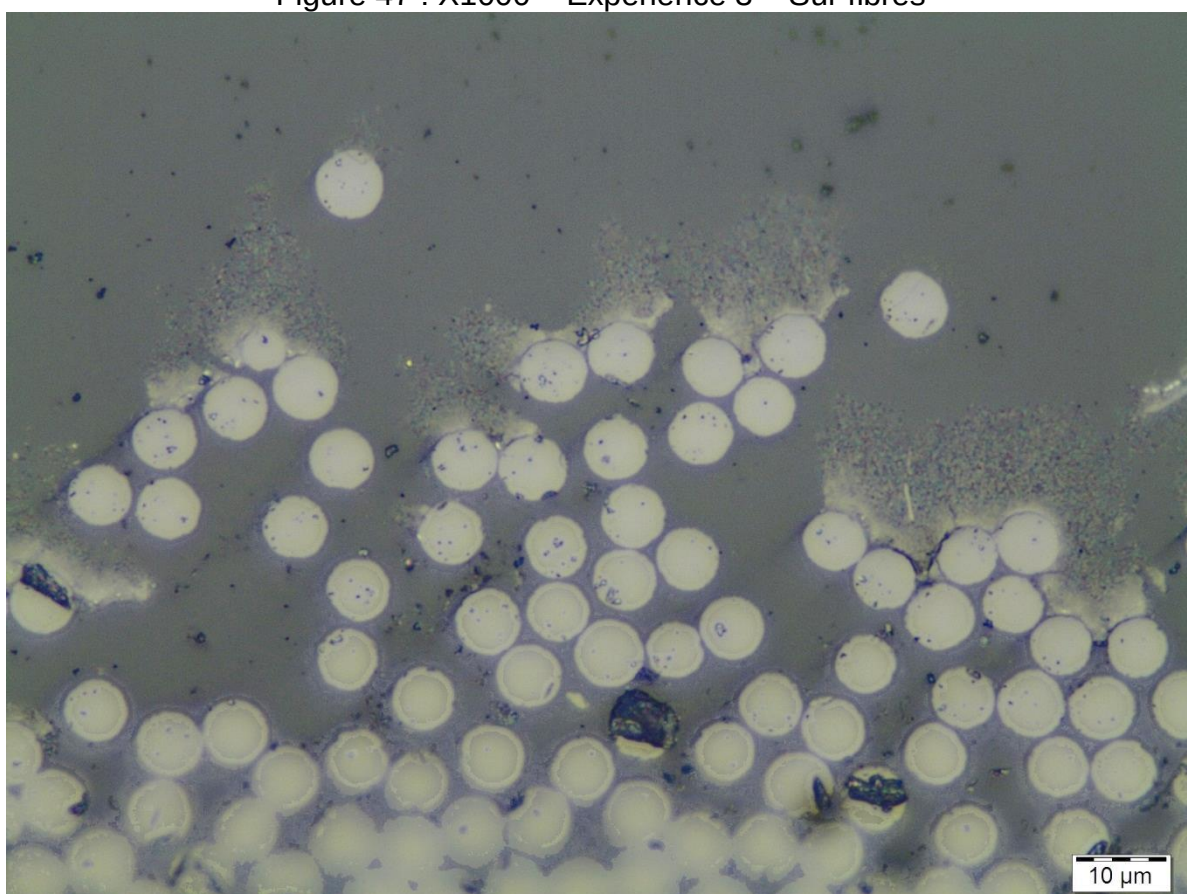


Figure 48 : X1000 – Expérience 3 – Sur fibres

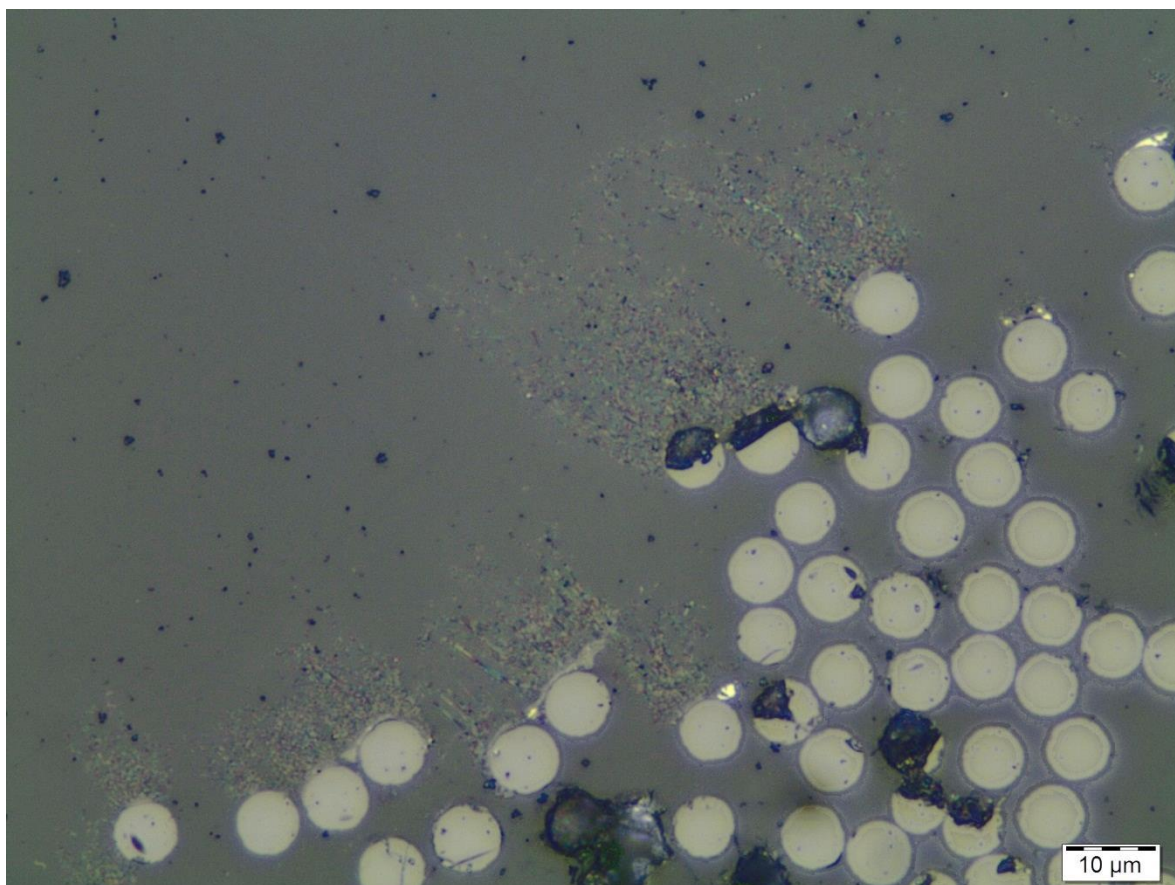


Figure 49 : X1000 – Expérience 6 – Sur fibres

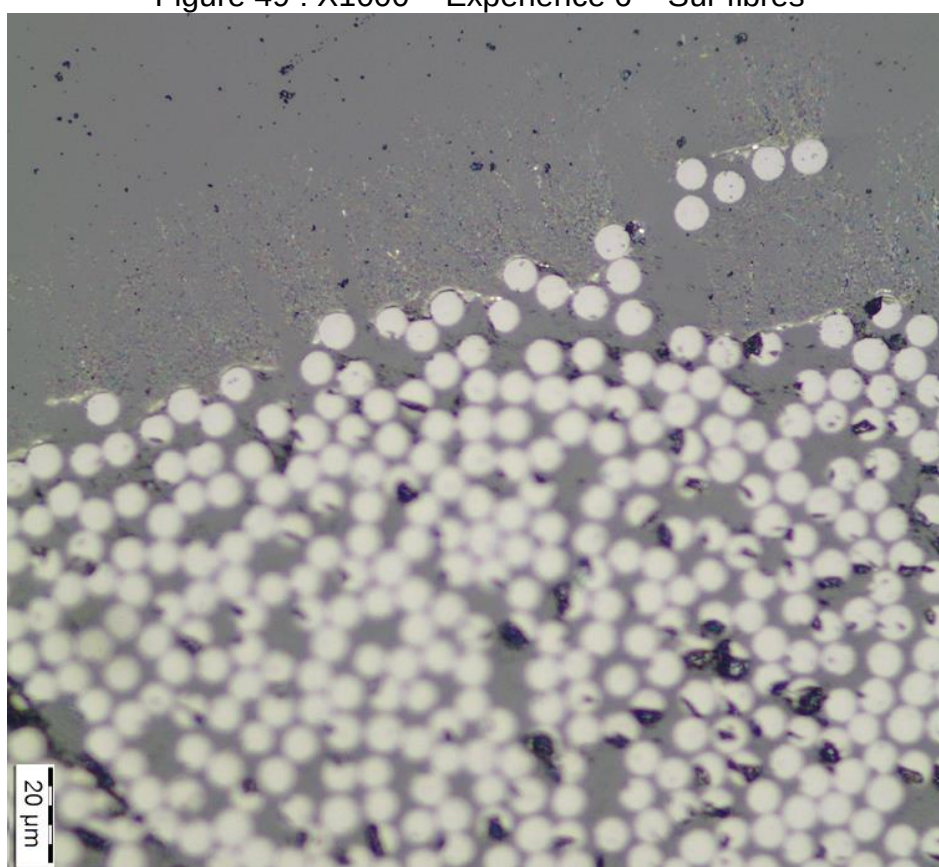


Figure 50 : X500 - Expérience 6 – Sur fibres

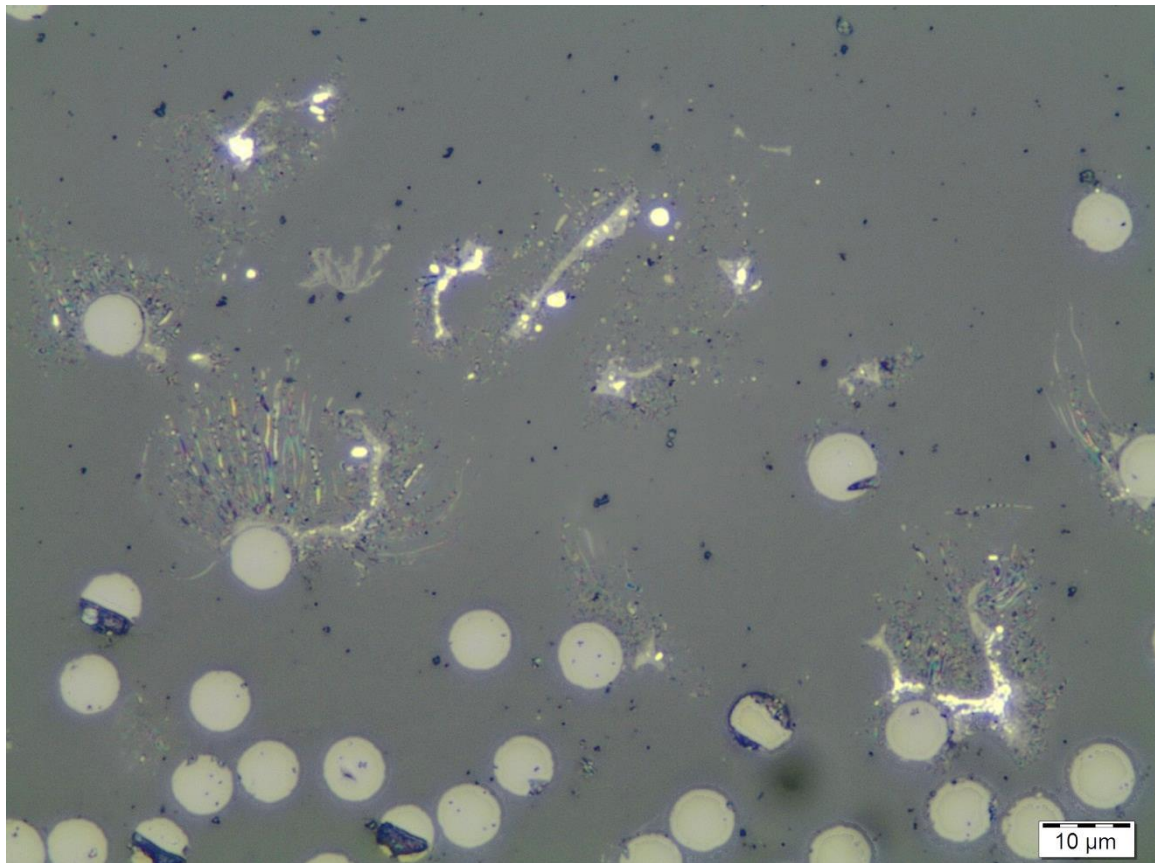


Figure 51 : X1000 – Expérience 8 – Sur fibres

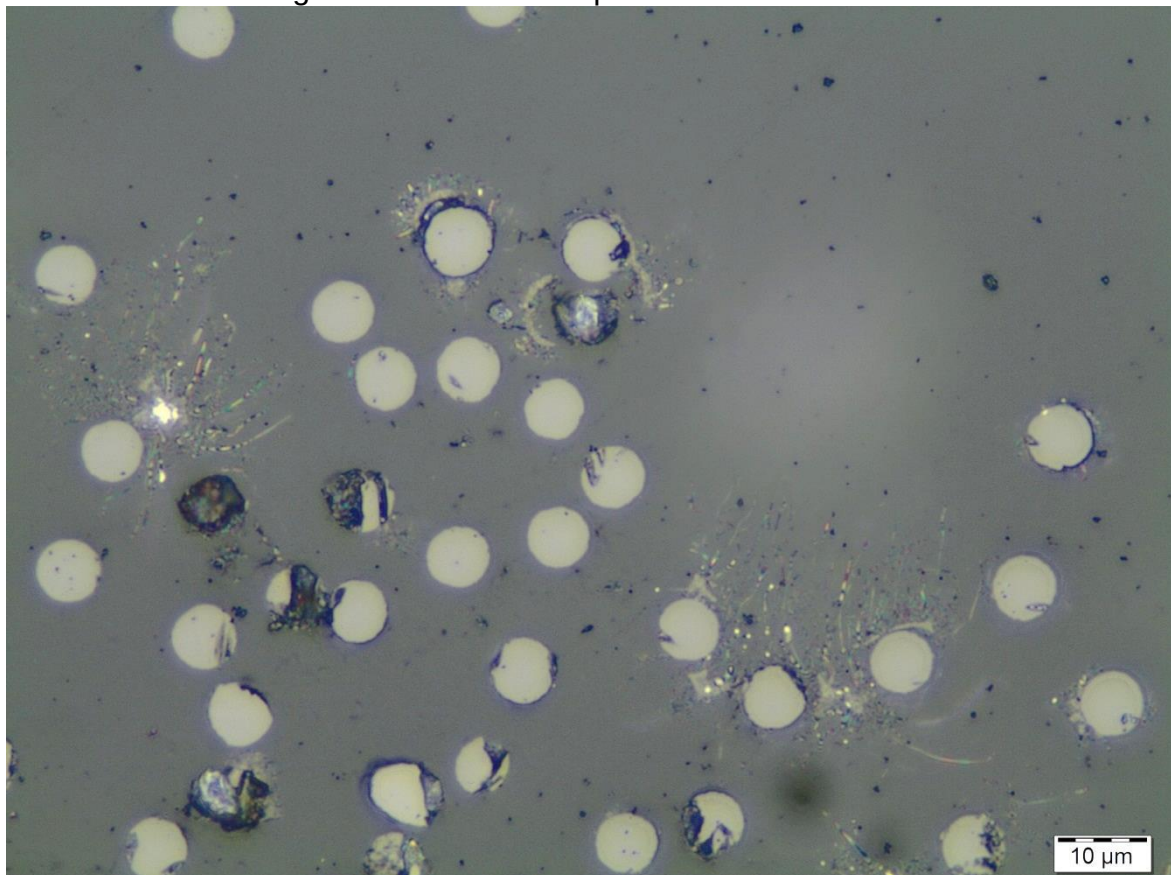


Figure 52 : X1000 – Expérience 8 – Sur les fibres

La méthode d'observation permet de visualiser très clairement les nanotubes, leur implantation, leur orientation, les proportions qu'ils occupent sur la fibre et de constater leur présence sur les trames de fibres de verre.

- Les nanotubes se forment essentiellement sur la première couche de fibres, ils croissent sur la couche de catalyseur déposée (couche blanchâtre et un peu brillante entre les NTC et les fibres).
- L'épaisseur de catalyseur est comprise entre moins de 0,5 μm à plus de 2 μm .
- Leur croissance est majoritairement perpendiculaire à l'axe de la table, dans le sens opposé du flux gazeux.
- La hauteur des nanotubes varie de 5 μm à plus de 20 μm .
- Les fibres sont recouvertes par les NTC sur 30 à 50% de leur périphérie. Sur la figure 46 une fibre est entièrement enrobée de NTC, elle est entièrement enrobée de ferrofluide.
- La couche de catalyseur se désolidarise occasionnellement des fibres.
- Les NTC semblent solidement ancrés sur la couche de catalyseur.
- La mouillabilité des NTC par la résine est remarquable, les NTC sont enrobés de résine.
- Les figures relatives aux conditions des expériences 3 et 6 montrent qu'il y a localement formation de NTC allant jusque 30 μm de longueur.
- Les conditions de l'expérience 8 révèlent une croissance éparses de NTC assez grossiers.

Ces images peuvent être exploitées pour évaluer la quantité de NTC recouvrant une mèche. L'observation microscopique d'une mèche permet de déterminer sa section. En première approximation elle est évaluée à 0,337 mm². A partir des observations précédentes, on peut évaluer :

- l'épaisseur moyenne de NTC,
- leur occupation « volumique »,
- la proportion de NTC sur une puis sur les deux faces des mèches.

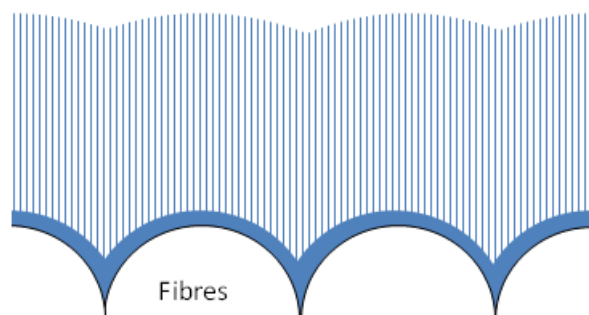
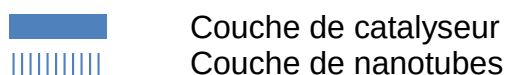


Figure 52 : Schématisation des NTC déposés à l'échelle des fibres de surface.



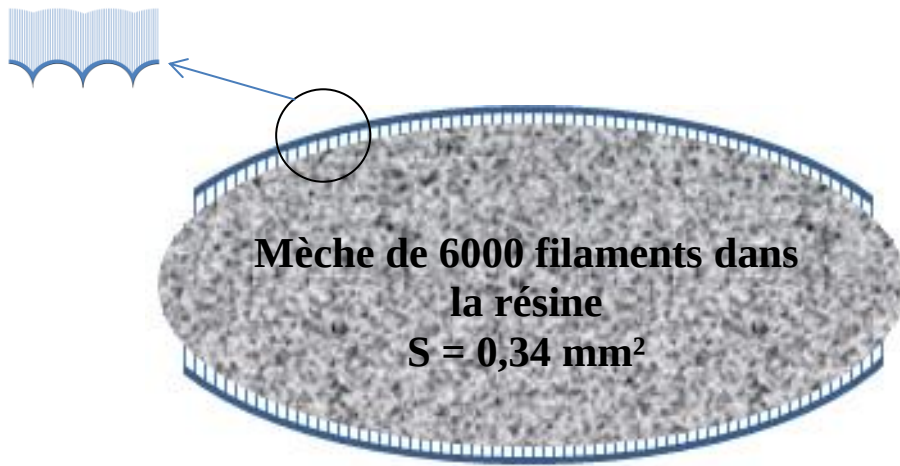


Figure 52b : Section idéalisée sous forme d'une ellipse ($l=1,16$ mm et $h=0,37$ mm) d'une mèche recouverte par deux couches de NTC.

- Aire de la mèche :

$$S = \frac{1,16}{2} \times \frac{0,37}{2} \times \pi = 0,337 \text{ mm}^2$$

- Aire de la mèche recouverte intégralement d'une épaisseur e de NTC (S_{NTC}):

$$S_{NTC} = \left[\frac{(1,16 + e)}{2} \times \frac{(0,37 + e)}{2} \times \pi \right]$$

- Fraction volumique de NTC (V_{NTC}) autour de la mèche :

$$V_{NTC} = \left(\frac{S_{NTC} - S}{S_{NTC}} \right) \times F_v \times F_r$$

Avec :

F_r = Facteur de recouvrement de la mèche estimé à 0,8 (cf schéma fig. 52b)

F_v = Proportion volumique de NTC dans la couche recouvrant les fibres, estimée à 0,4 (cf figures 39 à 45).

Epaisseur de NTC en mm	Surface de la mèche recouverte en mm ²	Fraction volumique de NTC
0,005	0,343	0,56%
0,010	0,349	1,11%
0,020	0,361	2,16%
0,030	0,374	3,15%

Tableau X : Estimation de la fraction volumique de NTC selon la hauteur de NTC déposée.

D'après ces estimations, et selon les conditions de mise en œuvre dans le cadre de ce travail, on remarque que la fraction volumique de NTC déposée sur les mèches sera au maximum de 3 % de la nouvelle structure. On estime ici des conditions optimales avec un recouvrement régulier de nanotubes. Plus raisonnablement on peut estimer cet apport entre 1,5 et 2,5 % pour les deux faces.

Nota :

Le temps d'exposition (t_{exp}) des fibres de carbone par le spot de la flamme en fonction de la vitesse de balayage peut être estimé par le calcul suivant. La longueur du spot L_s balayant la bande est de 2 cm comme indiqué sur la figure 32 du chapitre II. Le temps d'exposition est donc :

$$t_{exp} = \frac{L_s}{V}$$

Avec :

T_{exp} exprimé en secondes

V exprimé en cm / min

Vitesse de balayage en cm / min	Temps d'exposition en s
50	2,4
100	1,2
200	0,6

Compte tenu de l'hétérogénéité de la flamme, la zone qu'elle balaye est soumise à des conditions expérimentales « sensiblement » différentes. Ceci est confirmé par le fait qu'en augmentant la vitesse on n'intéresse plus que la partie centrale de la bande, alors qu'avec une flamme supposée parfaitement homogène on devrait soit traiter l'intégralité de la largeur, par exemple en augmentant le débit, soit ne rien traiter en gardant le débit constant. Le centre de la flamme est donc très probablement plus chaud sous le dard que partout ailleurs dans le panache.

2.1.2 Conclusions des évaluations des conditions de traitements.

L'évaluation des conditions de traitement, notamment du facteur flamme, pour un même catalyseur et des réglages de h et R voisins, montre que :

- La température et le temps auxquelles sont exposées les fibres sont les deux paramètres essentiels pour la formation et la croissance des NTC, bien entendu à conditions d'alimenter suffisamment en espèces carbonées la flamme réductrice.
- L'augmentation de la vitesse de balayage réduit la température d'exposition des couches superficielles de fibres de carbone, lorsque celle-ci devient trop basse la formation de NTC droits et longs devient épisodique et la croissance de nanotubes compartimentés, tortueux et de nanofibres de carbone est favorisée.
- Une compensation de la température est possible en réduisant la pénétration du déflecteur dans la flamme, ce qui offre des perspectives très positives en matière de « scaling-up » du procédé notamment en termes de vitesse de traitement. En effet, en multipliant la vitesse de défilement par 4, soit à 2 m/min, par rapport aux conditions les plus favorables, on obtient encore des NTC, certes moins abondamment, mais sans modifier le débit ou l'apport d'hydrocarbure. De plus, les temps de croissance obtenus sont exceptionnellement courts (compris entre 2,4 et 0,6 s) comparativement à ce que l'on relève dans la littérature avec les procédés de dépôts en phase vapeur (plusieurs dizaines de secondes à plusieurs minutes).

- La flamme est un réacteur hétérogène puisque lorsque la vitesse de traitement augmente, elle n'est plus en capacité de traiter l'intégralité de la largeur des bandes. Cette largeur varie même assez proportionnellement à la vitesse.
- Les NTC formés ont un diamètre assez variable allant de 40 à 200 nm centré sur 100 – 150 nm. Les examens au TEM révèlent que l'épaisseur des parois des NTC varie avec le diamètre du NTC. Les épaisseurs relevées vont de 5 à plus 20 nm ce qui correspond respectivement à 14 et 47 feuillets.
- La hauteur de croissance des NTC selon les conditions et la partie de la flamme qui balaye les mèches, varie de 5 à 20 μm exceptionnellement à 30 μm .
- La quantité de catalyseur déposée est de l'ordre de 0,4 % en masse.
- La quantité de NTC déposée sur les deux faces est évaluée de 1,5 à 2,5 %.
- Les conditions des expériences 1 et 2 sont les plus favorables à la naissance et croissance des NTC.

Pour la suite des expériences nous retiendrons les conditions de l'expérience n°2 qui nous apparaissent comme celles qui donnent la formation des NTC les plus denses, réguliers et longs.

2.2 Influence du catalyseur

Dans ce paragraphe on s'intéresse à la nature et à la taille des particules du catalyseur. Les expériences et avancées précédentes ont permis une meilleure connaissance du procédé, notamment en identifiant les principaux facteurs d'influence. Les catalyseurs métalliques ont fait l'objet de nombreuses études en particulier pour les procédés à décharge électrique, CVD (cf chapitre I). Comme décidé, les conditions retenues pour la mise en œuvre de différents types de catalyseurs seront celles de l'expérience n°2 qui donne les résultats les plus probants.

Les catalyseurs suivants seront étudiés (cf paragraphe 1):

- Ferrocène (jaune)
- Polyvinylferrocène (jaune orangé) en solution dans le benzène
- Ferrofluide de maghémite (marron – rouille)
- L'oxyde de fer (II,III) – Magnétite (noir)
- L'oxyde de fer (III) – Hématite (rouge – rouille)
- Chlorure de nickel hexahydrate (Vert)
- Nitrate de fer nonahydraté (orangé)

Les conditions de mise en œuvre sont celles décrites dans le paragraphe précédent. Pour mémoire on utilise les bandes HTA 40 traitées à l'acide sulfurique à 2 % sur lesquelles on pulvérise après séchage le catalyseur en solution ou en dilution dans l'éthanol à une concentration de quelques g/l sauf pour le ferrofluide synthétisé au LIPM dont la concentration est de 79 g/l. Un premier contrôle visuel de la quantité déposé est opéré lors de la pulvérisation.

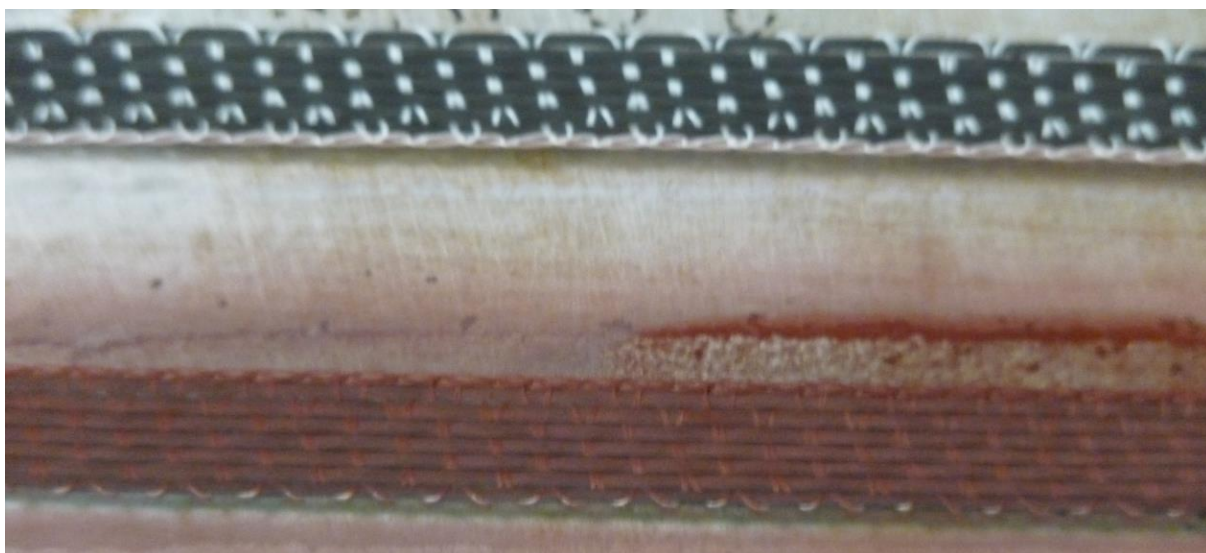


Figure 53 : Aspect des bandes après pulvérisation (haut acide – bas Hématite)

Les examens et analyses par microscopie optique, microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB Philips XL30 muni d'une sonde EDX), microscopie électronique en transmission, spectrométrie Raman seront conduits à des fins de caractérisation des NTC formés.

2.2.1 Ferrocène

Le traitement à la flamme a été réalisé dans des délais courts après application du ferrocène afin d'éviter une trop forte évaporation/sublimation, c'est-à-dire avant qu'il ne s'opère un changement de teinte de la bande passant du jaune au noir.

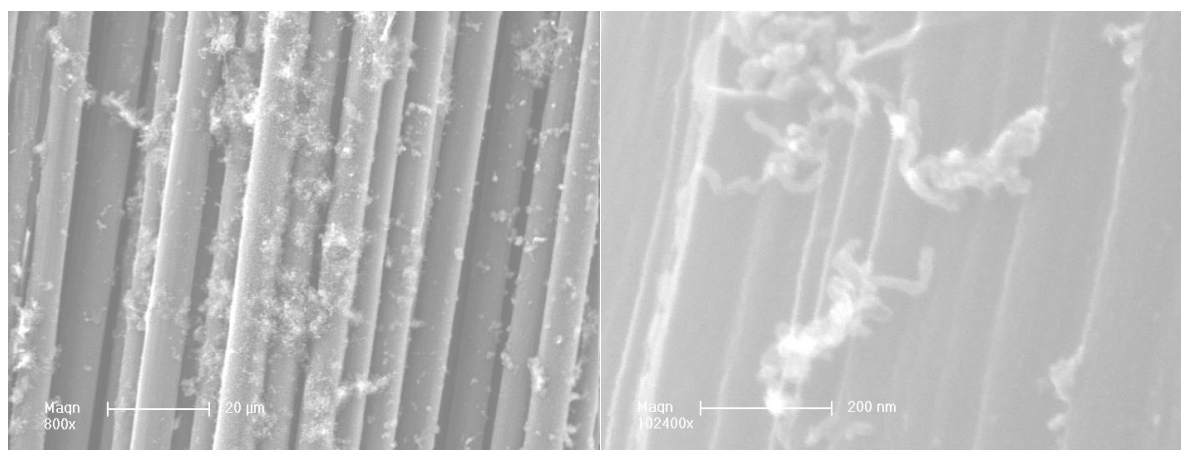


Figure 54 : Particules résiduelles de ferrocène déposées sur les fibres et naissance des NTC.

La figure 54 montre, dans une zone pauvre en NTC, des particules de ferrocène résiduelles sur les fibres ainsi que sur la vue détaillée, la naissance de NTC. On constate que la surface des fibres n'est visiblement pas dégradée. La forêt de NTC présentée sur les figures 55 et 56 permet de distinguer des NTC enchevêtrés, parfois tortueux, parfois droits (1), parfois suggérant une croissance « bambou » (2) et « bambou – botte » (3), des NFC (4) et des NTC terminés par des particules métalliques incluses à l'extrémité du NTC (5). Le diamètre est variable on note la

présence de NTC très fins de 20 nm (haut photo 56) et beaucoup plus gros de 180 nm.

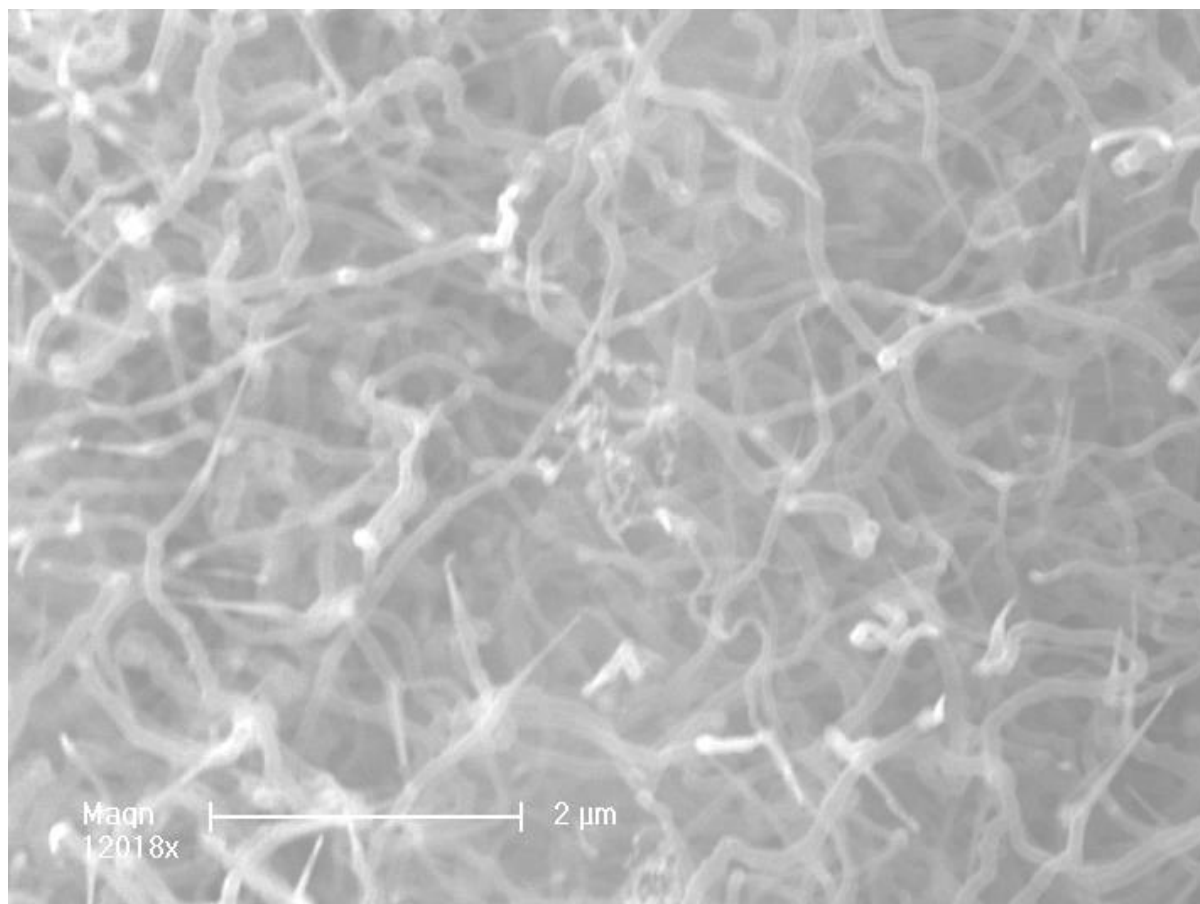


Figure 55 : Forêt de NTC

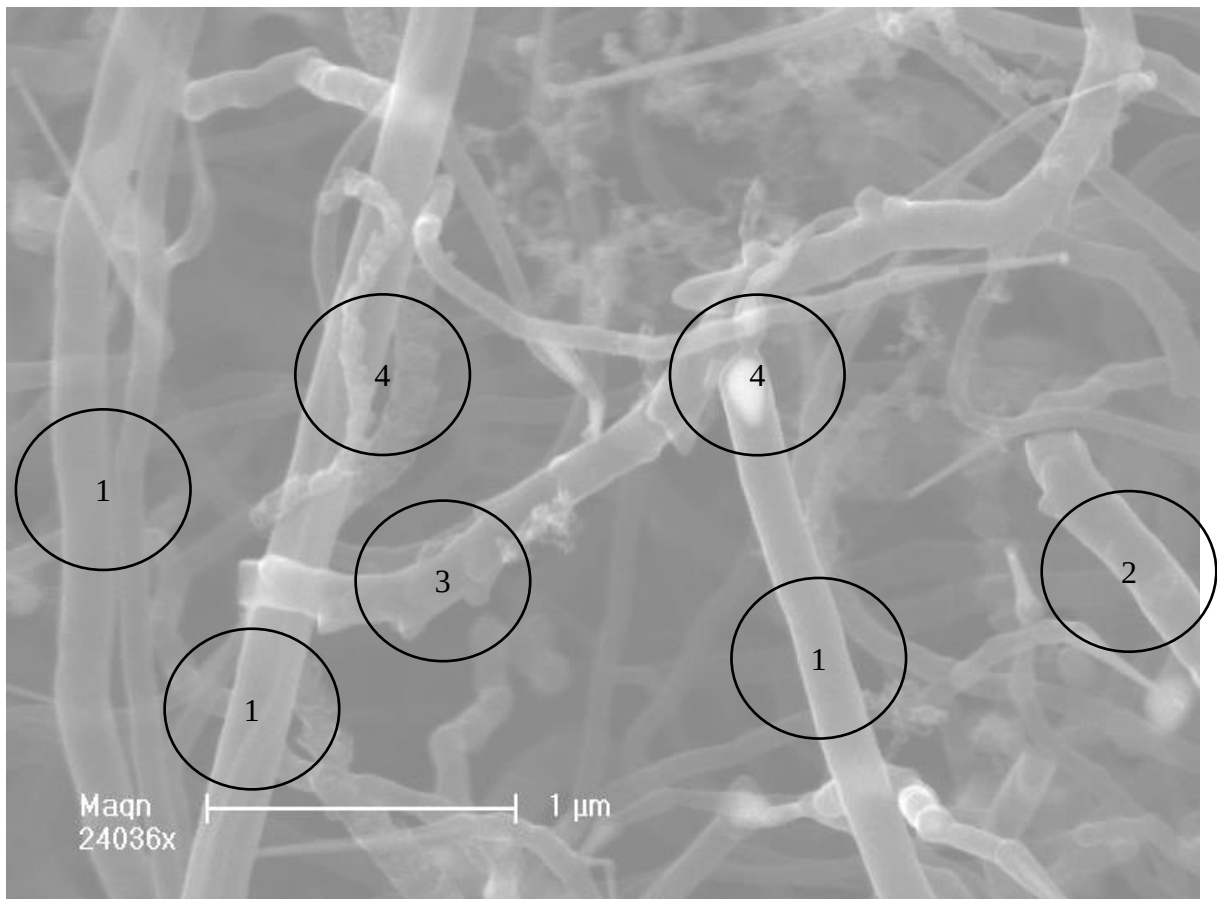


Figure 56 : Forêt de NTC, présence de multiples formes de filaments.

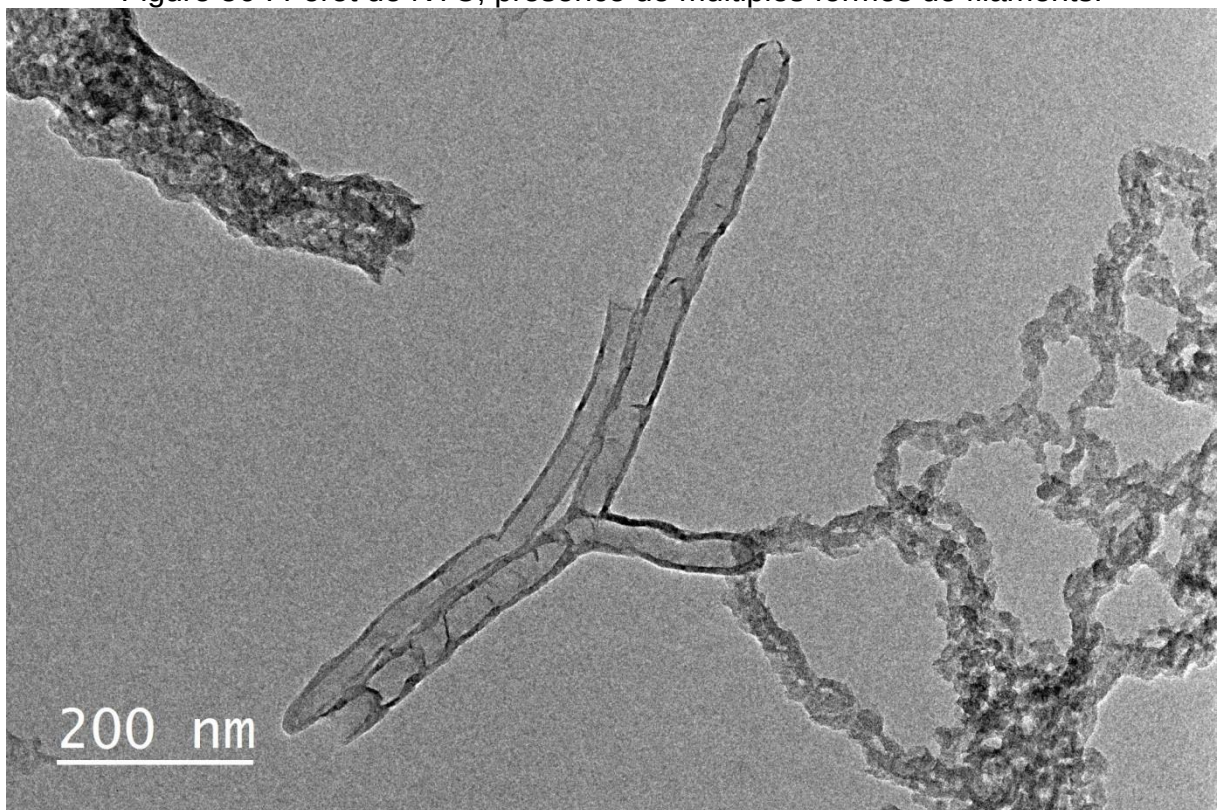


Figure 57 : NTC droits, et croissance en Y (prolongation de la « botte »)

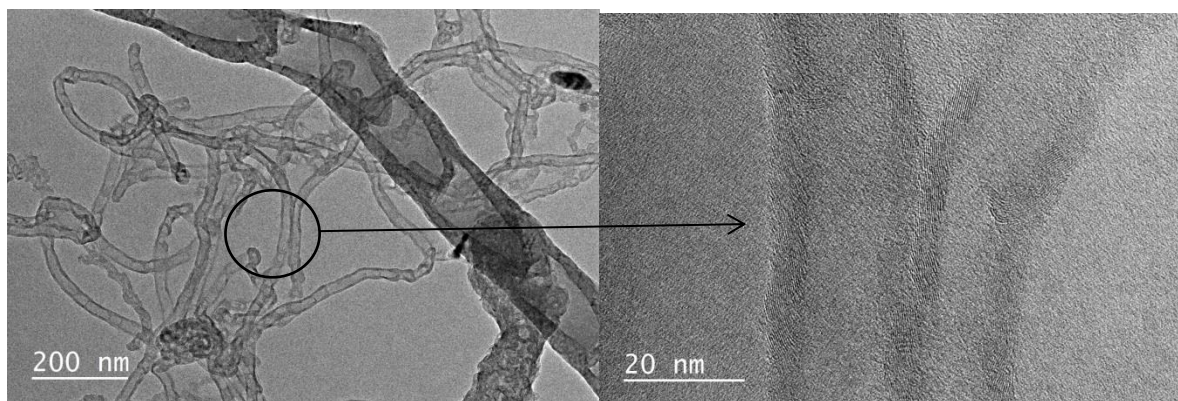


Figure 58 : NTC compartimentés très fins et plus grossiers, détail feuillets.

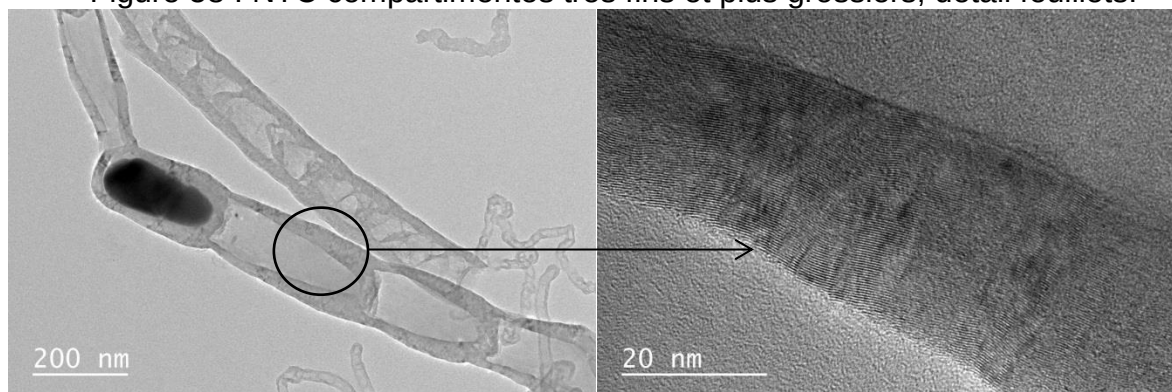


Figure 59 : NTC compartimenté, particule incluse, détail des feuillets.

Les figures 57 à 59 montrent la variété très importante des nanostructures obtenues dont un NTC à croissance bambou et Y sur la figure 57, ainsi que de nombreuses nanofibres et sur la figure 57 des NTC fins et gros compartimentés dont l'organisation des feuillets se présentent en « arêtes de poisson » (fishbone ou cup-stacked) comme décrits par Lehman et al. [143] et Li et al. [144]. Selon les auteurs cette organisation des feuillets formant un angle par rapport à l'axe de croissance augmenterait la surface spécifique des NTC et favoriserait le stockage de molécules. Sur la figure 59, apparaît un NTC compartimenté avec une particule métallique insérée dans un compartiment. Contrairement à la figure 58, les feuillets sont plutôt bien organisés et parallèles à l'axe de croissance.

2.2.2 Polyvinylferrocène

Le polyvinylferrocène a été synthétisé dans les conditions décrites au paragraphe 1.2). La solution synthétisée a été directement pulvérisée sur les bandes préalablement traitées à l'acide. A faible grossissement les nanofilaments paraissent beaucoup plus petits et très tortueux. L'examen au MEB indique que nous sommes très probablement en présence de nanofilaments et non de NTC (figures 60 et 61).

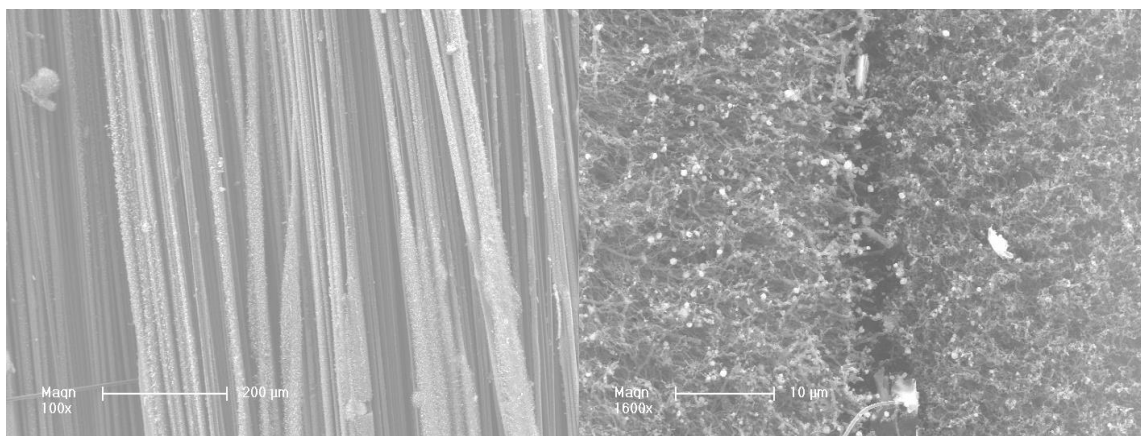


Figure 60 : faible densité de recouvrement et NTC très tortueux

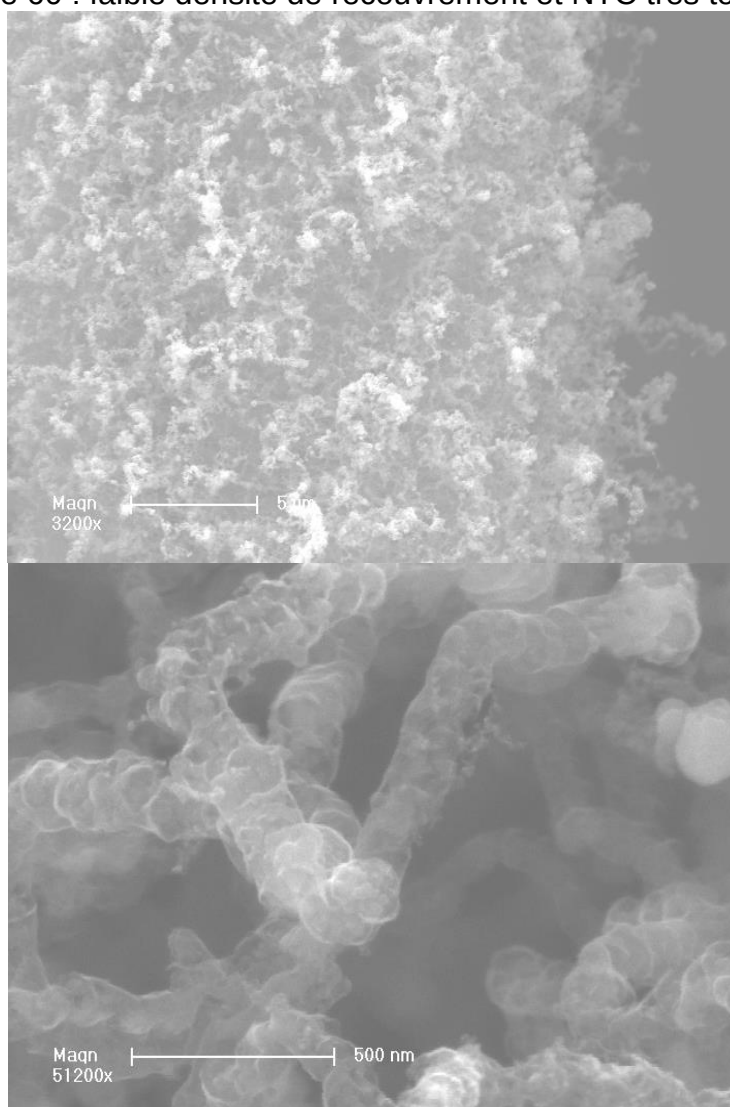


Figure 61 : Forme enchevêtrée et tortueuse des nanofilaments.

On obtient des formes et des structures encore jamais observées lors de ces travaux comme sur la figure 62. On remarque des filaments centraux dont le diamètre est de l'ordre de 200 nm sur lesquels sont ramifiées des nanofilaments très fins dont le diamètre est inférieur à 20 nm, comme des « coraux ou anémones ramifiées ». A chaque extrémité des filaments centraux siège une particule métallique recouverte partiellement de nanofilaments.

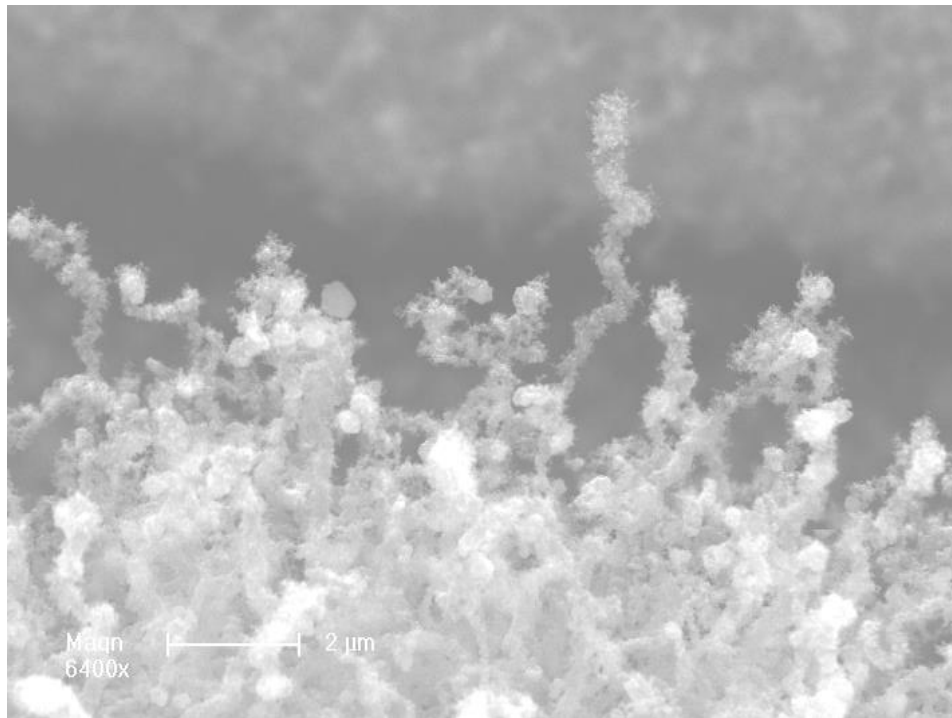


Figure 62 : Formes nouvelles de nanofilaments

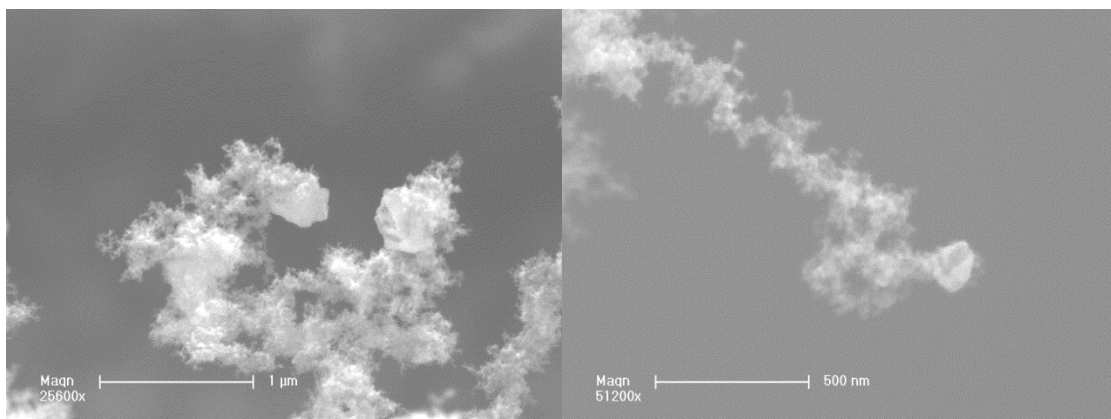


Figure 63 : extrémités des nanofilaments centraux et ramifications.

Les images TEM sont encore plus surprenantes. Quelques rares Nanotubes sont isolés, ils sont recouverts de nanoparticules métalliques comme le montrent les figures 64 et 65. La préparation pour les examens au TEM a recueilli de nombreux amas de nanoparticules de fer enrobées de couches de carbone.

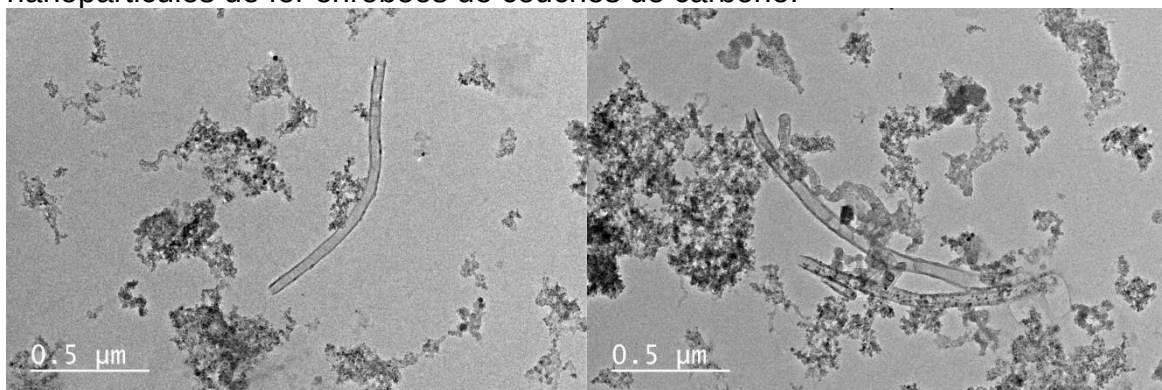


Figure 64 : Amas de particules de métal et de carbone amorphe.

On note aussi la présence de nanotubes recouverts de particules métalliques comme montré sur la figure 65 (1). On devine la présence de plusieurs ramifications (2) et l'on distingue nettement l'extrémité du tube constitué de carbone amorphe et de nanoparticules extrêmement fines de 10 à 30 nm.

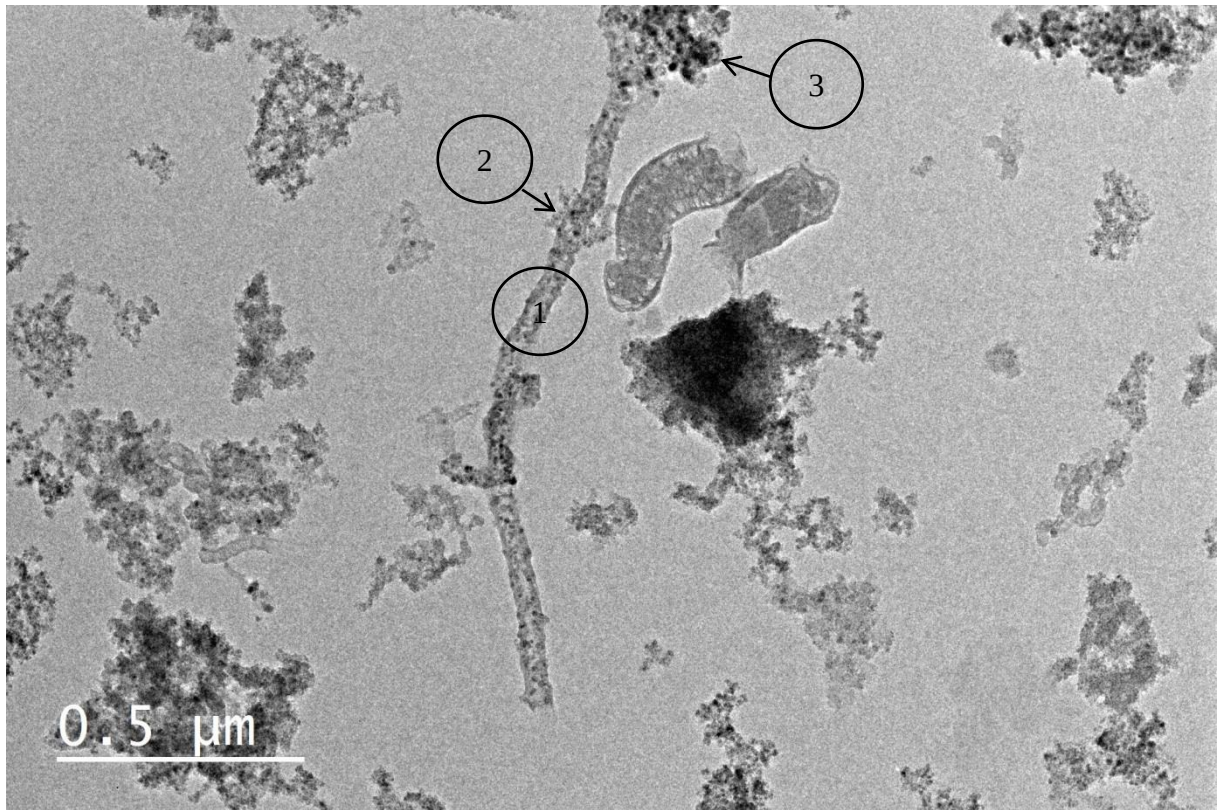


Figure 65 : Nanotube revêtu de particules métalliques et ramifié.

Sur les figures 66 et 67 on remarque une densité très importante de nanoparticules métalliques qui semblent enrobées dans la structure carbonée. Ces particules sont toutes enrobées de feuillets de graphite cristallin ou de carbone amorphe. Les feuillets constitutifs des parois du NTC sont bien organisés et parallèles à l'axe de croissance. Sur la photo 68 on distingue les distances inter-réticulaires séparant deux plans cristallins de la particule de fer et des feuillets de carbone caractéristiques des plans (110) et (002) du fer α et du graphite respectivement.

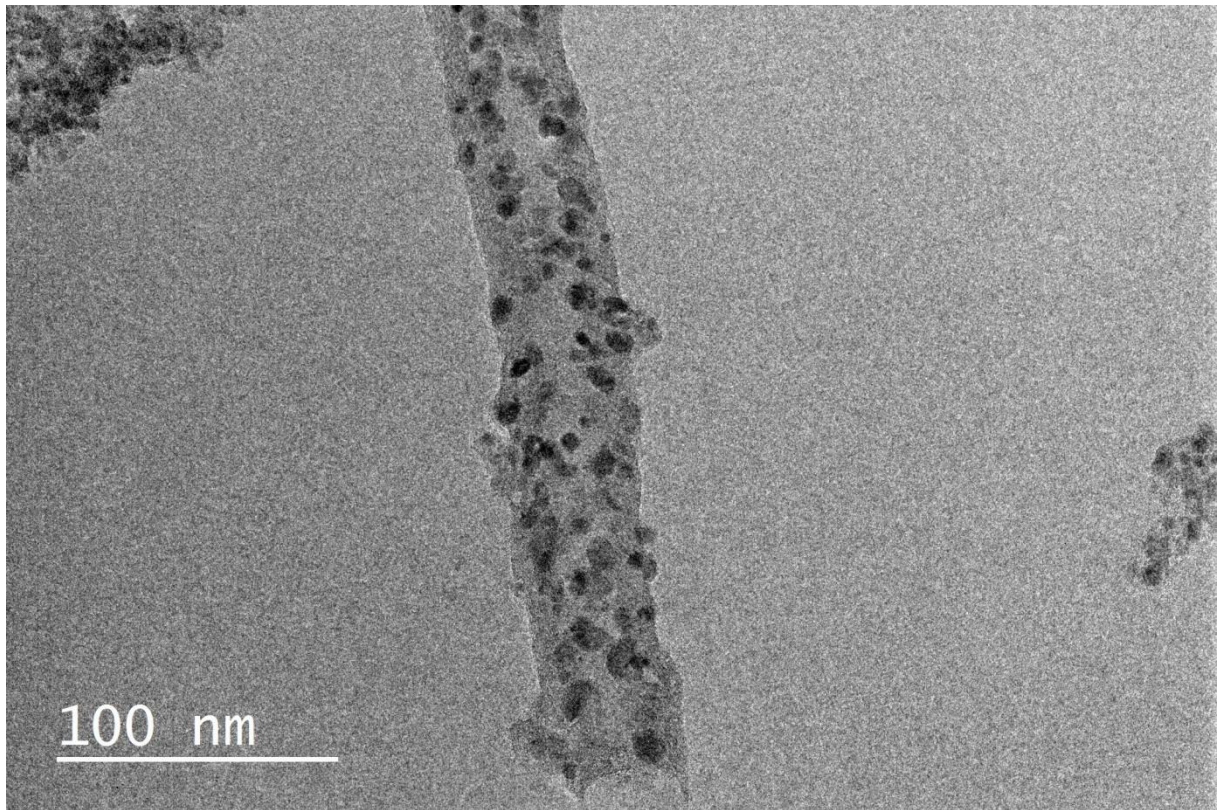


Figure 66 : NTC recouvert de nanoparticules métalliques.

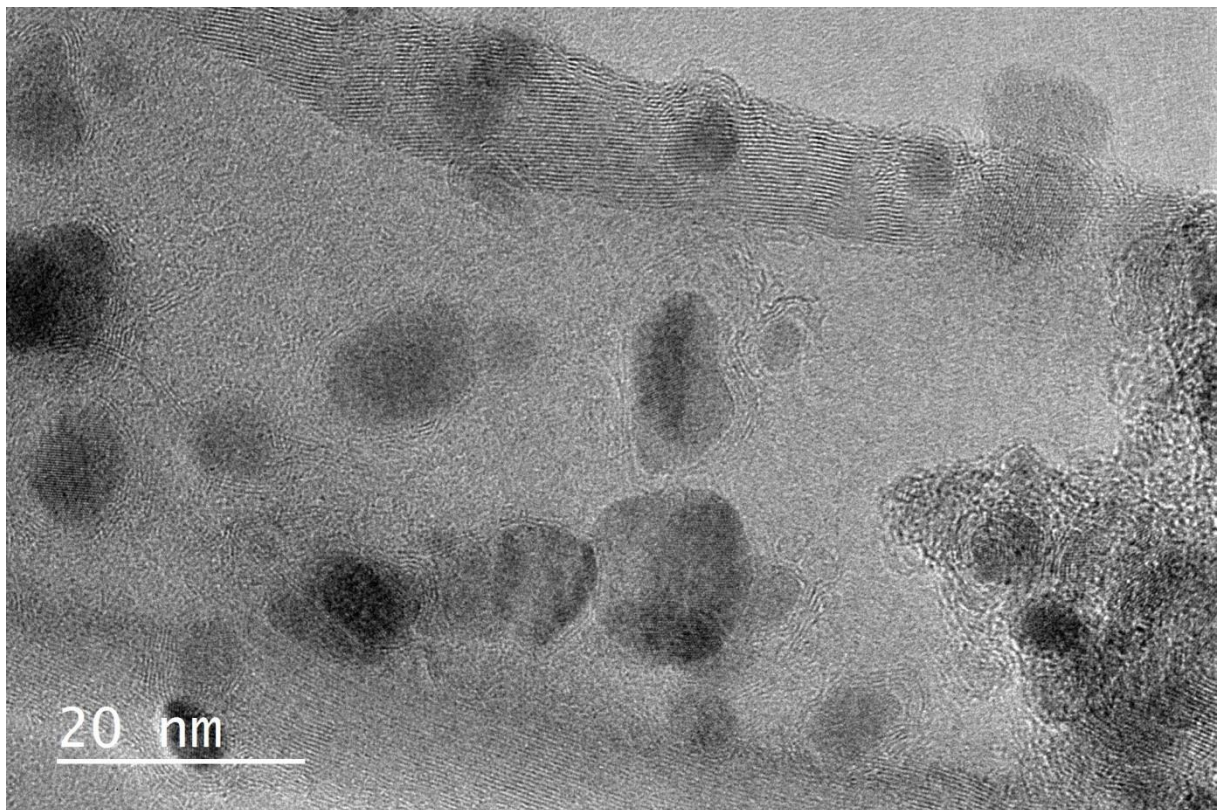


Figure 67 : Vue détaillée des parois du NTC, des particules et d'une ramification.

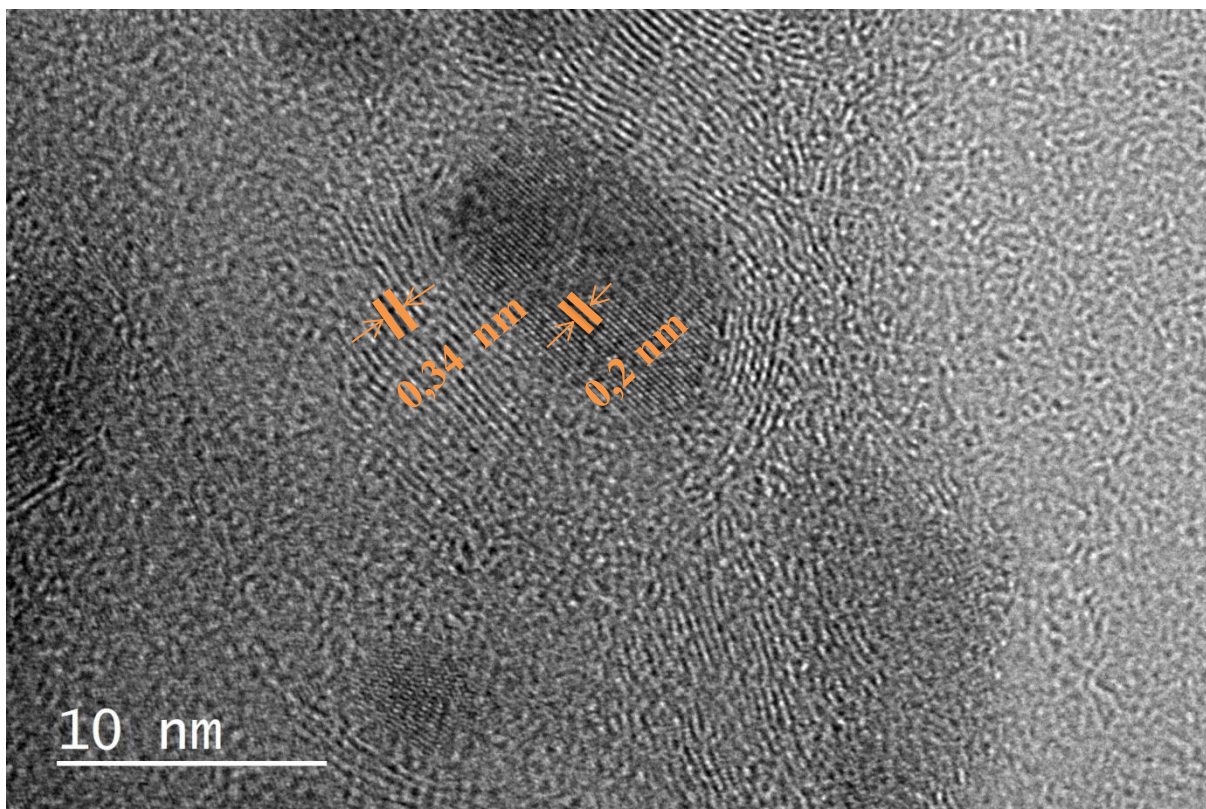


Figure 68: Détails cristallographiques de la particule de fer et des feuillets de graphite

Liu et al. [145] ont identifié le même type de nanotubes recouverts de particules métalliques lors de mise en œuvre de NTC dans un four à quartz à 1100 °C en modifiant la température d'introduction et de sublimation du ferrocène. Ils ont trouvé que plus la température de sublimation du ferrocène était basse moins les particules de fer formées avaient tendance à s'agglomérer et ainsi créer des particules de faible diamètre, capables de former des NTC, de remplir les NTC et de revêtir les NTC comme nous l'observons. L'enrobage des particules métalliques pourrait être le résultat d'un manque d'alimentation en espèces carbonées. Dans notre cas, les conditions expérimentales sont similaires d'un catalyseur à l'autre. Entre le ferrocène et le polyvinylferrocène deux différences majeures sont notables : le polyvinylferrocène se trouve sous forme d'un mélange de ferrocène et de polyvinylferrocène de masse moléculaire probablement assez faible et polydisperse et le mélange est en solution dans le benzène. Lors du passage dans la flamme le ferrocène et le PVF se dégradent en formant des particules de fer avec des cinétiques différentes, d'abord le ferrocène qui forme des particules qui ont la possibilité de s'agglomérer pour former des NTC puis le PVF qui se dégrade et forme à son tour des particules qui ne peuvent s'agglomérer, forment des nanoparticules enrobées de carbone et recouvrent les NTC en cours de croissance. Le benzène résiduel, non ou incomplètement dégradé, peut aussi favoriser la formation de suie.

2.2.3 Ferrofluide de maghémite

Cette expérience a déjà fait l'objet d'examens au paragraphe 2.2). Toutefois, il nous est apparu intéressant de réexaminer les résultats obtenus notamment pour des raisons de reproductibilité (les présentes expériences ont été réalisées six mois après les premières). Le lot de maghémite est aussi différent. La solution est légèrement plus concentrée à 90 g/l. On obtient à nouveau une forte densité de NTC couvrant les fibres et les mèches. Sur la figure 69 on observe une zone qui a été « désagrégée » lors des

manipulations nécessaires aux observations. On note une certaine régularité dans la forme des NTC, leur diamètre est de l'ordre de 100 nm, parfois la forêt ressemble à une anémone de mer (voir en haut à gauche de la figure 70) suggérant une croissance des NTC sur un amas de catalyseur.

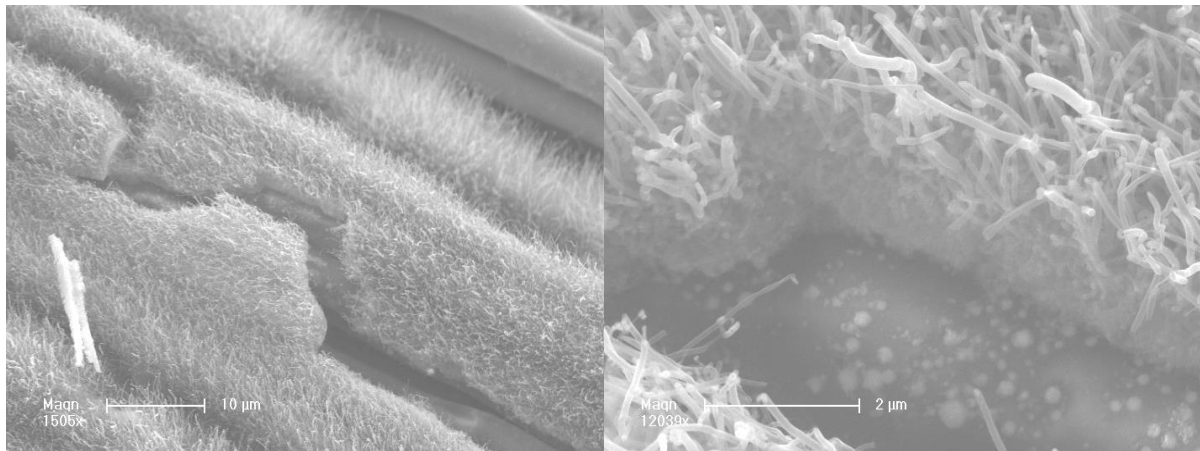


Figure 69 : Forêt de NTC sur un lit de ferrofluide.

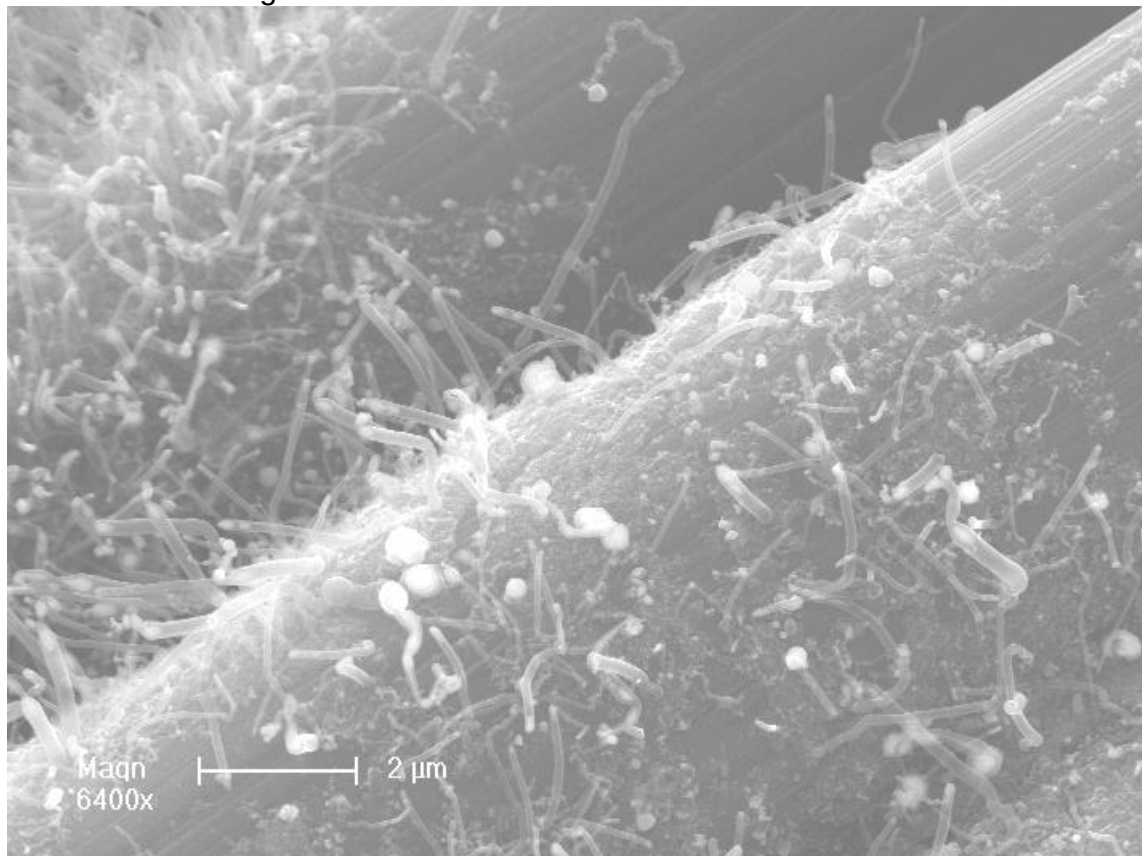


Figure 70 : Vue détaillée d'une zone à faible densité de NTC

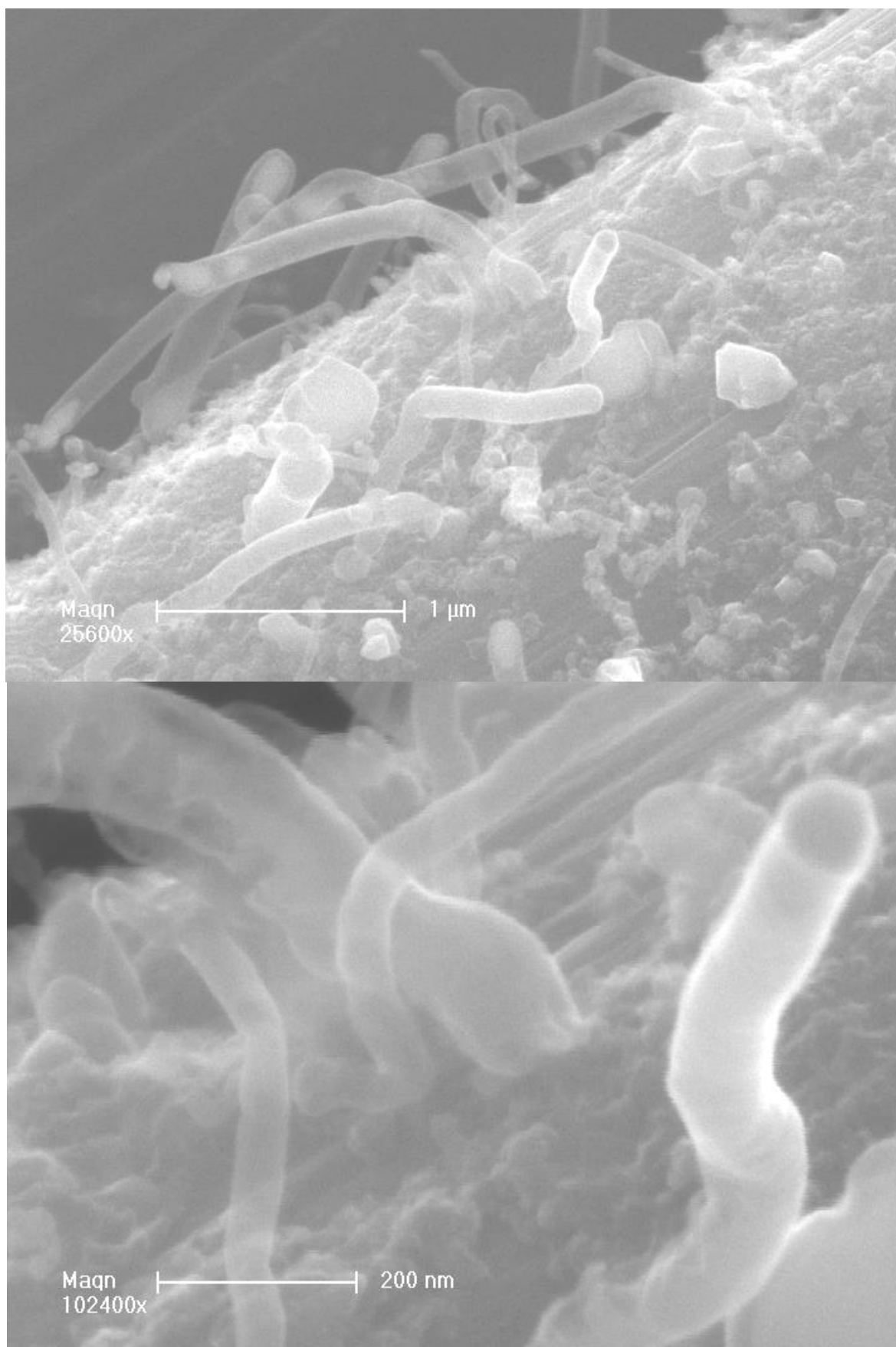


Figure 71 : Vue à très fort grossissement des zones de naissance des NTC

Les NTC sont parfois remplis de particules métalliques la plupart du temps à leur extrémité, dans quelques cas on note la présence de particules siégeant à l'extrémité du NTC (figure 70 centre haut). A ces forts grossissements (figure 71) on s'intéresse à l'ancrage des NTC lorsque la couche de catalyseur est extrêmement fine. Sur la photographie du haut on voit distinctement des particules de différentes granulométries aux faces anguleuses (< 30 nm jusque 300 nm). Sur l'image du bas il semble que le pied du NTC central soit ancré dans la fibre ou pour le moins solidement attaché ; on n'y distingue pas de couche intermédiaire.

Le ferrofluide favorise la formation de NTC droits, creux incluant des particules métalliques (figure 72). Sur la figure 73 on met en évidence une terminaison effilée ; la partie extrême est remplie de métal. Ces images donnent des informations sur les mécanismes de formations sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre IV. On remarque aussi la présence de NFC et de NTC compartimentés en faible proportion.

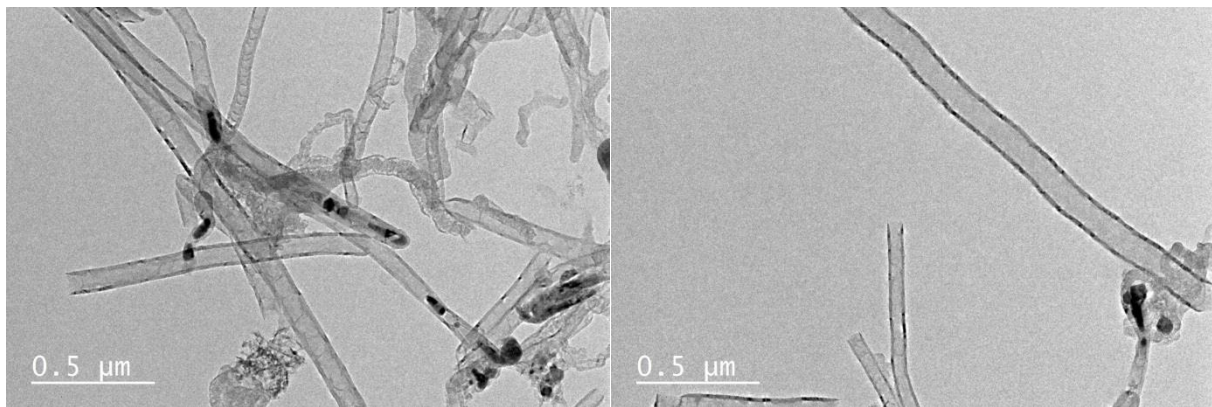


Figure 72 : Présence de NTC droits, creux, compartimentés et de nanofibres.

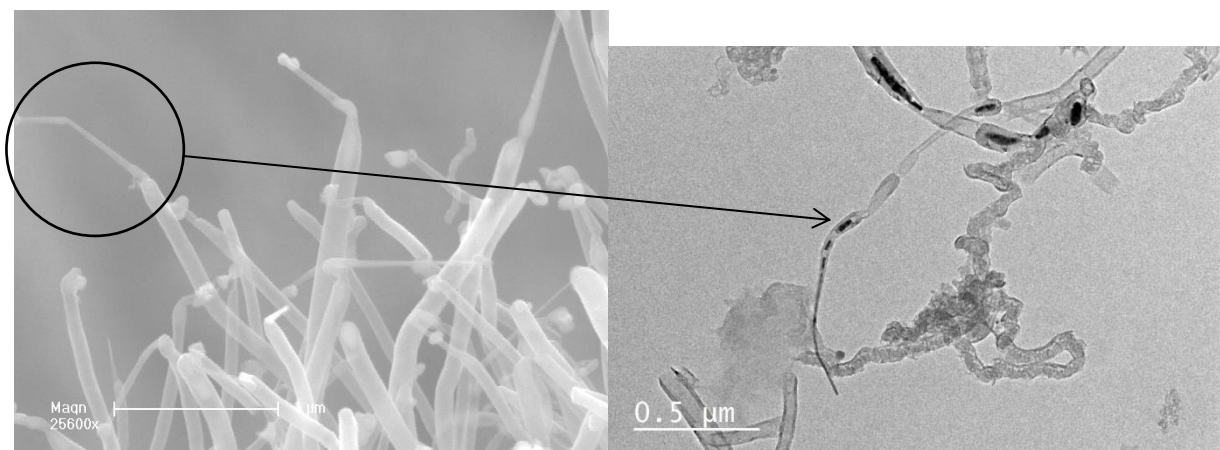


Figure 73 : Extrémité effilée

2.2.4 L'oxyde de fer Fe_3O_4 – Magnétite

Cet oxyde de fer est un candidat intéressant pour son utilisation comme catalyseur de croissance des NTC. Son degré d'oxydation est inférieur à l'oxyde de fer III (Fe_2O_3), il constitué d'un mélange $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Il se présente sous forme de poudre noire. Après pulvérisation et séchage, il se forme une croûte compacte à la surface des bandes HTA 40. L'épaisseur de cette croûte est comprise entre 1 et 3 μm . On relève la présence de quelques particules assez grossières (une des dimensions >10 μm).

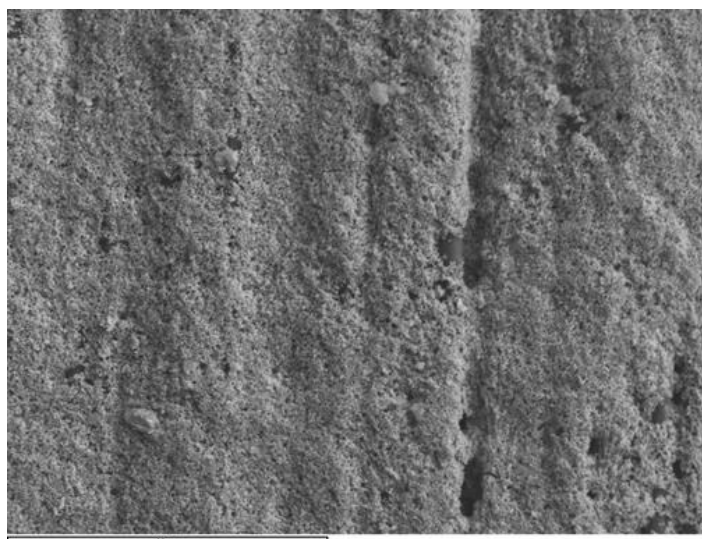


Figure 74 : Couche de Fe_3O_4 déposée sur les mèches

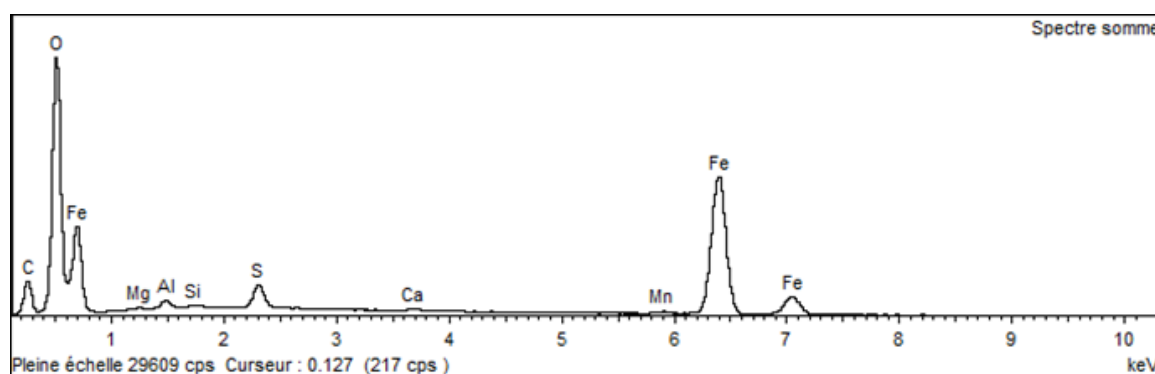


Figure 75 : Analyse EDX de la couche

L'analyse élémentaire de cette surface est présentée sur la figure 75. Sont présents les éléments suivants :

- Carbone, oxygène, fer, soufre et traces de magnésium, aluminium, silicium, calcium et manganèse.

Les éléments sous forme de traces peuvent provenir de la fibre de verre sous-jacente (manganèse ?).

La densité de NTC recouvrant les fibres est élevée (figure 76). On obtient la formation de NTC enchevêtrés de nature assez semblable à celle observée avec le Ferrofluide. Cependant, la présence de NTC dont la forme est tortueuse est plus marquée. La distribution des diamètres est très large comme l'indique la figure 77.



Figure 76 : Vue sur la forêt de NTC

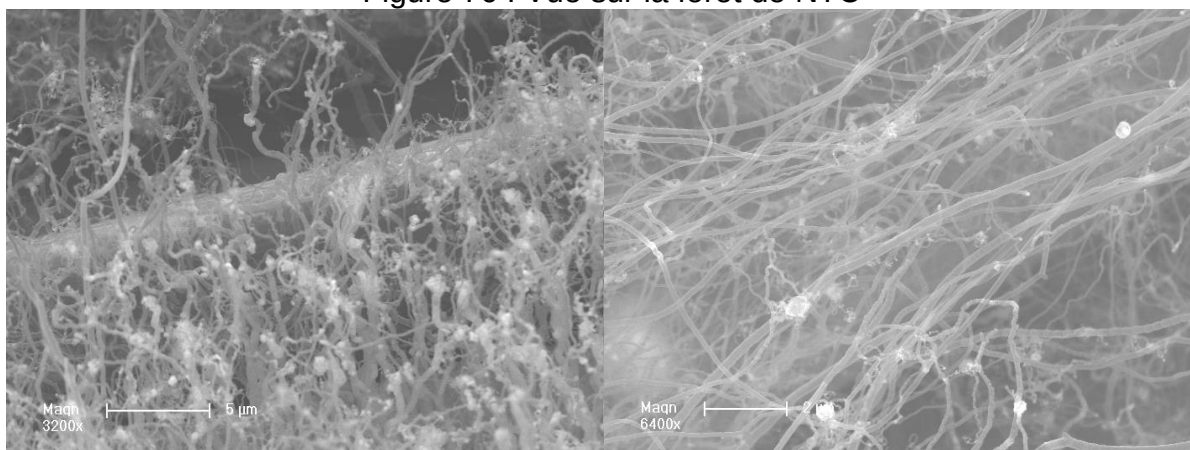


Figure 77 : Forme des NTC

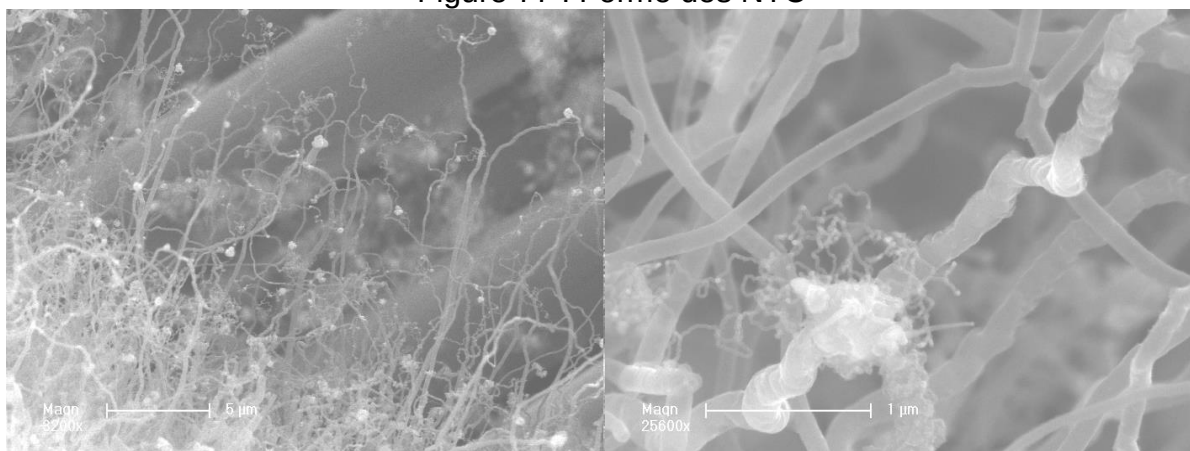


Figure 78 : Terminaison des NTC avec particules métalliques.

Une grande quantité de NTC est terminée par des particules métalliques visibles, non incluses dans le tube. Quelques particules sont aussi fixées à l'extérieur du tube sur la partie courante (figure 77). Sur la figure 78, à droite, on remarque la présence d'une particule de terminaison sur laquelle ont cru de très fins filaments dont le diamètre est de l'ordre de 20 nm dont on devine que leur propre extrémité est terminée par une nanoparticule métallique. On remarque que cette particule dont la taille approche 800 nm est constituée d'un agglomérat de particules plus petites. Autour de cette singularité on note la présence de NTC compartimentés, à croissance « bambou-botte » et de nanofibres. C'est ce que confirment les examens au TEM (figure 79). On constate pour les structures compartimentées la fréquence très rapprochée des compartiments.

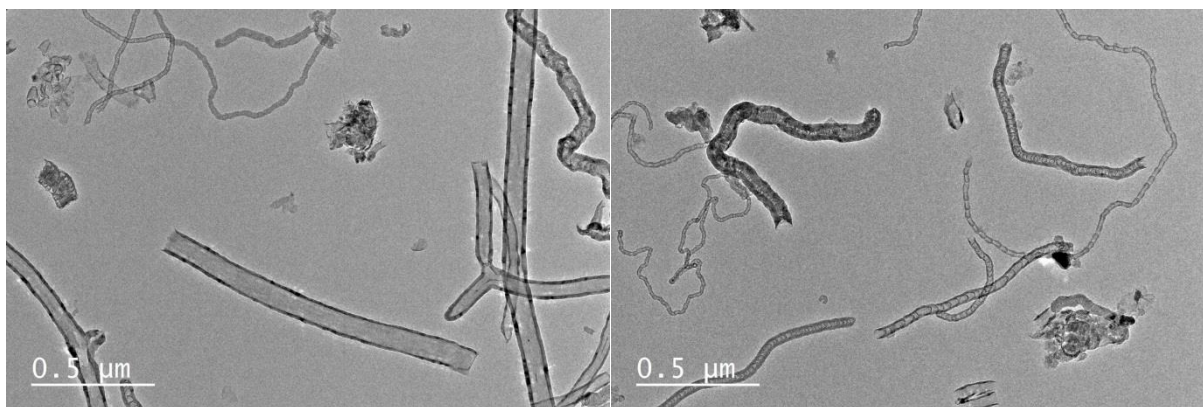


Figure 79 : Echantillon de NTC examinés au TEM.

2.2.5 L'oxyde de fer Fe_2O_3 – Hématite

Après pulvérisation, il se forme une couche rougeâtre sur les mèches comme montré sur la figure 53. Un examen au MEB de la couche après pulvérisation révèle une répartition des particules de Fe_2O_3 assez hétérogène (figure 80). Les couches les plus épaisses d'oxyde, non conductrices, sont blanches sur la photo. La taille individuelle des particules les plus fines est inférieure à 500 nm.

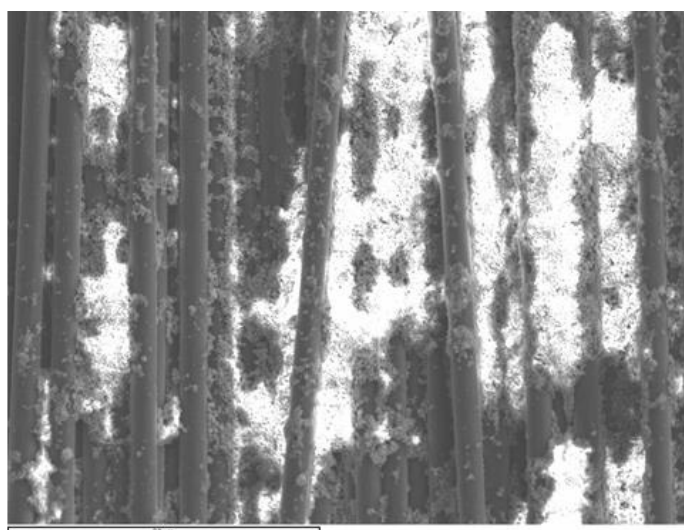


Figure 80 : Couche d'hématite sur les mèches

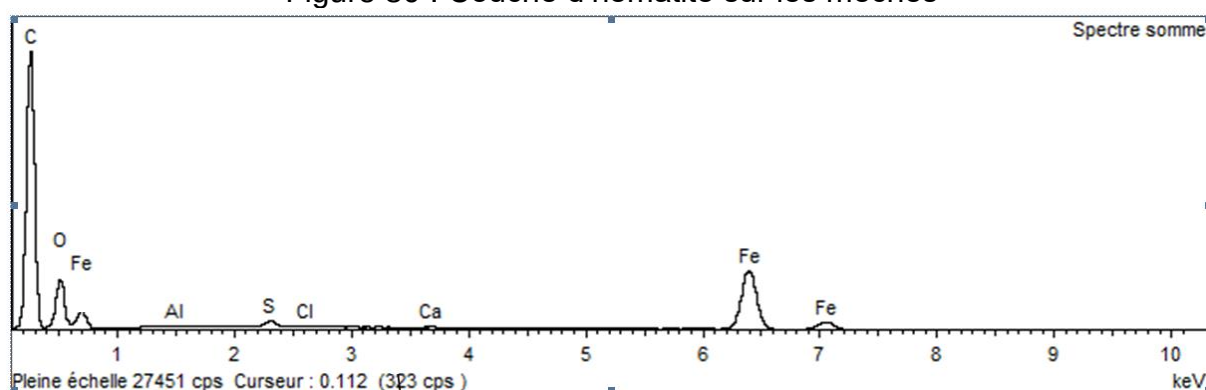


Figure 81 : Analyse EDX de la couche.

L'analyse élémentaire de cette surface est présentée sur la figure 81. Sont présents les éléments suivants :

- Carbone, oxygène, fer, soufre et traces d'aluminium, de chlore, de calcium.

Les éléments sous forme de traces peuvent provenir de la fibre de verre sous-jacente. L'origine du Chlore n'est pas déterminée.

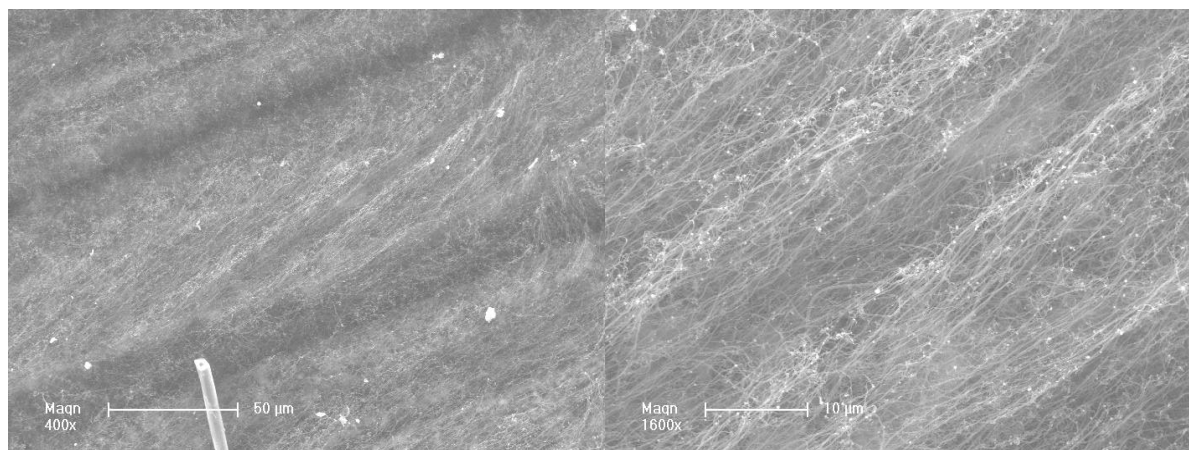


Figure 82 : Vue sur la forêt de NTC

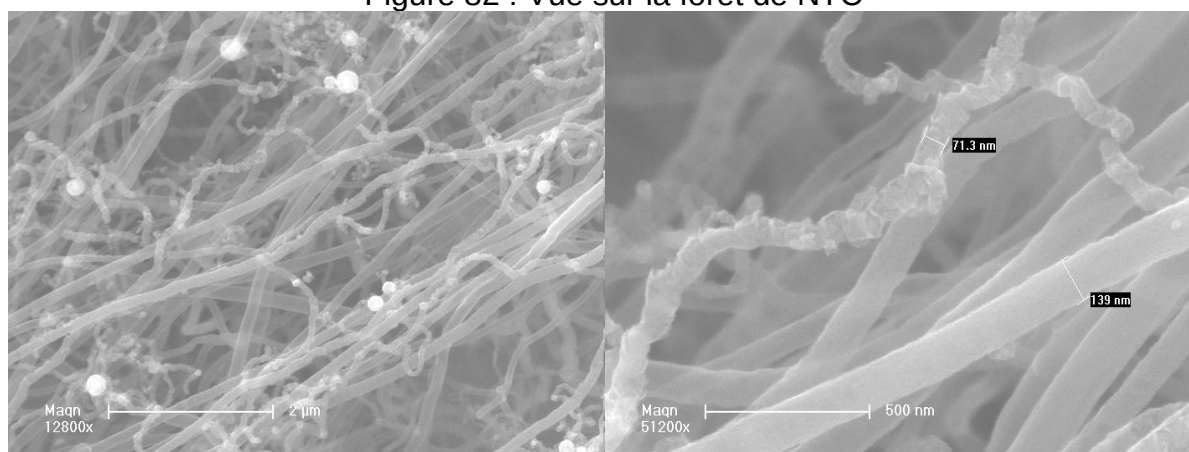
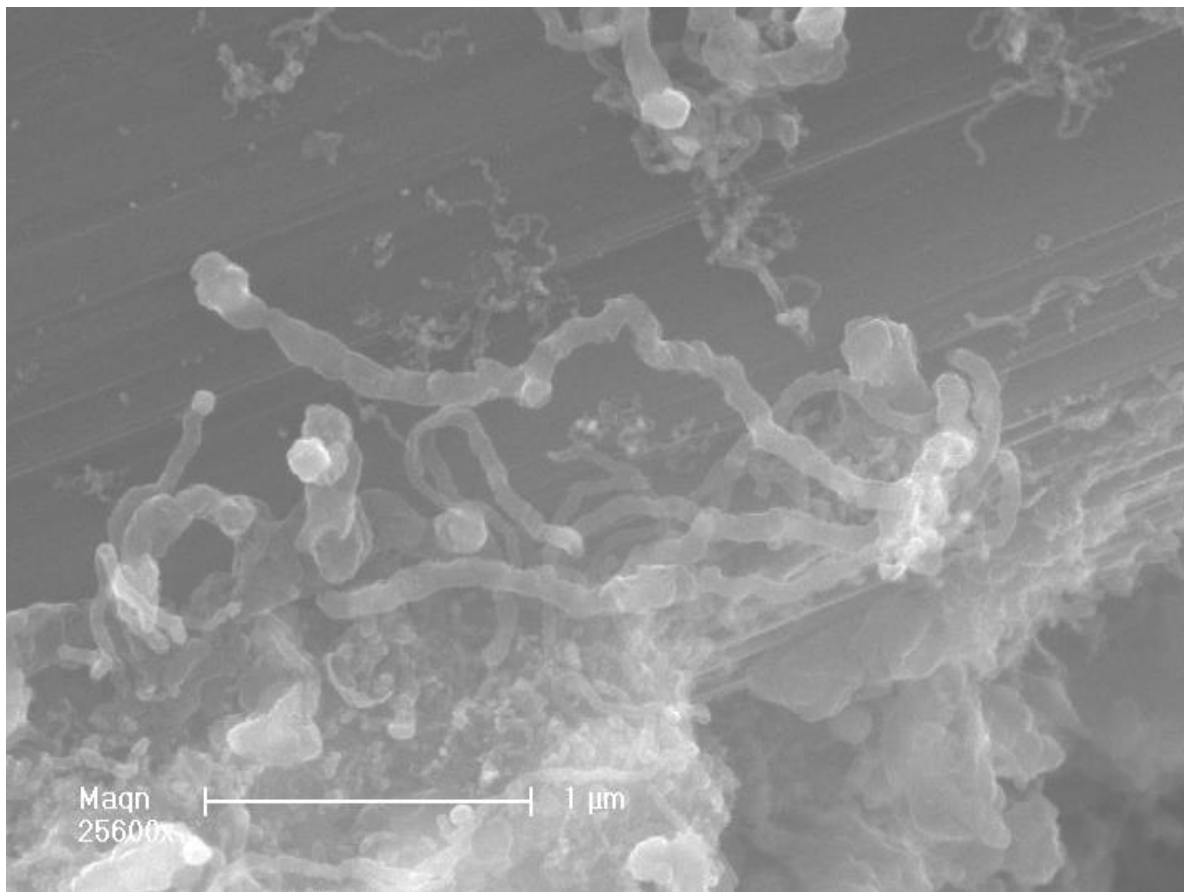


Figure 83 : Vue détaillée des NTC

La densité des NTC est importante (figure 82). Les nanotubes sont longs, droits. Ils sont terminés par une particule métallique plutôt sphérique comme indiqué sur la figure 83, suggérant un métal ayant fondu. Le diamètre des NTC varie de 80 à 140 nm. Sur les figures 84 et 85, on s'intéresse à la croissance des NTC sur des amas de particules. Sur la particule blanchâtre au centre droite de l'image on voit distinctement trois ou quatre NTC prendre naissance. Le plus long, est très probablement compartimenté et son extrémité est formée avec une nanoparticule métallique. Les nanotubes sont bien ancrés sur la particule native. Ce mode de croissance est confirmé sur une fibre de verre comme indiqué sur la figure 86. Ces images nous donnent des informations capitales pour appréhender les mécanismes de croissance des filaments. Les images TEM de la figure 87 confirment la cohabitation de NTC creux, droits et compartimentés. On note la formation d'un NTC compartimenté en Y.



Figures 84 : Croissance de NTC sur un amas de particules

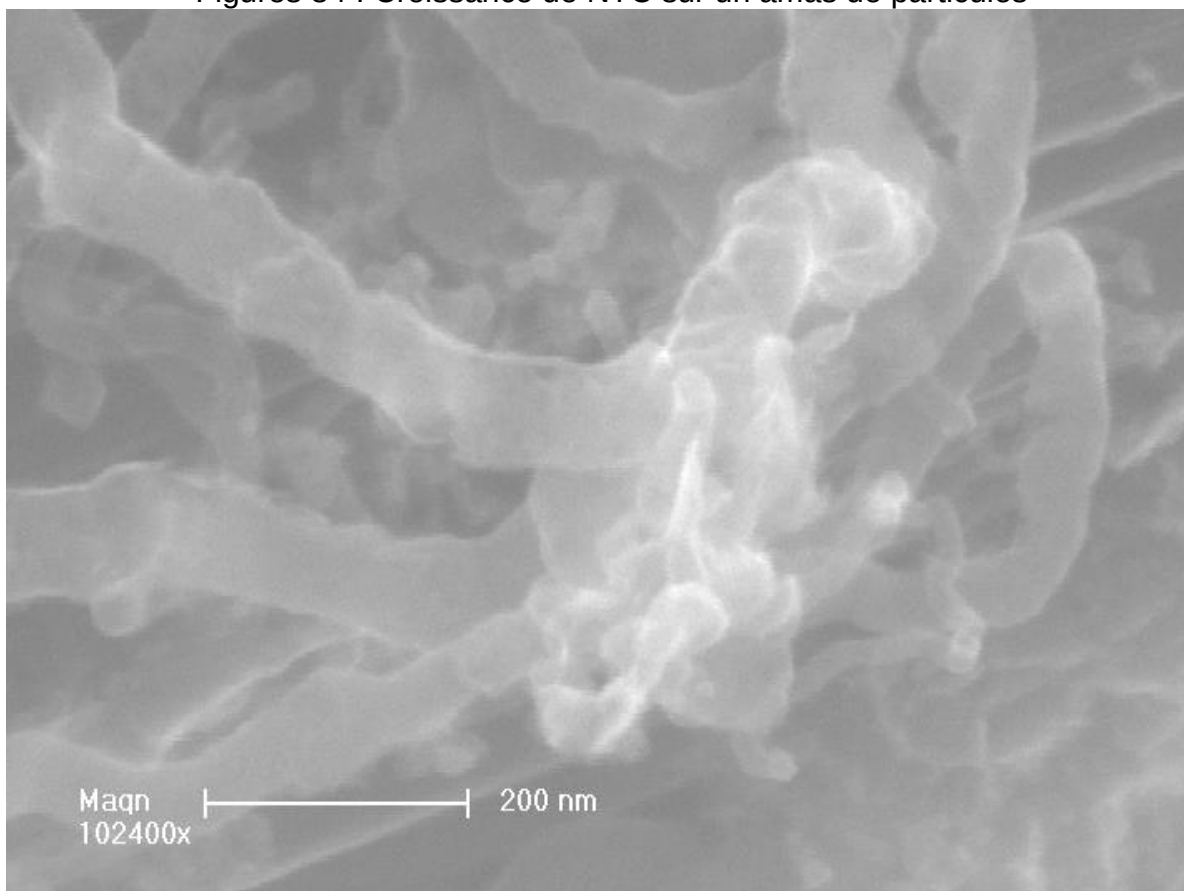


Figure 85 : Zoom sur la naissance des NTC

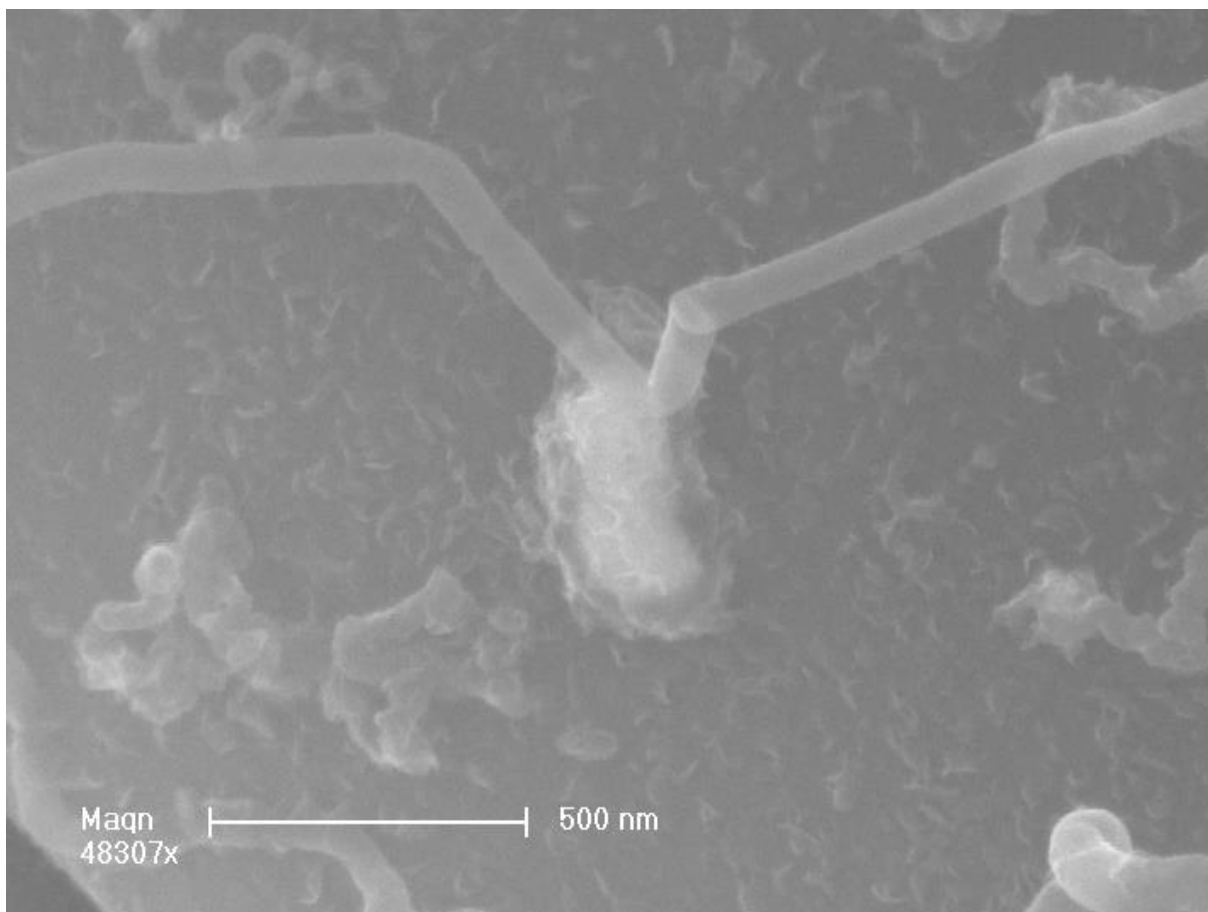


Figure 86. NTC formés à partir d'une particule (sur une fibre de verre de la trame).

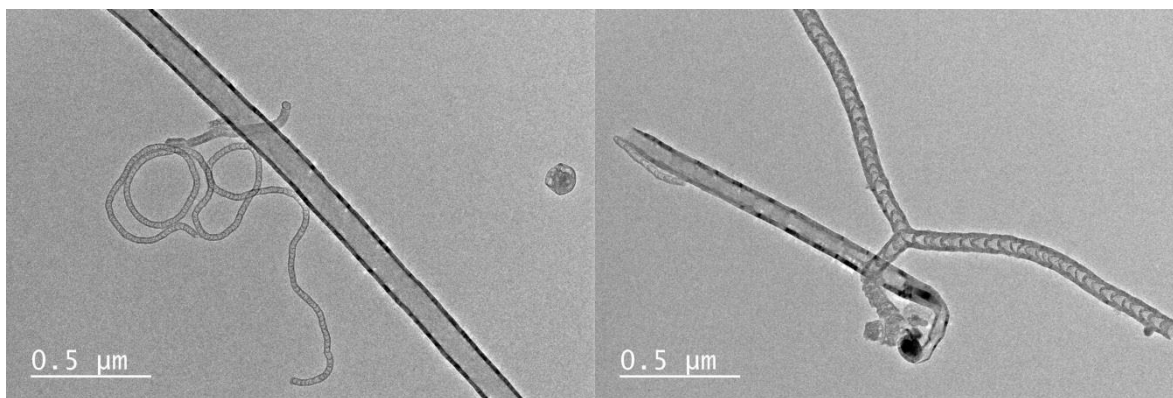


Figure 87 : Images TEM des NTC droits, creux et compartimentés.

2.3.6 Le Chlorure de Nickel hexahydrate

Ce composé de formule $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme d'une poudre verdâtre. Dissout dans l'éthanol, il conserve sa couleur verdâtre. L'examen au MEB et l'analyse EDX réalisés quelques jours après la pulvérisation révèlent qu'il reste assez peu de produit à la surface des fibres. Seules quelques particules et traces de Nickel sont visibles à l'examen et à l'analyse (figures 88 et 89)

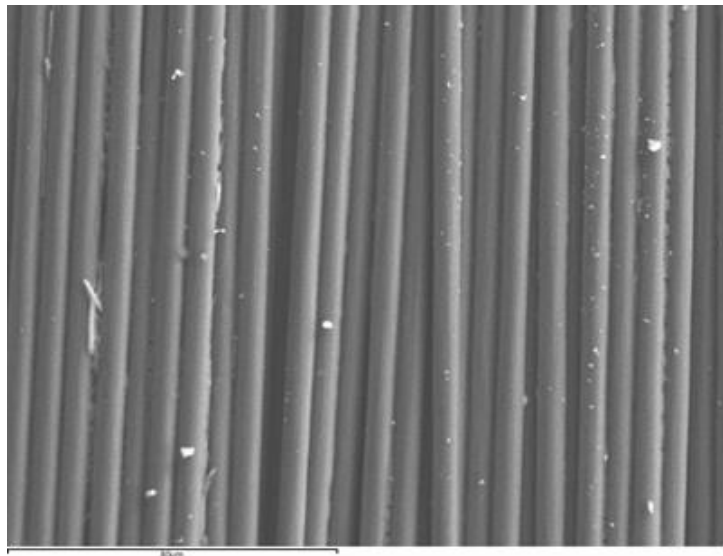


Figure 88 : Examen MEB de la surface des fibres après pulvérisation

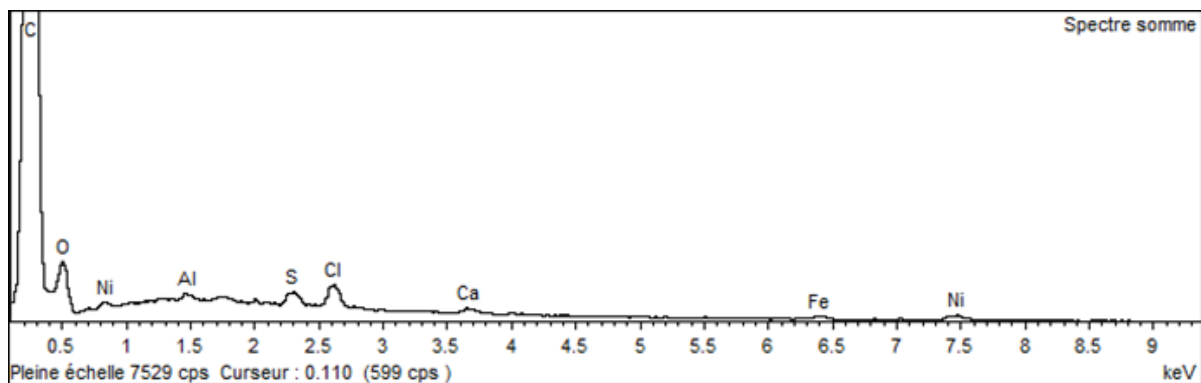


Figure 89 : Analyse EDX de la surface des fibres.

Néanmoins les expériences réalisées quelques minutes après séchage de la solution pulvérisée montrent la formation de nombreux nanotubes recouvrant la totalité des mèches. Globalement les nanotubes sont plus fins que ce que nous avons obtenu dans le cadre de cette série d'expériences. Leur diamètre est centré autour de 50 nm. Ça et là quelques NTC plus grossiers sont visibles. En revanche, ils sont visiblement tous compartimentés comme le suggère la figure 91 et le confirme les examens au TEM (figures 92 à 94).

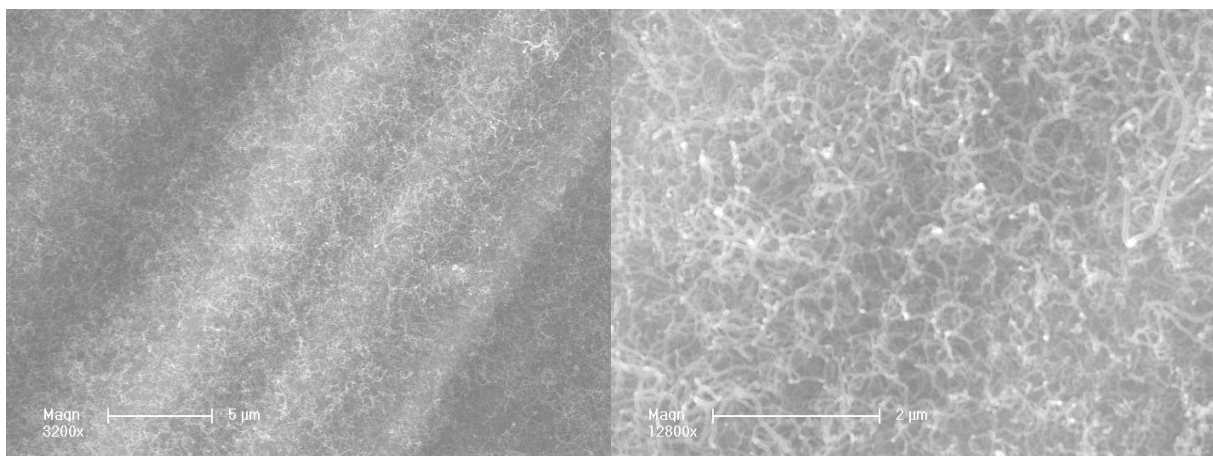


Figure 90 : Vue de forêts de nanotubes recouvrant les fibres

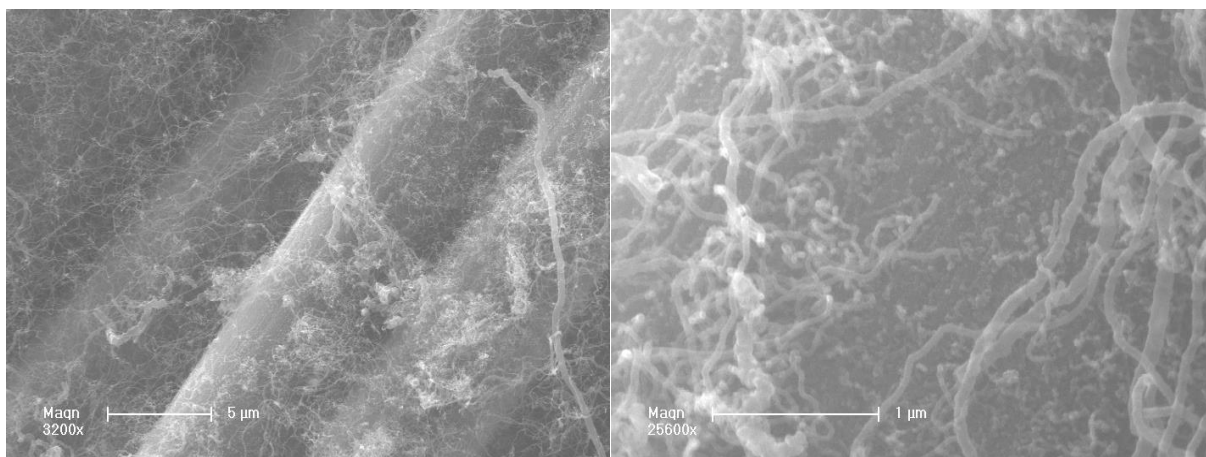


Figure 91 : Vue détaillée des nanotubes

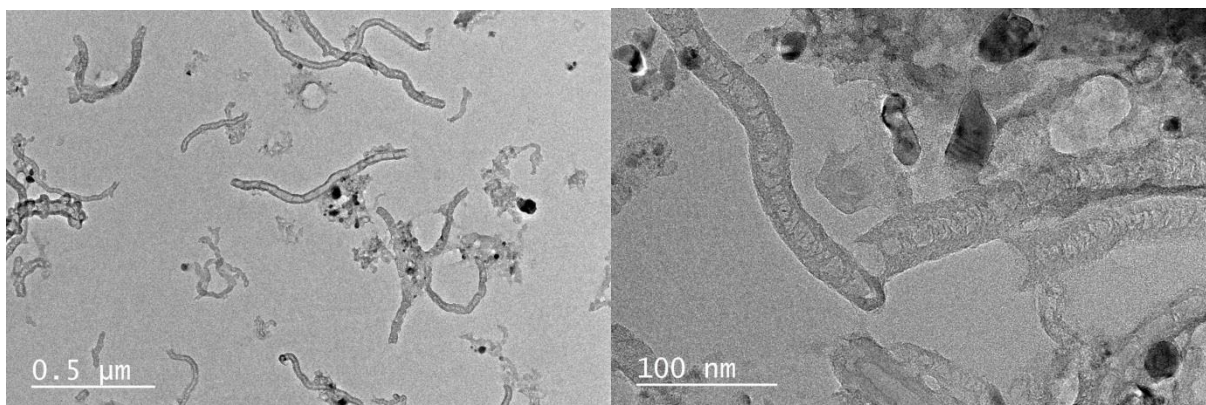


Figure 92 : Nanotubes compartimentés

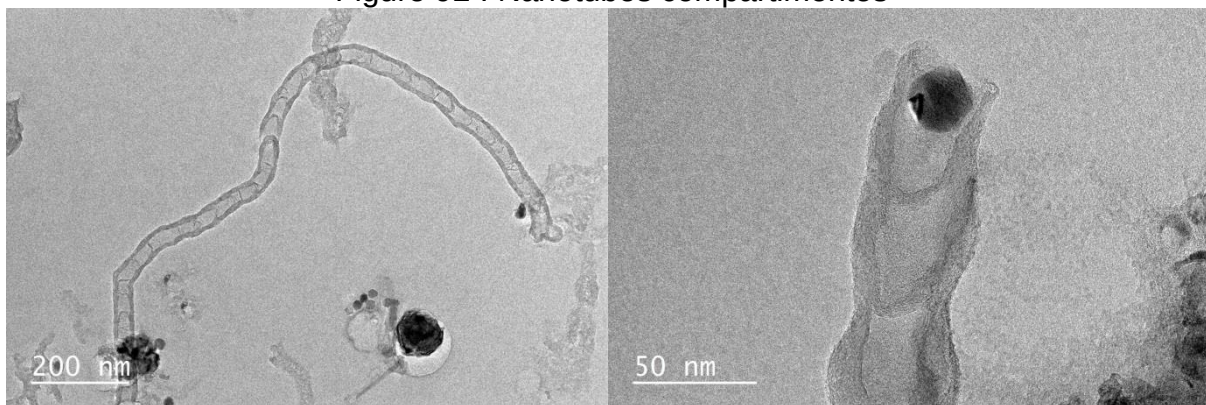


Figure 93 : Nanotubes compartimentés et particule incluse.

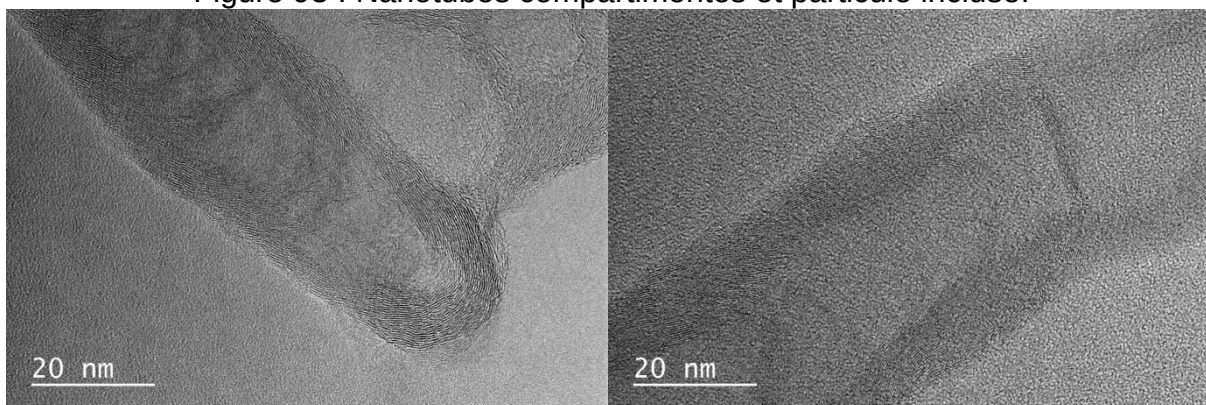


Figure 94 : Détail des parois des NTC.

Les parois des compartiments sont constituées de feuillets mal organisés qui ondulent (cf figure 94). La particule visible sur la figure 93 présente des facettes bien marquées indiquant que la particule n'a pas fondu. On ne relève pas la présence de particules incluses ou visibles aux extrémités des NTC.

2.3.7 Le nitrate de fer nonahydraté

De formule $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, il est obtenu en par réaction du fer avec de l'acide nitrique. Connu également sous le nom de nitrate ferrique, il se présente sous forme d'une poudre jaunâtre. Dilué dans l'éthanol il conserve cette couleur.

Nous n'avons pas pu réaliser d'examens et d'analyses de ce dépôt. Seules des images MEB ont été effectuées. Les résultats sont très similaires à ce que nous avons obtenu avec les oxydes métalliques. La couverture des mèches est dense localement les NTC sont assez grossiers (diamètre supérieur à 200 nm) mais droits. Les plus fins étant les plus tortueux.

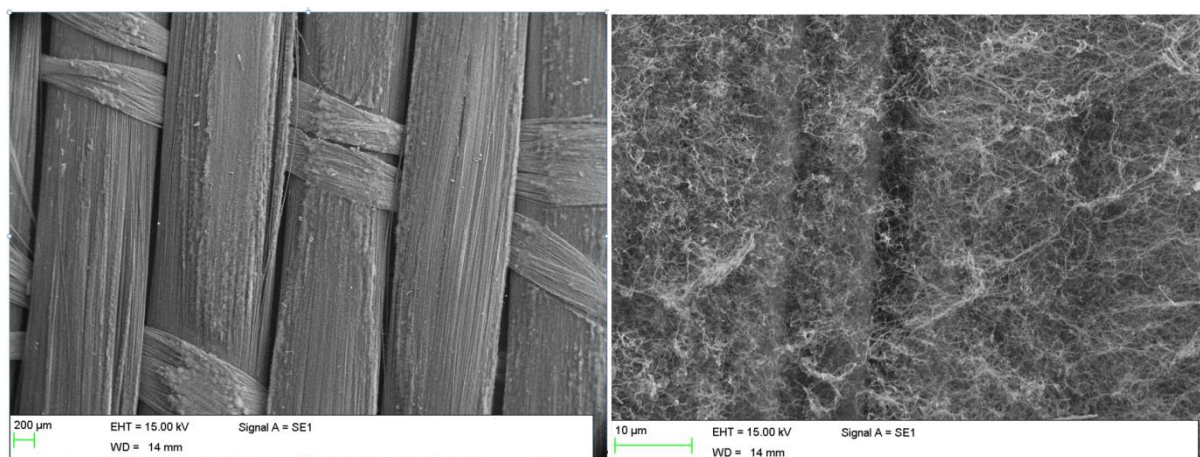


Figure 95 : Couverture des mèches et forme des NTC

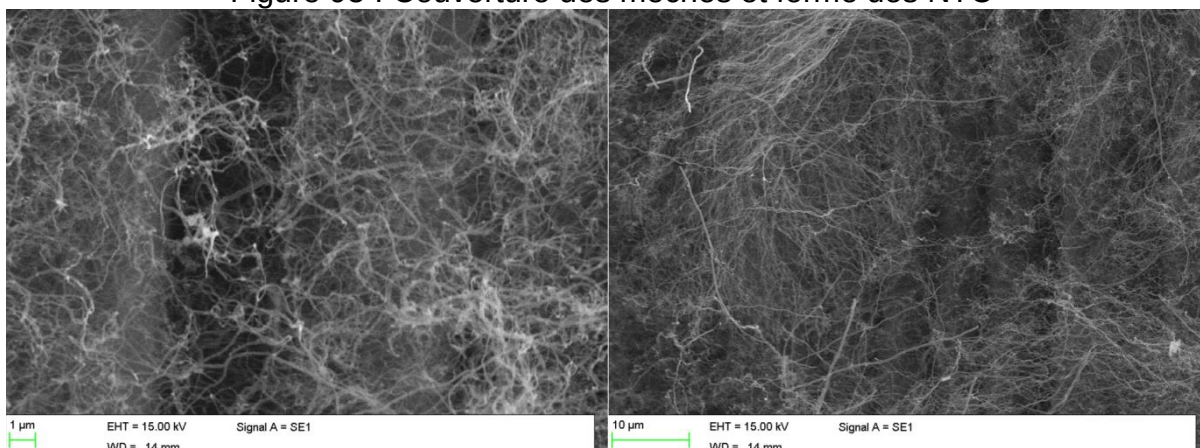


Figure 96 : Vue des NTC

2.3.8 Examen micrographiques complémentaires

Examen des enrobages X500 et X1000.

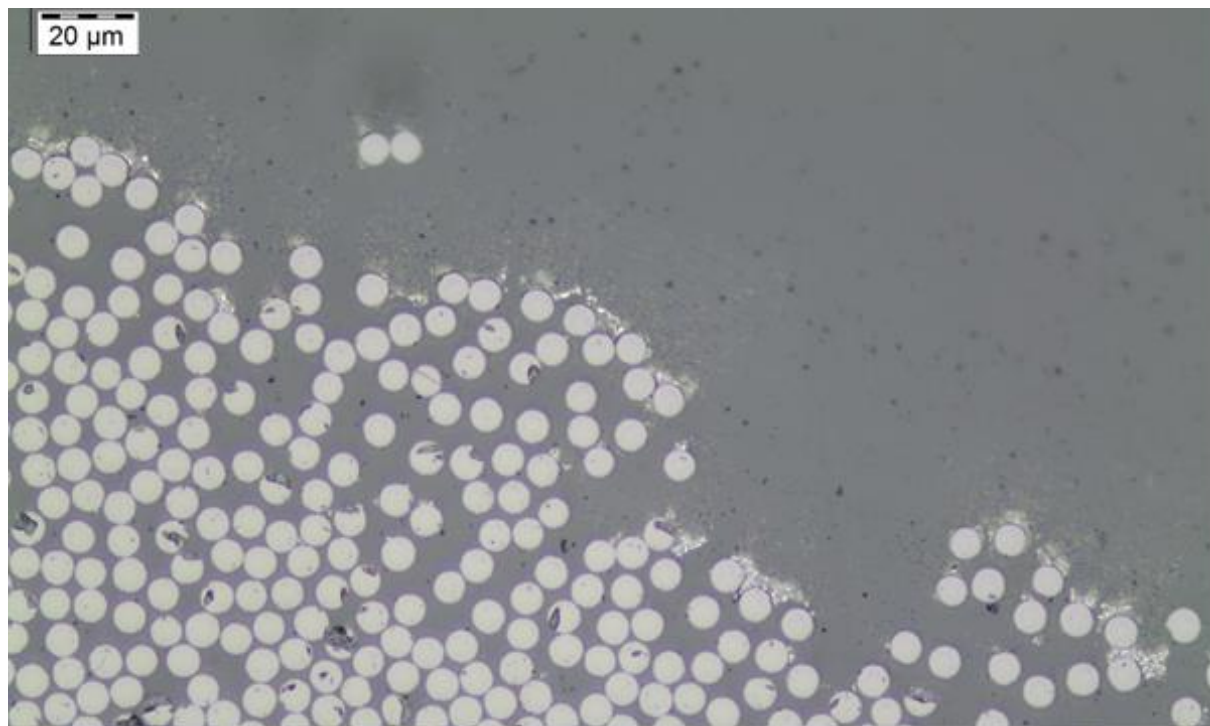


Figure 97 : Ferrocène X500

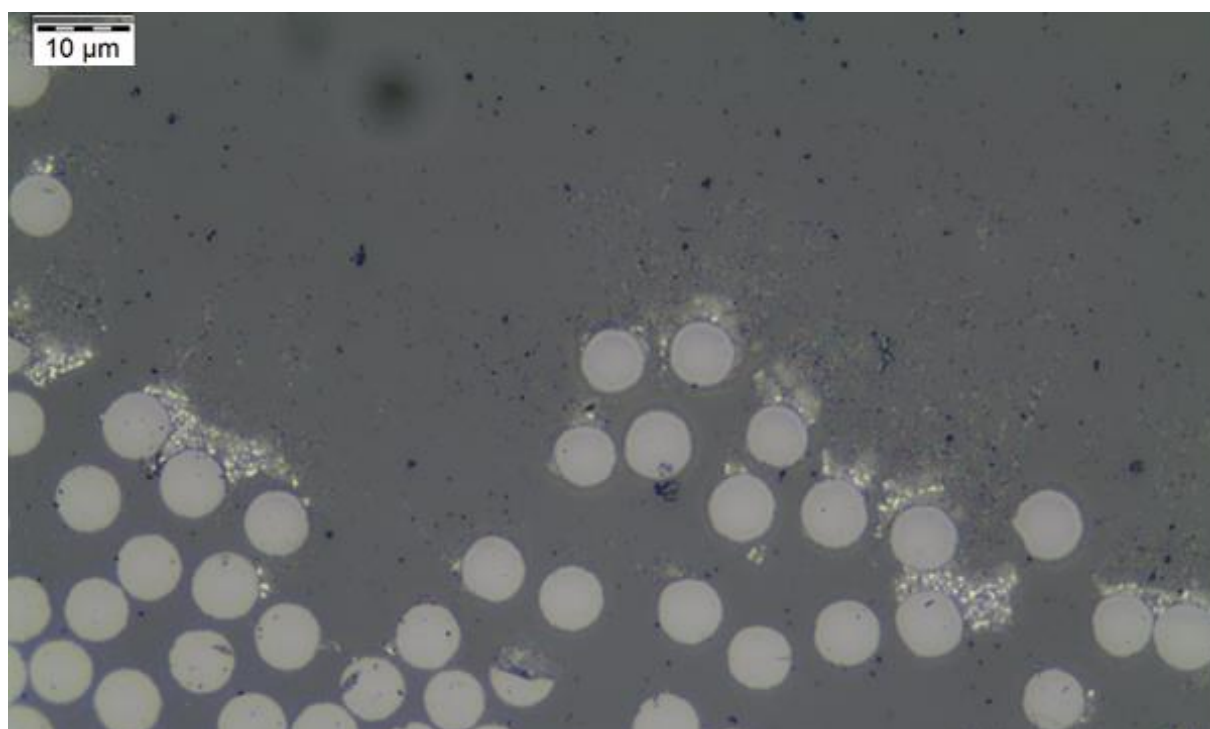


Figure 98 : Ferrocène X 1000

Couche de catalyseur épaisse de 2 à 5 µm.
Longueur des NTC : 10 à 20 µm
NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

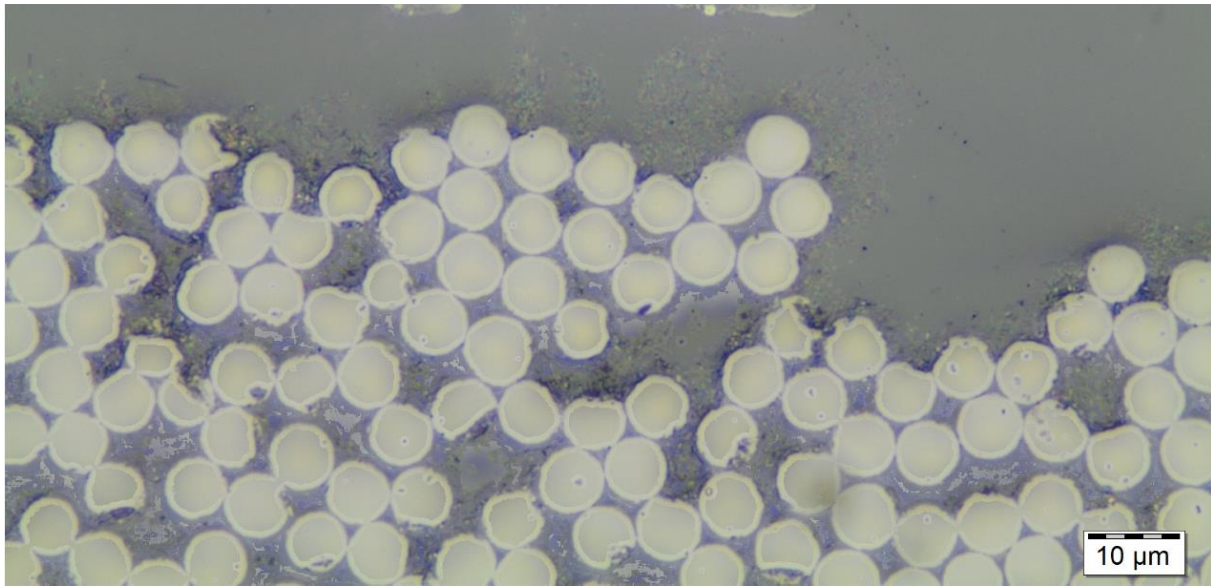


Figure 99 : Polyvinylferrocène X1000

Couche de catalyseur épaisse de 1 à 2 μm .
 Longueur des NTC : 5 à 15 μm
 NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

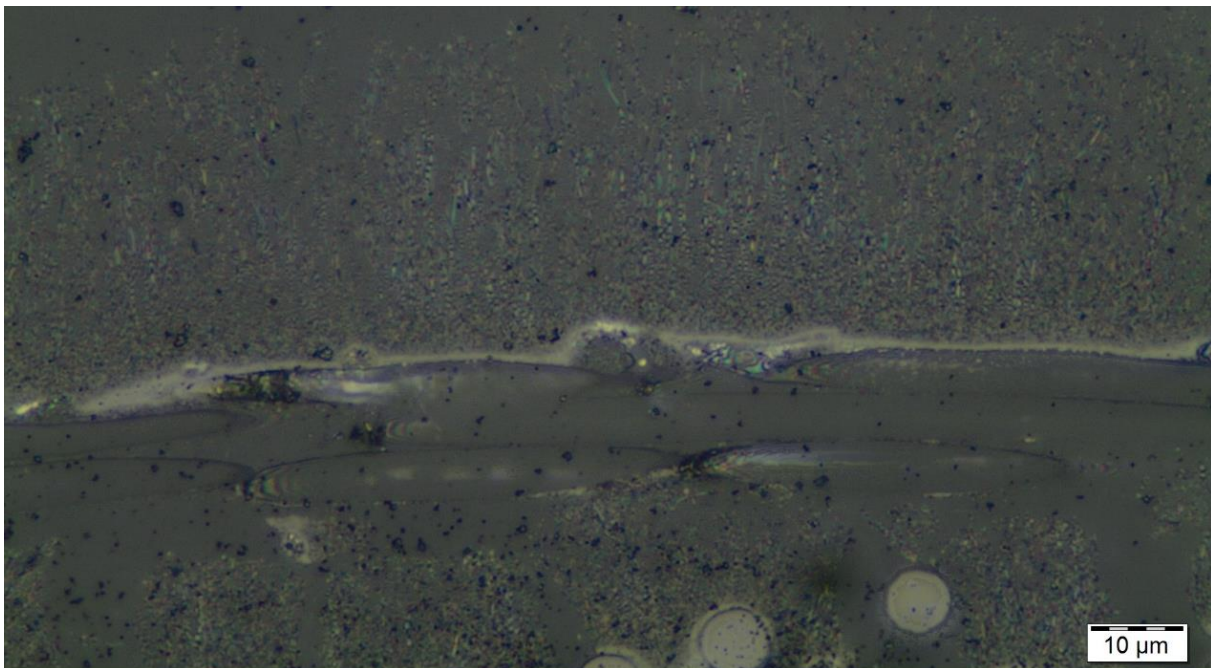


Figure 99 : Ferrofluide X 1000

Couche de catalyseur épaisse de 1 à 3 μm .
 Longueur des NTC : 15 à 30 μm
 NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

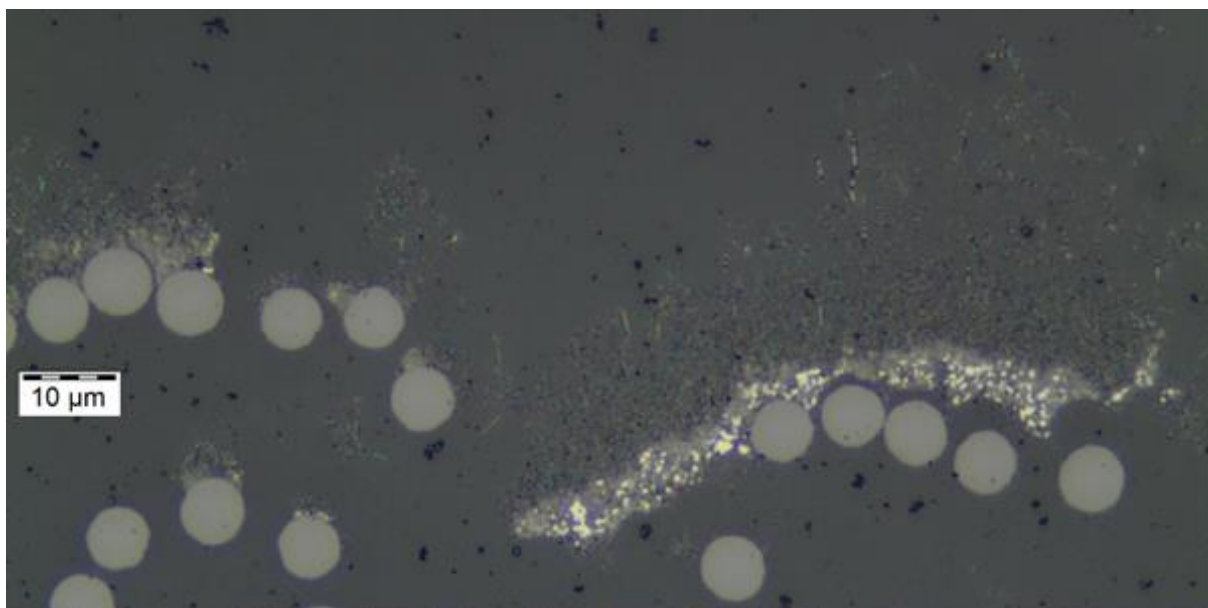


Figure 100 : Hématite X 1000

Couche de catalyseur épaisse de <1 à $5\ \mu\text{m}$.
 Longueur des NTC : 5 à $30\ \mu\text{m}$
 NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

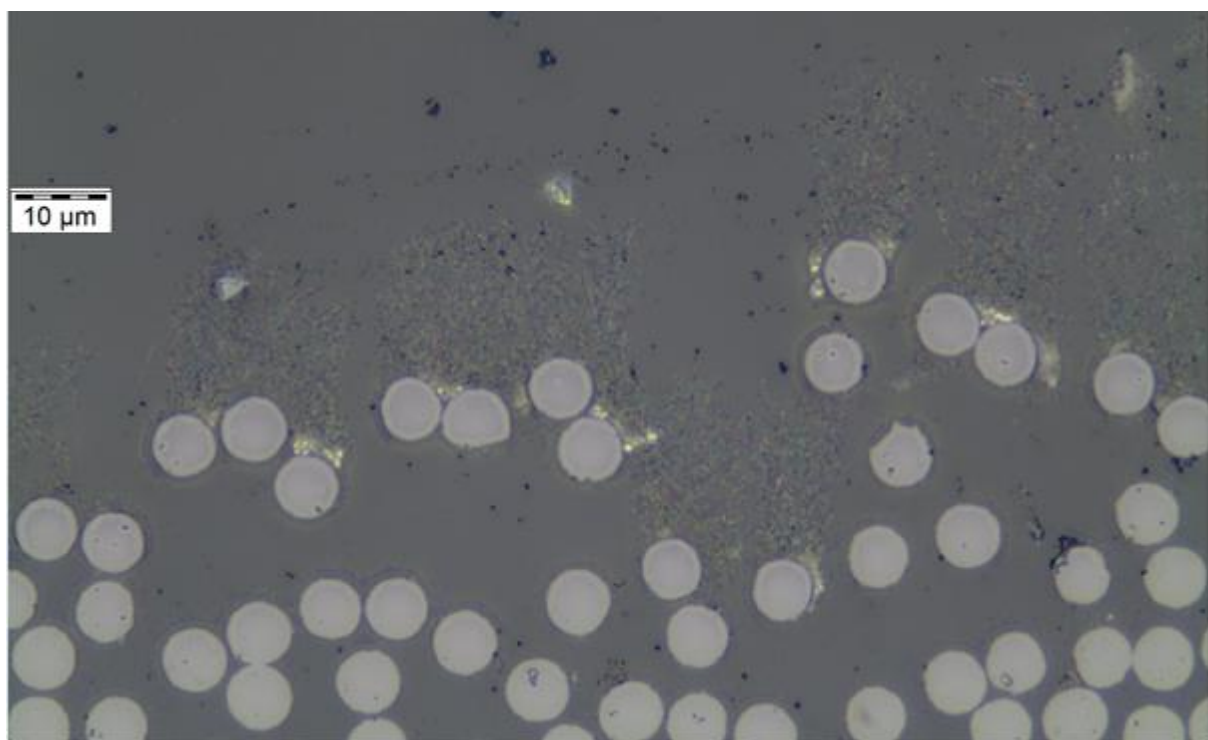


Figure 100 : Magnétite X1000

Couche de catalyseur épaisse de <1 à $2\ \mu\text{m}$.
 Longueur des NTC : 20 à $50\ \mu\text{m}$
 NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

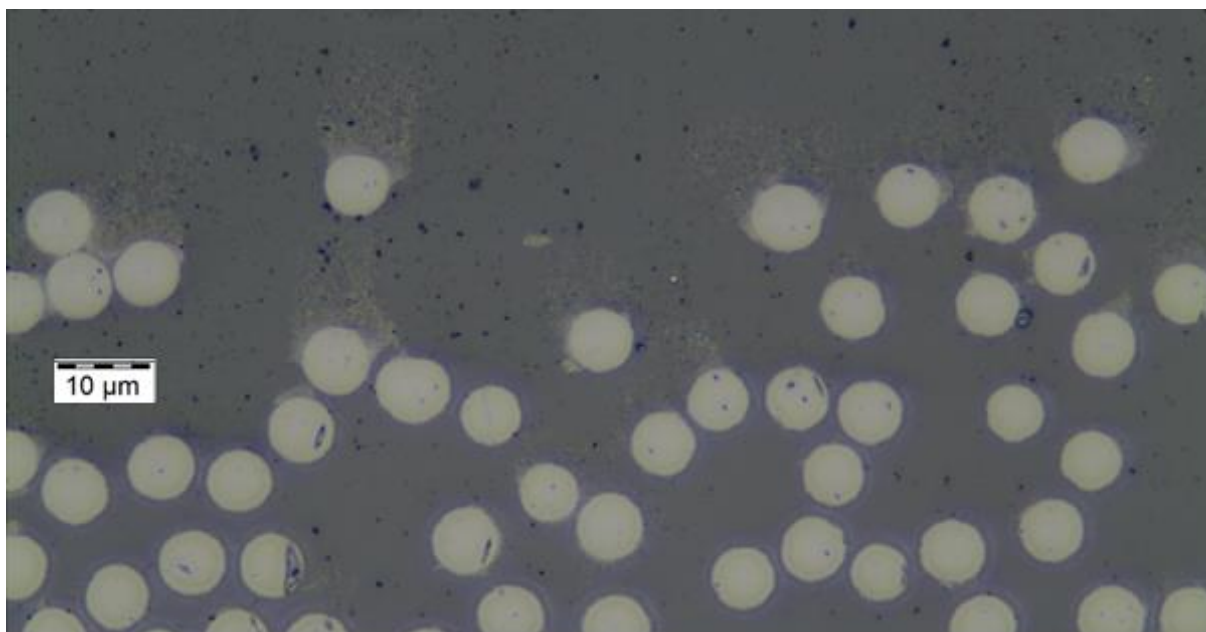


Figure 101 : Nickel X 1000

Couche de catalyseur épaisse de <1 à $2\ \mu\text{m}$.
 Longueur des NTC : 5 à $15\ \mu\text{m}$
 NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

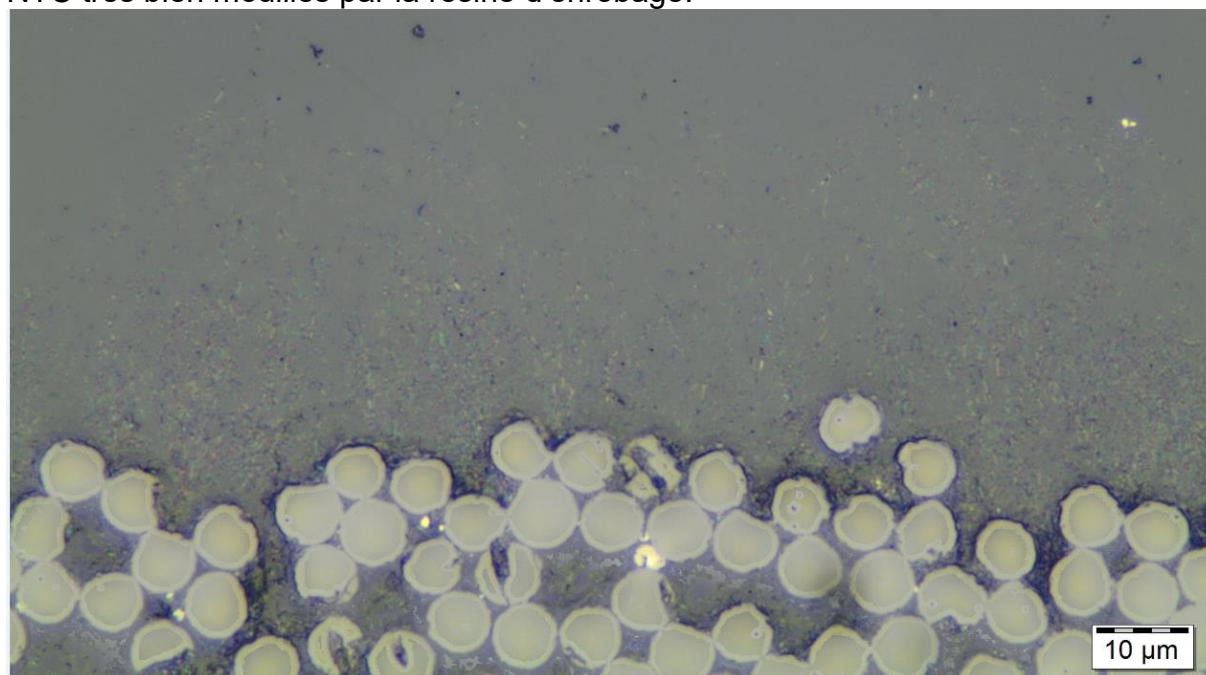


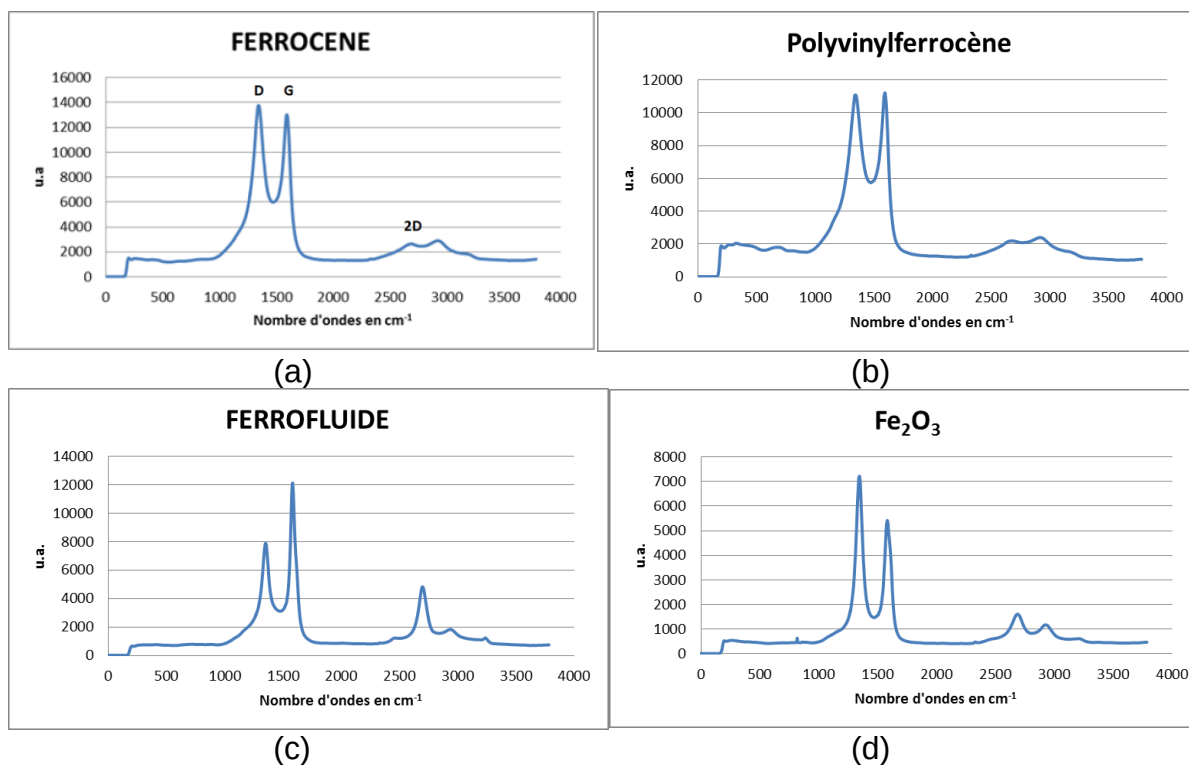
Figure 102 : Nitrate de fer X1000

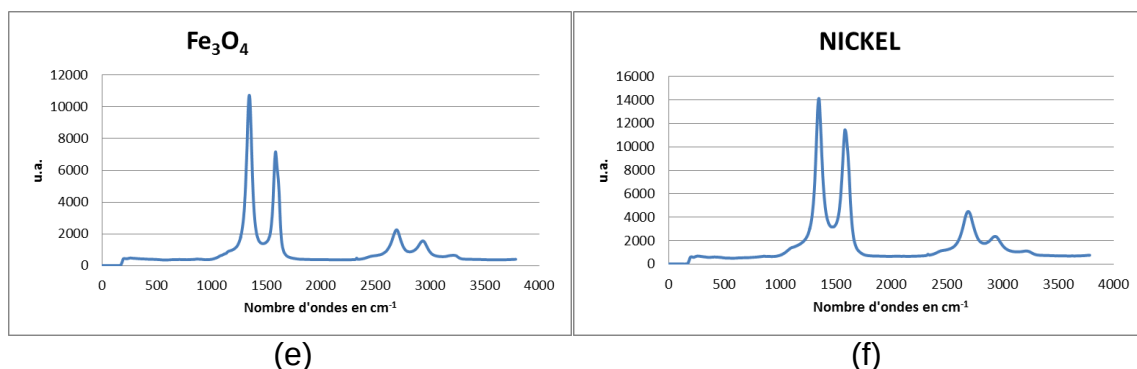
Couche de catalyseur épaisse de 1 à $3\ \mu\text{m}$.
 Longueur des NTC : 10 à $50\ \mu\text{m}$
 NTC très bien mouillés par la résine d'enrobage.

Tous ces examens révèlent que la nature du catalyseur revêt la plus haute importance.

2.2.8 Analyse des nanotubes par spectrométrie RAMAN

Les bandes issues des expériences examinées dans les paragraphes précédents ont fait l'objet d'analyses par spectrométrie RAMAN. L'appareil utilisé est un Spectromètre Raman Horiba modèle Labram BX40. La fréquence du laser est fixée à 532 et à une puissance de 1 mW. La résolution axiale maximale est de 1,3 μm . La durée du balayage est de 180 secondes dans le domaine de longueur d'ondes compris entre 250 et 3800 cm^{-1} . Chaque échantillon a été analysé en six endroits différents, dans des zones riches en nanotubes. L'analyse a porté sur les deux pics déjà décrits au chapitre II § 4.4) qui apparaissent environ à 1350 (bande D) et 1580 cm^{-1} (bande G) mais aussi sur le pic D' ou 2D, moins étudié, apparaissant à 2700 cm^{-1} . Comme déjà indiqué, la bande D est représentative du degré de désordre présent dans la structure carbonée, la bande G est caractéristique des vibrations dans le plan d'une liaison sp^2 idéale alors que la bande 2D premier harmonique de la bande D est toujours présente dans un échantillon graphitique. Cette bande a été utilisée préférentiellement par plusieurs auteurs pour caractériser le degré de cristallisation de NTC multiparois en utilisant le rapport I_{2D}/I_G plutôt que I_D/I_G [146-147], car l'intensité de cette bande est directement affectée par la présence de défauts au sein de la structure. Sur les figures 103 (a à f) on présente un spectre représentatif de chaque expérience. En abscisse sont représentées les intensités en unités arbitraires (a.u). Les résultats moyens sur les 6 analyses, ainsi que les écart-types, figurent dans le tableau XI. L'intensité des pics a été mesurée après traçage des lignes de bases et mesure des intensités caractérisées par la hauteur entre la ligne de base et le pic maximal.





Figures 103 : Spectres Raman des NTC formés sur les bandes HTA 40.

Référence catalyseur	I_D/I_G	Ecart-type	I_{2D}/I_G	Ecart-type
Ferrofluide	0,66	0,18	0,33	0,05
Nickel	1,23	0,02	0,3	0,05
Fe_3O_4	1,54	0,08	0,24	0,03
Fe_2O_3	1,37	0,08	0,21	0,02
Ferrocène	1,15	0,14	0,07	0,03
Polyvinylferrocène	1,03	0,07	0,06	0,06

Tableau XI : Qualité des NTC multiparois.

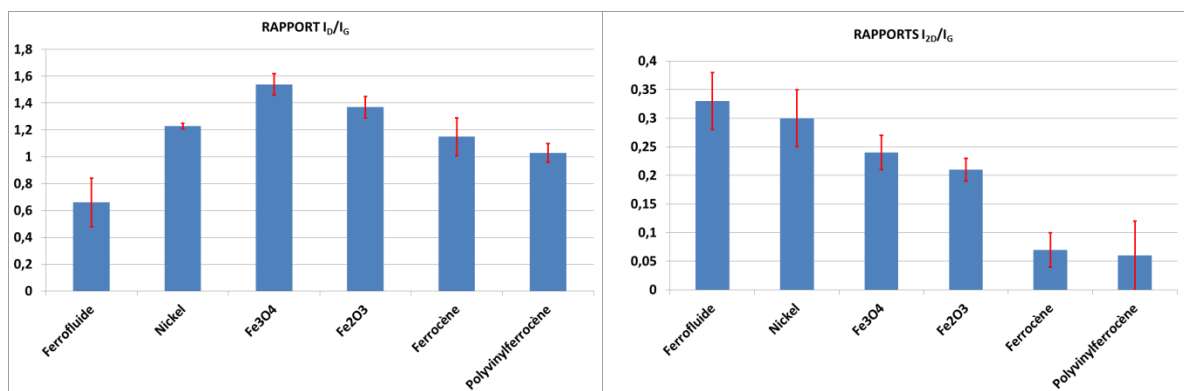


Figure 104 : Représentation graphique des rapports du plus au moins cristallins

Globalement les NTC obtenus sont de qualité assez moyenne avec un grand nombre de défauts. Les rapports I_D/I_G sont assez similaires les uns par rapports aux autres excepté pour le ferrofluide dont les deux rapports sont significativement représentatifs d'une plus haute cristallinité. Les NTC obtenus avec les deux métallocènes présentent les plus faibles rapports I_{2D}/I_G (plus de 3 fois plus faibles que les autres) indiquant la présence d'un grand nombre de défauts. Comme l'indique la figure 104 la meilleure qualité des NTC est obtenue avec le ferrofluide. **Ces résultats sont bien en accord avec les constats faits au MEB et au TEM.**

2.3.9 Influence de la granulométrie du catalyseur.

Pour mener à bien ces expériences nous nous sommes procuré deux échantillons de nanoparticules (NPs) de magnétite (Fe_3O_4) dont la granulométrie est calibrée de 5 ± 1 nm et 20 ± 2 nm fournis par Sigma-Aldrich. Leurs caractéristiques sont précisées ci-dessous.

Particules magnétiques d'oxyde de fer (II, III) de 5 nm en dispersion dans l'eau à raison de 5 g/l. Référence Aldrich 725331 conditionnées en bouteilles de 5 ml.

Particules magnétiques d'oxyde de fer (II, III) de 20 nm en dispersion dans le toluène à raison de 5 g/l. Référence Aldrich 700304 conditionnées en bouteilles de 5 ml.

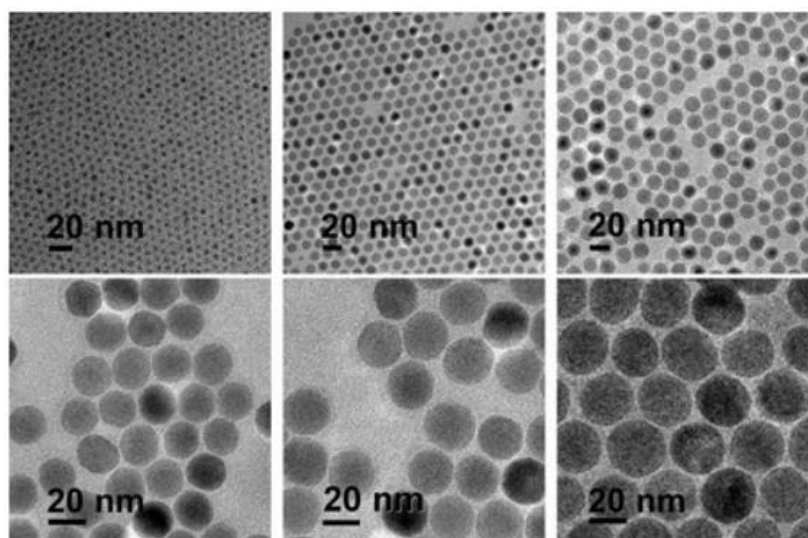


Figure 105 : Vue au TEM des NPs de 20 nm (Site Sigma-aldrich)¹⁸

Les bandes ont été préparées comme toutes les expériences précédentes. Les produits tels que livrés ont été pulvérisés directement sur les bandes, chaque couche est balayée 4 fois successivement (pression d'air comprimé du pistolet 1,5 bar). Le traitement à la flamme s'est opéré dans les conditions de l'expérience 2 après séchage des bandes.

Les figures 106 et 107 montrent les bandes examinées au MEB après pulvérisation et séchage.

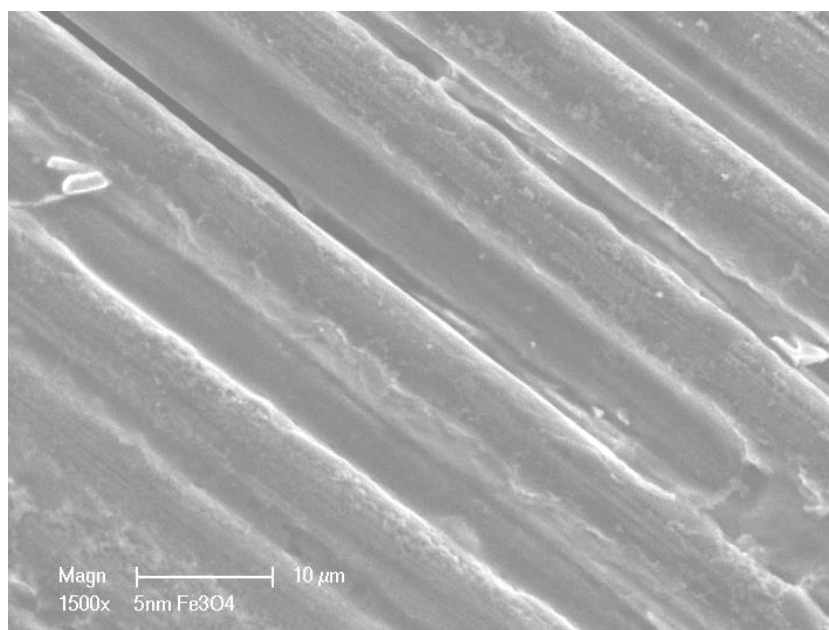


Figure 106 : Revêtement 5 nm.

¹⁸ <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/iron-oxide-nanoparticles-characteristics-and-applications.html>

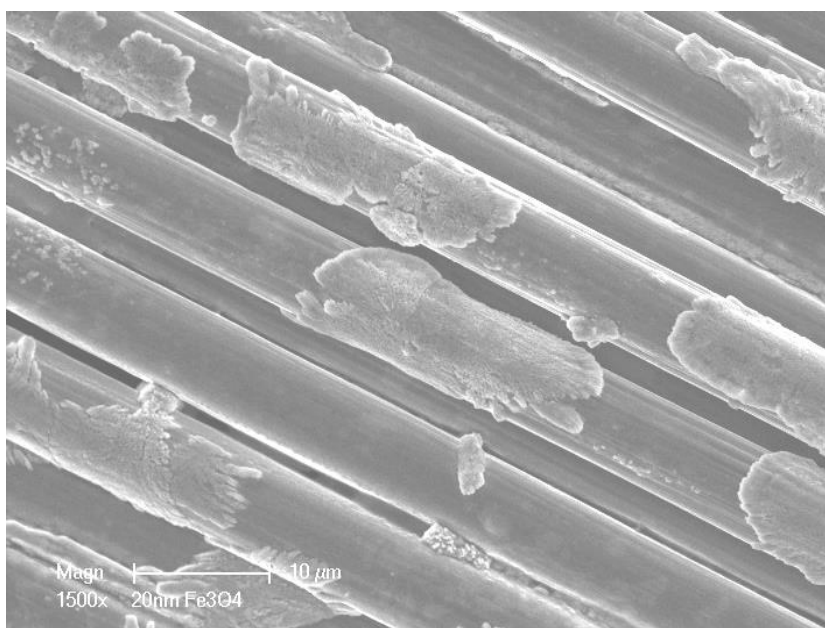


Figure 107 : Revêtement 20 nm

La figure 106 représentative du revêtement de magnétite de 5 nm met en évidence que les particules ne sont pas uniquement dispersées dans l'eau, il s'agit probablement d'une émulsion. De ce fait, on constate la présence d'une couche répartie de façon assez homogène sur les fibres, une odeur assez désagréable s'en dégage. Les dépôts réalisés pour le catalyseur de 20 nm de granulométrie (figure 107) sont différents. On note la présence de « paquets » de catalyseurs répartis en fine épaisseur çà et là sur les fibres.

Les images MEB réalisées après passage à la flamme d'une seule face sont présentées ci-après.

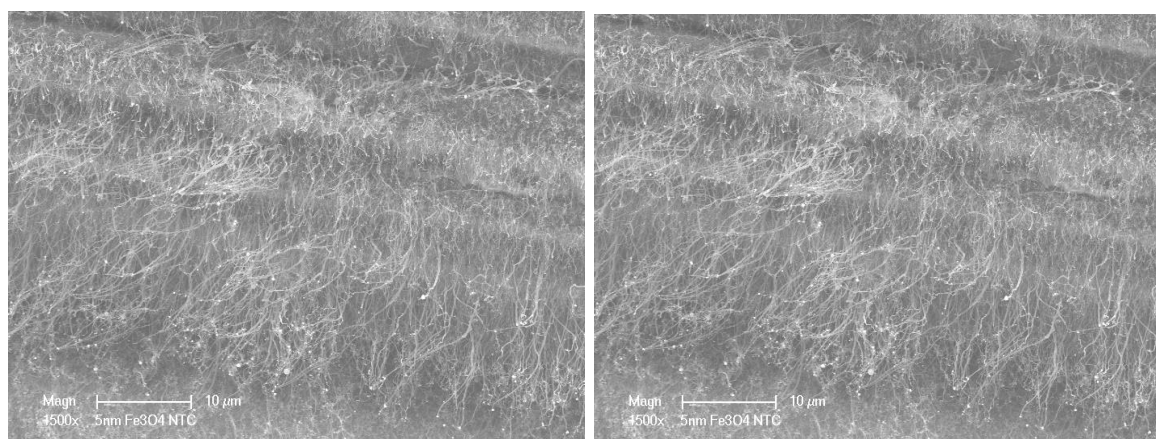


Figure 108 : Catalyseur 5 nm - Forêt dense de NTC enchevêtrés

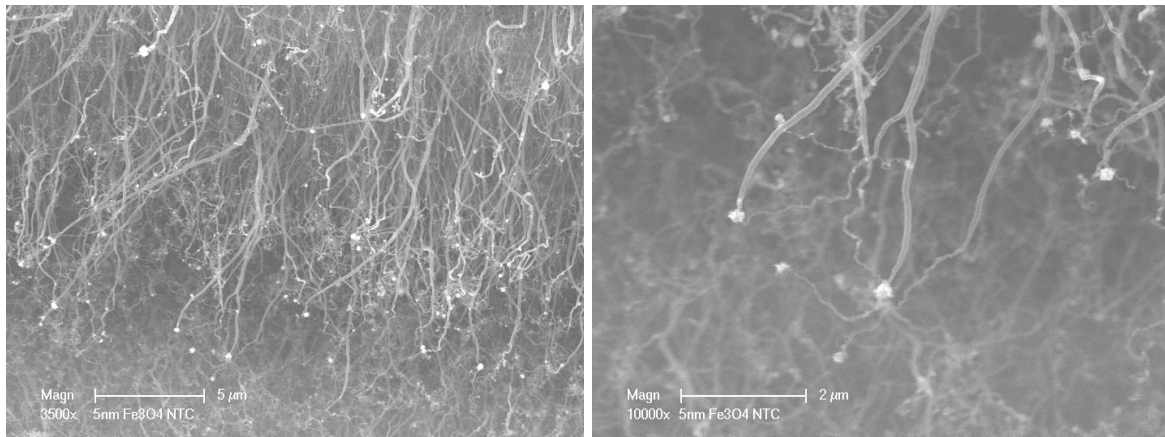


Figure 109 : Catalyseur 5 nm - Vue agrandie des NTC

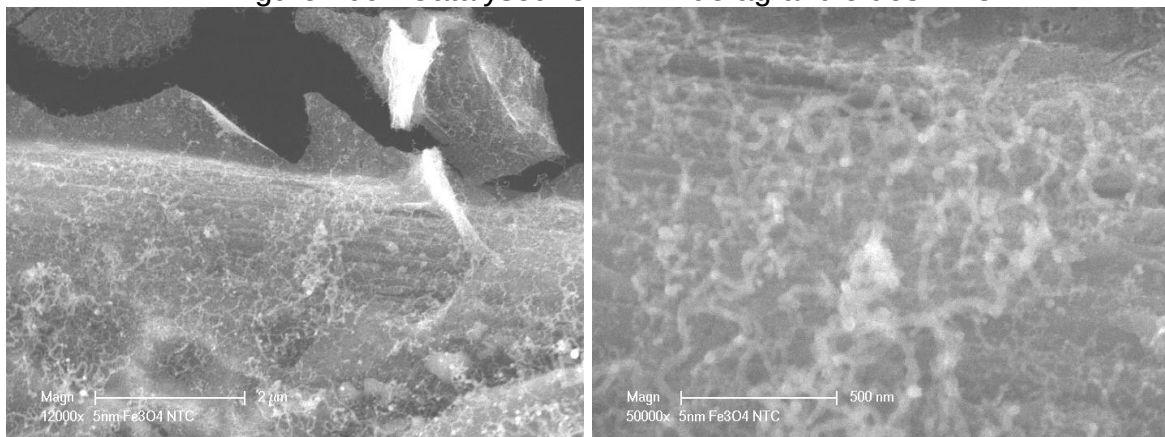


Figure 110 : Catalyseur 5 nm – Zone moins riche en NTC

Après le traitement à la flamme les NTC sont uniformément répartis sur la bande de carbone HTA. Les figures 108 et 109 montrent des NTC identiques à ceux obtenus lors des précédentes expériences (cf figures 77 et 78). On aperçoit des NTC assez droits et longs terminés par une particule métallique non incluse dans le tube. On constate aussi la présence de très fins NTC ayant cru sur les particules d'extrémités, eux-mêmes terminés par une particule encore plus petite. Cependant, le diamètre des nanotubes semble légèrement inférieur aux précédents, la mesure conduit à des diamètres allant majoritairement de 30 à 150 nm. Les nanotubes les plus longs mesurent plus de 20 μm . Dans certaines zones (figure 110) un peu moins riches en NTC leur diamètre est de l'ordre de 10 à 30 nm et leur longueur de 1 à 2 μm .

En ce qui concerne les NPs de 20 nm les images représentatives du traitement sont proposées sur les figures 111 et 112. Le revêtement de NTC est sensiblement moins dense que précédemment et il semble se dégager deux classes de diamètres l'une comprenant des NTC très fins et tortueux allant de 10 à 25 nm et la seconde constituée de NTC plus grossiers et plus droits allant de 50 à 100 nm, comme l'ont constaté Antunes et al. [38] (cf Chapitre I § 1.2.7). De plus, les NTC sont courts, leur longueur n'excède pas 15 μm . Ils sont également terminés par des particules métalliques externes et internes.

Dans les deux cas on devine des NTC creux et des NTC compartimentés.

Ces images montrent que le procédé est assez reproductible, on obtient des résultats semblables dans les mêmes conditions (seul le diamètre des particules change) à plusieurs semaines d'intervalle.

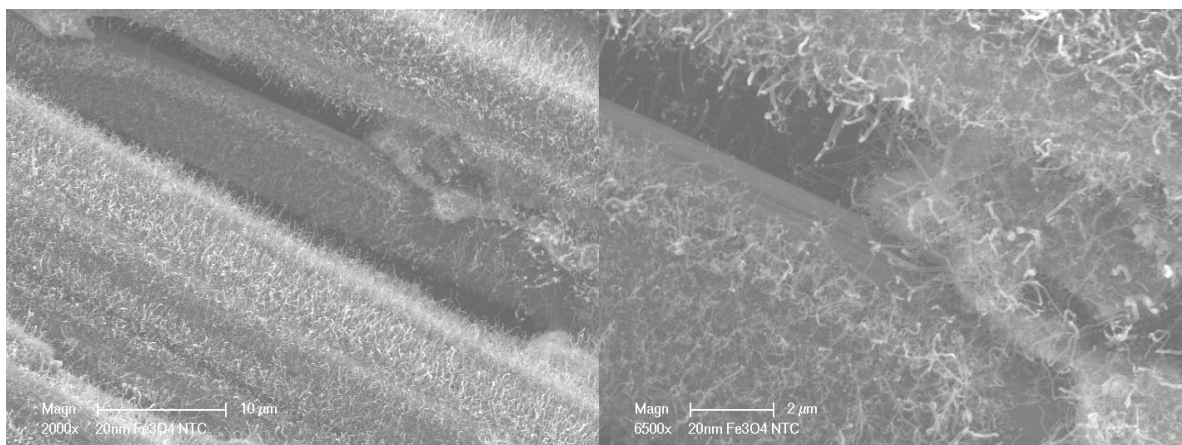


Figure 111 : NTC catalyseur 20 nm

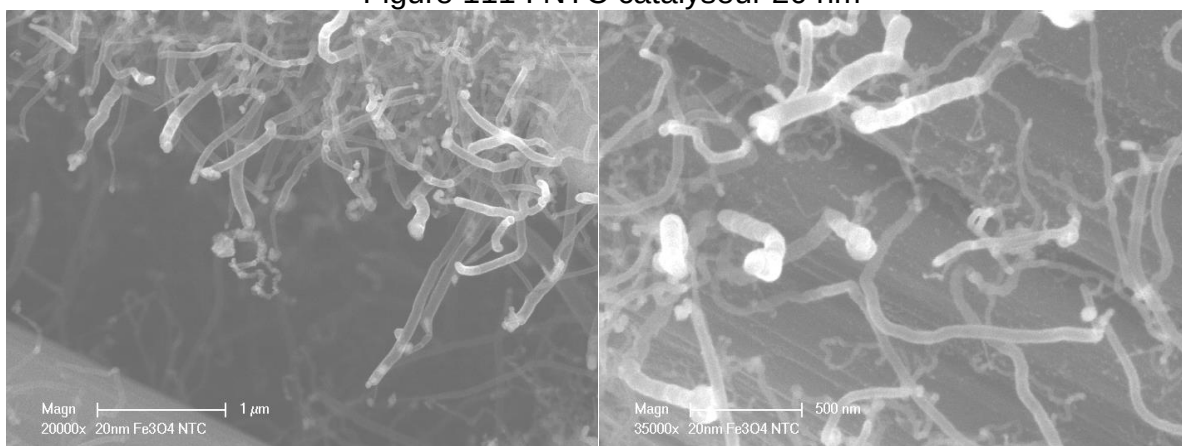


Figure 112 : Vue des NTC à fort grossissement.

Les analyses par spectrométries Raman révèlent une organisation structurale dans la fourchette haute des expériences relatives aux catalyseurs.

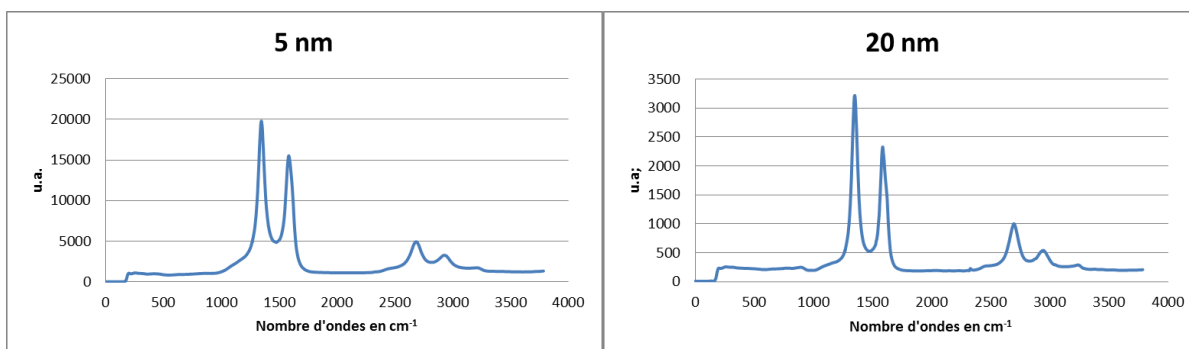


Figure 113 : Spectres Raman

Référence catalyseur	I_D/I_G	Ecart-type	I_{2D}/I_G	Ecart-type
Fe_3O_4 5 nm	1,30	0,12	0,20	0,02
Fe_3O_4 20 nm	1,32	0,15	0,34	0,03

Tableau XII : Synthèse des analyses Raman – Catalyseurs 5 et 20 nm.

Les bandes traitées ont été enrobées de résine époxy pour vérifier l'implantation des nanotubes.

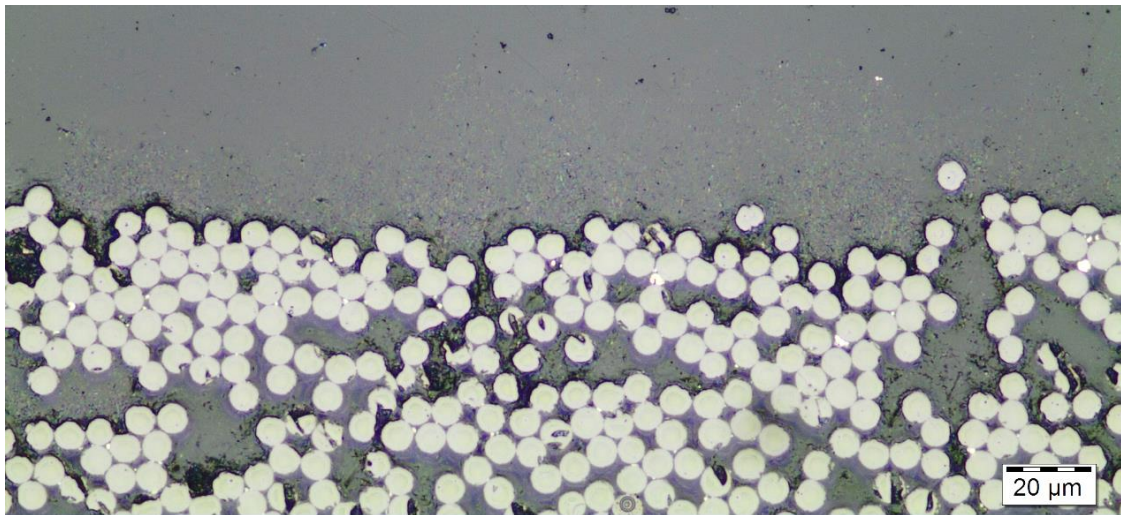


Figure 114 : X 500 - Enrobage traitement à 5 nm.

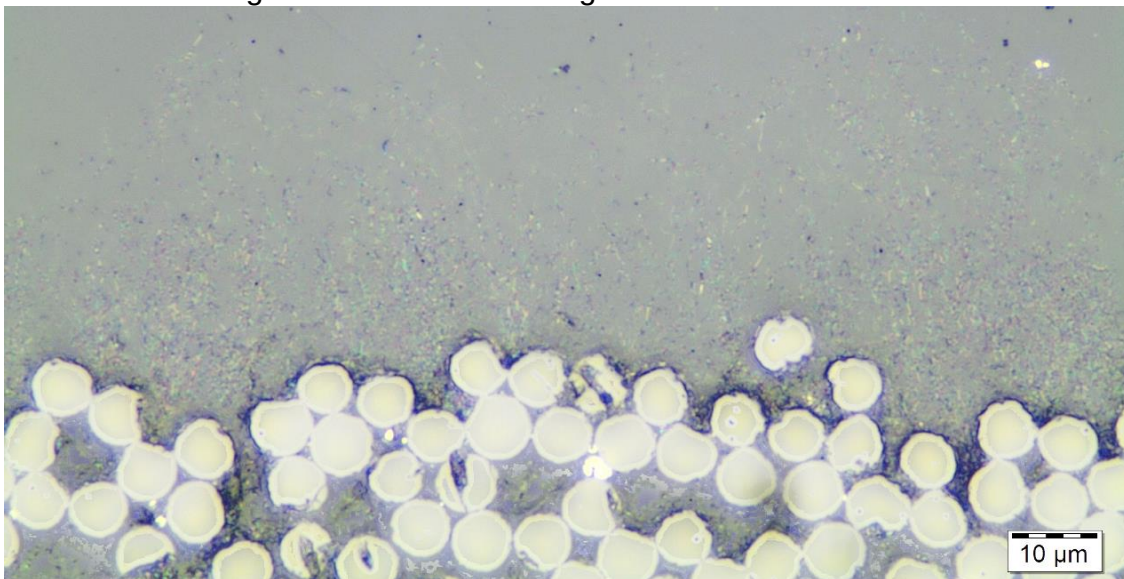


Figure 115 : X1000 - Enrobage traitement à 5 nm

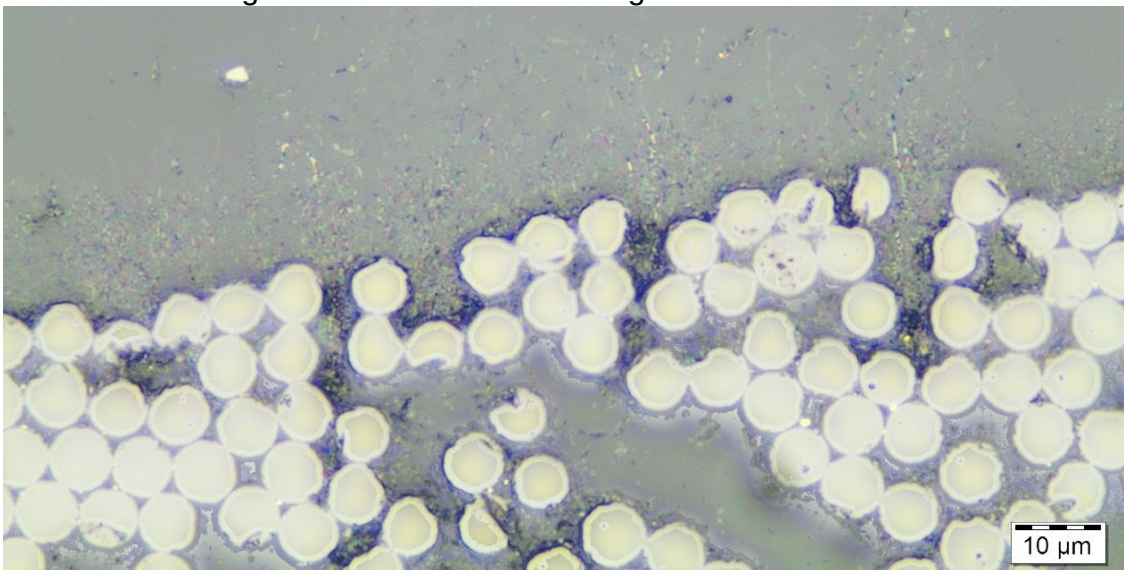


Figure 116 : X1000 – enrobage traitement 5 nm zone moins riche en NTC

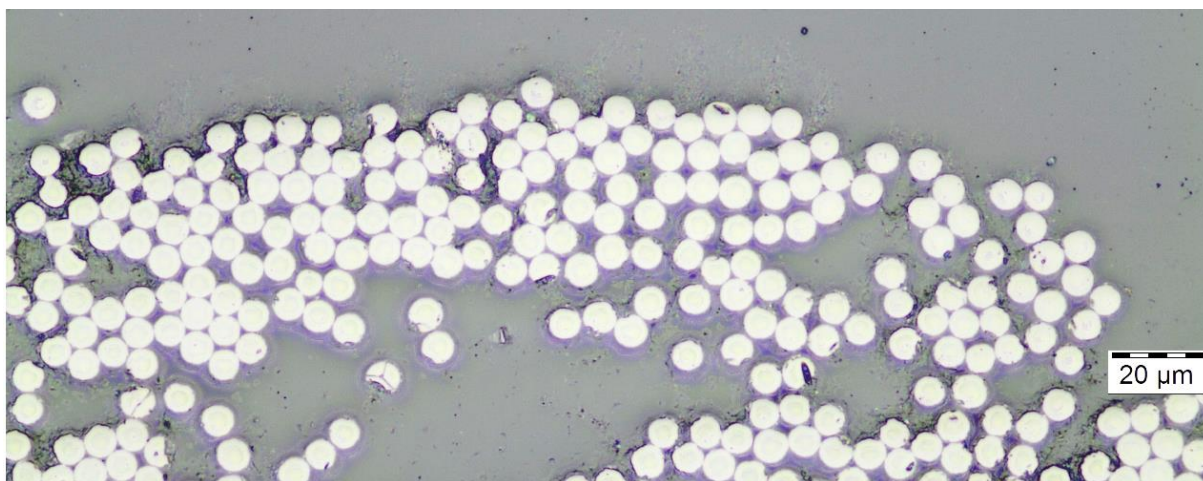


Figure 117 : X500 - Enrobage traitement à 20 nm

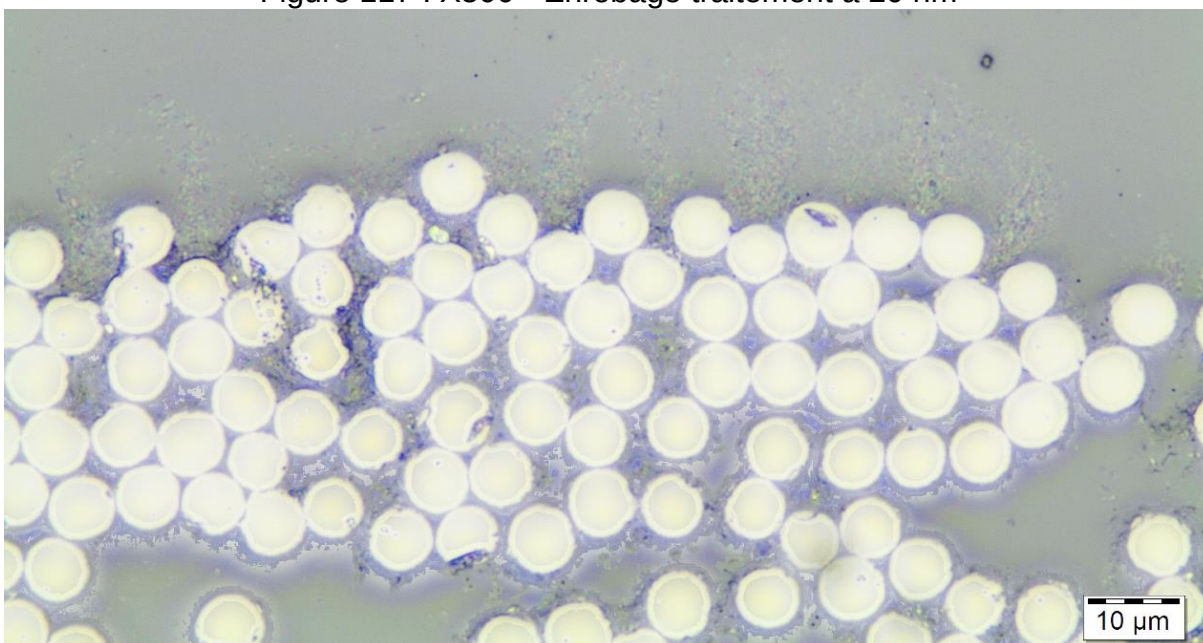


Figure 118 : X1000 – Enrobage traitement 20 nm

Les fibres sont revêtues essentiellement sur la toute première surface exposée, les gaz précurseurs n'arrivant probablement pas en quantité suffisante dans les couches sous-jacentes. L'épaisseur de catalyseur visible par ailleurs entre la fibre et les NTC n'est ici pas détectable même à grossissement 1000. Pour autant, ceci n'indique pas que le NTC a directement cru sur la fibre. Seules des analyses au TEM précédées d'une préparation à la Sonde Ionique Localisée (Focused Ionised Beam FIB¹⁹) afin de couper des tranches extrêmement fines (de l'ordre de la centaine de nm) permettrait de vérifier réellement l'implantation des NTC et l'ancrage sur les fibres. Quelques photos montrent un probable ancrage (figures 70 et 71) mais d'une manière générale les NTC croissent sur les particules métalliques. Nous avons tenté de réaliser des coupes au microtome cryogénique qui se sont avérées infructueuses. Après avoir coulé et laisser polymériser de la résine époxy sur les fibres traitées un essai de coupe a été réalisé. Lors de la coupe les fibres glissaient et l'ensemble était arraché de la matrice.

¹⁹ Les analyses FIB utilisent un faisceau d'ions focalisés de Gallium. Contrairement au MEB l'analyse au FIB est destructrice de l'échantillon. Cette technique est aussi utilisée pour préparer des échantillons en tranche nanométrique avant observation au TEM.

2.3.10 Conclusions concernant l'influence de la nature du catalyseur,

On a vu dans ce paragraphe que de nombreux catalyseurs sont en capacité d'assurer la croissance de nanotubes de carbone qu'ils soient sous forme de métallocène, de polymère de métallocène, d'oxydes fer, de sels de fer et de nickel. Ce qui offre une large perspective en matière de « scaling-up » du procédé de croissance de nanotubes sur des fibres, notamment de carbone. On a vu aussi que les NTC croissaient très bien sur les trames de verre. Cependant, la nature et la qualité des NTC obtenus n'est pas d'une grande constance, d'une part pour une même expérience et d'autre part d'une expérience à l'autre. Néanmoins nous pouvons dégager des tendances. Les examens et analyses entrepris indiquent que la meilleure qualité de NTC est obtenue, dans l'ordre décroissant, en utilisant le ferrofluide, le chlorure de nickel hexahydrate, l'hématite, la magnétite, le ferrocène et le polyvinylferrocène. On retrouve une hétérogénéité du traitement sur la largeur de la bande, le centre est toujours revêtu d'une couche plus dense que sur les bords.

Les nanofilaments synthétisés présentent les caractéristiques suivantes :

- Leur diamètre est compris entre 20 et 200 nm avec une très grande proportion centrée sur 100 nm,
- Leur longueur varie de 1 à 50 μm aux extrêmes, la norme se situant à 15 - 20 μm ,
- Les parois des nanotubes sont constituées de plusieurs dizaines de feuillets bien parallèles à l'axe de croissance pour des épaisseurs allant de 10 à 30 nm,
- On a observé, à très fort grossissement des NTC directement ancrés sur les fibres,
- Certains catalyseurs tels que le Nickel, le ferrocène, l'hématite et la magnétite favorisent la croissance de nanotubes compartimentés (croissance « bambou », « bambou-botte » et Y) alors que le ferrofluide permet la croissance de NTC creux,
- L'utilisation de polyvinylferrocène conduit à la formation de NTC revêtus sur leur longueur de nanoparticules métalliques,
- Leur croissance se déroule essentiellement à partir des particules métalliques, plusieurs NTC peuvent prendre naissance sur la même particule,
- La présence de particules métalliques à l'extrémité des nanotubes est très fréquente, elles se trouvent soit insérées dans les nanotubes et recouvertes de feuillets de graphite, soit à l'extérieur du tube et proéminentes.

La nature du catalyseur joue un rôle important dans la qualité du nanotube ainsi que dans le mode de croissance. Le tableau XIII ci-dessous résume les principales connaissances recueillies lors des expériences entreprises dans ce paragraphe.

QUALITE DES NTC								
Catalyseur	Diamètre nm	Diamètre moyen nm	Croissance	Parois	Longueur µm	Particules	I2D/IG	§
Ferrocène	20-180	150	C-BB-Y-T	O-P-A	10 à 20	Incluses	0,07	2.3.1
PolyvinylF	150-200 R	200		O	5 à 15	Extrêmes - Collées	0,06	2.3.2
Ferrofluide	80-130	100	D	P - A	15 à 30	Incluses	0,33	2.3.3
Fe3O4	20-150	100	D-T-C	P - A	20 à 50	Extrêmes	0,24	2.3.4
Fe2O3	80-140	130	D-T-C-Y	P-A	5 à 30	Extrêmes	0,21	2.3.5
Nickel	30-60	50	T-C	O	5 à 15	Extrêmes	0,3	2.3.6
Nitrate de Fe	80-200	180	T-D	/	/	Extrêmes	/	2.3.7
Fe3O4 5 nm	20-150	20 et 80	D-C		15 à 25	Extrêmes	0,2	2.3.9
Fe3O4 20 nm	50-100	20 et 80	D-C		10 à 15	Extrêmes et incluses	0,34	2.3.9

Tableau XIII : Synthèse des résultats obtenus.

A=Arêtes de poisson - BB=Bambou-Botte - C=Compartimenté - D=Droit - O=Ondulées - T=Tortueux - P=Parallèles - Y=Y- R=Ramifications

Le diamètre des tubes est légèrement influencé par le diamètre des particules de catalyseur ; on s'attendait à une différence beaucoup marquée. En effet, on trouve rarement des tubes dont le diamètre est inférieur à 20 nm. Cependant, l'utilisation de NPs de faible diamètre favorise la formation de NTC plus étroits sans que la différence entre des particules de 5 nm et de 20 nm soit évidente. Ceci indiquerait que les particules ont fondu et se sont agglomérées pour permettre la croissance de nanotubes plus gros. On sait en effet que des petites particules ont des points de fusion inférieurs à celui de la même substance massive. Bennissad et al.[148] évaluent approximativement la température de fusion de nanoparticules de fer saturées en carbone ayant un diamètre compris inférieur à 16 nm par la formule suivante :

$$T_f \cong 1153 - \left(\frac{4 \cdot 10^{-7}}{r} \right)$$

Tf = Température fusion en °C

R = rayon de la particule en m

1153 °C est la température de l'eutectique Fe+C > 2,1 % de C, dans le diagramme stable Fe-C.

Ce qui donne sous forme graphique :

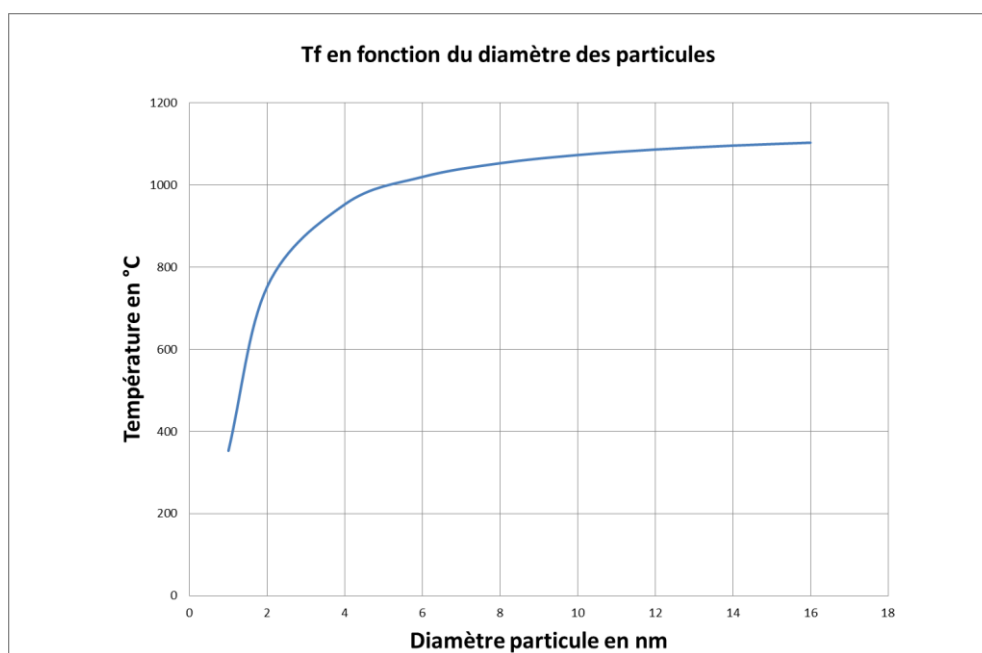


Figure 119 : Température de fusion de particules de fer selon leur diamètre

La flamme occupe la plus grande part de la responsabilité dans la variété des espèces de nanotubes obtenus, ce qui impose de travailler encore plus finement les paramètres de croissance et par la suite la flamme elle-même.

Dans les précédents chapitres et paragraphes nous avons caractérisé le procédé de mise en œuvre, identifié les principaux paramètres influençant la formation de nanotubes sur les fibres de carbone et évalué l'impact de différents catalyseurs sur leur croissance et sur leur qualité. Dans la partie qui suit, l'attention sera portée sur la réalisation de matériaux composites renforcés par les bandes traitées de NTC afin de les caractériser d'un point de vue mécanique notamment en traction, flexion et flexion-cisaillement et d'un point de vue électrique par des mesures de conductivité. En tout premier lieu nous tenterons de déterminer par différentes méthodes la teneur en NTC sur les renforts afin d'établir une relation entre la teneur en NTC et les propriétés obtenues.

3 CARACTERISATION DES NTC PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Il s'agit de déterminer la quantité de NTC fixées sur les bandes de fibres de carbone. La technique de caractérisation la plus évidente est l'Analyse Thermogravimétrique (ATG). Déjà utilisée au chapitre II pour caractériser les matériaux composites réalisés avec de la résine Epoxy Epolam 2025 (Axson), elle ne sera plus décrite ici. En revanche nous avons utilisé différentes méthodes et appareillages. La préparation des échantillons est délicate, lors de la découpe on perd des fibres et des nanotubes.

Méthode 1 :

Appareillage utilisé : ATG Q600 TA Instruments

Balayage à 5 °C / min sous débit constant d'air 50 ml/min

Creuset en alumine

Masse des échantillons : environ 8 mg.

Les échantillons analysés sont les suivants :

- Fibres de carbone de référence prélevées sur les bandes HTA 40

- Fibres de carbone traitées deux faces NTC selon expérience 1 (cf chap. II)
- Fibres de carbone traitées deux faces NTC selon expérience 2 (cf chap. II)

Les thermogrammes représentatifs sont présentés sur les figures 120 à 123 ci-dessous. On présente sur chaque graphe la courbe de perte de masse de l'échantillon et sa dérivée première.

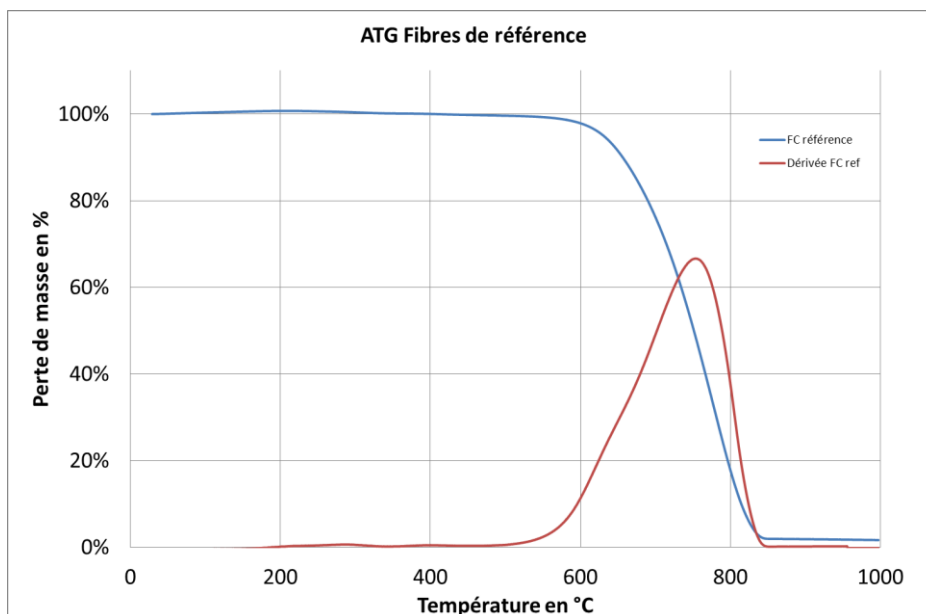


Figure 120 : Thermogramme obtenu sur des fibres de carbone de référence.

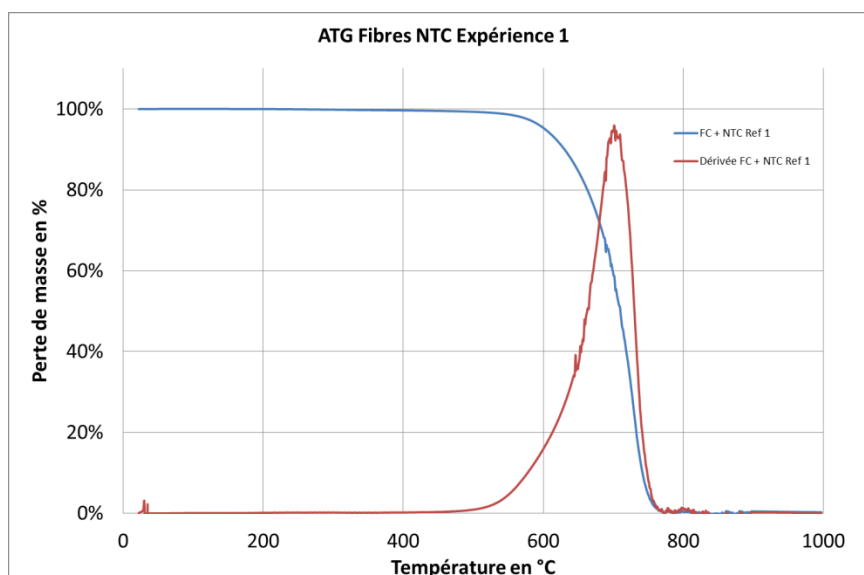


Figure 121 : Thermogramme obtenu sur des fibres de carbone traitées NTC expérience 1

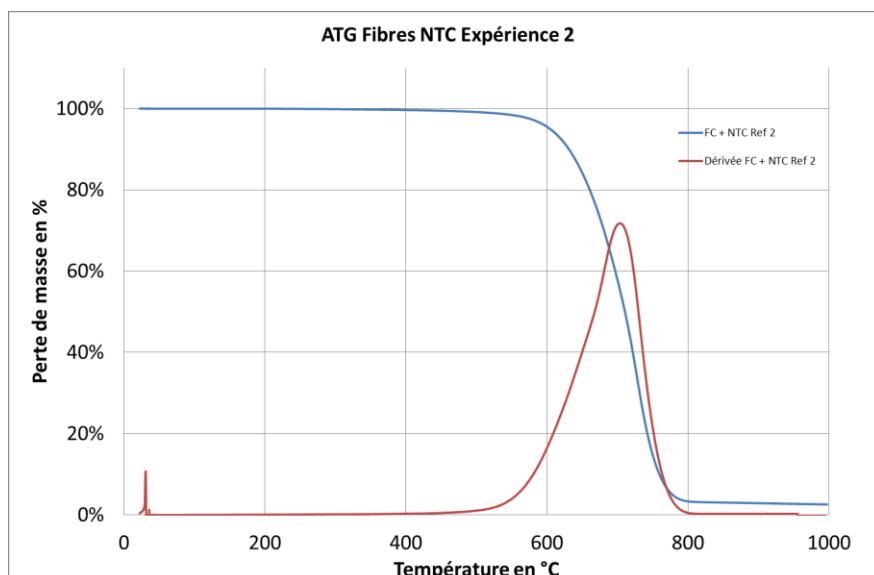


Figure 122 : Thermogramme obtenu sur des fibres de carbone traitées NTC expérience 2

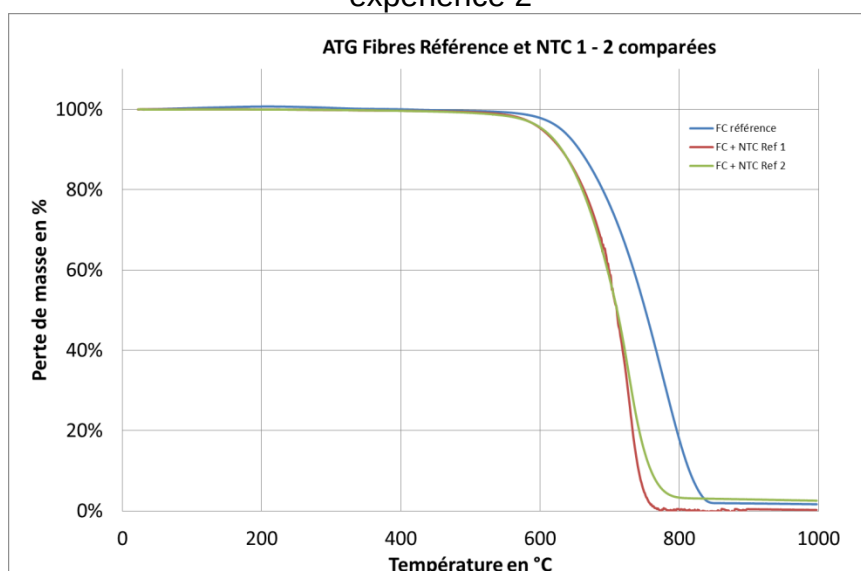


Figure 123 : Thermogrammes comparés.

Les interprétations des thermogrammes sur la base de la perte de masse et par la dérivée ne permettent pas de mettre en évidence un éventuel changement de pente ou palier qui indique une différence de comportement entre les trois échantillons analysés. Visiblement tous les matériaux carbonés brûlent dans la même fenêtre (entre 500 °C et 850 °C). Toutefois, on retrouve la même tendance en matière de cinétique de combustion. Les fibres traitées se dégradent plus rapidement que les fibres de référence indiquant que les deux traitements thermiques subis par les fibres ont entraîné des modifications.

Pour être tout à fait convaincu que la technique ne permettait pas de séparer la combustion ou la pyrolyse des NTC et des fibres nous avons réalisé des essais complémentaires à l'aide d'une méthode dite de haute résolution (ATG HR) dont la vitesse de chauffe s'adapte aux cinétiques de dégradation. Ainsi, la vitesse ralentit lorsque les cinétiques sont rapides et inversement, ceci afin de séparer le plus finement possible les mécanismes.

Méthode 2 :

Appareillage ATG Q500 TA Instruments

Vitesse de balayage variable selon vitesse de dégradation

Balayage sous débit constant d'air 50 ml/min

Creuset en alumine

Masse des échantillons : environ 30 mg.

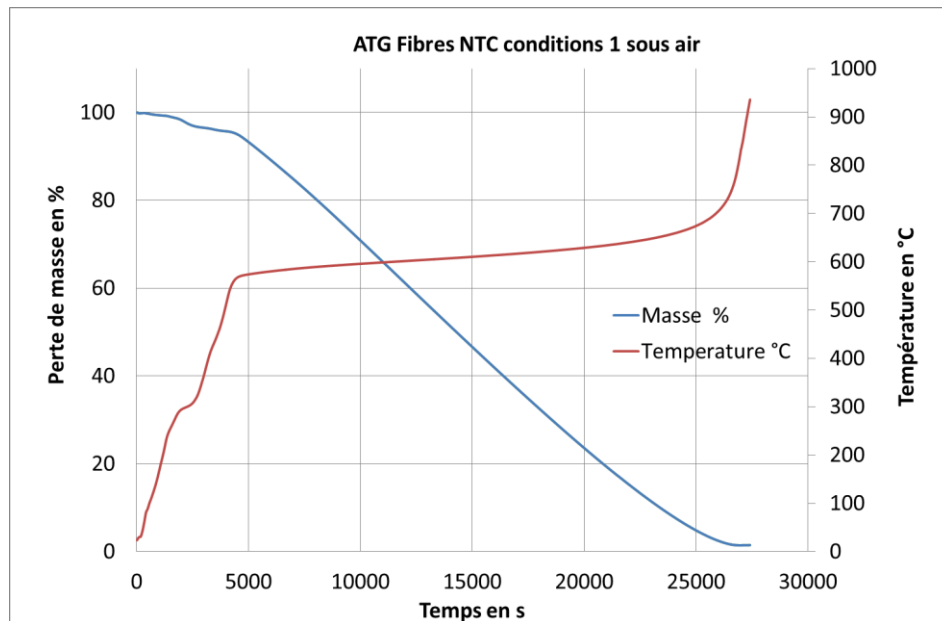


Figure 124 : Thermogramme obtenu par la méthode Haute Résolution sur des fibres de carbone traitées NTC.

Cette méthode n'apporte pas plus de renseignements. La vitesse de dégradation est constante dans l'intervalle 580 – 650 °C. Aucun palier n'est mis en évidence. Deux hypothèses se dégagent suite à ces expériences :

1. La fraction massique de NTC est trop faible pour être détectée, on se situerait donc dans les limites de l'appareillage,
2. Les mécanismes de dégradation des NTC et des fibres sont similaires.

Nous pencherions plutôt pour la seconde hypothèse, notamment parce que nous avons choisi volontairement des zones à forte densité de nanotubes. En conclusion, cette technique n'est pas assez sélective et ne permet pas la séparation des mécanismes de dégradation des fibres et des nanotubes.

Cela pose un problème pour déterminer la quantité réelle de NTC déposée sur les fibres. Nous avons essayé d'autres techniques dites inverses, par exemple en mesurant la surface spécifique de différents échantillons revêtus de nanotubes sans plus de succès, notamment parce que les échantillons sont relativement petits (bandes de 300 mm x 10 x 0,35 mm) et que la quantité de nanotubes est faible.

4 PREPARATION DES MATERIAUX COMPOSITES

Pour les conditions de mise en œuvre des éprouvettes de matériaux composite on se reportera au chapitre II § 5. La résine utilisée dans ce chapitre est la résine epoxy Epolam 2020 ainsi que son durcisseur. Elle a été préférée à la 2025 pour des raisons

de simplicité de mise en œuvre et de post-cuisson. Le mélange 2020 se présente sous forme d'une résine et d'un durcisseur (cf fiche technique de la résine ²⁰).

Le moulage a donc été réalisé par stratification au contact, sans accélérateur. Le cycle thermique de cuisson adopté, après verrouillage des outillages, est le suivant :

- 1h à 21 °C - 2h à 40 °C - 2h à 80 °C - 3h à 110 °C

Les éprouvettes sont constituées de 4 couches de bandes HTA 40. La dimension des éprouvettes est de 200 x 10 x 1,6 mm. Les talons de 40 mm de long sont directement intégrés lors de la fabrication. Ils sont faits de bandes de verre unidirectionnelles de 2 mm d'épaisseur de part et d'autre du composite à tester (cf figure 49 chapitre II). Après démoulage les éprouvettes sont ébavurées, en enlevant les excès de résine, puis découpées à la scie diamant et finies sur les côtés par polissage au papier abrasif 300 et 600 à l'eau.



Figure 125 : Eprouvette de traction après finition.

Les éprouvettes de flexion, de cisaillement et pour les mesures électriques ont été prélevées dans ces barreaux, en dehors des talons.

5 DESCRIPTION DES ESSAIS MECANIQUES

5.1 Essais de traction

Les essais de traction ont été conduits dans les conditions de la norme NF EN ISO 527-5. Les éprouvettes sont de type A, dont les dimensions sont adaptées aux renforts disponibles pour ces travaux (largeur = 10 mm). Tous les essais ont été réalisés avec un extensomètre pour les mesures des allongements ($L_0 = 50$ ou 75 mm). La vitesse d'essai a été fixée à 2 mm/min. L'appareillage utilisé est une machine d'essai Instron 5985L 250 kN équipée de mors mécaniques et de capteurs de forces adaptés aux efforts (cf figure 126). Le capteur de 250 kN est en classe 0,5. La machine est livrée avec un logiciel de traitement des données « bluehill 3 ».

²⁰ <http://www.polyplancomposites.fr/dynamique/catalogues02/fichiers/ft-epolam-2020-42.pdf>



Figure 126 : Essai de traction

Avant chaque série d'essai les éprouvettes sont conditionnées dans le laboratoire à 20 °C et 60 % d'HR durant 24h.

Pour chaque éprouvette on détermine :

- La contrainte maximale à la rupture (σ_R en MPa)
- Le module d'Young (E en MPa),
- L'allongement à la rupture (ϵ_R en %),

Dans la mesure du possible au moins 3 éprouvettes sont sollicitées par série. Dans certains cas seuls 1 ou 2 essais sont réalisés.

5.2 Essais de flexion trois points

Les essais de flexion ont été réalisés dans les conditions de la norme NF EN ISO 14 125. Les dimensions des éprouvettes sont de 50 x 10 x e mm. Tous les essais sont réalisés avec un extensomètre pour mesurer précisément la flèche, comme indiqué sur la figure 127. Les caractéristiques machines sont identiques à celles décrites pour les essais de traction. La distance entre appuis est fixée à 32 mm pour toutes les éprouvettes. La vitesse d'essai est fixée à 2 mm/min.

Pour chaque éprouvette on détermine :

- La contrainte maximale à la rupture en flexion (σ_f en MPa)
- Le module d'élasticité en flexion (E_f en MPa),
- La flèche à la rupture (f_R en mm).

Dans la mesure du possible au moins 5 éprouvettes sont sollicitées par série.



Figure 127 : Essai de flexion 3 points.

5.3 Essais de cisaillement interlaminaire apparent en flexion trois points

L'objectif de ces essais est de comparer les éprouvettes entre elles et non de donner une valeur de cisaillement comparables à d'autres composites. Les essais sont réalisés dans les conditions de la norme NF EN ISO 14 130 et à l'EN 2562. La distance entre appui est autant que faire se peut conforme à la norme c'est-à-dire de $5e$ (elle sera indiquée pour chaque essai). Les dimensions des éprouvettes sont de $20 \times 10 \times e$ mm. La vitesse de sollicitation est fixée à 1 mm/min . Le dispositif d'essai est équipé d'un système de guidage et de centrage de la panne centrale (figure 128).

La norme précise que cet essai est valable lorsque les éprouvettes présentent une rupture en cisaillement interlaminaire simple ou multiple.

Pour chaque éprouvette on détermine la contrainte maximale de cisaillement interlaminaire apparent (τ_R en MPa)

Dans la mesure du possible au moins 5 éprouvettes sont sollicitées par série.

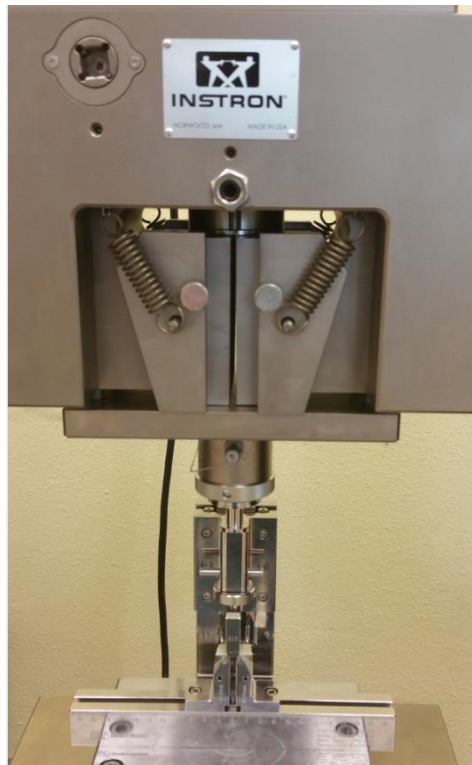


Figure 128 : Dispositif d'essai de cisaillement interlaminaire apparent.

6 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES

Comme indiqué ces essais ont pour objet principal de comparer les performances des matériaux composites entre eux. De nombreux essais ont été réalisés, seule une synthèse sera présentée ici. Prioritairement les échantillons suivants ont été réalisés²¹ et sollicités en traction :

- Composite de référence : 4 couches de bandes HTA 40 à l'état de présentation et résine époxy 2020.
- Composite « flamme » : 4 couches de bandes carbone HTA 40 traitées à l'acide et soumise à la flamme dans les conditions de l'expérience 2 et résine époxy 2020.
- Composites « température » : Bandes carbone HTA 40 traitées NTC²² sur les deux faces expérience 2. Quatre niveaux de T° (780 – 800 – 820 – 850 °C au pyromètre) ont été appliqués aux bandes en utilisant les conditions des expériences 6 – 3 – 2 - 1 respectivement, pour évaluer notamment l'influence de la température de traitement.
- Composites « fibres NTC ensimées » : Après traitement NTC sur les deux faces les bandes ont été enduites d'une résine d'ensimage compatible époxy.
- Les bandes réalisées pour évaluer l'influence des catalyseurs ont été produites en quantités suffisantes pour mouler des composites dont les éprouvettes ont été sollicitées en flexion. L'essai de flexion a été choisi pour sa simplicité de mise en œuvre ainsi que pour la simplicité de mise en œuvre des éprouvettes

²¹ Tous les échantillons ont été moulés avec la résine époxy 2020 et son durcisseur dans les conditions décrites dans ce chapitre.

²² Tout le cycle décrit au chapitre II

mais aussi pour la capacité de réaliser plus d'essais sur une même série d'échantillons.

Sur cette série 4 échantillons de deux couches de bandes HTA traitées ont été moulées pour la fabrication d'éprouvettes de $\approx 50 \times 10 \times 0,75$ mm. Pour chaque série une grande éprouvette de $120 \times 10 \times e$ est réservée pour un essai de conductivité électrique.

6.1 Essais de traction

6.1.1 Composites de référence

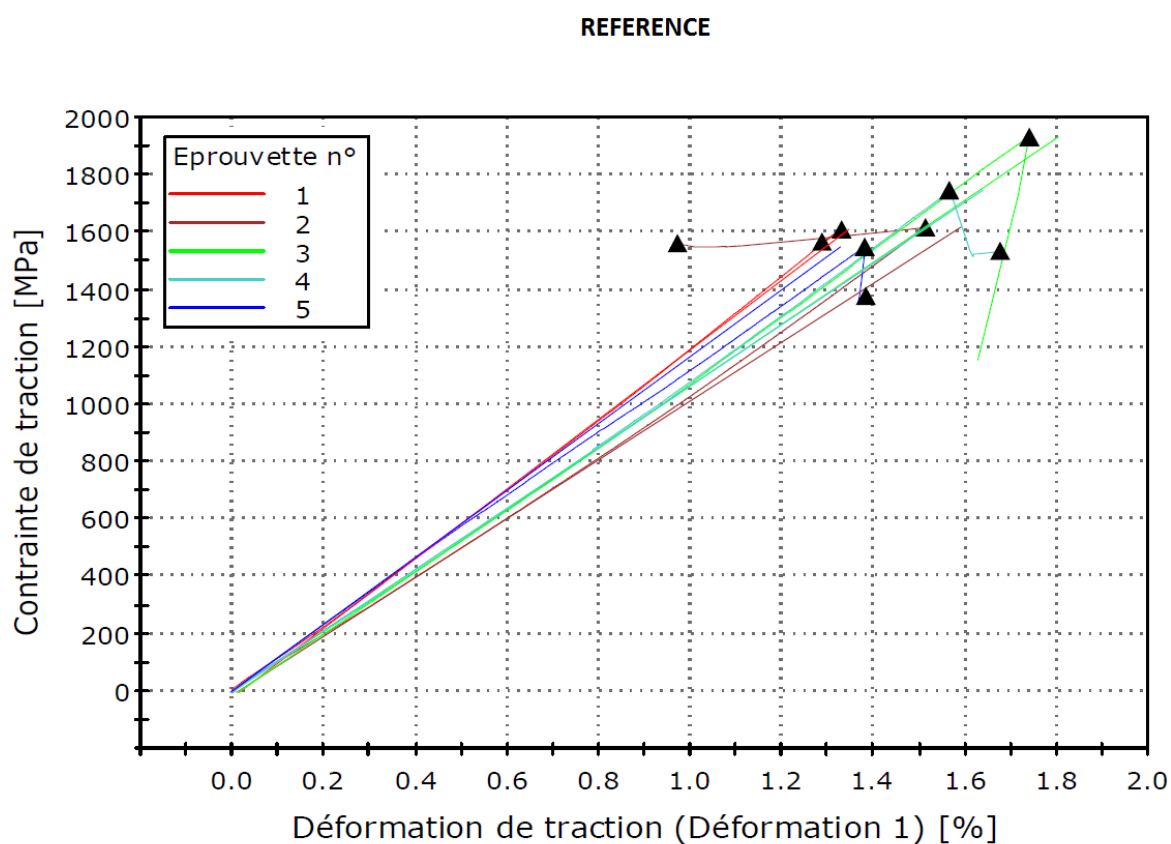


Figure 10 : Courbe contrainte – allongement des composites de référence.

Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
1	10,30	1,33	1 610	121 000	1,33
2	10,10	1,51	1 620	102 000	1,51
3	9,98	1,74	1 930	108 000	1,74
4	10,00	1,56	1 750	107 000	1,56
5	10,10	1,38	1 550	116 000	1,38
Moyenne	10,10	1,50	1 692	110 800	1,50
Ecart-type	0,11	0,14	136	6 794	0,14

Tableau XIV : Résultats des essais de traction sur éprouvettes de référence

Les résultats sont conformes à ce que l'on peut attendre pour de tels composites renforcés par des fibres de carbone HR unidirectionnelles, réalisées par stratification au contact et compactées sous pression avec un taux de renfort volumique évalué à environ 47 %.

6.1.2 Composites « flamme »

Cet essai a pour objet d'évaluer l'impact du passage des fibres dans la flamme après traitement acide et sans catalyseur. Le passage dans la flamme doit nous donner des indications sur l'effet de la température et des gaz lorsque les fibres y sont soumises. Le contrôle au microscope optique révèle la présence de quelques nanotubes, en faible quantité certes, mais non négligeable sur la première face, la seconde face en est exempte. Dans ces conditions on ne fait plus réellement un « blanc » pour s'affranchir du passage dans la flamme puisqu'il modifie significativement la surface des fibres exposées.

<i>Vitesse de flamme m/min</i>	<i>Hauteur de flamme mm</i>	<i>Déflexeur mm</i>	<i>Ratio C₂H₂/O₂</i>
<i>(V)</i>	<i>(h)</i>	<i>(d)</i>	<i>(R)</i>
0,5	8,2	6	1,54

Tableau XV : Conditions de passage dans la flamme (Conditions expérience 2)

Les figures 130 et 131 suivantes prises au microscope optique (> X1000 avec le zoom de l'appareil photo) montrent clairement la présence de nanofilaments.

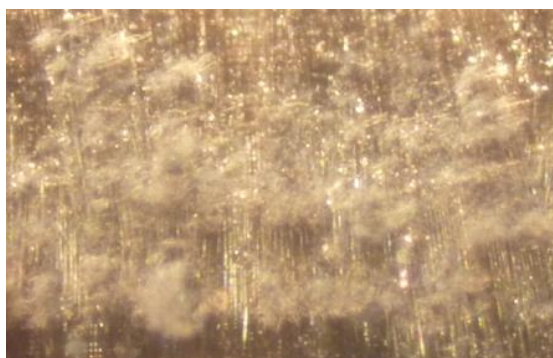


Figure 130 : Dépôt de NTC sur les fibres de carbone

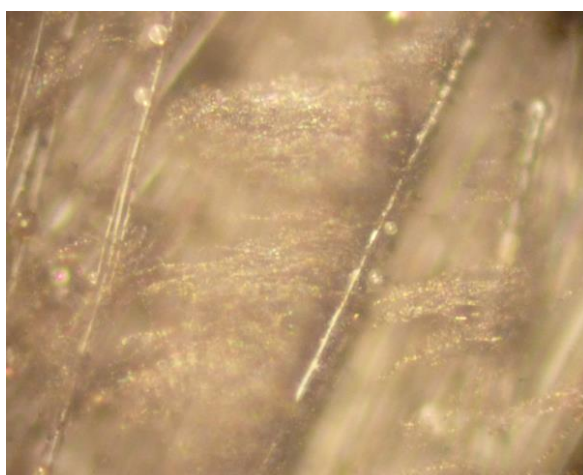


Figure 131 : Nanofilaments sur la trame de verre.

On voit nettement sur la figure 131 des gouttelettes de verre fondu.

Quinze bandes ont été soumises à deux passages dans la flamme et ont été pesées après chaque opération :

- Masse initiale
- Masse après traitement acide 2 %
- Masse après flamme condition 2 face 1
- Masse après flamme condition 2 face 2

On mesure le gain ou la perte relative entre chaque opération successive.

n°	Brute	Acide	Différence %	Flamme 1	Différence %	Flamme 2	Différence %	Perte totale %
1	0,6209	0,6286	1,24%	0,6001	-4,53%	0,5984	-0,3%	3,62%
2	0,6228	0,6314	1,38%	0,6057	-4,07%	0,6004	-0,9%	3,60%
3	0,619	0,6255	1,05%	0,5965	-4,64%	0,5935	-0,5%	4,12%
4	0,6217	0,6301	1,35%	0,6106	-3,09%	0,5973	-2,2%	3,92%
5	0,6196	0,6248	0,84%	0,6003	-3,92%	0,5948	-0,9%	4,00%
6	0,622	0,6307	1,40%	0,6055	-4,00%	0,5997	-1,0%	3,59%
7	0,6224	0,6308	1,35%	0,6018	-4,60%	0,5981	-0,6%	3,90%
8	0,6222	0,6312	1,45%	0,6033	-4,42%	0,597	-1,0%	4,05%
9	0,6195	0,6301	1,71%	0,5991	-4,92%	0,5954	-0,6%	3,89%
10	0,622	0,6267	0,76%	0,6037	-3,67%	0,5989	-0,8%	3,71%
11	0,6197	0,6267	1,13%	0,6008	-4,13%	0,5962	-0,8%	3,79%
12	0,62	0,6306	1,71%	0,5994	-4,95%	0,5966	-0,5%	3,77%
13	0,6165	0,6273	1,75%	0,5981	-4,65%	0,5949	-0,5%	3,50%
14	0,6171	0,6291	1,94%	0,6008	-4,50%	0,5936	-1,2%	3,81%
15	0,6171	0,6278	1,73%	0,5959	-5,08%	0,5928	-0,5%	3,94%
	0,6202	0,6288	1,39%	0,6014	-4,34%	0,5965	-0,82%	3,82%

Tableau XVI : Suivi des masses après chaque opération

Les pertes de masse sont comparables à celles que nous avons obtenues lors des essais précédents (figure 10). Plusieurs constats :

- Le premier passage dans la flamme occasionne la perte de masse la plus significative, résultant de l'action combinée de l'acide et de la flamme, reste t'il également de l'ensimage ?
- Le second passage dans la flamme occasionne une perte bien plus faible de 0,8 %,
- La perte totale de masse de la bande est de 3,8 % (masse initiale – masse finale)/masse initiale.

Si la présence de NTC sur la surface des fibres pourrait résulter de l'action combinée du soufre et de l'apport de carbone provoqué par la dégradation de fibres, elle ne peut être initiée par la présence de catalyseur métallique. On peut penser que les espèces carbonées issues de la dégradation des fibres pourraient contribuer à la génération locale de NTC. La présence de défauts de surface ou de traces d'éléments métalliques pourrait aussi participer à l'inception des NTC.

Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
1	10,00	1,42	1 030	102 000	1,01
2	10,00	1,43	1 090	107 000	1,09
3	10,00	1,43	1 200	99 400	1,17
Moyenne	10,00	1,43	1 107	102 800	1,09
Ecart-type	0,00	0,00	70	3 154	0,07

Variation / référence	-35%	-7%	-28%
------------------------------	-------------	------------	-------------

Tableau XVII : Résultats des essais de traction sur composites « flamme ».

On note une chute conséquente des propriétés en traction du composite lorsque les renforts ont été passés à la flamme, chute occasionnée par la réduction du nombre de filaments et par la destruction de l'ensimage des fibres. On note que le module diminue beaucoup moins que la contrainte et que l'allongement et à la rupture.

6.1.3 Composites « températures »

Cet essai a pour objectif de corréler les examens et la qualité des nanotubes obtenus lors de la série d'essais conduits dans les conditions décrites au tableau VIII \$2.2, avec le ferrofluide comme catalyseur. Un seul essai a été conduit sur les quatre références. Le tableau IXX présente les résultats.

Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Cond. 1	10,00	1,42	1 180	116 000	1,01
Cond. 2	9,8	1,38	1 380	131 000	1,06
Cond. 3	9,24	1,40	1 287	119 700	1,09
Cond. 6	10	1,33	1 280	116 000	1,05

Cond. 1			-30%	5%	-33%
Cond. 2			-18%	18%	-30%
Cond. 3			-24%	8%	-28%
Cond. 6			-24%	5%	-30%

Tableau IXX : Résultats et comparaison des essais sur les différents composites.

Les résultats indiquent une diminution importante de la contrainte et de l'allongement à la rupture. En revanche, le module d'Young croît, par rapport au module de référence, notamment pour le composite confectionné avec les bandes traitées dans les conditions 2. Même réalisés sur une seule éprouvette ces essais donnent une tendance qui montre que le traitement NTC améliore très légèrement le module d'Young mais réduit considérablement les caractéristiques à la rupture. Encore un fois, cela peut être occasionné par un manque de compatibilité entre les fibres, les nanotubes et la matrice.

6.1.4 Effet d'un ensimage

Les données précédentes nous ont poussé à chercher quelques fournisseurs d'ensimage carbone – epoxy afin d'en tester quelques-uns et de vérifier s'ils avaient un effet sur les propriétés des composites revêtus de Nanotubes. Nous avons trouvé deux fournisseurs, Hexion et Michelman. Deux références ont été retenues fournisseur Michelman l'Hydrosize U06-01 et l'Hydrosize U10-01. Selon le fournisseur, les deux références sont particulièrement bien adaptées aux NTC tout en étant compatibles avec une chimie époxy. Les fiches techniques des deux références sont disponibles sur le site internet de Michelman²³. Il s'agit de solutions aqueuses polyuréthanes conçues pour être utilisées comme agent d'ensimage pour les renforts de fibres de verre et de carbone et compatibles avec les résines époxy therm durcissables. Les deux solutions se présentent sous forme d'un liquide blanchâtre qui doit être encore dilué lors de l'application. Les conditions d'application ont été les suivantes :

- Traitements des bandes dans les conditions des expériences 1 et 2,
- Dilution à 2 % des deux agents d'ensimage dans de l'eau distillée,
- Pulvérisation des solutions sur les deux faces, un seul passage sur chaque face,
- Séchage durant 2h à 60 °C puis 24h à l'ambiante,
- Mise en œuvre des bandes.

Lors de la pulvérisation des ensimages on remarque que les nanotubes se couchent pour donner une orientation dans le sens des fibres. Le mouillage des NTC et des

²³ <http://www.michelman.com/Hydrosize/>

fibres a été aisé lors de la mise en œuvre. On réalise des composites 4 couches. Pour s’affranchir des effets de bord nous avons usiné les éprouvettes d’environ 1 mm de chaque côté (ce qui n’a pas été fait pour les éprouvettes précédentes).

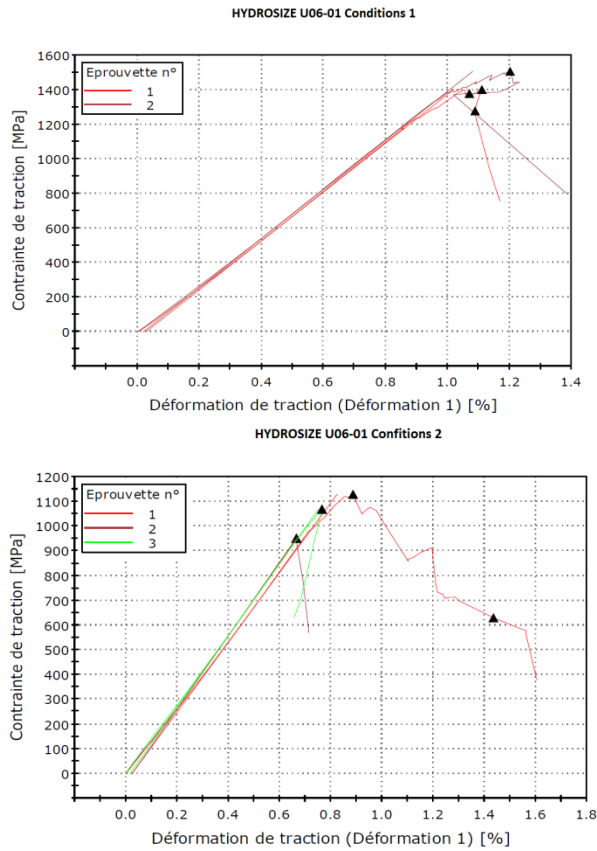


Figure 132 : Courbes de traction des composites NTC – U06-01 conditions1et 2

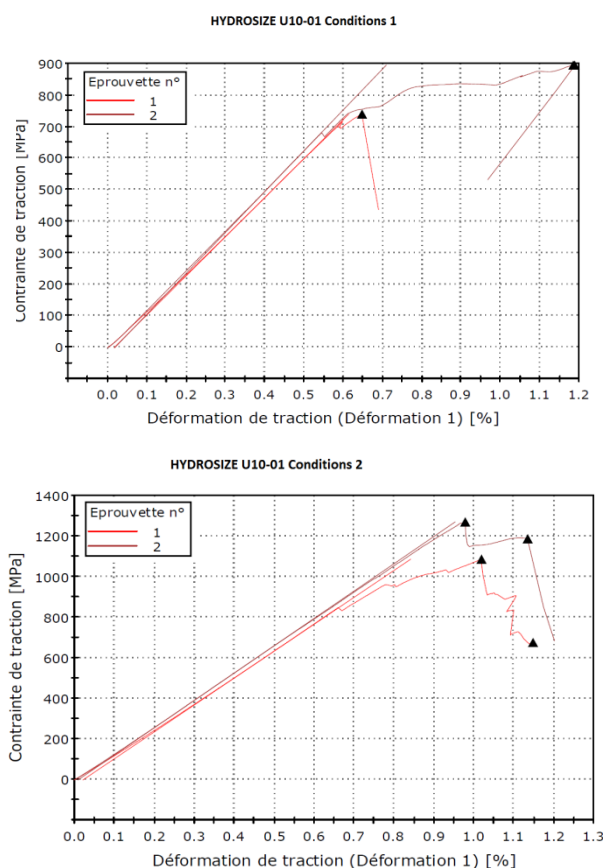
Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Hydrosized U6-1 ref 1-1	8,03	1,25	1 400	141 000	1,09
Hydrosized U6-1 ref 1-2	7,50	1,24	1 510	142 000	1,07
Moyenne	7,77	1,25	1 455	141 500	1,08
Variation / référence			-11%	28%	-29%

Tableau XX : Résultats des traitements hydrosized U06-01conditions 1

Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Hydrosized U6-1 ref 2-1	8,05	1,24	1 130	141 000	0,90
Hydrosized U6-1 ref 2-2	7,93	1,20	952	149 000	0,66
Hydrosized U6-1 ref 2-3	8,03	1,20	1 070	145 000	0,77
Moyenne	8,00	1,21	1 051	145 000	0,78
Variation / référence			-38%	31%	-48%

Tableau XXI : résultats des traitements hydrosized U06-01 conditions 2

Le module d'Young mesuré pour les composites traités NTC et ensimés Hydrosized U06-01 est très supérieur à celui des composites de référence, puisqu'accru de 30%. En revanche, les propriétés à la rupture ont chuté fortement notamment pour le traitement hydrosized U06-01 conditions 2.



Figures 133 : Courbes de traction composites NTC – U10-01 conditions1et 2

Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Hydrosized U10-1 ref 1-1	8,01	1,35	739	124 000	0,64
Hydrosized U10-1 ref 1-2	8,04	1,34	885	130 000	0,65
Moyenne	8,03	1,35	812	127 000	0,65
Variation / référence			-48%	17%	-57%

Tableau XXII : Résultats des traitements hydrosized U10-01 conditions 1

Eprouvette	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Hydrosized U10-1 ref 2-1	8,02	1,35	1 090	133 000	0,90
Hydrosized U10-1 ref 2-2	8,01	1,28	1 270	135 000	1,00
Moyenne	8,02	1,32	1 180	134 000	0,95
Variation / référence			-30%	21%	-37%

Tableau XXIII : Résultats des traitements hydrosized U10-01 conditions 2

Les modules d'Young mesurés pour les composites traités NTC et Hydrosized U10-01 et U10-02 sont supérieurs à celui des composites de référence. En revanche, les propriétés à la rupture ont chuté fortement pour les deux traitements.

Les deux traitements de compatibilisation par ensimages ont montré une efficacité intéressante en matière d'augmentation du module d'Young des composites traités NTC. Il semble donc que le revêtement d'un ensimage soit particulièrement bénéfique pour améliorer la rigidité des composites NTC. Toutefois, les propriétés à la rupture ne sont pas conservées. En observant les modes de ruine des éprouvettes en traction on constate une rupture par délaminage longitudinal systématique (longitudinal splitting) comme indiqué sur la figure 134.

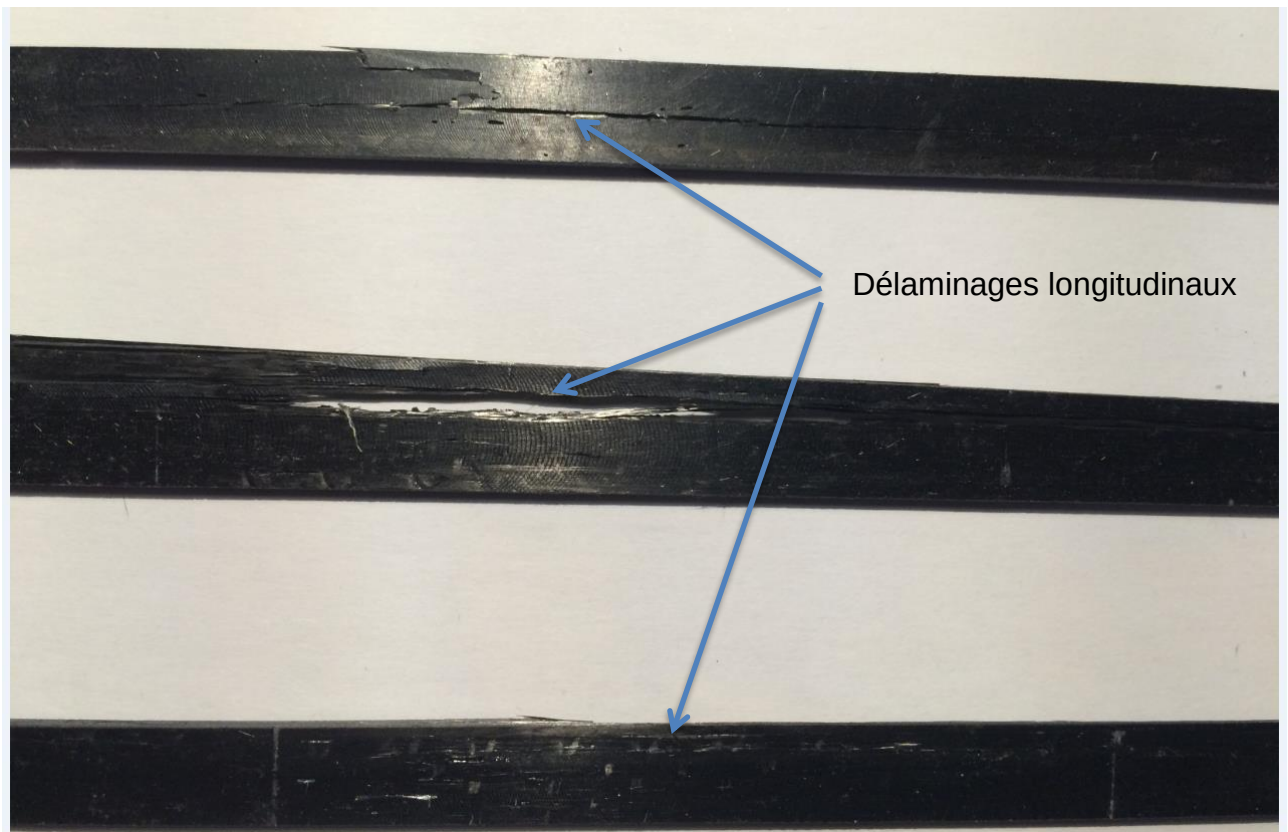


Figure 134 : Mode de rupture des éprouvettes de traction NTC- Hydrosize

Ce type de rupture est représentatif d'un manque de cohésion entre les fibres et la matrice. On a d'ailleurs noté que l'ensemble des composites traités NTC rompaient de cette manière alors que les ruptures des composites de référence surviennent essentiellement dans les fibres (ruptures transverses). L'interface fibre-matrice est un point faible de la structure : si elle n'est pas suffisamment résistante pour transférer les contraintes de traction on constate un délaminage fibre-matrice intrapli provoquant une rupture anticipée des éprouvettes. La rupture finale survient par rupture de fibres.

Le traitement hydrosize par pulvérisation semble efficace pour le traitement des nanotubes mais pas pour les fibres. Il est très probable que l'application par pulvérisation ne soit pas adaptée et qu'un ensimage par trempage dans un bain permette une imprégnation plus efficace des fibres sous la couche des nanotubes. Cette partie concernant l'effet de l'ensimage ne pourra pas être développée dans le cadre de ce travail de recherche mais il conviendrait d'approfondir ce point en vue d'obtenir une vue plus claire sur l'apport intrinsèque des nanotubes.

6.1.5 Analyses Thermogravimétriques complémentaires en vue de déterminer les fractions massiques des différents constituants et les propriétés résultants.

Des essais complémentaires par Analyse Thermogravimétrique ont été conduits sur les composites afin de vérifier les résultats du chapitre II. Les conditions sont identiques à celles qui y sont décrites. Les thermogrammes sont représentatifs des pertes de masse des composites de référence et de conditions 2 température.

Ils sont présentés sur les figures 135 et 136.

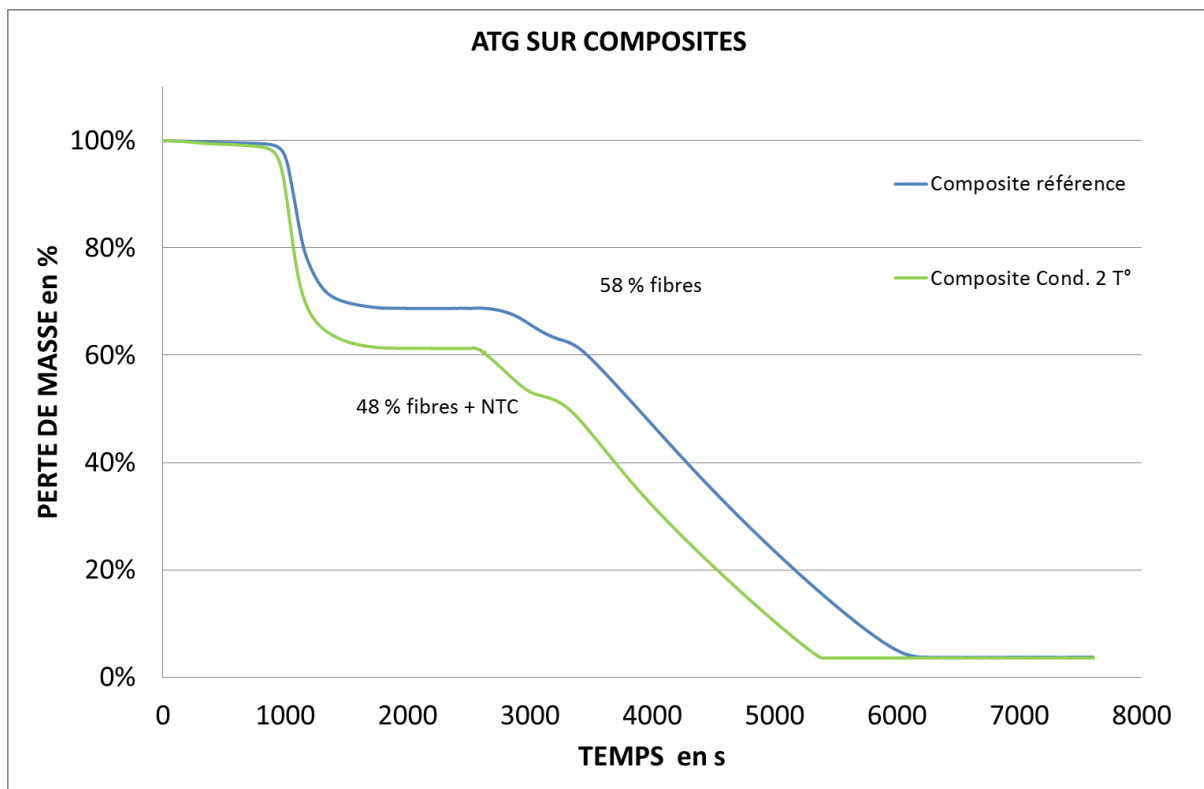


Figure 135 : ATG sur composite de référence et Condition 2 Température

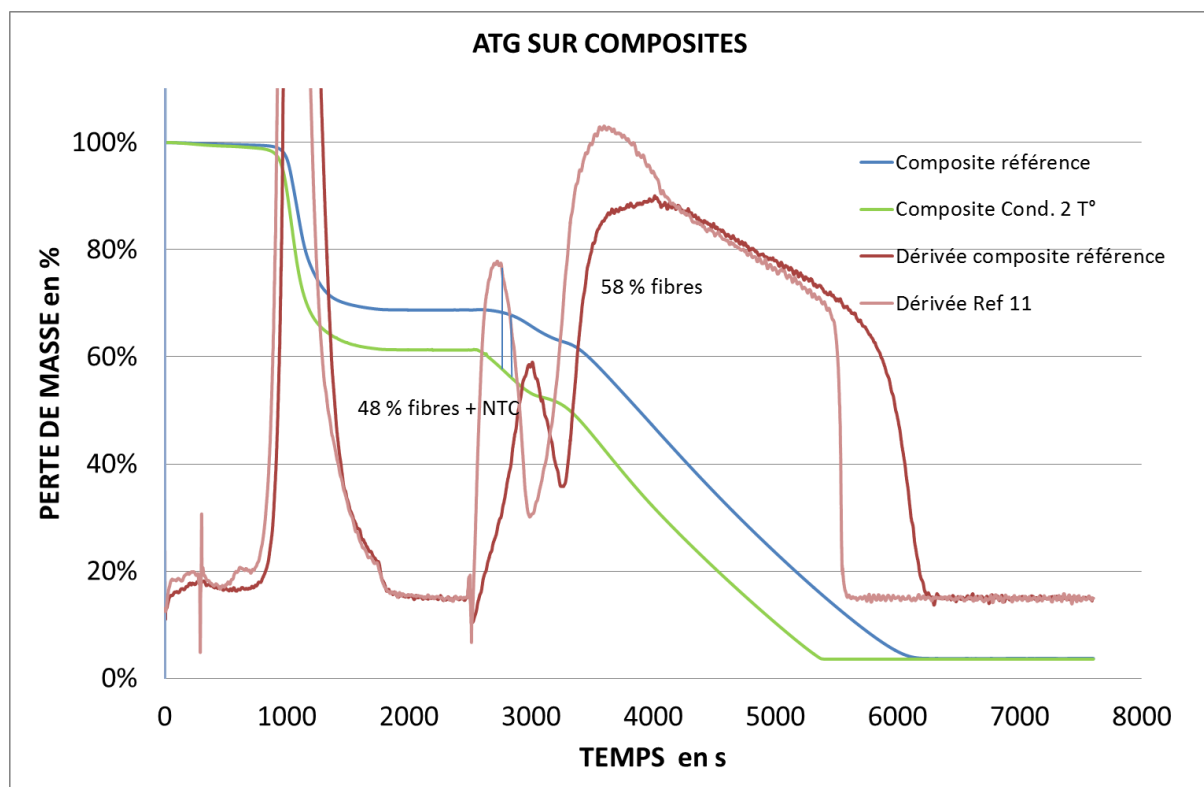


Figure 136 : Perte de masse et dérivées premières.

Tout d'abord il faut rappeler que nous n'utilisons pas la même résine qu'au chapitre II, que les composites sont réalisés exactement dans les mêmes conditions, dans des outillages calibrés et usinés permettant la réalisation d'éprouvettes de 1,3 mm, la même journée et qui subissent le même cycle thermique dans la même enceinte

thermique. Comme déjà remarqué lors des précédentes analyses, les fractions massiques sont inférieures à celle des références, ici près de 10 % ce qui indique que la perte de masse des bandes HTA 40 traitées NTC n'est pas de 4 % comme mesuré au § 6.2.2 du chapitre II mais plutôt de 10 % (tableau X) en sachant que dans ces 10 % sont compris les 2% estimés de NTC. Le fer est aussi un catalyseur de graphitisation et donc de dégradation du carbone c'est ce qui pourrait expliquer la perte plus importante en présence de catalyseur.

L'analyse des dérivées reste assez semblable à celles de la figure 56 du chapitre II. Cependant, le pic sur lequel nous étions appuyés pour estimer la fraction massique de NTC, n'apparaît pas. On note tout au plus un très léger épaulement entre 2778 et 2882 secondes, ce qui traduit une perte de masse de 2,2 %. Même si l'ordre de grandeur obtenu est réaliste, cette estimation ne nous semble pas judicieuse et ne sera pas retenue pour la suite de nos travaux. La seule méthode d'estimation que nous utiliserons s'appuiera sur l'analyse des images des enrobages à partir du calcul proposé dans ce chapitre figure 52 et tableau X.

	% de résine 1	% de résine 2	% NTC	% fibres massique	% fibres volumique
Référence	31,3%	7,28%	0,00%	57,71%	46,2%
NTC Condition 2	38,6%	7,58%	2,20%	47,92%	36,6%

Tableau XXIV : Synthèse des ATG

La fraction volumique de renforts est de 46,2 % pour le composite de référence et de 36,6 % pour le composite réalisé dans les conditions de l'expérience 2.

Le tableau XXV résume les valeurs des propriétés théoriques calculées pour un composite de 4 couches de renfort HTA 40 de 295 g/m² avec de la résine époxy 2020 (les propriétés des fibres et de la matrice sont issues des données fournisseurs qui figurent dans ce document). Les équations retenues sont celles du chapitre I paragraphes 1.8.2.1).

Fraction volumique fibres	Module d'Young en MPa Eq. 18	Contrainte à la rupture en MPa- Eq. 53	Epaisseur mm- Eq. 14
0,300	73 500	1 081	2,14
0,350	85 250	1 254	1,84
0,366	89 010	1 309	1,76
0,400	97 000	1 426	1,61
0,450	108 750	1 599	1,43
0,462	111 570	1 641	1,39
0,500	120 500	1 772	1,29
0,550	132 250	1 945	1,17
0,600	144 000	2 118	1,07
0,650	155 750	2 290	0,99

Tableau XXVI : Evaluation théorique des propriétés d'un composite 4 couches.

En comparant, dans le tableau XXVII, les valeurs mesurées et les valeurs théoriques on constate une très bonne corrélation pour le composite de référence et des décalages marqués pour le composite conditions 2.

Référence	Fraction volumique fibres	Module d'Young en MPa Eq. 18	Contrainte à la rupture en MPa- Eq. 53	Allongement à la rupture en %	Epaisseur mm- Eq. 14
Condition 2 T	0,366	89 010	1 309	1,47	1,76
Condition 2 M	0,366	131 000	1 380	1,06	1,38
Variation T/M		-47,2%	-5,4%	27,9%	21,5%
Réf T	0,462	111 570	1 641	1,47	1,39
Réf M	0,462	110 800	1 692	1,5	1,50
Variation T/M		0,7%	-3,1%	-2,0%	-7,7%

Tableau XXVII : comparaison Théorie / Mesure

S'agissant du composite conditions 2, les plus grandes variations sont enregistrées pour la valeur du module d'Young et pour l'allongement à la rupture. Pour un composite avec cette fraction volumique de fibres on devrait trouver un module d'Young de 89 010 MPa alors qu'on le mesure à 131 000 MPa. Ce qui signifierait que les NTC apportent à eux seuls cette amélioration de la performance ? Il est intéressant de noter aussi que la contrainte à la rupture est conforme à ce que l'on pourrait attendre. On rappelle toutefois que les essais ont été réalisés sur une seule éprouvette.

6.2 Essais de flexion

Les composites confectionnés avec les bandes de carbone HTA 40 traitées avec différents catalyseurs et de la résine epoxy 2020 ont été caractérisées en flexion 3 points. Les composites ont été réalisés dans les conditions décrites précédemment par stratification de 2 couches. Les composites suivants ont été réalisés et sont référencés comme suit :

- Composite référence,
- Composite flamme,
- Composite Ferrocène
- Composite Polyvinylferrocène (PVF),
- Composite Ferrofluide,
- Composite Hématite,
- Composite Magnétite
- Composite Nickel.

Pour chaque référence on présente les courbes d'essai et un tableau récapitulatif des propriétés en flexion obtenues.

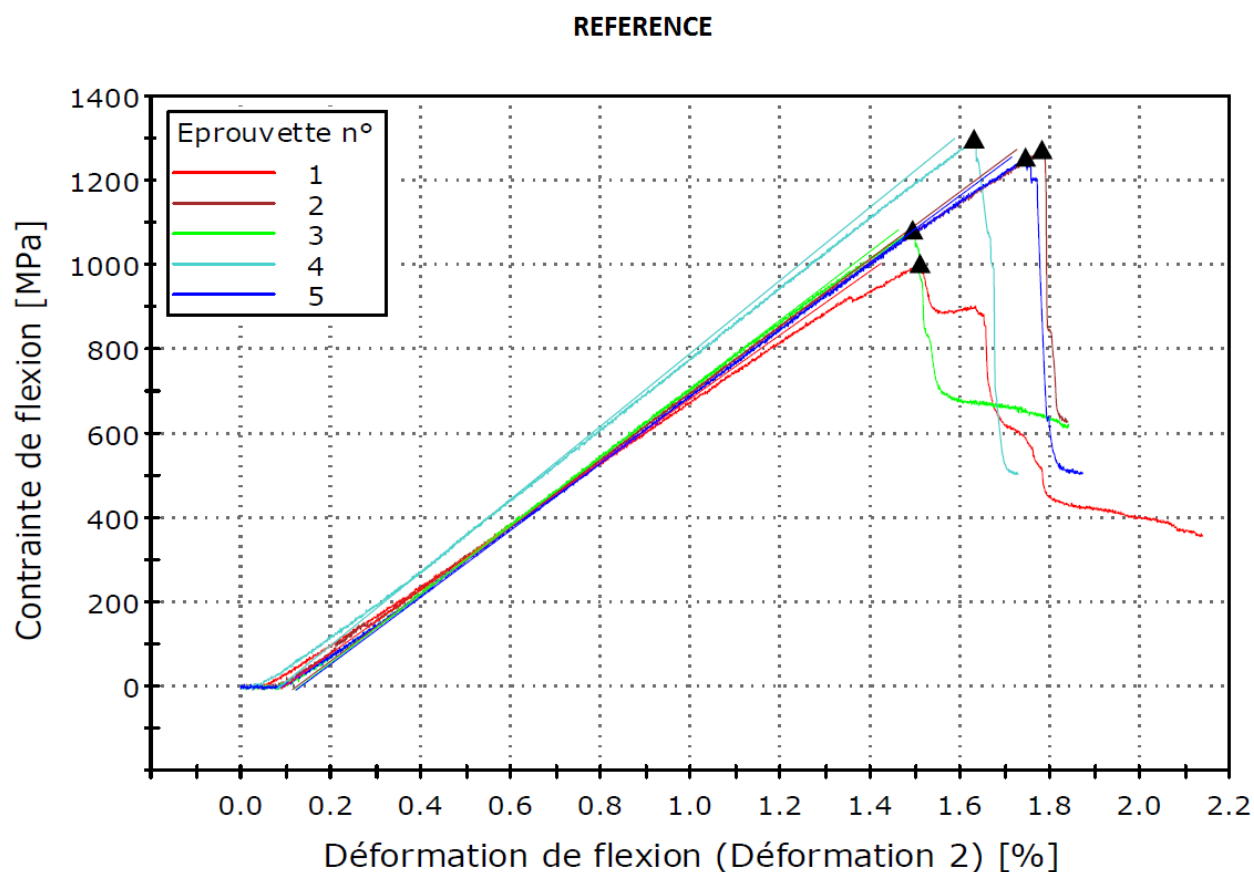


Figure 137 : courbes de flexion des composites de référence carbone époxy.

Eprouvette	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,79	10,04	1 130	75 500	148
2	0,7	10,05	1 270	79 400	130
3	0,7	9,93	1 080	81 300	109
4	0,8	9,81	1 300	86 500	170
5	0,7	9,98	1 260	79 400	128
Moyenne	0,74	9,96	1 208	80 420	137
Ecart-type	0,05	0,10	97	4 001	23

Tableau XXVIII : Propriétés en flexion mesurées.

FLAMME

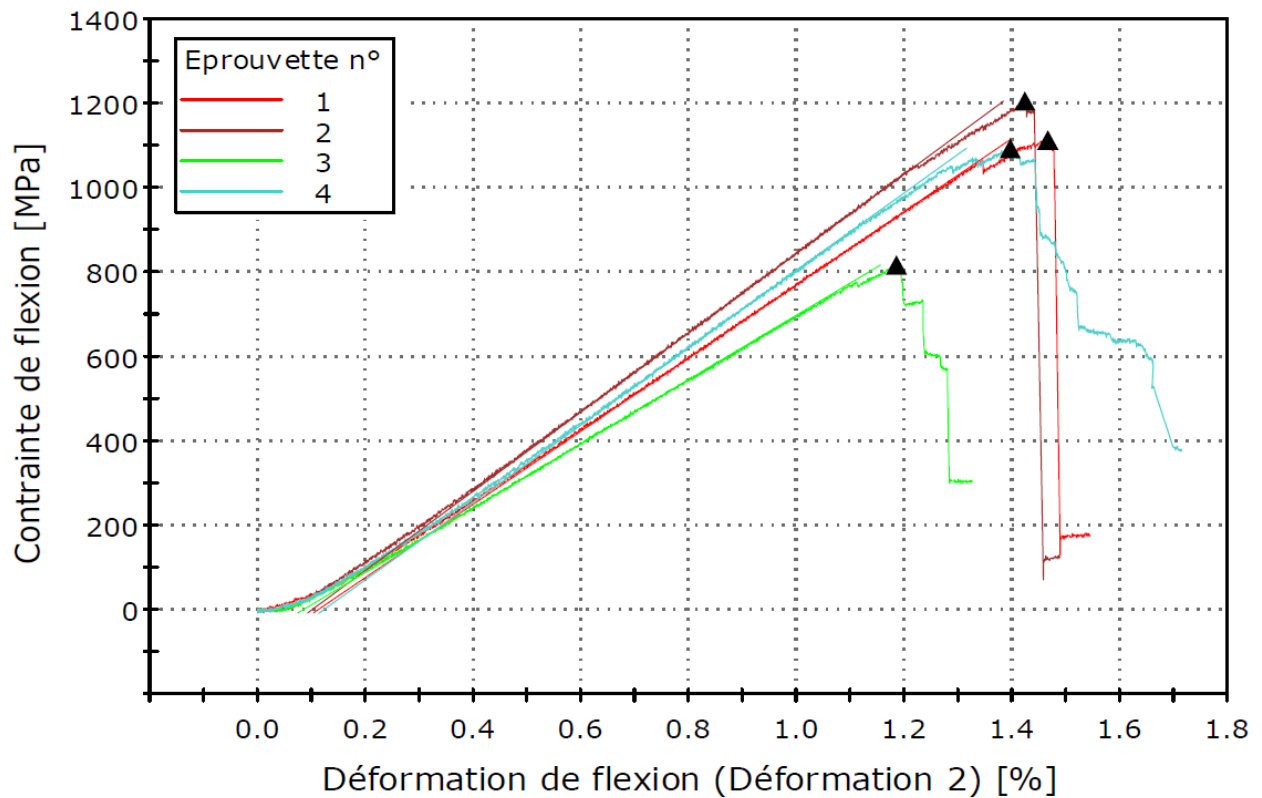


Figure 138 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « flamme »

Eprouvette	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,74	9,94	1 110	86 700	126
2	0,73	9,83	1 210	93 800	132
3	0,77	10,11	818	76 200	102
4	0,7	10,03	1 090	91 600	112
Moyenne	0,74	9,98	1 057	87 075	118
Ecart-type	0,03	0,12	168	7 834	14

Tableau IXXX : Propriétés en flexion mesurées.

FERROCENE

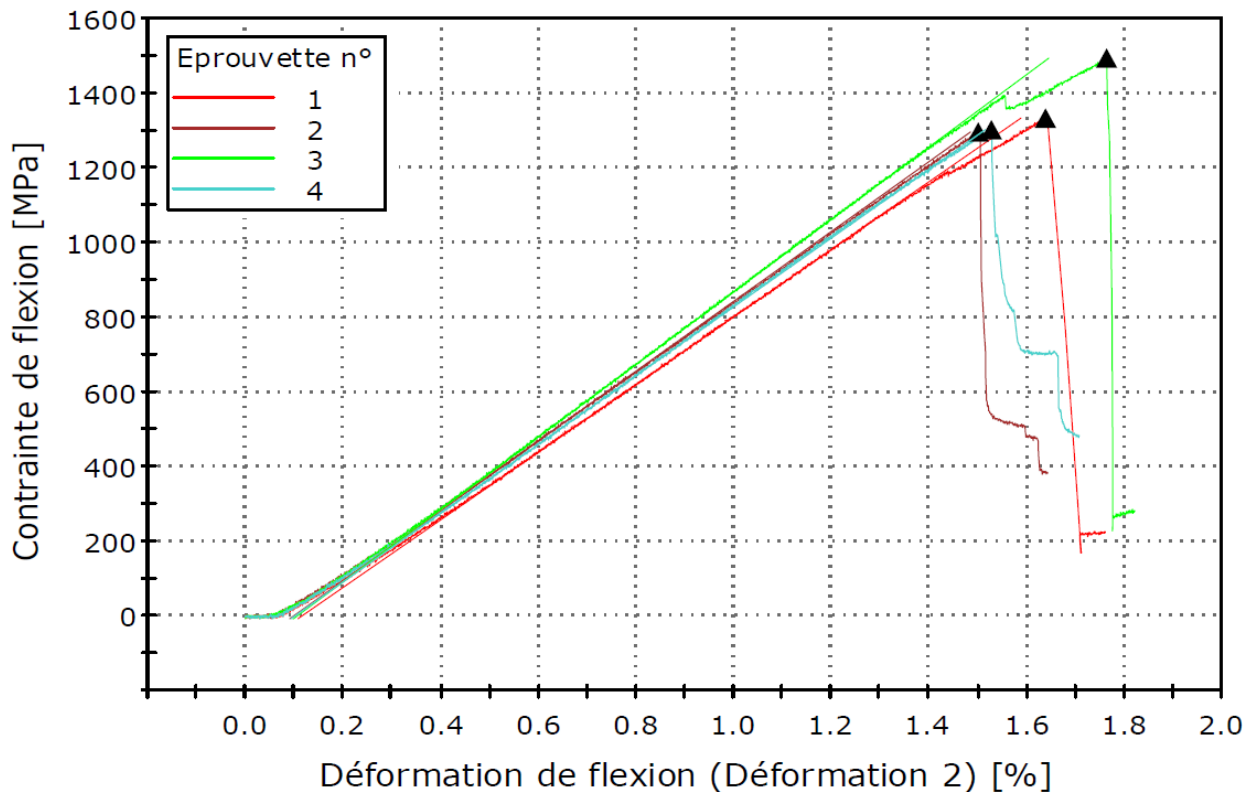


Figure 139 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « ferrocène »

Eprouvette	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,76	9,52	1 330	90 400	152
2	0,74	9,49	1 300	93 400	141
3	0,74	9,65	1 490	96 900	164
4	0,72	10	1 300	92 000	140
Moyenne	0,74	9,67	1 355	93 175	149
Ecart-type	0,02	0,23	91	2 769	11

Tableau XXX : Propriétés en flexion mesurées.

POLYVINYLFERROCENE

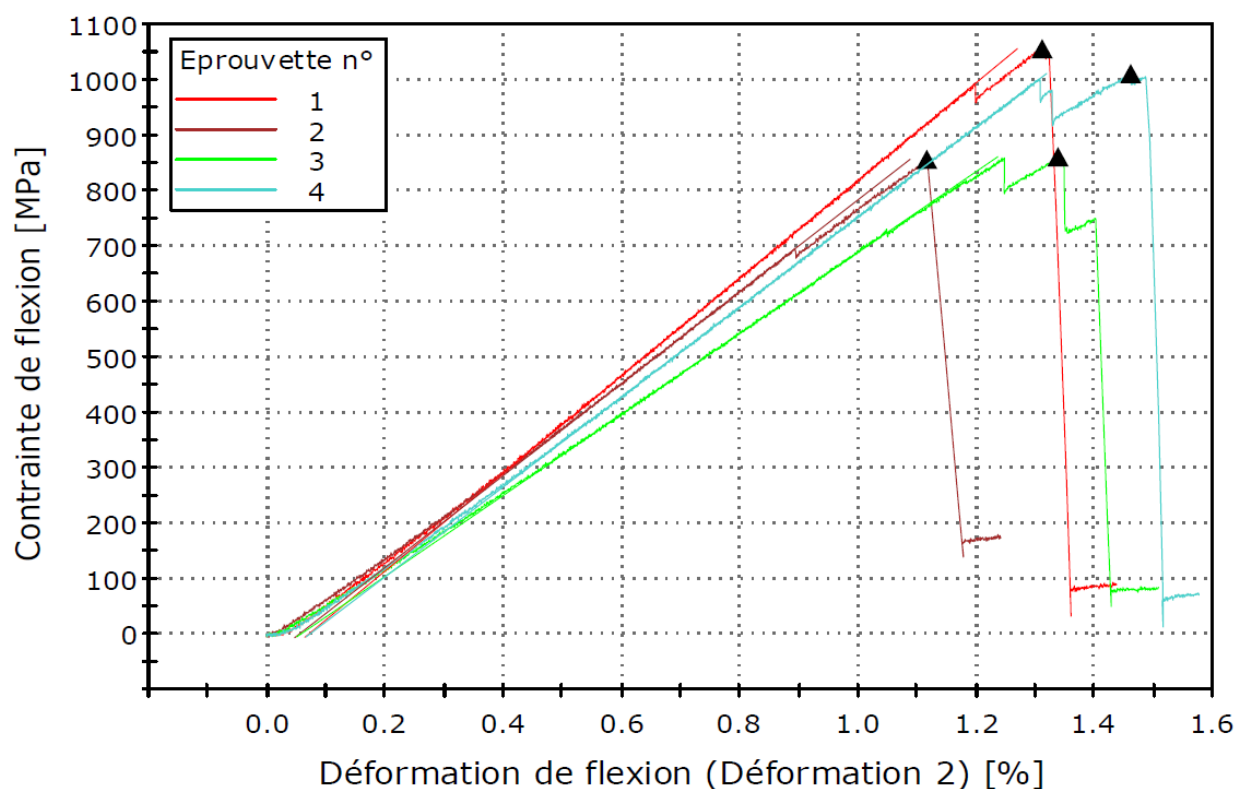


Figure 140 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « PVF »

Eprouvette	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,8	9,97	1 060	88 000	141
2	0,85	10,08	856	82 800	130
3	0,85	9,91	861	73 000	128
4	0,83	10,11	1 010	81 100	147
5					
Moyenne	0,83	10,02	947	81 225	136
Ecart-type	0,02	0,09	104	6 220	9

Tableau XXXI : Propriétés en flexion mesurées.

FERROFLUIDE

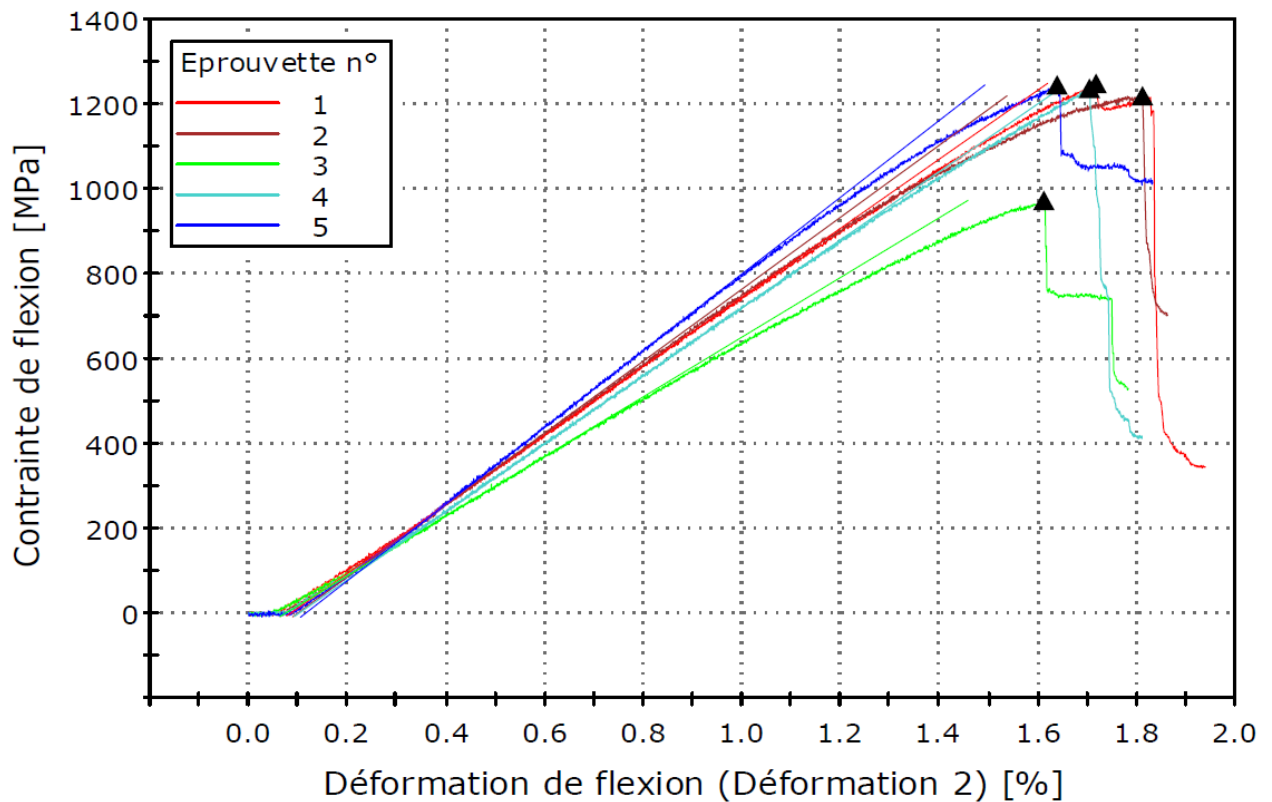


Figure 141 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « ferrofluide »

Eprouvette	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,77	10	1 250	81 300	154
2	0,71	9,74	1 220	84 800	125
3	NPC	NPC	NPC	NPC	NPC
4	0,71	10,2	1 240	80 100	133
5	0,7	9,9	1 250	90 400	126
Moyenne	0,72	9,96	1 240	84 150	135
Ecart-type	0,03	0,19	14	4 619	14

Tableau XXXII : Propriétés en flexion mesurées.

L'essai 3 n'a pas été pris en compte car des mèches étaient visiblement mal orientées.

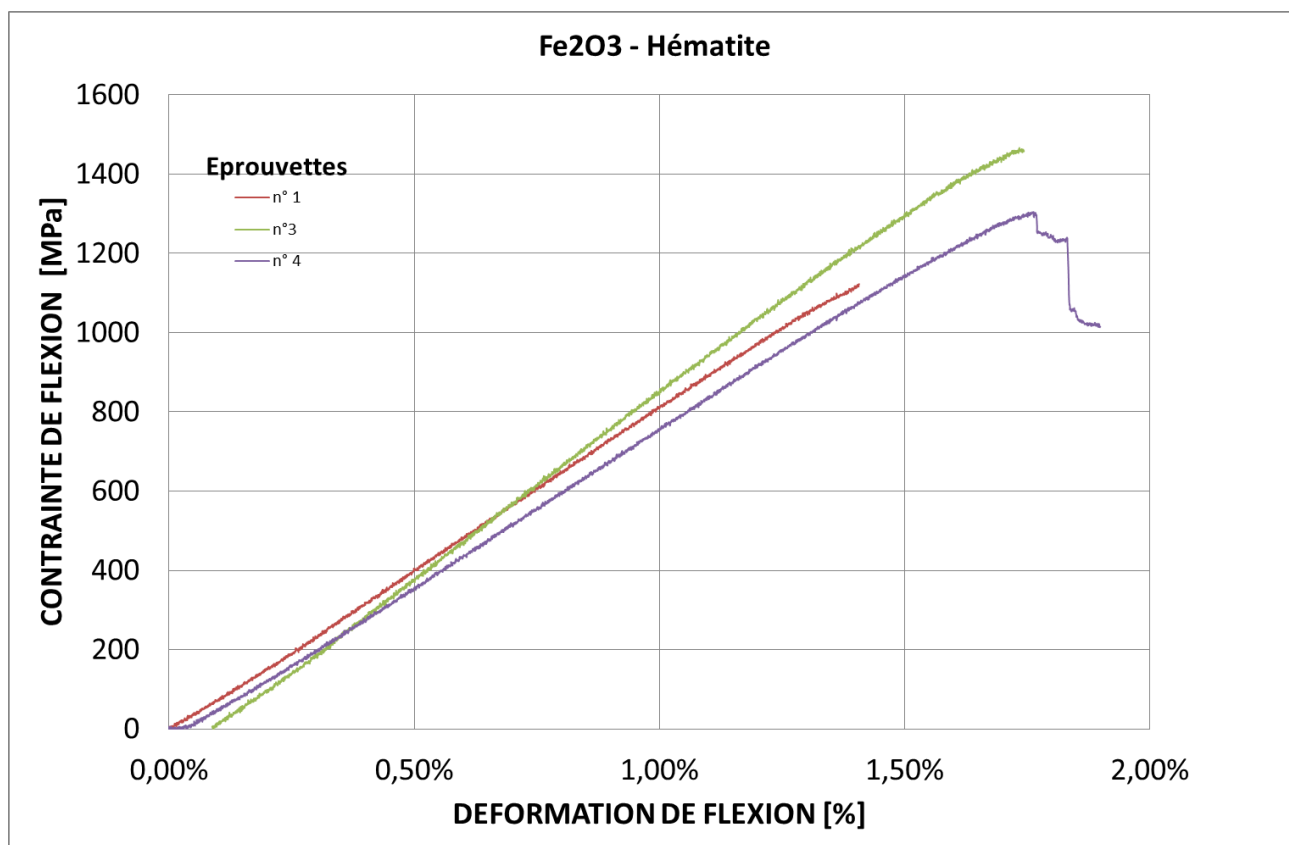


Figure 142 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « Hématite »

Eprouvette	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,75	9,95	1 200	83 700	140
2	NPC	NPC	NPC	NPC	NPC
3	0,67	9,99	1 470	96 200	137
4	0,74	9,88	1 300	80 700	147
5	0,77	9,66	NPC	NPC	NPC
Moyenne	0,73	9,87	1 323	86 867	141
Ecart-type	0,04	0,15	137	8 221	5

Tableau XXXIII : Propriétés en flexion mesurées.

Les essais 2 et 5 n'ont pas été pris en compte car des mèches étaient visiblement mal orientées.

MAGNETITE

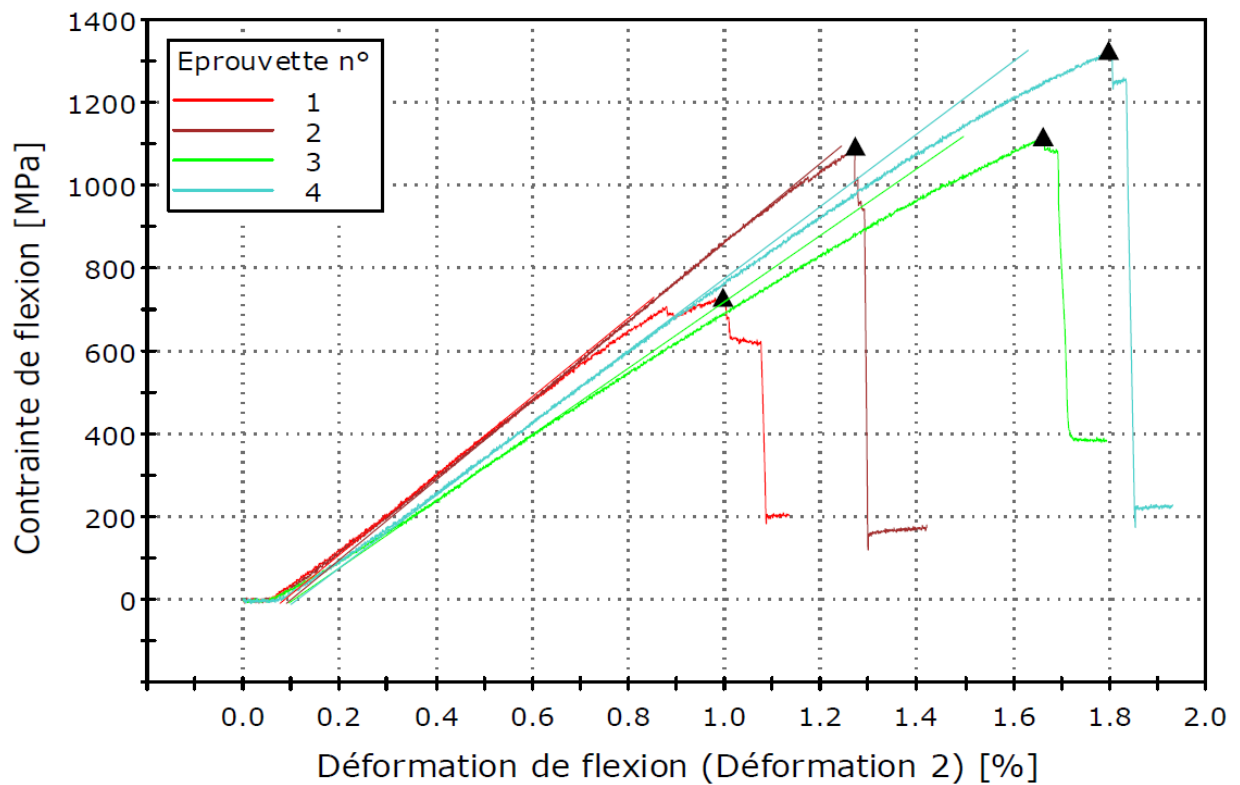


Figure 143 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « Magnétite »

Echantillon	Epaisseur	Largeur	Contrainte rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,73	9,8	732	95 200	80
2	0,73	9,56	1 100	95 700	117
3	0,76	9,86	1 120	80 300	133
4	0,73	9,67	1 330	87 200	143
5					
Moyenne	0,74	9,72	1 071	89 600	118
Ecart-type	0,02	0,13	248	7 322	28

Tableau XXXIV : Propriétés en flexion mesurées.

NICKEL

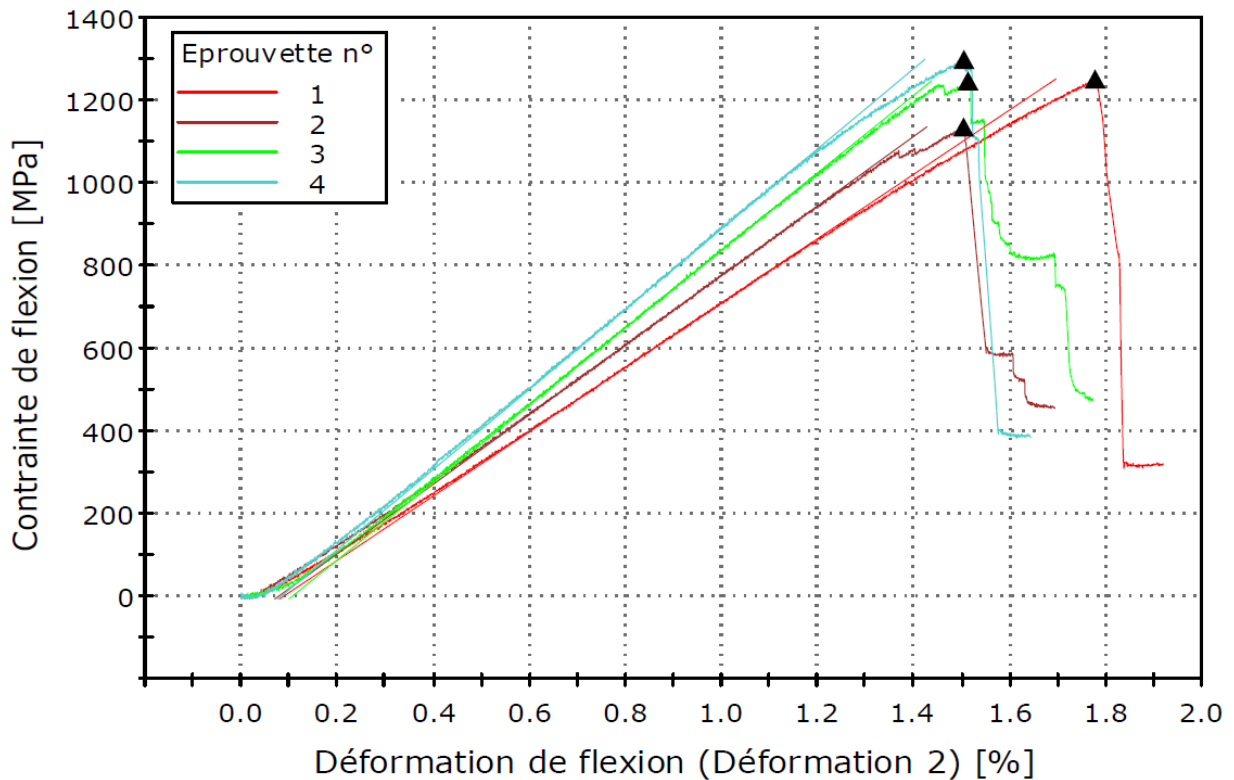


Figure 144 : Courbes de flexion des composites carbone époxy « Nickel »

Eprouvett e	Epaisseu r	Largeur	Contraite rupture en MPa	Module de flexion en MPa	Force rupture N
1	0,81	10,02	1 250	77 800	171
2	0,82	8,9	1 140	84 100	142
3	0,71	9,84	1 250	93 600	129
4	0,72	9,9	1 300	96 900	139
Moyenne	0,77	9,67	1 235	88 100	145
Ecart-type	0,06	0,52	68	8 752	18

Tableau XXXV : Propriétés en flexion mesurées.

La rupture de toutes les éprouvettes a eu lieu en traction.

Les résultats sont synthétisés sur les figures 145 à 147 et dans le tableau XXXVI.

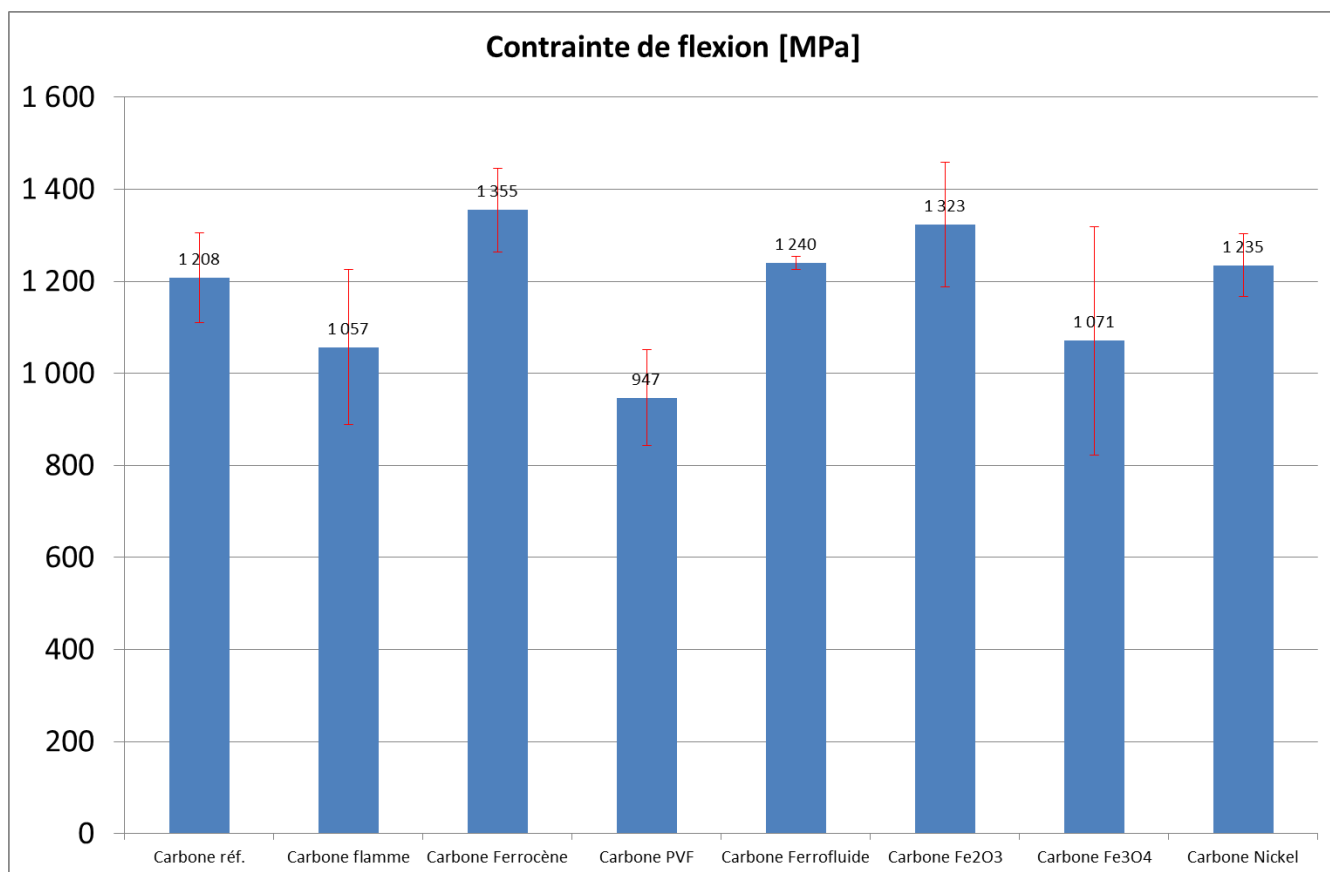


Figure 145 : Synthèse des contraintes à la rupture en flexion

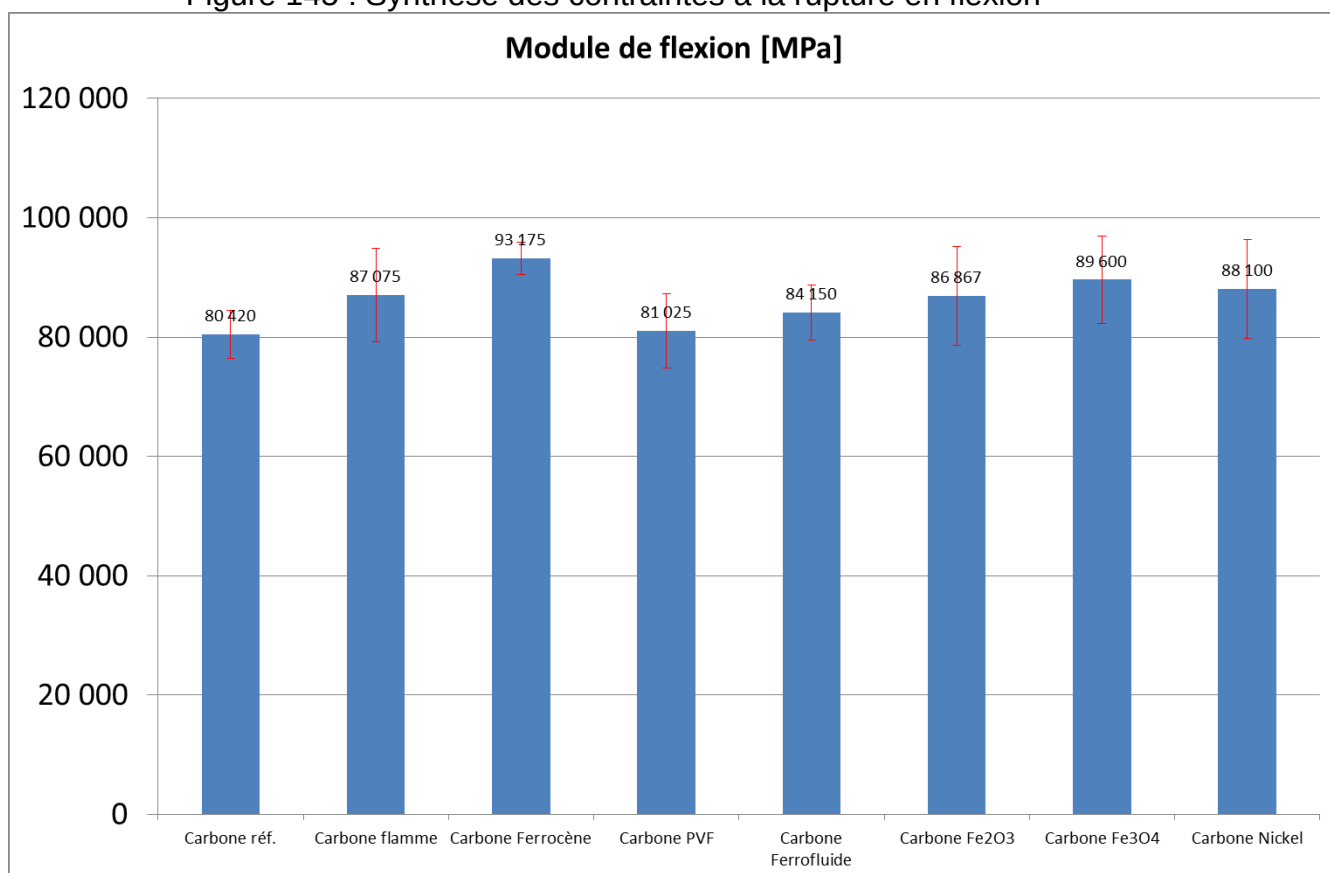


Figure 146 : Synthèse des modules de flexion

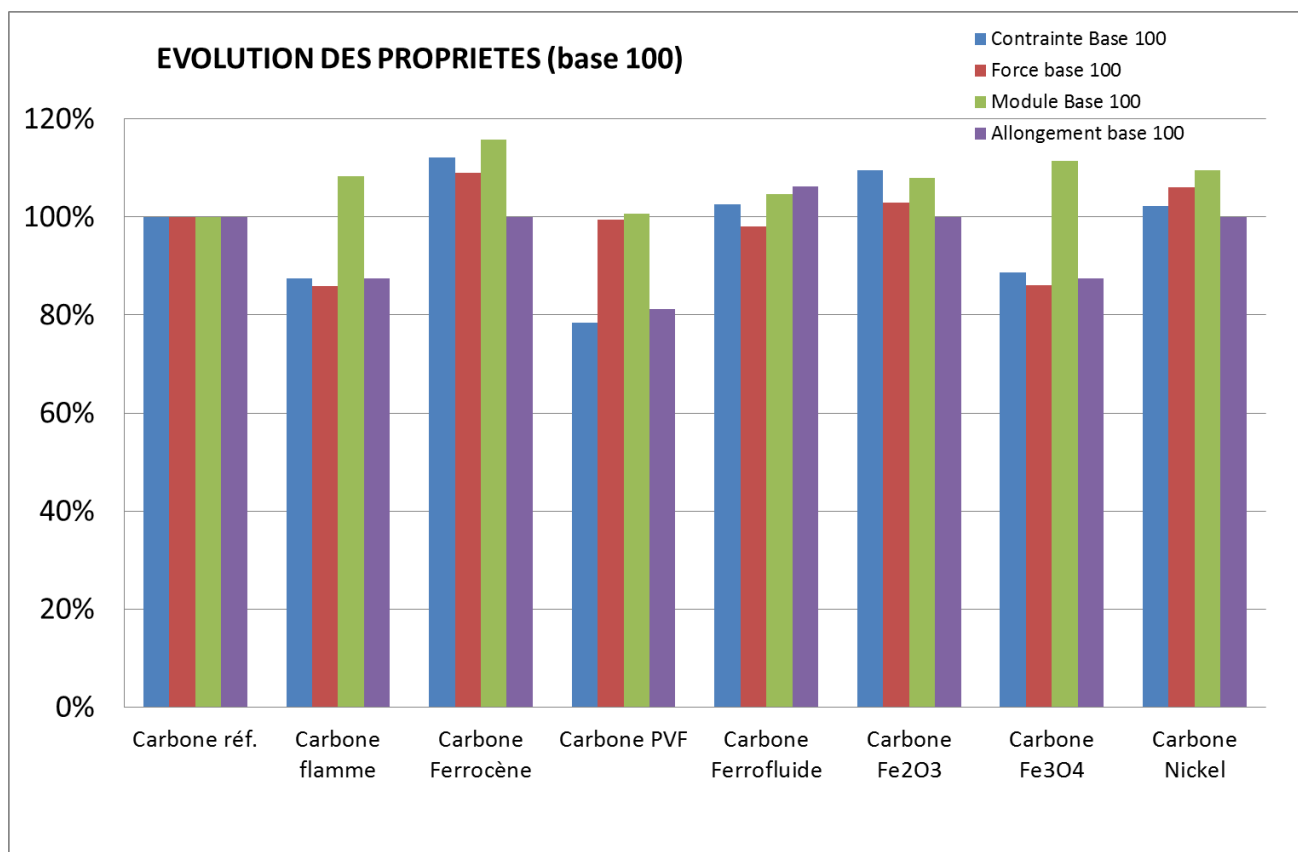


Figure 147 : Propriétés comparées base 100 référence

	Carbone réf.	Carbone flamme	Carbone Ferrocène	Carbone PVF	Carbone Ferrofluide	Carbone Fe2O3	Carbone Fe3O4	Carbone Nickel
Epaisseur mm	0,74	0,74	0,74	0,83	0,72	0,73	0,74	0,77
σ en MPa	1 208	1 057	1 355	947	1 240	1 323	1 071	1 235
Ecart-Type	97	168	91	104	14	136	248	68
E en MPa	80 420	87 075	93 175	81 025	84 150	86 867	89 600	88 100
Ecart-Type	4 001	7 834	2 769	6 220	4 619	8 221	7 322	8 252
ϵ_r en %	1,6	1,4	1,6	1,3	1,7	1,6	1,4	1,6
F rupture en N	137	118	149	136	135	141	118	145
Ecart-type	22,8	13,6	11,2	8,7	13,7	4,7	27,7	18,1
Var. s en %		-13%	12%	-22%	3%	10%	-11%	2%
Var. E en %		8%	16%	1%	5%	8%	11%	10%
Var. ϵ_r en %		-13%	0%	-19%	6%	0%	-13%	0%
Var. F en %		-14%	9%	-1%	-2%	3%	-14%	6%

Tableau XXXVI : synthèse des résultats obtenus

La lecture des données amène aux résultats bruts suivants :

- Le passage dans la **flamme** confirme que les propriétés mécaniques sont altérées, avec un accroissement du module que nous n'avons pas constaté durant les essais de traction,
- Les composites renforcés de bandes traitées NTC catalysées au **ferrocène** donnent les meilleures propriétés en flexion, toutes supérieures ou égales à la référence,
- Les composites renforcés de bandes traitées NTC catalysées avec du **PVF** présentent des propriétés à la rupture plus faibles que les composites de référence, le module de flexion est sensiblement équivalent,

- Les composites renforcés de bandes traitées NTC catalysées au **ferrofluide**, à **l'hématite** et au **nickel** donnent de très bonnes propriétés en flexion, elles sont toutes supérieures ou sensiblement égales à la référence,
- Les composites renforcés de bandes traitées NTC catalysées à la **magnétite** donnent des propriétés à la rupture en flexion plus faibles que la référence alors que le module de flexion est supérieur.

Référence	σ en flexion	E en flexion	ε en flexion
Flamme	--	+	--
Ferrocène	++	++	± 0
PVF	---	± 0	---
Ferrofluide	+	+	+
Hématite	++	+	± 0
Magnétite	--	++	--
Nickel	+	++	± 0

Tableau XXXVII : Vue synthétique des résultats

Pour alimenter la réflexion au sujet de l'apport des NTC et de la nature du catalyseur utilisé nous avons examiné : i) la section polie des composites, ii) les faciès de rupture en traction par référence (partie inférieure de l'éprouvette) au Microscope Electronique à balayage. Sont présentés les plus représentatifs. Les éprouvettes ont été rompues à la main et le côté examiné passé à l'air comprimé pour nettoyer le faciès. Pour améliorer la conductivité électrique de l'éprouvette, elle a été enduite localement de vernis à l'argent et sa face inférieure maintenue en appui avec la platine du MEB. Les échantillons n'ont pas été métallisés.

6.2.1 Examens des sections polies

Un examen des sections polies est réalisé afin d'évaluer la qualité des composites. Les figures 148 à 150 présentent les différentes sections polies.

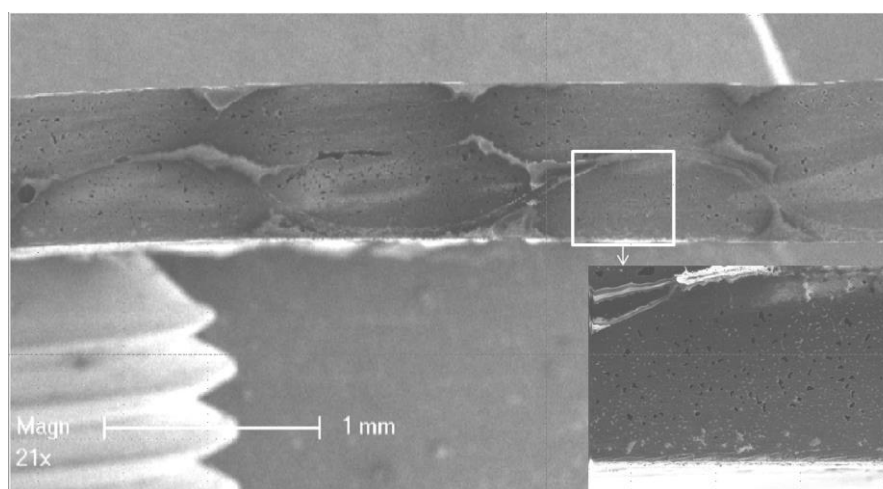
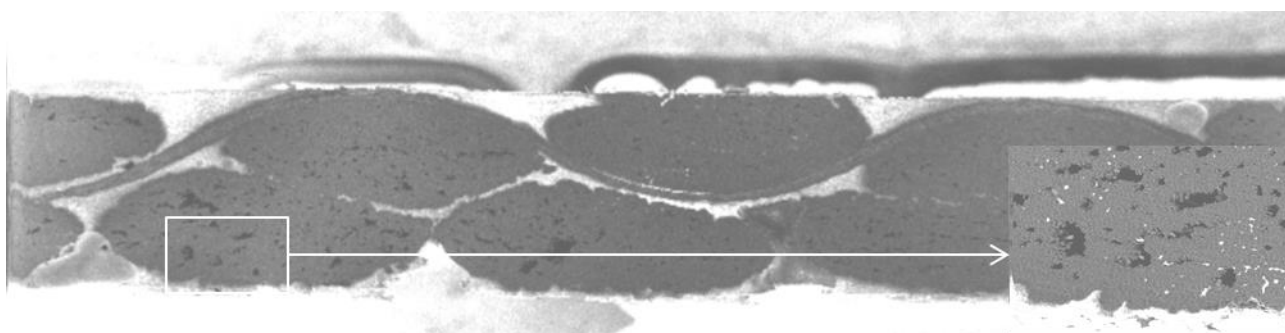
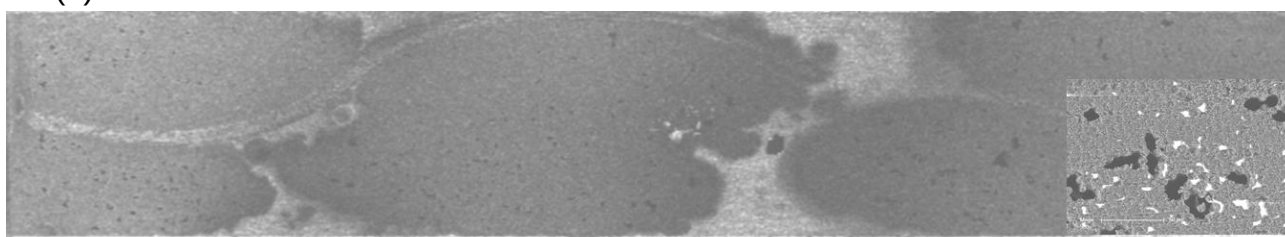


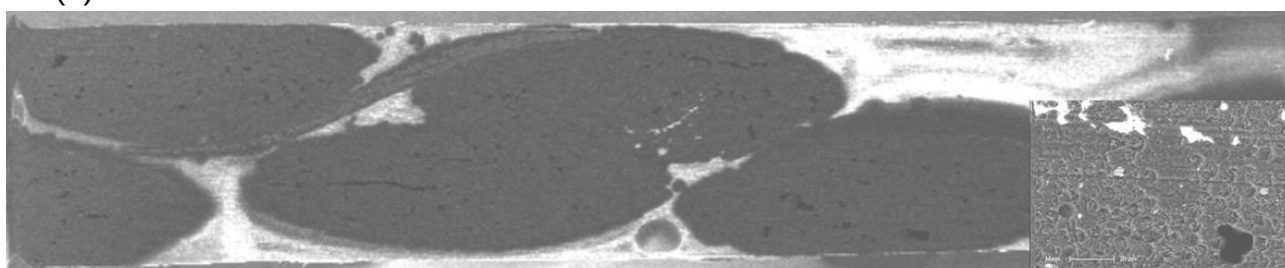
Figure 148 : Coupe observée au MEB du composite ferrocène.



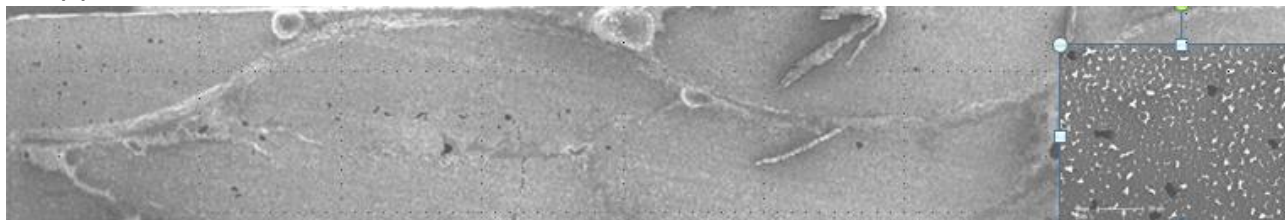
(a) Ferrofluide



(b) Nickel



(c) Hématite



(d) Magnétite

Figure 149 : Coupes observées au MEB

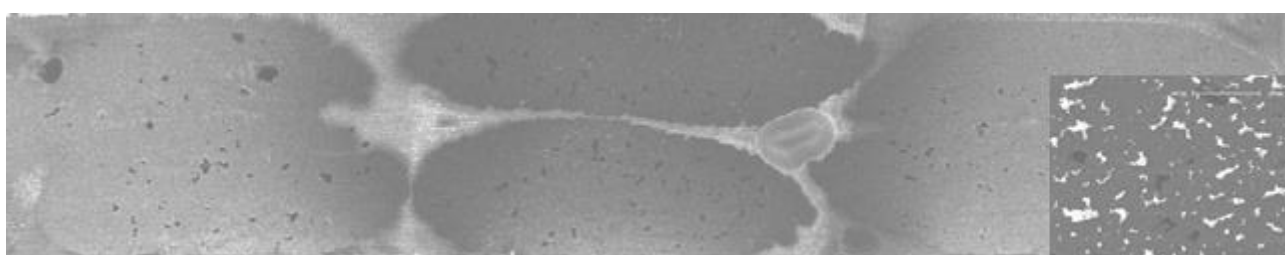


Figure 150 : Section polie du composite de référence

Les échelles indiquées sur la figure 148 sont conservées pour toute la série.

Le taux de porosités et de bulles est élevé dans tous les composites, estimé par comptage entre 5 et 6 % y compris dans le composite de référence. Ceci est d'une part inhérent à la méthode de fabrication des éprouvettes (stratification contact suivie d'une compression sans ébullage sous vide) et d'autre part lié au fait qu'aucun agent de couplage et d'ensimage n'a été appliqué sur les composites traités NTC.

6.2.2 Examens des faciès de rupture.

Les faciès de ruptures permettent de visualiser la compatibilité fibres-NTC-matrice, l'adhésion fibre-matrice, l'adhésion NTC-matrice, l'implantation et le cas échéant, l'orientation des NTC. Ces faciès, réalisés sur la partie sollicitée en tension, conduisent à des examens plus poussés permettant d'identifier les sens de rupture et les modes de rupture.

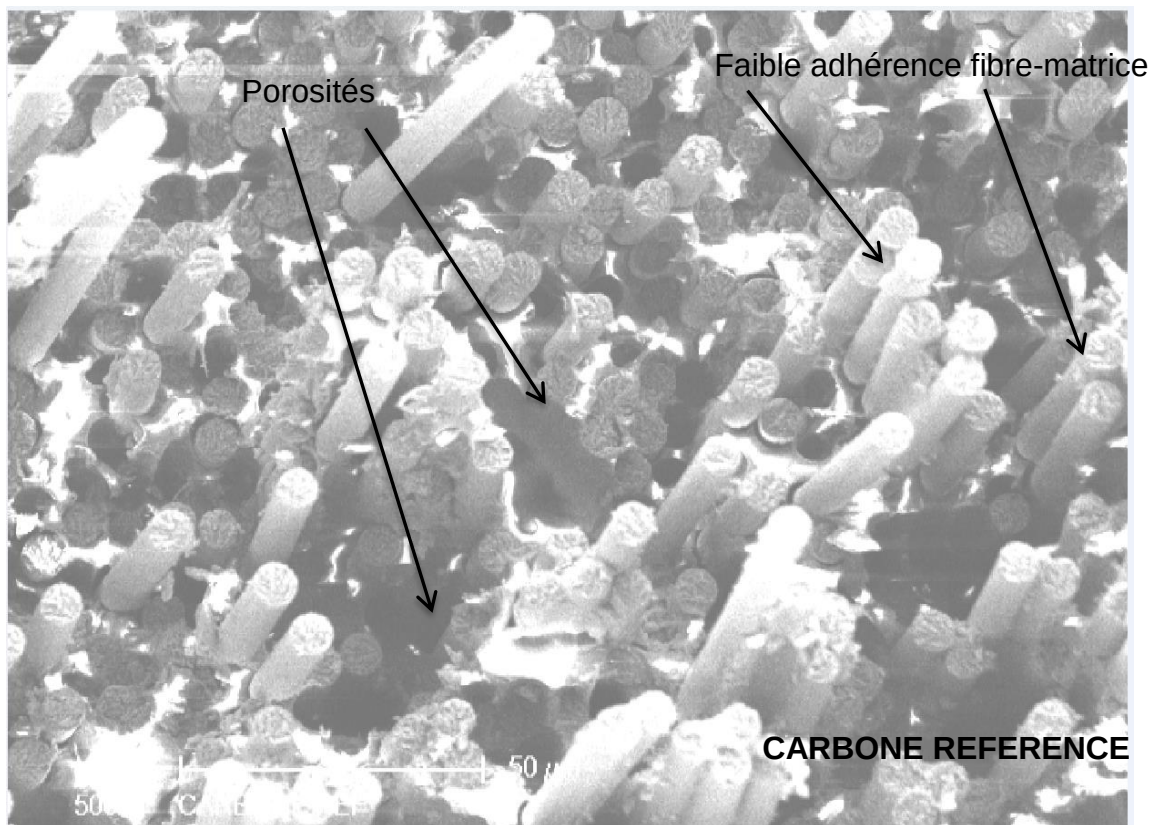


Figure 151-a : Faciès de rupture caractéristique du composite de référence

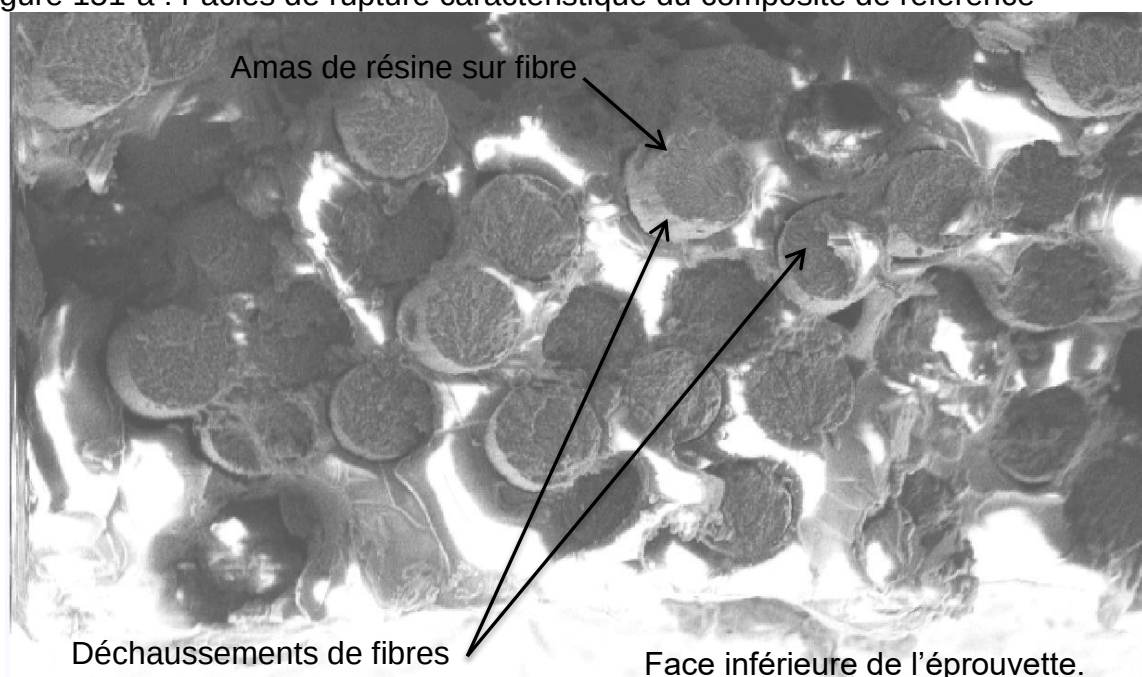


Figure 151-b : Faciès de rupture caractéristique du composite de référence.

La résine étant isolante, la surface se charge en électrons ce qui empêche l'obtention d'une bonne image. On distingue toutefois quelques porosités, le déchaussement de quelques fibres et d'une manière générale une adhérence fibre-matrice assez faible.

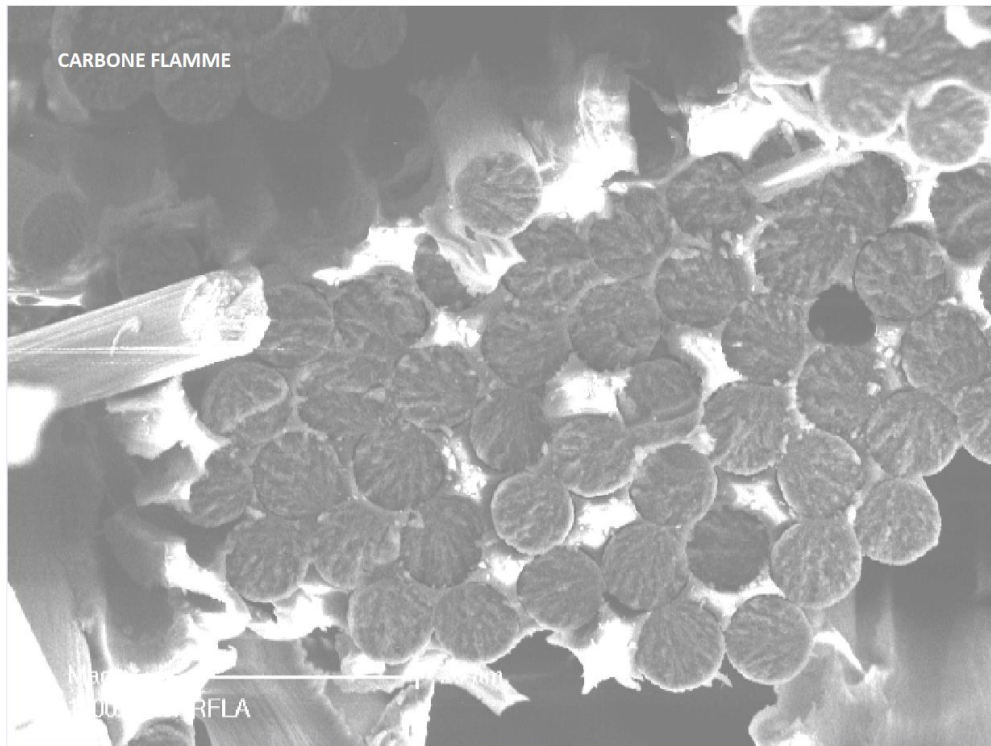


Figure 152 : Faciès carbone Flamme

On observe ici une zone bien compacte. On distingue une porosité à droite de la photo. En bas à gauche on distingue une languette de résine qui s'est détachée d'une fibre, l'intérieur est parfaitement lisse, aucun amas de résine sur les fibres n'est visible, autant d'éléments caractéristiques d'une faible adhésion fibre-matrice.

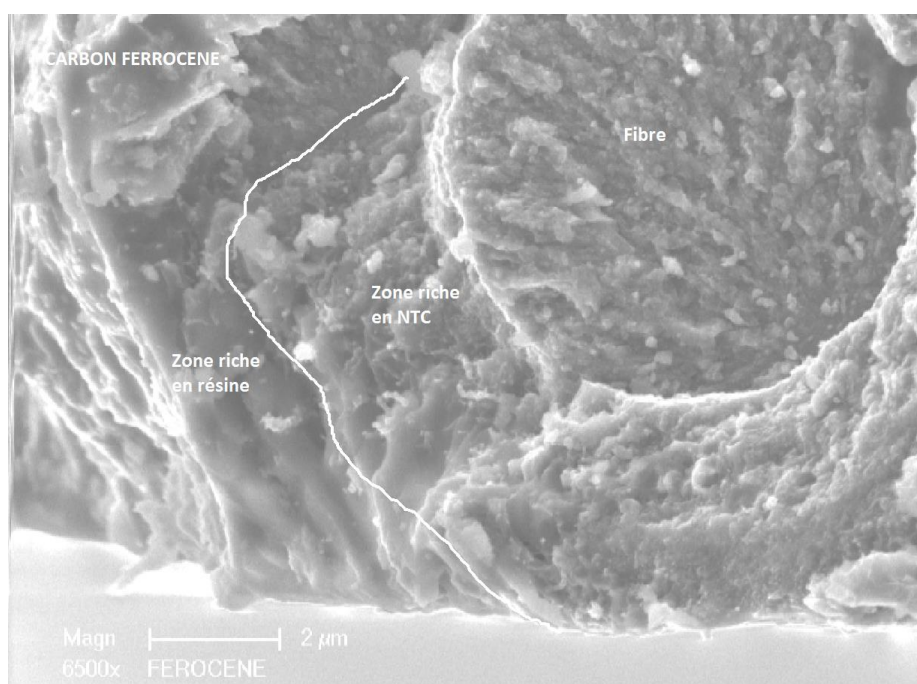


Figure 153 : Faciès carbone ferrocène

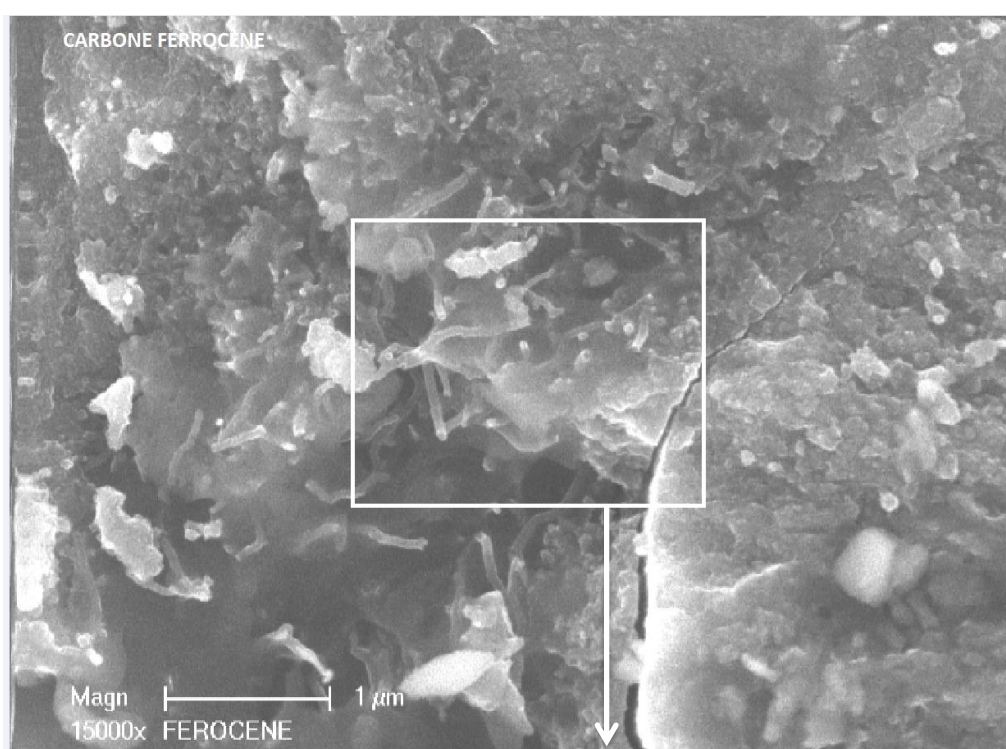


Figure 154 : détail interface fibre-NTC-matrice

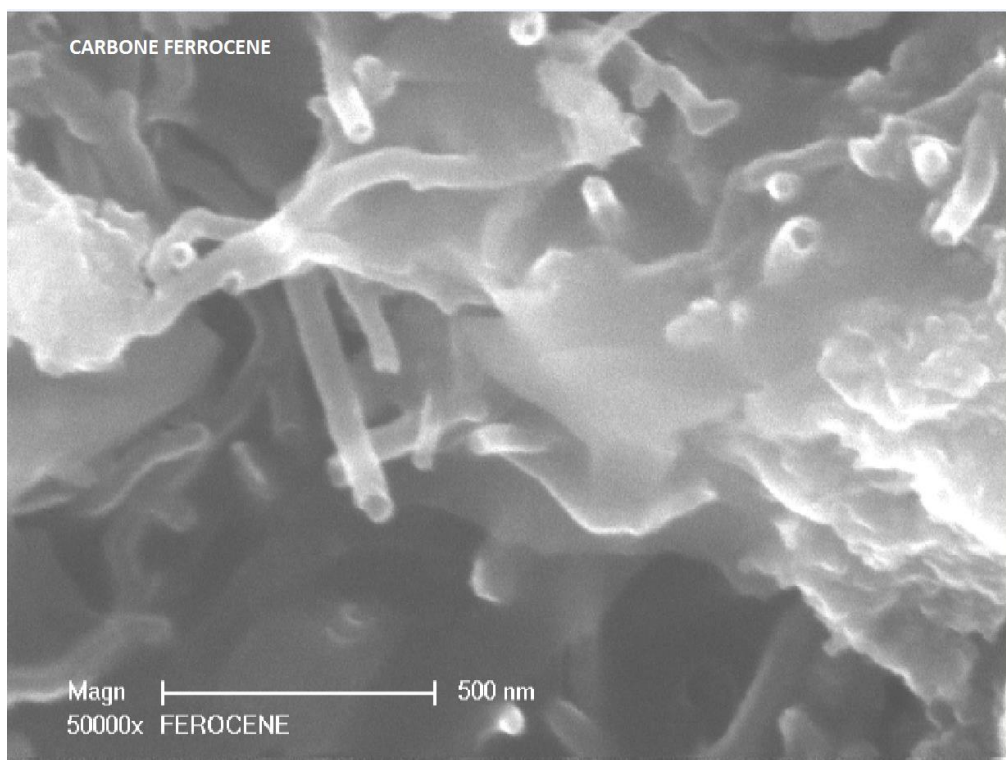


Figure 155 : Vue détaillée des NTC dans la matrice.

Sur ces clichés d'abord à plus faible grossissement (figure 153 et 154) on distingue trois zones : La fibre, le pourtour de la fibre riche en nanotube vers la partie externe (détail figure 155). Dans la zone riche en nanotube on voit très distinctement les NTC noyés dans la résine avec une orientation légèrement axiale mais aussi radiale autour de la fibre. Pour les NTC en direction axiale on devine le trou central du tube légèrement plus foncé. Comme nous l'avons déjà fait remarqué on remarque deux zones distinctes sur le facies de la résine, l'un avec NTC plus granuleux, rugueux et l'autre riche en résine lisse. A l'interface fibre-NTC-matrice de la figure 156 on remarque une décohésion.

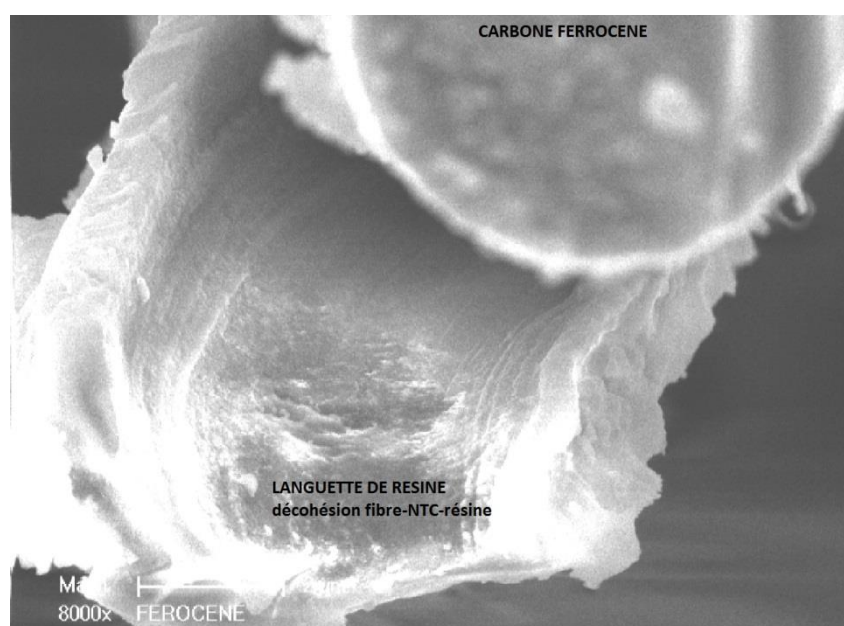


Figure 156 : Décohésion d'une languette de résine (échelle 2 μ m)

Sur cette image on remarque le manque d'adhésion fibre-NTC-matrice. On y voit les rainures de la fibre.

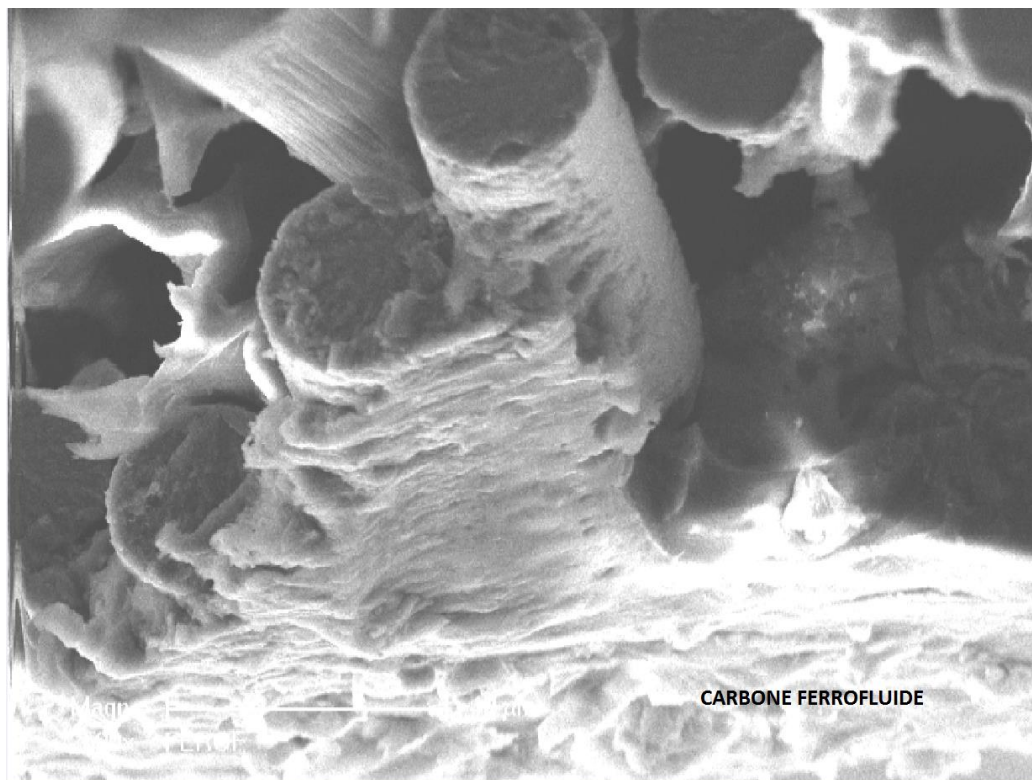


Figure 157 : Faciès carbone ferrofluide.

Des zones restant adhérentes à la fibre sont visibles sur la figure 157. Mais aussi une fibre nue juste à côté.



Figure 158 : Carbone ferrofluide-amas de NTC dans la résine autour de la fibre.

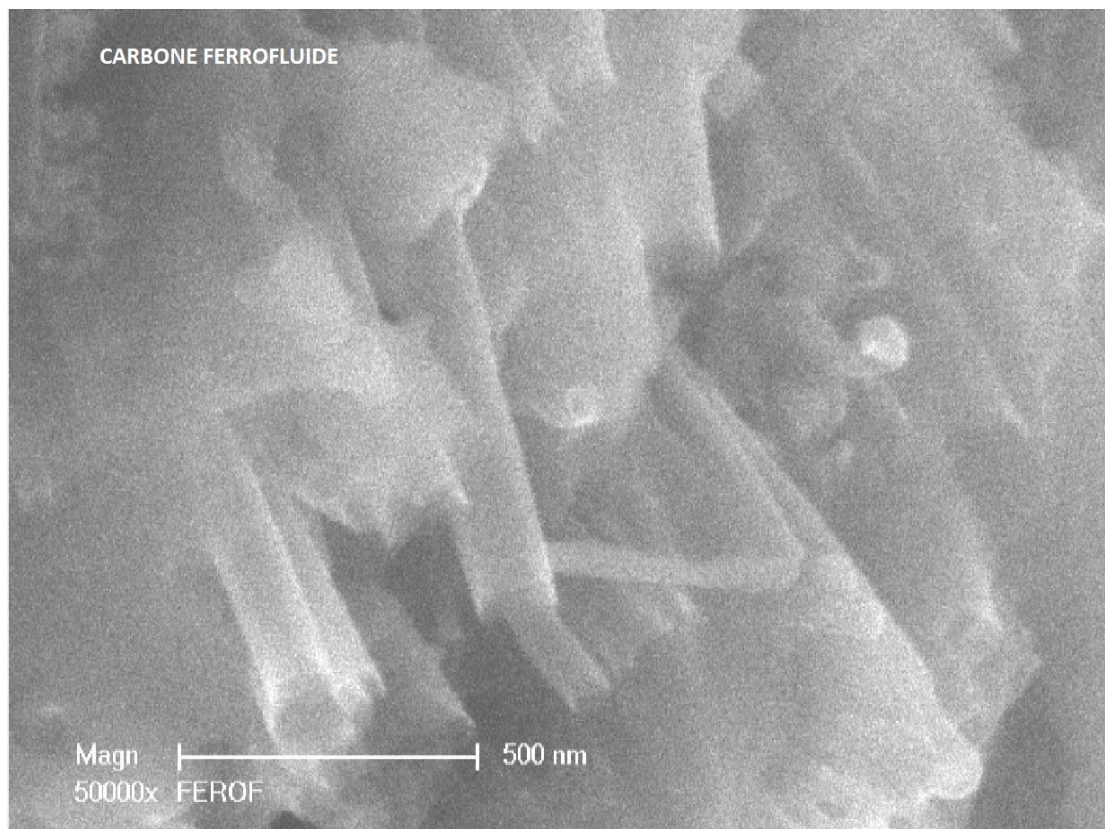


Figure 159 : Vue détaillée des nanotubes.

Sur les figures 158 et 159 on remarque que l'amas de NTC dans la résine reste sur la fibre. Sur l'autre partie de la fibre la résine a rompu et il ne reste pas de trace de résine résiduelle. Les NTC sont plutôt orientés radialement.

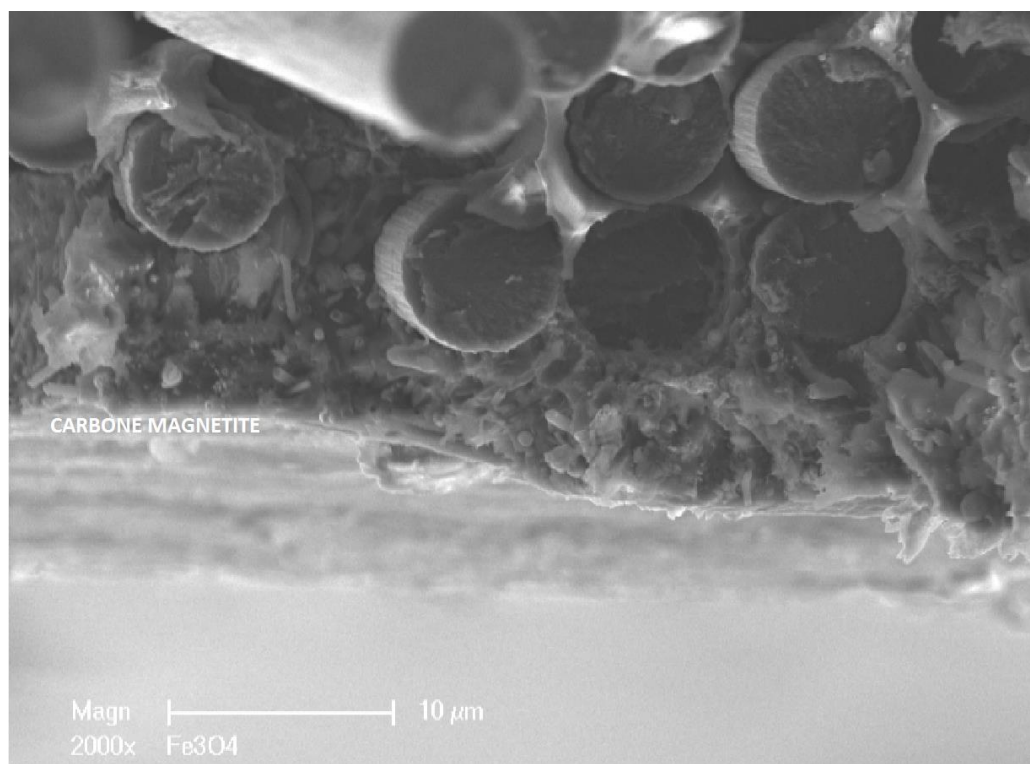


Figure 160 : Faciès carbone magnétite.

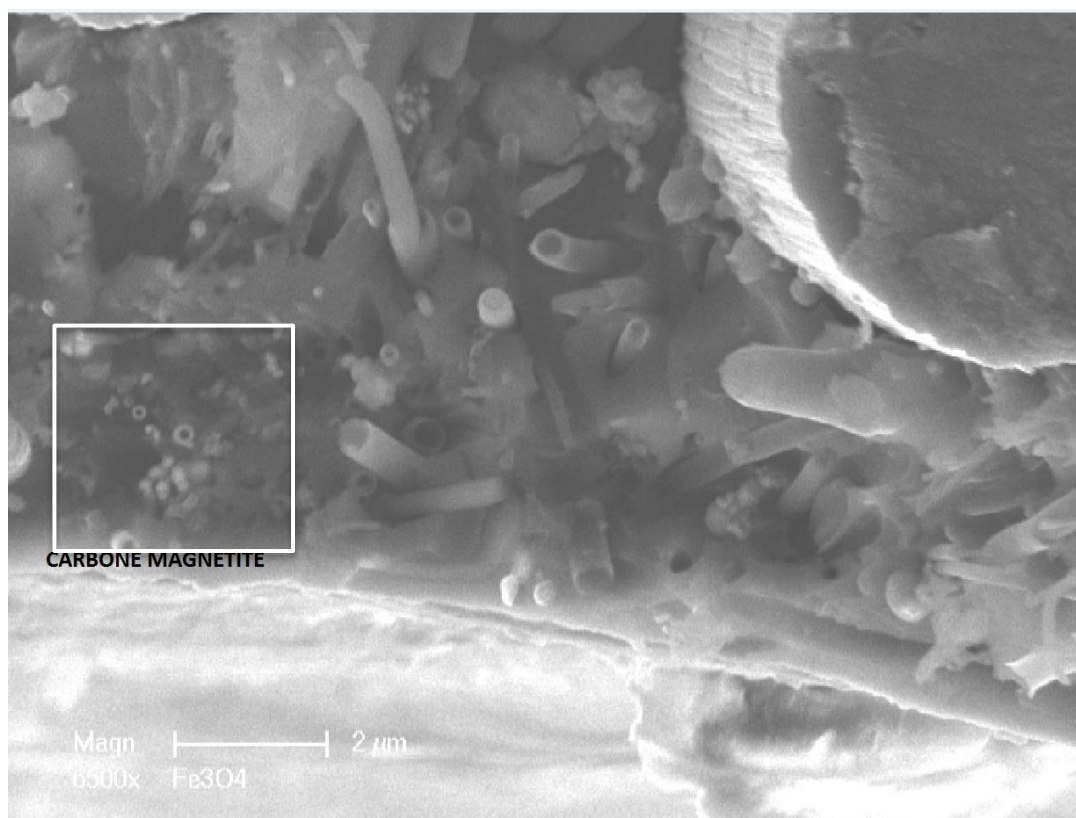


Figure 161 : Concentration très dense de NTC en surface.

On peut observer sur les images représentatives du faciès carbone magnétite (figures 160 à 162) que les deux fibres sont légèrement décollées de la matrice, les NTC sont préférentiellement orientés dans le sens axial. On voit également que plusieurs nanotubes sont déchaussés de la matrice. Sur l'image grossie on voit deux nanotubes de face suggérant leur rupture. On note une dissymétrie des feuillets de carbone par rapport à l'axe central du tube.

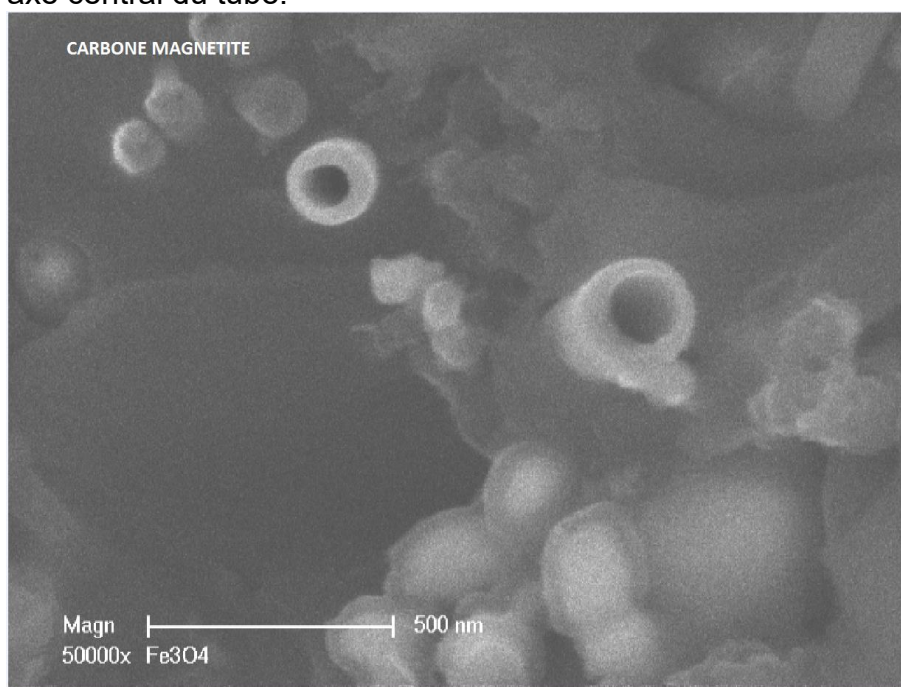
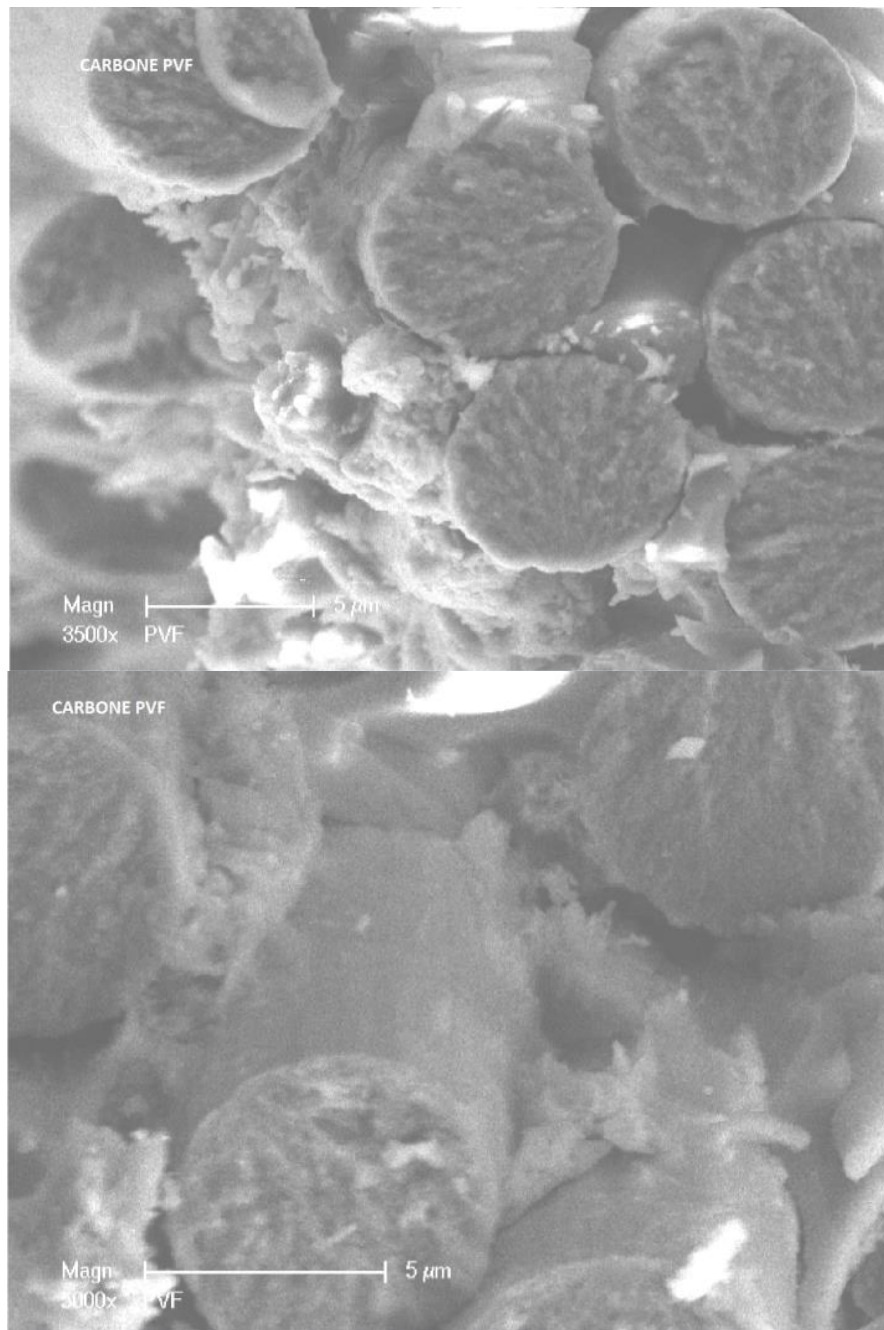


Figure 162 : Détail de la figure 161.



Figures 163 : Faciès carbone PVF.

L'adhérence fibre matrice est faible dans le composite PFV (figure 163). Plusieurs fibres sont déchaussées et nues.

Globalement, la conductivité électrique de la matrice des composites moulés avec les bandes traitées NTC semble bien meilleure que celles des composites de référence et flamme pour lesquels on constate un effet de charge beaucoup plus marqué.

Pour mémoire, le tableau IX (§2.3.8) donne par ordre décroissant l'organisation des structures carbonées mesurées par spectrométrie Raman. On s'intéresse en particulier au rapport I_{2D}/I_G . Si les NTC synthétisés avec le ferrofluide sont en première position en termes de qualité, ceux synthétisés avec le ferrocène sont en avant dernière position. Les performances accrues des composites renforcés de bandes NTC ferrocène peuvent aussi être apportées par l'aspect tortueux et enchevêtré des

nanotubes qui prédomine dans cette synthèse. Sans surprise, les composites renforcés NTC PVF sont les moins performants.

Les résultats en flexion sont en contradiction sur deux points importants avec les essais de traction :

- En flexion on note un accroissement non négligeable du module allant de 1 à 16 % pour les composites « flamme », ce qui n'est pas le cas en traction,
- En flexion les propriétés à la rupture sont dans certains légèrement supérieures ou égales à celles de la référence, ce qui n'a pas été mis en évidence lors des essais de traction.

Pour le second point nous n'avons pas d'explication, pour le premier nous formulons l'hypothèse selon laquelle les fibres passées dans une flamme très carburante et très chaude sont susceptibles de graphiter. Le tableau XXXIX rapporte les rapports I_{2D}/I_G , mesurés par spectrométrie Raman dans les mêmes conditions qu'au § 2.3.8, pour les fibres de carbone de référence et les fibres de carbone après passage dans la flamme.

Référence	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Référence	$0,84 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,001$
Flamme	$0,81 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$

Tableau XXXIX : Résultats spectro Raman pour les fibres

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle les fibres passées dans la flamme pourraient avoir été graphitées des mesures complémentaires par Diffraction aux rayons X afin de déterminer la distance entre couche dans le plan cristallographie (002), $d_{(002)}$ ainsi que la taille des cristallites (L_c) et le cas échéant le taux de graphitisation (G) [149 - 150] seraient nécessaires.

6.2.3 Recalage des mesures de flexion sur la théorie des stratifiés

Dans le paragraphe qui suit nous allons essayer de recalcr la théorie des stratifiés avec les mesures pour vérifier que les ordres de grandeurs mesurés sont cohérents. Considérons un composite composé de 6 couches comme indiqué sur la figure ci-dessous :

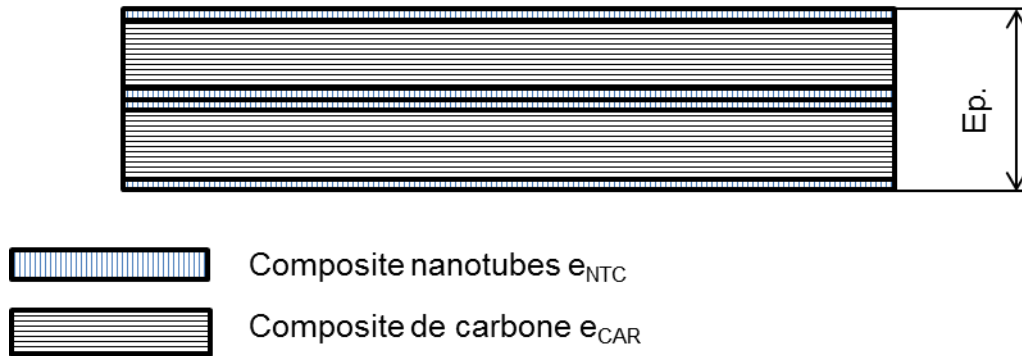


Figure 164 : Barreau composite pour modélisation

Les couches superficielles de la couche de carbone d'épaisseur e_{CAR} sont revêtues de NTC d'épaisseur e_{NTC} . On fait l'hypothèse que les couches de NTC et de carbone contiennent une fraction volumique de renfort de 0,35. Dans cet exercice on fera évoluer le module d'élasticité des nanotubes et on déterminera pour chaque itération les modules de flexion théorique du composite. Les hypothèses suivantes sont formulées :

- Module d'Young des nanotubes de carbone 400, 500, 600 GPa,
- Les NTC sont orientés à 70 % dans le sens axial des fibres,
- Epaisseur de la couche de nanotubes 0,03 mm,
- Pour déterminer les propriétés élastiques des couches on utilise la loi des mélanges,
- Les coefficients de Poisson et module de cisaillement sont estimés identiques pour les NTC et pour les fibres,
- Fraction volumique de renfort : 0,35
- Coefficient de déséquilibre du renfort carbone : 0,95
- L'épaisseur totale du composite est de 0,72 mm (h),
- Théorie des stratifiés dans un état de contrainte plane (équation 4 chapitre I)

Récapitulatif des propriétés des couches (équations 18 à 24 de l'annexe I) :

Couche	E_L (MPa)	E_T (MPa)	ν_{12}	ν_{21}
Carbone HTA 40	82 060	6 853	0,28	0,02
NTC ₄₀₀	100 925	6 881	0,28	0,02
NTC ₅₀₀	125 425	6 890	0,28	0,02
NTC ₆₀₀	149 925	6 895	0,28	0,02

Tableau XL : Estimation des propriétés élastiques des couches

Les résultats obtenus sont issus des équations 7 à 10 et 96 à 103 du chapitre I.

On calcule :

- les coefficients de rigidité Q_{ij} de chaque couche,
- les coefficients A_{ij} , B_{ij} et D_{ij} ,
- le module de flexion (E_f) et d'Young du composite (E) dans les deux directions.

Le module de flexion est calculé en posant :

$$E_{fT} = D_{11} - \frac{D_{12}^2}{D_{11}} \cdot \frac{12}{h^3}$$

$$E_{fL} = D_{22} - \frac{D_{12}^2}{D_{22}} \cdot \frac{12}{h^3}$$

Le module d'Young est calculé en posant

$$E_L = A_{11} - \frac{A_{12}^2}{A_{11}} \cdot \frac{1}{h}$$

$$E_T = A_{22} - \frac{A_{12}^2}{A_{22}} \cdot \frac{1}{h}$$

Cas n°1 : Epaisseur de NTC de 30 μm – Epaisseur des couches de composite carbone 0,3 mm

Coefficients	NTC ₄₀₀ GPa	NTC ₅₀₀ GPa	NTC ₆₀₀ GPa
A_{11} (N/mm)	61 737	64677	67 616
A_{12} (N/mm)	4 969	4969	4 968
D_{11} (N.mm)	2 704	2880	3 055
D_{12} (N.mm)	215	215	215
E_L	85 702	89 787	93 872
E_T	6 360	6 361	6 359
E_{fL}	86 903	92 549	98 194
E_{fT}	6 362	6 362	6 359

Cas n°2 : Epaisseur de NTC de 20 μm – Epaisseur couches carbone 0,3 mm

Coefficients	NTC ₄₀₀ GPa	NTC ₅₀₀ GPa	NTC ₆₀₀ GPa
A_{11} (N/mm)	60 982	62 942	64 902
A_{12} (N/mm)	4 968	4 968	4 967
D_{11} (N.mm)	2 662	2 782	2 902
D_{12} (N.mm)	215	215	215
E_L	84 653	87 377	90 100
E_T	6 359	6 360	6 358
E_{fL}	85 533	89 400	93 267
E_{fT}	6 360	6 360	6 358

Pour mémoire on rappelle les valeurs de module de flexion :

- Composite de référence : 80 420 MPa (taux volumique de fibres de 46%)
- Composite NTC – Ferrocène : 93 175 MPa (taux volumique de fibres de 37 %)

On a mesuré des épaisseurs allant de 20 à 30 μm pour les nanotubes. En faisant l'hypothèse d'un module d'Young des NTC compris entre 400 et 600 GPa on montre que les améliorations observées sont crédibles.

6.3 Essais de cisaillement

Malgré la faiblesse de l'épaisseur des éprouvettes pour un tel essai nous avons tout même tenté de réaliser ces essais sachant que le montage d'essai n'accepte pas des distances entre appuis inférieures à 12 mm, alors qu'elle devrait être beaucoup plus faible pour respecter des conditions de cisaillement en flexion. Malheureusement, aucun essai n'a été valable, toutes les ruptures se sont produites en traction. Cet essai ne sera donc d'aucune utilité dans ce travail.

6.4 Essais de conductivité électriques.

La conductivité longitudinale des éprouvettes a été mesurée à l'aide d'un multimètre. Les éprouvettes de 120 x 10 x 0,75 mm ont été légèrement ponçées à leur extrémité et enduite d'un vernis argenté conducteur à l'endroit du ponçage. La mesure a été réalisée à température ambiante et pour chaque mesure c'est la valeur de résistance minimale qui a été notée. La figure 160 ci-dessous montre une éprouvette prête pour la mesure.

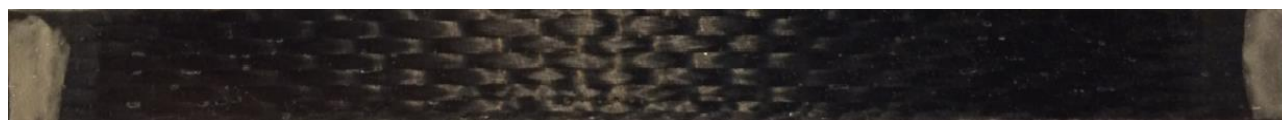


Figure 51 : Eprouvette carbone de référence pour mesure de conductivité.

Les résultats sont résumés dans le tableau XXVII.

Eprouvette	Résistance en Ω	Variation %
Carbone référence	27,5	
Carbone flamme	7,7	-72,0%
Carbone Ferrocène	7,4	-73,1%
Carbone Polyvinylferrocène	7	-74,5%
Carbone Ferrofluide	7,4	-73,1%
Carbone Hématite	8,6	-68,7%
Carbone Magnétite	16,5	-40,0%
Carbone Nickel	13,1	-52,4%

Tableau XXVII : Résultats des mesures de conductivité électrique

Ces mesures confirment que les éprouvettes traitées améliorent considérablement la conductivité électrique des composites. Toutefois, ces mesures renforcent l'idée selon laquelle le simple passage dans la flamme carburante modifie la surface des fibres et les rend plus conductrices. On ne peut pas dire réellement si l'amélioration en matière de conductivité électrique est le fait du traitement dans la flamme, du traitement par les NTC ou des deux.

7 CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS MECANIQUES ET ELECTRIQUES

En résumé, les essais de traction révèlent que le traitement de nanotubes de carbone améliore considérablement le module d'Young mais en contrepartie réduit la quantité de fibres et de ce fait, n'améliorera pas la contrainte et l'allongement à la rupture sans un travail poussé de compatibilisation fibres – NTC – matrice. Le traitement à la flamme seul réduit à la fois le module et des propriétés à la rupture. Quoi qu'il en soit les premiers essais menés avec un ensimage ont mis en évidence un accroissement encore plus marqué du module d'Young et une chute très importante de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Il conviendrait lors d'un travail de fond sur ce sujet de vérifier ces tendances sur un plus grand nombre d'éprouvettes.

Les essais en flexion et les différents examens microscopiques réalisés sur les matériaux composites montrent une réelle amélioration apportée par les NTC. Lorsqu'ils sont présents au sein des composites les propriétés mécaniques notamment le module d'Young sont supérieurs. Leur qualité et leur densité joue un rôle important dans cet apport mécanique, ainsi les composites réalisés avec le ferrocène, le ferrofluide, le nickel et l'hématite sont les plus performants. Le mécanisme d'action des NTC dans la structure n'est pas encore élucidé. Les clichés des faciès indiquent qu'ils influent à plusieurs niveaux :

- Ils améliorent l'adhérence fibre-NTC-matrice dès lors que la couche de catalyseur n'est pas trop épaisse,
- Ils sont très bien imprégnés par la résine,
- Ils renforcent la matrice autour des renforts et réduisent sa fissuration,
- Ils interviennent en zone la plus tendue et la plus comprimée,

Pour confirmer ces tendances il conviendrait de réaliser une série de caractérisation complète de composites avec et sans nanotubes. On pense notamment à des essais

mécaniques de traction, flexion, compression, cisaillement et de mesures de K_{IC} et G_{IC} par ouverture de fissure en double cantilever (DCB).

On a montré par un calcul simplifié selon la théorie des stratifiés que les grandeurs que nous avons mesurées sont compatibles avec des épaisseurs de NTC de 20 à 30 μm . Avec toutefois une grande inconnue en ce qui concerne le module d'Young des NTC et plus généralement leurs propriétés.

Les essais de conductivité électriques ont confirmé que les bandes de carbone HTA 40 passées dans la flamme étaient plus conductrices que les fibres de référence et quasiment aussi performantes que les fibres traitées NTC, ce qui pose question sur l'influence du passage dans la flamme. L'hypothèse selon laquelle les fibres subissent une graphitisation lors du passage dans la flamme carburante ne peut être exclue. C'est en première approche ce que révèlent les mesures en spectrométrie Raman qui devraient être confirmées par des mesures cristallographiques.

De plus, une caractérisation de la conductivité transversale est en cours de mise au point au laboratoire dans le cadre du programme de maturation « Nanograft » engagé avec la SATT conectus Alsace.

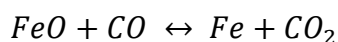
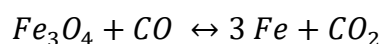
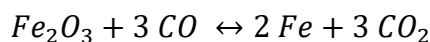
CHAPITRE IV
PROPOSITION DE MECANISMES DE
CROISSANCE DES NANOTUBES DE CARBONE
PAR LA MEHODE FLAMME

L'objectif de ce chapitre est de proposer deux modèles de croissance des nanotubes synthétisés par la méthode flamme au regard des différentes expériences que nous avons menées dans le cadre de ce travail. Le premier mécanisme concerne les NTC creux, droits sur lesquels siègent des particules métalliques plutôt sphériques et le second est relatif aux NTC compartimentés. On a vu dans les chapitres précédents que la méthode que nous avons développée doit être bien maîtrisée pour obtenir des NTC de qualité stable et dont la densité est importante. Toutefois, la flamme est un réacteur complexe, et son hétérogénéité entraîne la formation d'espèces de nanotubes dont les mécanismes de croissance varient, notamment sur les bords des bandes traitées. Ceci indique que la largeur potentiellement traitée avec cette flamme n'est pas de 10 mm mais plutôt de 7 ou 8 mm. Lors des examens et analyses réalisés dans ce travail nous avons constaté combien les facteurs étudiés étaient importants, en particulier la température et la qualité du prétraitement. En effet, le plan d'expérience mené au chapitre II a révélé que la formation et la croissance des NTC étaient particulièrement affectées lorsque la vitesse de balayage et donc la température d'exposition des fibres évoluaient. Lorsque la vitesse augmente jusqu'à 2m/min on arrive encore à obtenir un mélange de nanofibres et de nanotubes dont la proportion de nanofibres devient majoritaire, au-delà on obtient essentiellement des NFC et plus rien. Puis, en cours d'avancement de l'étude nous avons relevé que le traitement à l'acide sulfurique et les composés soufrés jouaient un rôle primordial dans l'inception et la croissance des NTC. En corrélant les résultats de nos travaux à des publications relatives à la formation de NTC par des procédés de type CVD et ablation laser nous avons montré que le soufre avait une action sur le catalyseur et favorisait les échanges de surface entre le soufre, le fer et le carbone et renforçait ainsi l'activité catalytique du métal. Les examens au MET et au MEB ont permis de distinguer deux modes de croissances privilégiés, le mode de croissance par le haut et le mode de croissance « bambou ».

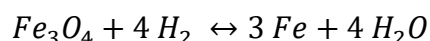
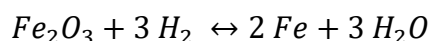
1 MECANISMES DE CROISSANCE

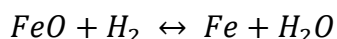
Avant d'aborder le mécanisme de croissance il est primordial de remonter aux réactions qui se déroulent dans les premiers instants de la formation des NTC. La réduction des oxydes fer est l'un des premiers mécanismes survenant dans la flamme. L'hydrogène et de monoxyde de carbone présents dans la flamme sont connus comme étant des gaz fortement réducteurs des oxydes de fer. Dans les processus industriels de production du fer à base de minerai d'oxyde de fer, il a été établi [158] que la réduction des oxydes se fait essentiellement par les gaz selon les réactions suivantes (étapes intermédiaires du Fe_2O_3 au FeO du degré d'oxydation le plus élevé au plus faible) :

Le monoxyde de carbone comme réducteur :



L'hydrogène comme réducteur :





Les réactions de réduction sont très dépendantes de la concentration en réducteur, de la température et de la taille des particules d'oxyde de fer. La figure 1 donne l'équilibre de réduction des oxydes de fer en fonction de la température et du rapport $(\frac{CO_2}{CO_2+CO})$.

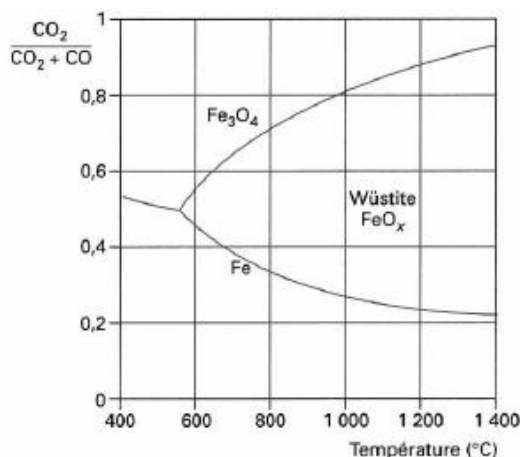


Figure 1 : Diagramme d'équilibre de réduction des oxydes fer

On remarque que la réduction de l'hématite devient effective à partir de 570 °C dès lors que la concentration en CO dans le mélange CO₂+CO est supérieure à 50 %. Le même mécanisme de réduction est observé avec l'hydrogène aux mêmes températures mais à des concentrations plus faibles d'hydrogène, dans un mélange eau - hydrogène. Ceci est le cas de notre flamme où la concentration en CO et en hydrogène sont importantes. Pour reproduire cette réaction nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique dans les conditions suivantes : Une couche de ferrofluide, utilisé comme catalyseur dans les expériences présentées aux chapitres précédents, a été déposée dans un creuset d'alumine, séchée et soumise à un cycle thermique allant de la température ambiante à 800°C sous un balayage d'azote et de monoxyde de carbone (50/50) à la vitesse de 20°C/min. L'appareillage utilisé est une thermobalance Q600 de TA Instrument. La masse de l'échantillon est de 1,3 mg après séchage.

Le thermogramme résultant est présenté sur la figure 2. Les pertes de masses en deçà de 330°C correspondent à la pyrolyse des résidus organiques encore présents dans le ferrofluide. De 550 à 630°C, on note une perte de masse de 30 % qui correspond à la réduction d'une molécule de Fe₂O₃ avec perte de masse de l'oxygène.

Pour le diamètre des particules, nous avons montré au chapitre II que leur température de fusion était sensible à leur diamètre. Sachant que tous les constantes physico-chimiques changent parfois de plusieurs décades entre l'état solide et l'état liquide.

Les premières réactions mises en jeu lors de la formation des NTC sont donc :

1. la décomposition de l'acide sulfurique en SO₃,
2. la réduction des oxydes de fer par les gaz réducteurs quand les conditions le permettent.

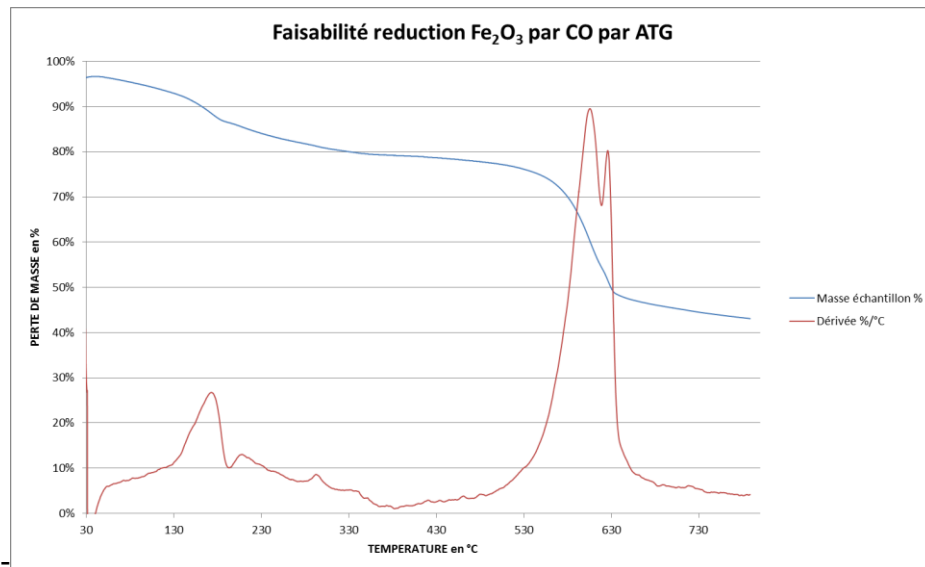


Figure 2 : ATG - Réduction du Fe_2O_3 par du CO

Les analyses EDX réalisées durant ces travaux ont montré la présence à la fois de particules métalliques exemptes d'oxygène et de particules métalliques riches en oxygène indiquant que le degré de réduction des particules de fer n'est pas le même pour toutes les conditions. Nous nous demandons si le degré de réduction pourrait être un indicateur du mécanisme de croissance tout comme les images MEB et TEM expliquent l'histoire de la croissance des tubes. Comparons, par exemple, deux examens au MEB (faits sur un JSM-7200F de JEOL

Les analyses EDX ont été faites sur un système QuantaX 400 équipé d'un détecteur XFlash de 60mm² de BRUKER) réalisés sur le même échantillon (référence Ferrofluide) dans deux zones différentes. La première présente une forêt de nanotubes de carbone dense où chaque nanotube présente à son extrémité une particule sphérique non incluse dans le NTC, la seconde est une zone où les NTC sont majoritairement terminés par un nanotube très mince et des particules métalliques incluses dans le tube de carbone.

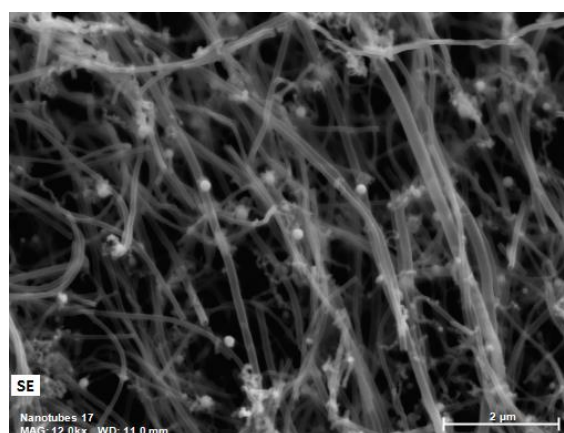


Figure 3 : Vue MEB de NTC avec particules non incluses en extrémité

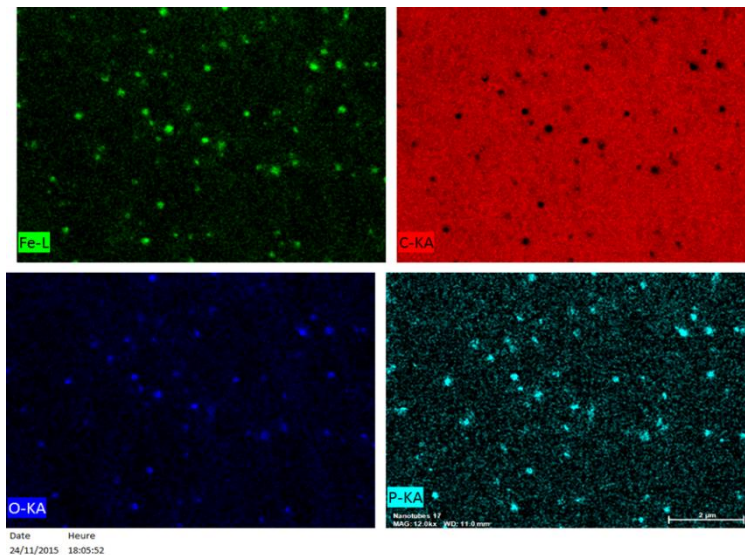


Figure 4 : Analyses EDX correspondant à l'image de la figure 3.

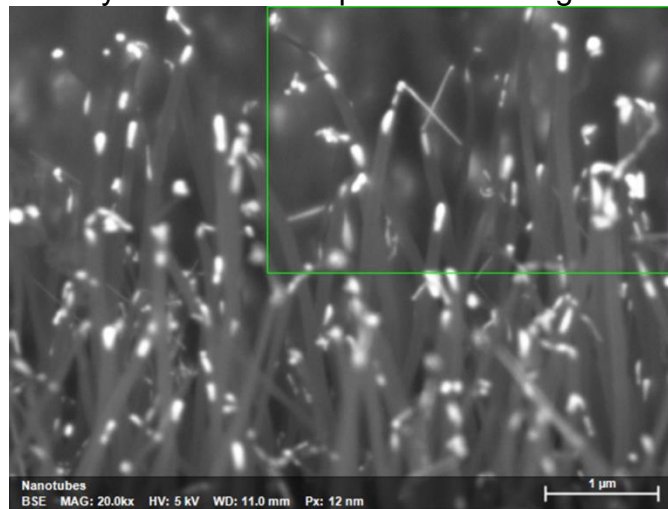


Figure 5 : Vue MEB de NTC avec particules incluses en extrémité

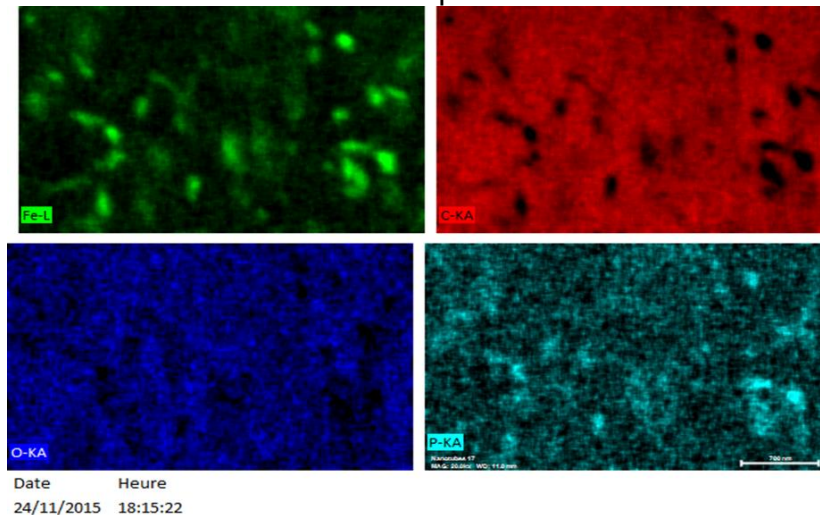


Figure 6 : Analyse EDX de la partie encadrée en vert de la figure 5.

Manifestement, nous sommes en présence de deux mécanismes de croissances différents qui conduisent au maintien de la particule à l'extrémité du NTC pour l'un et à son encapsulation pour l'autre (fig. 3 et 5 respectivement). Les analyses EDX sont

très révélatrices, elles indiquent la présence très marquée de fer et d'oxygène (taches vertes et bleues) pour le premier mécanisme, que nous dénommerons « particule à l'extrémité haute – PEH » et la présence de fer sans oxygène pour l'autre que nous appellerons « particule encapsulée - PCAP ». On remarque dans les deux cas la présence de phosphore résiduelle de la synthèse du ferrofluide. La constante de diffusivité des oxydes de fer est beaucoup plus élevée que celle du fer. A titre d'exemple, la diffusivité de l'oxygène dans l'oxyde ferreux (FeO) à 1600 °C est d'environ 50 fois supérieure à celle de l'oxygène dans le fer liquide à la même température [32].

1.1 Croissance « Particule à l'Extrémité Haute » - PEH

On fait l'hypothèse que pour la croissance PEH la réduction de l'oxyde (magnémite) ne s'est pas opérée ou s'est partiellement opérée, que la température et l'énergie sont suffisamment élevées pour mettre en fusion la particule et que le carbone dispose d'une grande capacité de diffusion au sein de la particule d'oxyde de fer permettant une croissance par le haut avec un mécanisme classique d'absorption - diffusion – précipitation du carbone. La diffusion n'est pas superficielle ; elle se déroule essentiellement dans la particule ; la dissociation des espèces carbonées à haute température est déjà partielle ; elle va s'accélérer au contact du catalyseur pour former des atomes de carbone qui diffusent dans la particule, la solubilité du carbone dans le fer étant limitée selon la forme cristalline du métal (quelques % au maximum cf chapitre I) ; le carbone précipite sur la face opposée de la particule et cristallise très rapidement pour former les parois du nanotube. On trouve le schéma classique de croissance par le haut. Par analogie au processus d'extrusion, la particule joue le rôle de la filière, le carbone alimente la croissance des parois du tube en cristallisant. L'arrêt de la croissance est provoqué soit par des conditions de température, de mélange gazeux qui deviennent inadéquates soit par une carburation du métal qui rend la diffusion du carbone difficile voire impossible. La figure 7 représente ce mode de croissance par le haut.

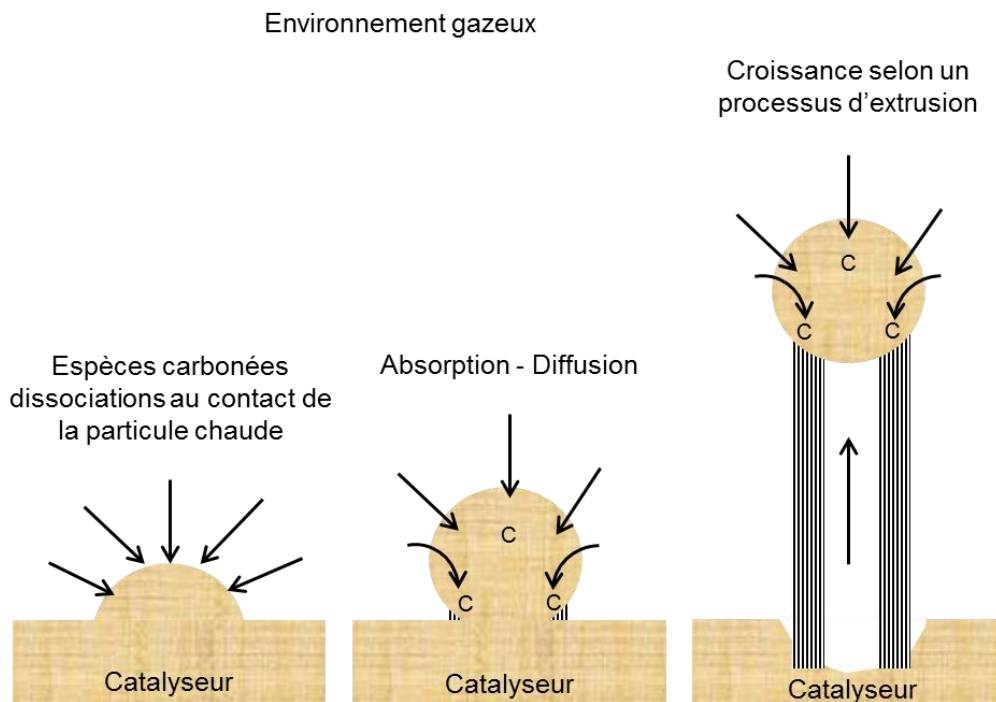


Figure 7 : Mécanisme de croissance « particule à l'extrémité haute – PEH»

En ce qui concerne le processus de formation des NTC avec une ou plusieurs particules encapsulées, nous émettons l'hypothèse que la particule est fondue, mais que le mécanisme communément admis d'absorption – diffusion – précipitation n'est pas approprié ou pour le moins pas le seul. Les multiples images MEB et TEM réalisées indiquent que nous sommes beaucoup plus probablement sur des principes de diffusion en surface et en subsurface du carbone autour de la particule. Selon ces images, plusieurs mécanismes se déroulent simultanément et/ou de manière séquentielle.

1.2 Croissance Particule enCAPsulée (PCAP) : Variante 1 Particule encapsulée et nanotube droit et creux.

Dans cette hypothèse, il existe deux milieux plus ou moins favorables à la croissance des NTC. S'appuyant sur les observations, nous pensons que le degré de réduction de la particule métallique qui s'est détachée de la couche d'oxyde est élevé, de ce fait la diffusion interstitielle est ralentie alors que la diffusion superficielle ou en subsurface est favorisée. La couche d'oxyde de fer en revanche est à un degré de réduction peu avancé et ainsi la diffusion interstitielle du carbone est majoritaire. Nous serions donc en présence de deux mécanismes simultanés et extrêmement rapides, celui s'opérant dans la couche d'oxyde au pied du nanotube, basé sur l'absorption, la diffusion et la précipitation qui assure la croissance du nanotube par extrusion allant du bas vers le haut et celui opérant autour de la particule de fer sur laquelle s'accumule les feuillets de graphite. La figure 8 schématise le double mécanisme de croissance proposé.

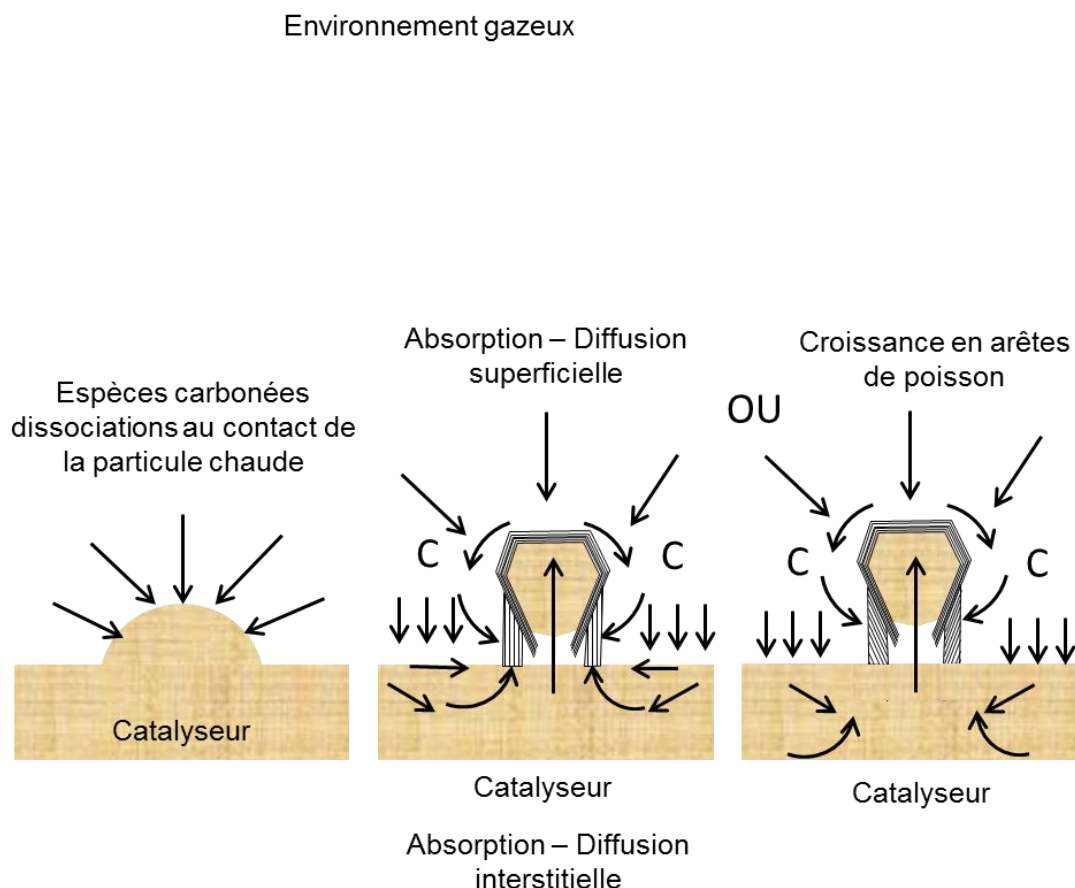


Figure 8 : Mécanisme de croissance avec particule encapsulée

On a relevé à de nombreuses reprises la croissance de feuillets graphitiques en arêtes de poisson (fishbone ou stacked cones) comme décrit par Lehman et al. [150].

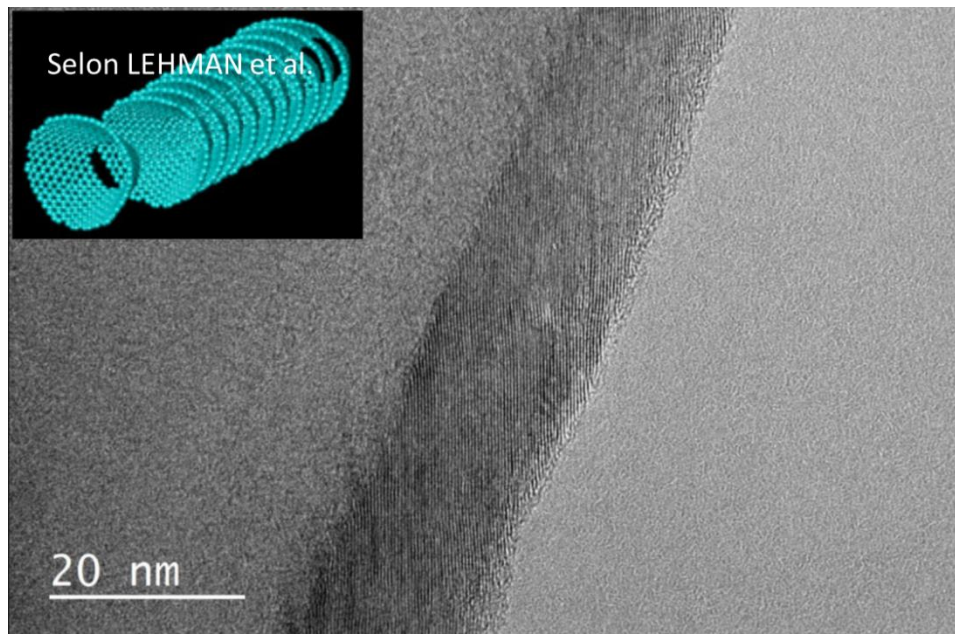


Figure 9 : Croissance en arête de poisson

On note que les arêtes de poisson sont parallèles aux faces des particules, démontrant que la formation des feuillets de graphite s'appuie sur le pourtour du catalyseur selon un mécanisme de diffusion superficiel et non interstitiel.

1.3 Croissance Particule enCAPsulée (PCAP) : Variante 2 Particule encapsulée et nanotube partiellement ou intégralement compartimenté.

Les figures 10 et 11 précisent ce que nous entendons par cette variante du mode de croissance.

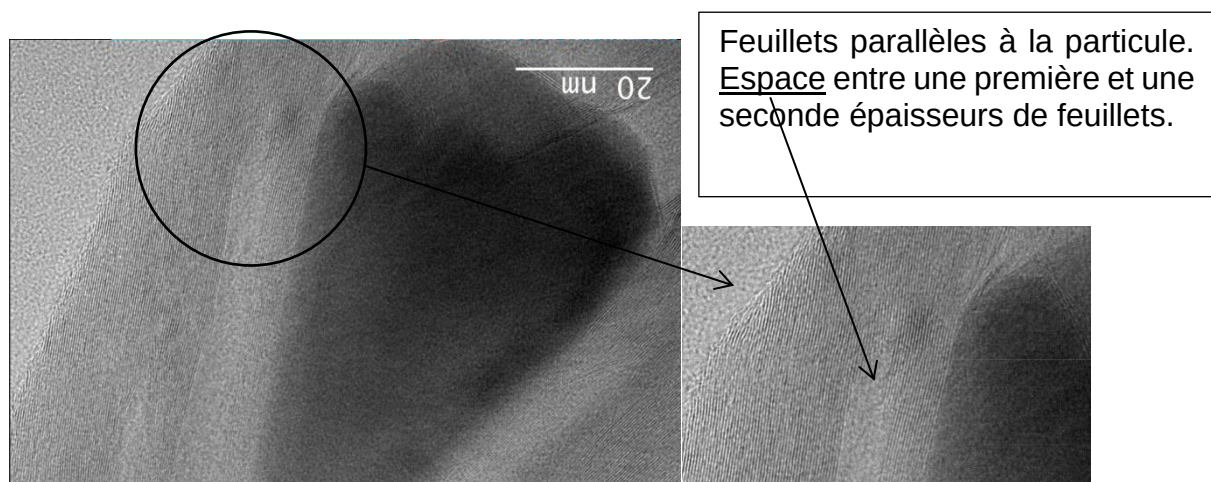


Figure 10 : Particule encapsulée et nanotube partiellement compartimenté.

Sur la figure 10 on remarque en partant de la particule :

- une couche épaisse de plusieurs feuillets de graphite (x17) dont la direction des feuillets est parfaitement parallèle à la face de la particule,

- Dans la partie haute et sur la gauche on remarque l'accumulation de plusieurs dizaines de feuillets dont la croissance a été interrompue puisque leur longueur n'excède pas une trentaine de nanomètres,
- Puis en continuant de se déplacer vers la gauche on note une nouvelle couche de feuillets parallèles à la particule séparée de la première couche par un espace vide.

Le mécanisme que nous proposons est le suivant : La particule en fusion plus ou moins sphérique ou ovoïde se forme à la surface de la couche de catalyseur sous l'action de la température et du flux gazeux. Les feuillets de graphite se forment sur le côté de la particule sans recouvrir l'apex et l'entourent progressivement. Sous l'effet de la contrainte engendrée par la cristallisation des feuillets – et peut-être aussi par l'action combinée du soufre, dont on sait qu'il agit sur la mouillabilité et sur la tension de surface de la particule - la particule se déforme et s'échappe, de sa cape précédemment formée, d'un mouvement vers le haut car l'apex n'est pas recouvert. L'afflux de carbone étant considérable, il se forme instantanément des feuillets dans l'interstice laissé entre la particule et les couches de graphites formées lors du mouvement de la particule. De la vitesse de formation des feuillets dépendra leur longueur. Le schéma de la figure 11 illustre le mécanisme proposé.

Environnement gazeux

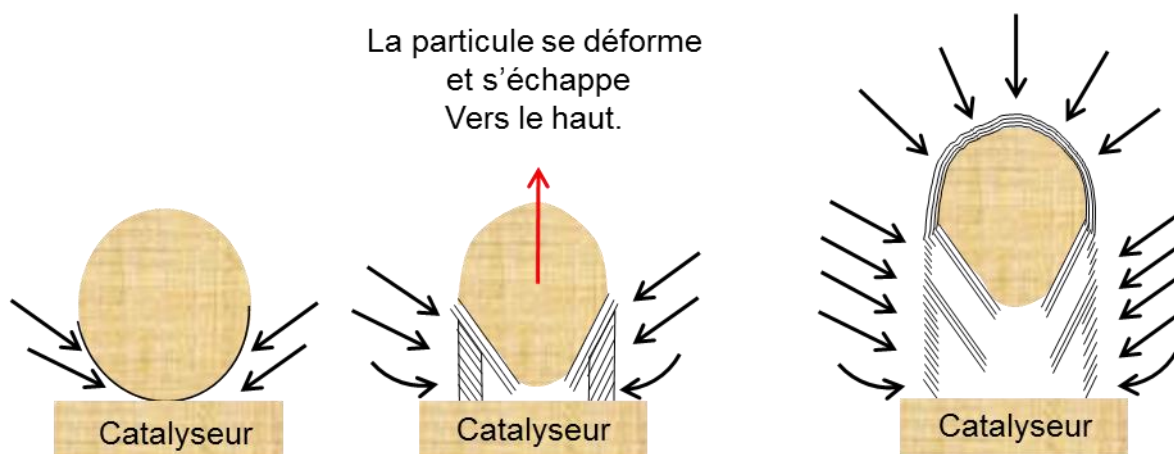


Figure 11 : Croissance compartimentée avec échappement vers le haut.

Le même raisonnement peut être tenu pour la croissance bambou. Ce mécanisme de croissance a été explicité au chapitre I (cf figure 28). Sur la base de ce travail, nous pensons que la formation des compartiments est le reflet d'un déplacement de la particule, cette fois ci vers le bas, car l'apex est recouvert (figure 12 et 13) mais pas la partie inférieure. Toutefois, dès que la particule s'échappe des feuillets, une nouvelle couche de carbone se forme instantanément sur l'apex et les parois de la particule et la recouvre. La jonction avec le compartiment précédent se fait par l'intermédiaire des liaisons pendantes de carbone. Sur la photo 12 on remarque que le NTC a cru d'un côté par un mécanisme « bambou » alors que de l'autre côté (côté haut et gauche),

une partie de la particule en fusion s'est détachée et a permis la croissance d'une autre partie du NTC.

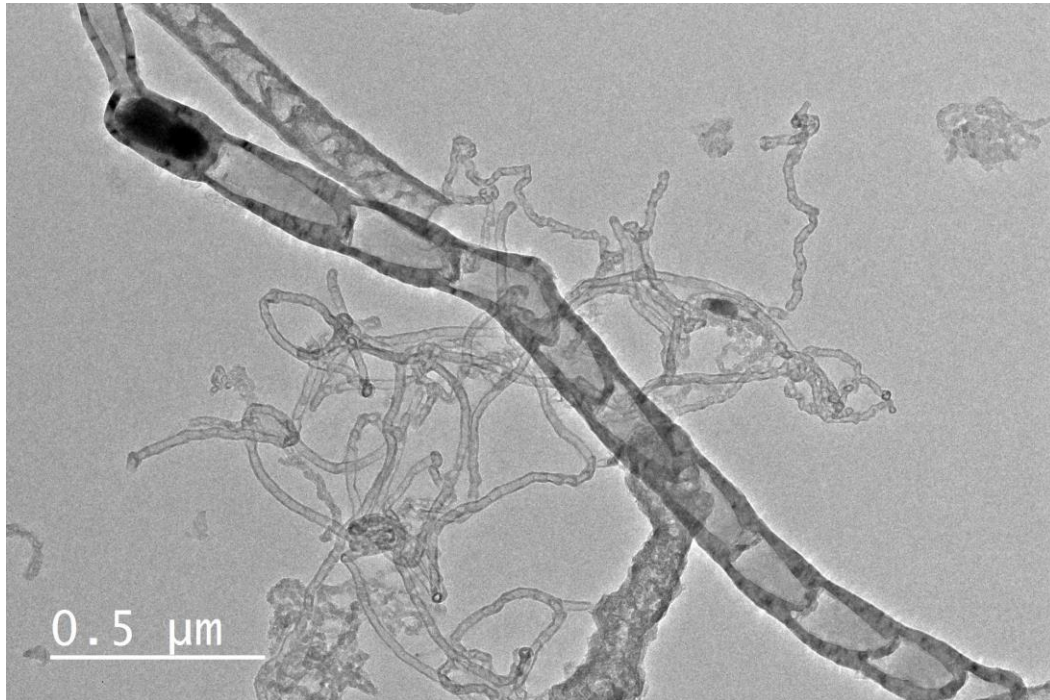


Figure 12 : Nanotube compartimenté à croissance « Bambou »

Séparation de la particule pour former un nouveau nanotube lié au précédent et le terminer.

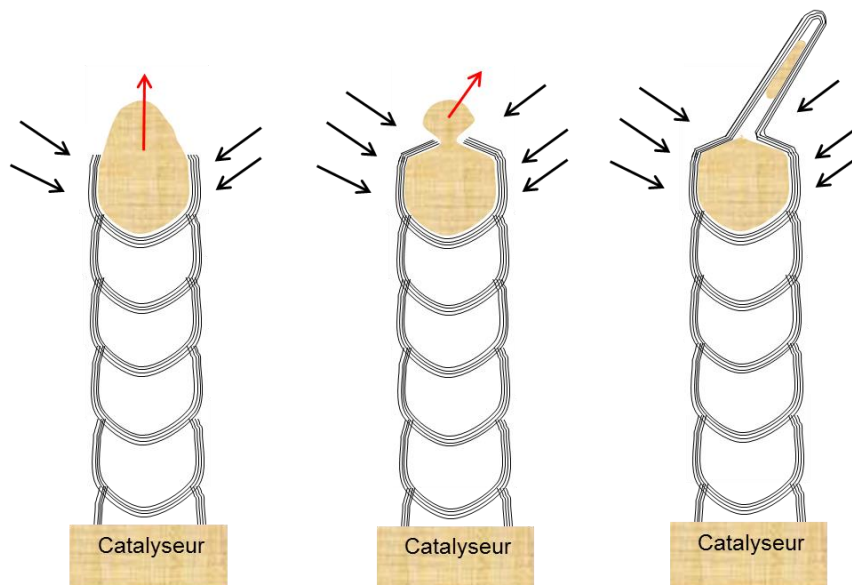


Figure 13 : Principe de croissance du nanotube compartimenté avec particule en extrémité comme indiqué en figure 12.

Les mêmes propositions peuvent être formulées pour la croissance de NTC dont l'extrémité est remplie de particules dont la plus extrême est très effilée comme présenté sur les figures 14 à 17. Le métal en fusion peut remplir l'extrémité du nanotube par capillarité.

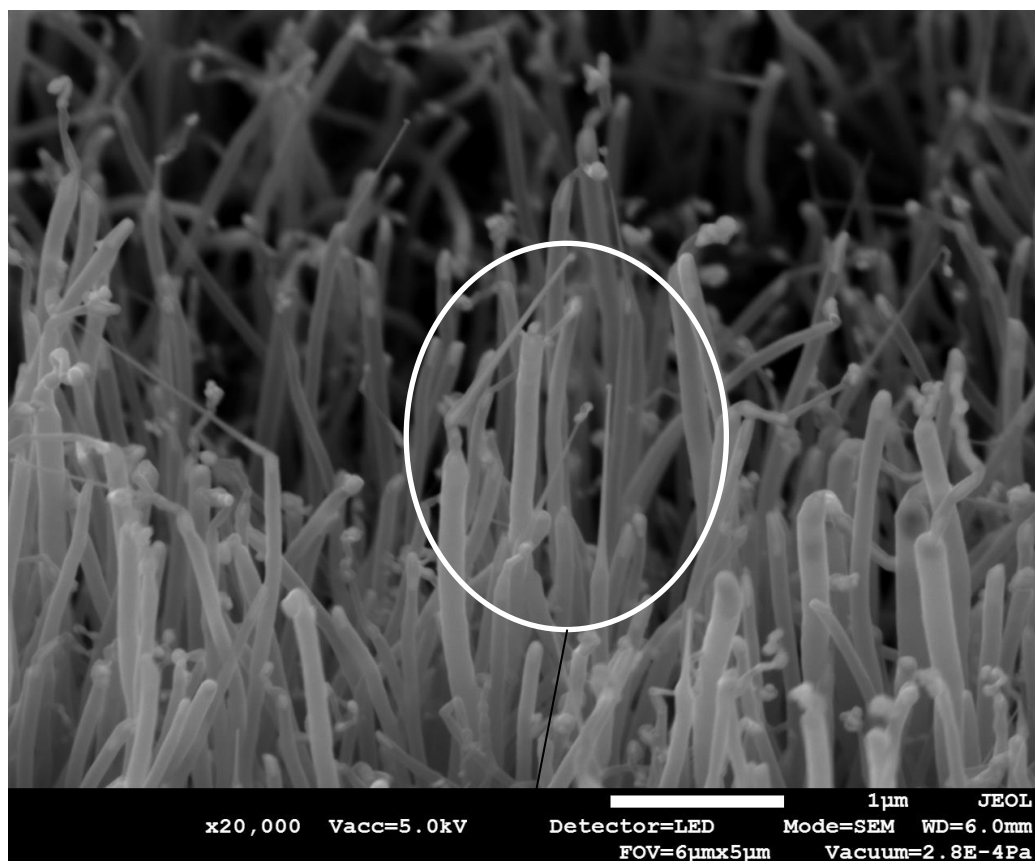
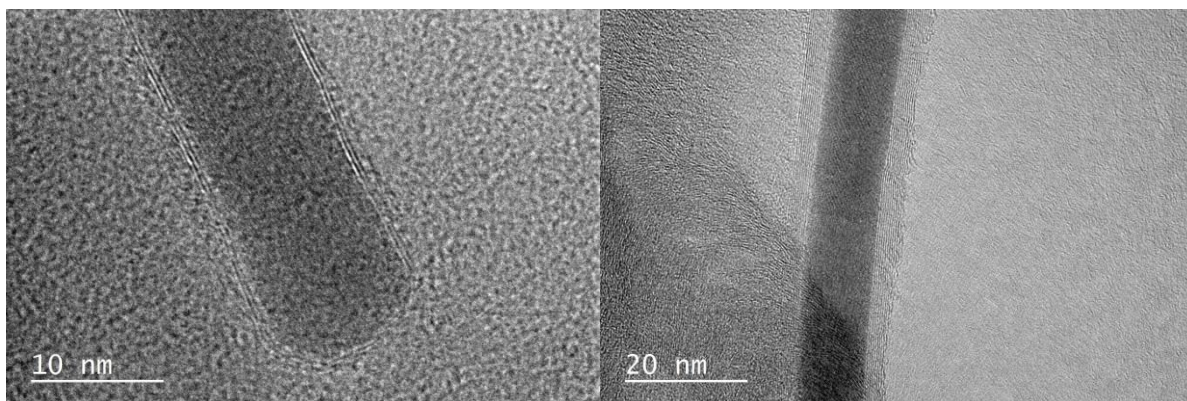


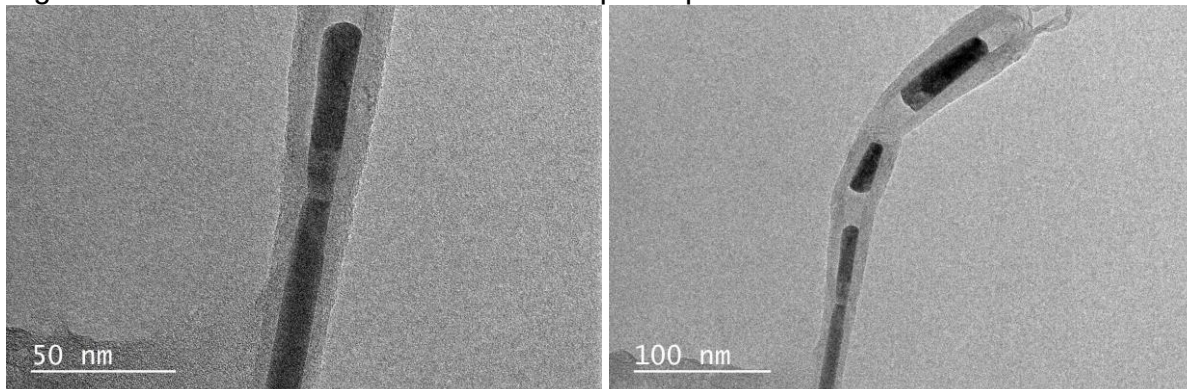
Figure 14 : NTC avec extrémités effilées et remplie de catalyseur



Figure 15 : Extrémité effilée d'un NTC, remplie de catalyseur.



Figures 16 : Détail de l'extrémité – Noter que la particule est recouverte de 2 feuillets.



Figures 17 : Détail de la partie en liée au nanotube.

2 CONCLUSIONS

Dans ce dernier chapitre nous avons proposé quelques modèles de croissance des nanotubes de carbone que nous avons obtenus par la méthode flamme. Ces mécanismes variés nous semblent très dépendants de la capacité de diffusion du carbone au sein ou en surface de la particule, capacité que nous avons relié au degré d'oxydation du métal. Ainsi, pour un degré d'oxydation élevé, le carbone peut diffuser facilement dans l'oxyde, compte tenu de sa faible compacité alors que pour une particule de fer la diffusion sera préférentiellement en surface. Cette hypothèse est vérifiée par les analyses EDX que nous avons réalisées sur les forêts de nanotubes. Pour améliorer encore la pertinence de cette hypothèse des examens au Microscope Electronique en Transmission couplées à des analyses par diffractions des électrons (TEM – SAED) sur les particules seraient utiles afin d'obtenir des informations sur leur structure cristalline et le cas échéant sur les distance entre les plans cristallins afin de distinguer clairement les oxydes du métal. Sur la base de ces hypothèses, pour améliorer la qualité des nanotubes, il conviendrait d'utiliser une flamme moyennement réductrice (ce qui est tout à fait cohérent avec les expériences 1 et 2 du chapitre III).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1 CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'est inscrit dans le cadre du développement de la technologie flamme pour la synthèse de nanotubes de carbone et de sa valorisation par l'intermédiaire d'un programme de maturation financé partiellement par la SATT Conectus Alsace. La simplicité de ce procédé en fait un candidat sérieux à un « scaling-up » pour la production de fibres de renforcement multidimensionnelles, notamment composées de fibres de carbone sur lesquelles ont cru de nanotubes de carbone. Ce travail a consisté à :

- Réaliser une étude bibliographique,
- Etablir la preuve de concept de la croissance des nanotubes sur des fibres,
- Concevoir et réaliser un dispositif assurant une bonne maîtrise de la croissance,
- Mettre au point le procédé de croissance sur des fibres en identifiant les principaux paramètres influençant la qualité et la quantité des nanotubes,
- Faire croître ces nanotubes sur des fibres de carbone et caractériser les nanotubes obtenus,
- Intégrer ces nouveaux renforts multidimensionnels dans des matrices afin de réaliser des matériaux composites structurels,
- Caractériser ces matériaux composites pour évaluer l'apport des NTC en termes de propriétés mécaniques et électriques,
- Décrire les mécanismes de croissance des NTC dans la flamme.

La chapitre I constitue une étude bibliographique axée sur les multiples moyens de synthèse des nanotubes de carbone et sur leurs propriétés. Un état de l'art a également été effectué sur les fibres de renforcement utilisées couramment pour la production de structures en matériaux composites. Enfin, les bases de la mécanique des stratifiés a été rappelée.

En s'appuyant sur l'expérience de l'équipe du LPMT dans la synthèse de nanodiamants et de nanotubes, nous avons établi la preuve de concept de la croissance de nanotubes de carbone, notamment sur des fibres de verre et de carbone dans le chapitre II. Les traitements à la flamme réalisés sur les fibres de verre et de carbone, sur un équipement sommaire et à échelle réduite, ont montré la faisabilité de croissance de NTC en nombre très significatif sur ce type de fibres. La présence de nanotubes de carbone rend conductrices les fibres de verre et multiplie par 8,7 la conductivité de barreaux composites renforcés de fibres de carbone. D'un point de vue mécanique, les NTC semblent jouer un rôle favorable sur la rigidité en flexion des barreaux composites renforcés de fibres de carbone mais très défavorable sur celles des composites renforcés de fibres de verre. Dans cette étape de faisabilité nous avons utilisé une solution sulfonitrique (acide sulfurique et acide nitrique) et d'acier inoxydable (AISI 316L) diluée dans l'eau comme catalyseur. Nous avons mis en évidence que les fibres subissent une attaque chimique considérable occasionnée par le traitement catalytique nécessaire à la croissance des NTC, cet effet étant particulièrement visible sur les fibres de verre. A l'issue de ces premiers travaux très prometteurs, un brevet décrivant le procédé « idéal » à l'échelle supérieure a été déposé. Ils ont permis d'appréhender une partie des paramètres à maîtriser pour assurer la croissance des NTC sur des fibres et de rédiger un cahier des charges simplifié pour la réalisation du démonstrateur permettant une évolution du TRL vers 4 - 5.

Pour la conception du dispositif nous avons adopté une analyse fonctionnelle. Les deux principales exigences retenues pour la conception sont la synthèse de nanotubes de carbone sur des fibres de carbone à une vitesse pouvant aller jusqu'à 10 m/min dans des conditions de mise en œuvre et de sécurité optimales. Le dispositif est muni d'une torche fixe produisant une flamme oxy-acétylénique carburante régulée par des débitmètres massiques. Les fibres sont placées sur une table mobile refroidie en cuivre. Un déflecteur spécialement développé pour ces travaux, plus ou moins plongé dans la flamme, apporte la possibilité de régler la température d'exposition des fibres lorsqu'elles sont balayées par la flamme. Un pyromètre et des thermocouples contrôlent les températures d'exposition. L'ensemble du dispositif est piloté par un automate et par un ordinateur connecté à un système d'acquisition. En cours d'étude nous avons incorporé un système de tension des fibres.

Ensuite, nous avons opéré un changement d'échelle en utilisant le pilote réalisé et en poursuivant trois objectifs ; i) obtenir une croissance régulière et dense des nanotubes ii) identifier les principaux facteurs conduisant à la formation des NTC ; iii) réduire autant que faire se peut la température d'exposition des fibres afin de limiter leur dégradation. Pour répondre à ce dernier objectif nous avons réalisé un plan d'expérience réduit selon la méthode Taguchi et modélisé la température de balayage des fibres par une régression multilinéaire à 4 facteurs (débit des gaz et la richesse du mélange, endroit de la flamme dans laquelle la bande de fibres est placée, vitesse de balayage et position du déflecteur dans la flamme). Ce plan d'expérience a permis d'identifier les deux facteurs les plus influents sur la température d'exposition ; la vitesse de balayage et la position du déflecteur, la hauteur de flamme et le ratio C_2H_2/O_2 ayant moins d'impact. Dans cette partie, nous avons réussi à trouver les réglages qui permettent la croissance de NTC sur les fibres de carbone. Le procédé étudié assure la croissance irrégulière de NTC de qualités variables. L'irrégularité de la croissance est attribuée à l'instabilité du catalyseur choisi (ferrocène) qui dans ces conditions de mise en œuvre ne garantit pas un procédé robuste. En matière de sécurité, les mesures de concentration de particules à proximité de la flamme ont révélé la présence de particules i) liées à la combustion de l'acétylène dans l'oxygène ii) relatives à l'évaporation et dégradation du ferrocène non consommé par la croissance des NTC.

De ce fait, nous avons décidé qu'il était préférable concentrer notre recherche sur la maîtrise du procédé et la caractérisation des matériaux obtenus.

Les difficultés rencontrées, notamment en termes de robustesse du procédé et d'utilisation du ferrocène, nous ont contraints à revoir notre stratégie et à utiliser un catalyseur qualifié de « modèle », le noir de carbone, déjà été utilisé précédemment par l'équipe avec satisfaction pour la croissance des NTC. Ces essais ont permis de produire de manière fiable des NTC sur le noir de carbone lui-même déposé sur les fibres de carbone. Les NTC croissent densément et radialement sur le noir de carbone autour des fibres. Afin d'évaluer l'apport des NTC nous avons réalisé des éprouvettes en matériaux composites résine époxy renforcée par les fibres de carbone revêtue de noir de carbone et traitées NTC. Ces éprouvettes ont été préparées pour être sollicitées en flexion trois points.

Les résultats comparés entre des composites de référence et des composites – NTC ont permis de mettre en évidence une amélioration des propriétés mécaniques des composites grâce à la croissance des NTC sur les fibres. Le module d'Young croît de 19 % alors que la contrainte à la rupture est plus élevée de 11%. Seul l'allongement à

la rupture du composite a diminué de 7 %, ce qui pourrait indiquer une dégradation des fibres sous l'action de la flamme. Des analyses thermogravimétriques ont révélé que la teneur en NTC était de 2 à 3 % en masse. Les observations au MEB ont révélé une très bonne cohésion entre la matrice et les NTC. En revanche, la couche de noir de carbone déposée sur les fibres empêche une bonne adhérence entre ces fibres et la matrice. Ceci réduit le transfert des efforts entre les fibres et la matrice et rend rédhibitoire cette solution pour toute application industrielle.

Ayant démontré la faisabilité d'un procédé « fiable » nous avons orienté nos travaux en vue d'améliorer notre connaissance et notre maîtrise des paramètres du procédé notamment le système catalytique. Ceci afin d'obtenir des matériaux performants dans des conditions de sécurité acceptables dans un atelier de production.

Notre ambition dans le chapitre III a consisté à travailler sur le traitement des fibres avant exposition à la flamme et à évaluer les conditions de croissance des NTC en faisant varier notamment la température d'exposition des fibres et la qualité des catalyseurs de croissance. De manière déductive nous avons conclu que le traitement préalable des fibres à l'acide sulfurique favorisait considérablement la croissance des NTC. L'évaluation des conditions de traitement, notamment du facteur flamme, pour un même catalyseur et des réglages de hauteur de flamme et de richesse de mélange voisins, montre que :

- La croissance des NTC se produit sous l'action combinée de la température, de la vitesse de traitement dans la flamme,
- La zone réductrice de la flamme est le cœur du réacteur,
- Le ferrofluide, synthétisé dans un laboratoire de l'université, est un catalyseur efficace pour la croissance des NTC,
- Le modèle déduit des expériences, par régression multiple, permet d'extrapoler la formation des NTC à des vitesses de traitements compatibles avec un procédé industriel, les essais conduits à 2 m/min en augmentant le débit de gaz ont été concluants,
- Les NTC obtenus ont été examinés au MEB et au TEM, ces observations révèlent que leur structure varie selon les conditions de croissance ; lorsque la température de traitement est basse on forme essentiellement des nanofibres de carbone, à des niveaux de température intermédiaire on obtient des NTC compartimentés et pour les températures les plus élevées les NTC sont droits, creux, longs,
- La flamme est le réacteur chimique hétérogène,
- L'apport du soufre est confirmé par le fait que les NTC croissent aisément sur le catalyseur « enduit » d'acide sulfurique dans des conditions peu favorables en termes de T° et de temps d'exposition,
- La quantité de catalyseur déposée est de l'ordre de 0,4 % en masse,
- La quantité de NTC déposée sur les deux faces est évaluée de 1,5 à 2,5 %.
- Les conditions des expériences 1 et 2 sont les plus favorables à la naissance et croissance des NTC.
-

On a vu dans ce chapitre que de nombreux catalyseurs sont en capacité d'assurer la croissance de nanotubes de carbone qu'ils soient sous forme de métallocène, de polymère de métallocène, d'oxydes fer, de sels de fer et de nickel. Ce qui offre une large perspective en matière de « scaling-up » du procédé de croissance de nanotubes sur des fibres, notamment de carbone. On a vu aussi que les NTC croissaient très bien sur les trames de verre. Cependant, la nature et la qualité des NTC obtenus n'est pas constante, d'une part pour une même expérience et d'autre part d'une expérience à l'autre. Néanmoins nous pouvons dégager des tendances. Les examens et analyses entrepris indiquent que la meilleure qualité de NTC est obtenue, dans l'ordre décroissant, en utilisant le ferrofluide, le chlorure de nickel hexahydrate, l'hématite, la magnétite, le ferrocène et le polyvinylferrocène. On retrouve une hétérogénéité du traitement sur la largeur de la bande, le centre est toujours revêtu d'une couche plus dense que sur les bords.

On a observé, à très fort grossissement des NTC directement ancrés sur les fibres. Certains catalyseurs tels que le Nickel, le ferrocène, l'hématite et la magnétite favorisent la croissance de nanotubes compartimentés (croissance « bambou », « bambou-botte » et Y) alors que le ferrofluide permet la croissance de NTC creux. Le diamètre des tubes est légèrement influencé par le diamètre des particules de catalyseur, on s'attendait à une différence beaucoup marquée. En effet, même en utilisant des catalyseurs dont les particules ont un diamètre calibré de 5 nm ou 20 nm, on trouve rarement des tubes dont le diamètre est inférieur à 20 nm. Cependant, l'utilisation de NPs de faible diamètre favorise la formation de NTC plus étroits sans que la différence entre des particules de 5 nm et de 20 nm soit évidente. Ceci indiquerait que les particules ont fondu et se sont agglomérées pour permettre la croissance de nanotubes plus gros.

La fin du chapitre III se consacre exclusivement à la caractérisation mécanique et électrique de matériaux composites réalisés à partir des fibres de carbone – NTC. Nous avons confirmé la difficulté de déterminer la teneur en nanotubes de carbone par analyse thermogravimétrique. Compte tenu du peu de différence de comportement entre les NTC et les fibres, il n'a pas été possible de différencier les NTC pour évaluer leur concentration.

Les essais de traction révèlent que le traitement de nanotubes de carbone améliore considérablement le module d'Young mais en contrepartie réduit la quantité de fibres et de ce fait, n'améliorera pas la contrainte et l'allongement à la rupture sans un travail poussé de compatibilisation fibres – NTC – matrice. Le traitement à la flamme seul réduit à la fois le module et des propriétés à la rupture. Quoi qu'il en soit les premiers essais menés avec un ensimage ont mis en évidence un accroissement encore plus marqué du module d'Young et une chute très importante de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Il conviendrait lors d'un travail de fond sur ce sujet de vérifier ces tendances sur un plus grand nombre d'éprouvettes.

Les essais en flexion et les différents examens microscopiques réalisés sur les matériaux composites montrent une réelle amélioration apportée par les NTC. Lorsqu'ils sont présents au sein des composites les propriétés mécaniques notamment le module d'Young sont supérieurs. Leur qualité et leur densité joue un rôle important dans cet apport mécanique, ainsi les composites réalisés avec le ferrocène, le ferrofluide, le nickel et l'hématite sont les plus performants. Le mécanisme d'action des NTC dans la structure n'est pas encore élucidé. Les clichés des faciès indiquent qu'ils influent à plusieurs niveaux :

- Ils améliorent l'adhérence fibre-NTC-matrice dès lors que la couche de catalyseur n'est pas trop épaisse,
- Ils sont très bien imprégnés par la résine,
- Ils renforcent la matrice autour des renforts et réduisent sa fissuration,
- Ils interviennent en zone la plus tendue et la plus comprimée,

Pour confirmer ces tendances il conviendrait de réaliser une série de caractérisation complète de composites avec et sans nanotubes, on pense notamment à des essais mécaniques de traction, flexion, compression, cisaillement et de mesures de K_{IC} et G_{IC} par ouverture de fissure en double cantilever (DCB).

On a montré par un calcul simplifié selon la théorie des stratifiés que les grandeurs que nous avons mesurées sont compatibles avec des épaisseurs de NTC de 20 à 30 μm . Avec toutefois une grande inconnue en ce qui concerne le module d'Young des NTC et plus généralement leurs propriétés.

Les essais de conductivité électriques ont confirmé que les bandes de fibres de carbone HTA 40 passées dans la flamme étaient plus conductrices que les fibres de référence et quasiment aussi performantes que les fibres traitées NTC. Ce qui pose question sur l'influence du passage dans la flamme. L'hypothèse selon laquelle les fibres subissent une graphitisation lors du passage dans la flamme carburante ne peut être exclue. C'est en première approche ce que révèlent les mesures en spectrométrie Raman qui devraient être confirmées par des mesures cristallographiques.

De plus, une caractérisation de la conductivité transversale est en cours de mise au point au laboratoire dans le cadre du programme de maturation « Nanograft » engagé avec la SATT conectus Alsace.

Partie plus théorique et fondamentale, le chapitre IV a pour objectif de proposer des mécanismes de croissance des nanotubes dans la flamme. L'interprétation des images MEB, TEM et des analyses EDX nous a permis de décrire les différents mécanismes de formation. Ces mécanismes variés nous semblent très dépendants de la capacité de diffusion du carbone au sein ou en surface de la particule, capacité que nous avons relié au degré d'oxydation du métal. Ainsi, pour un degré d'oxydation élevé, le carbone peut diffuser facilement dans l'oxyde, compte tenu de sa faible compacité alors que pour une particule de fer la diffusion sera préférentiellement en surface. Cette hypothèse est vérifiée par les analyses EDX que nous avons réalisées sur les forêts de nanotubes. Cette dernière partie révèle que la température est un paramètre important mais que la richesse du mélange impacte très directement le mode de croissance et donc la qualité du nanotube.

2 PERSPECTIVES

Ce paragraphe pose quelques pierres quant aux perspectives offertes par ces travaux. Autant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue de la recherche finalisée. Nous pensons que l'expérience que nous avons vécue et les connaissances accumulées dans le cadre de ce travail, nous permettent d'apporter quelques pistes d'améliorations.

Un procédé qui doit être mieux maîtrisé :

- En utilisant des mèches non ensimées ;
- En étalant les fibres afin d'y faire croître une quantité importante de NTC, tout en évitant de les dégrader ;
- En maintenant les fibres sous tension,
- En réduisant l'épaisseur de catalyseur déposée sur les fibres,
- En utilisant un catalyseur calibré avec des NPs comprises entre 20 et 50 nm,
- En greffant le catalyseur sur les fibres de carbone par une chimie de surface (par exemple utilisation de la double liaison du vinylferrocène pour créer un lien avec la fibre de carbone),
- En concevant et en réalisant un brûleur pour la fourniture d'une flamme plus homogène, par exemple en s'appuyant sur la modélisation ;
- En créant un halo de gaz inerte autour de la flamme pour éviter des réactions parasites d'oxydations potentielles.

Vers des matériaux composites plus performants :

- En recherchant un ou plusieurs ensimages pour renforcer la cohésion fibres – NTC – matrice et pour garantir des conditions de sécurité optimales sur le semi-produit (pas de NTC libres),
- En orientant le cas échéant les NTC dans la direction des fibres pour les propriétés mécaniques ou pas pour les propriétés électriques (on souhaite que les NTC soient en contact les uns avec les autres d'une couche à l'autre dans la direction transversale).

Une caractérisation physico-chimique approfondie :

- En utilisant des moyens d'examens et d'analyses plus pointus pour la préparation des échantillons, par exemple FIB pour examen de l'interface NTC – fibres au TEM,
- En analysant les particules et les NTC au TEM – SAED pour vérifier leur structure cristallographique,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162-163, 1985
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 6348, 56-58, 1991
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363, 603, 1993
- [4] M. Paradise, T. Goswami, Carbon nanotubes Production and industrial applications, *Materials and design*, 28, 1477-1489, 2007
- [5] X. Zhao, M. Ockochi, M. wang, T. Ichihashi, Y. Ando, Preparation of high grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge, *Carbon*, 35, 775-781, 1997
- [6] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Mass production of single wall carbon nanotubes by arc discharge method, *Carbon*, 37, 1449-1453, 1999
- [7] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Large scale synthesis of single wall carbon nanotubes by arc discharge method, *Journal of physics and chemistry of solids*, 61, 1031-1036, 2000
- [8] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358, 220-222, 1992
- [9] D.S. Bethune, C. H. Kiang*, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez & R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605-607, 1993
- [10] M.M. Al Rafique, J. Iqbal, Production of CNT by different routes : A review, *Journal of encapsulation and adsorption sciences*, 1, 29-34, 2011
- [11] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications, *Topics in applied Physics*, 80, Springer-Verlag, 2001
- [12] Jing Kong, Alan M. Cassell, Hongjie Dai, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 292, 567-574, 1998
- [13] R. Engel-Herbert, H. Pforte, T. Hesjedal, CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes using silica-supported metal catalyst, *Materials Letters*, 61, 2589–2593, 2007
- [14] Cheol Jin Lee, Jung Hoon Park, Jeunghee Park ,Synthesis of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition, *Chemical Physics Letters*, 323, 560-565, 2000
- [15] Matthew R. Maschmann, Placidus B. Amama, Amit Goyal, Zafar Iqbal, Roy Gat, Timothy S. Fisher, Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 44, 10–18, 2006

- [16] Kang Young JEONG, Hyun Kyung JUNG, Hyung Woo LEE, Effective parameters on diameter of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 712-716, 2012
- [17] Kinghong Kwok, Wilson K.S. Chiu, Continuous deposition of carbon nanotubes on a moving substrate by open-air laser-induced chemical vapor deposition, *Carbon*, 43, 2571-2578, 2005
- [18] Kinghong Kwok, Wilson K.S. Chiu Growth of carbon nanotubes by open-air laser-induced chemical vapor deposition, *Carbon*, 43, 437-446, 2005
- [19] E. Munoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, A. Righi, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation, *Carbon*, 38, 1445-1451, 2000
- [20] W.K. Maser, E. Munoz, M.T. Martinez, A.M. Benito, G.F. de la Fuente, Study of parameters important for the growth of Single wall carbon nanotubes, *optical materials*, 17, 331-334, 2001
- [21] F. Bonaccorso, C. Bongiorno, B. Fazio, P.G. Gucciardi, O.M. Marago, A. Morone, C. Spinella, Pulsed laser deposition of multiwalled carbon nanotubes thin films, *Applied Surface Science*, 254, 1260-1263, 2007
- [22] K. Saito, F.A. Williams, A.S. Gordon, *Combustion science technologies*, 47, 117, 1986
- [23] L. Yuan, K. Saito, C. Pan, F. A. Williams, A. S. Gordon, Nanotubes from methane flames, *Chemical physics letters*, 340, 237-241, 2001
- [24] T. C. Liu, Y. Y. Li, Synthesis of carbon nanocapsules and carbon nanotubes by an acetylene flame method, *Carbon*, 44, 2045-2050, 2006
- [25] B. Hall, C. Zhuao, Y. A. Levandis, H. Richter, Influence of the fuel structure on the flame synthesis of carbon nanomaterials, *Carbon*, 49, 3412-3423, 2011
- [26] M. J. Height, J. B. Howard, J. W. Tester, J. B. Vander Sande, Flame synthesis of single walled carbon nanotubes, *Carbon*, 42, 2295-2307, 2004
- [27] J.B. Donnet, H. Oulanti, T. Le Huu, Mechanism growth of multiwalled CNT on carbon black, *Diamond and related material*, 17, 1506-1512, 2008
- [28] J.B. Donnet, M. Pontier Johnson, D. Normann, T. Lehuu, H. Oulanti, Methods for Production of Carbon Nanomaterials in the Presence of a Carbon Black Catalyst, US Patent 7 833 505, April 13, 2005
- [29] Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, *Carbon*, 58, 2-39, 2013.
- [30] Christian P. Deck, Kenneth Vecchio, Prediction of carbon nanotubes growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams, *Carbon*, 44, 267-275, 2006

- [31] C.T. Wirth, S. Hofmann, J. Robertson State of the catalyst during carbon nanotube growth, *Diamond & Related Materials*, 18, 940-945, 2009
- [32] P. PERROT, J. FOCT, Gaz autres que l'hydrogène dans le fer et les aciers, *Techniques de l'Ingénieur*, m4275, 2003
- [33] http://web.mit.edu/3.091/www/WittNotes/Notes_9.pdf
- [34] A. A. Zhukov, The thermodynamics of irreversible processes during the graphitization of iron-carbon alloys, *Matériaux sciences*, 5, 288-289, 1969
- [35] Hofmann S, Csanyi G, Ferrari AC, Payne MC, Roberston J, Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth, *Physical review letters*, 95, 3610, 2005
- [36] A. Bachmatiuk, F. Bornert, M. Grobosch, F. Schaffel, Ulrike Wolff, A. Scott, M. Zaka, J. H. Warner, R. Klingeler, Martin Knupfer, B. Buchner, M. H. Rummeli, Investigating the Graphitization Mechanism of SiO₂ Nanoparticles in Chemical Vapor Deposition, *ACS NANO*, 3, 4098-4104, 2009
- [37] A. Bachmatiuk, F. Bornert, M. Grobosch, F. Schaffel, Ulrike Wolff, A. Scott, M. Zaka, J. H. Warner, R. Klingeler, Martin Knupfer, B. Buchner, M. H. Rummeli, Hydrogen-induced self-assembly of helical carbon nanostructures from ethanol over SiO₂ catalysts, *J. Appl. Phys.*, 109, 2011
- [38] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes *Carbon* 45 (2007) 913–921
- [39] M. KUMAR, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications–Chapter 8-Growth and mechanism, Open book, <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications>, 2011
- [40] W. Merchan-merchan, A. V. Saveliev, L. Kennedy, W.C. Jimenez, Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures, *Progress in energy and combustion science*, 36, 696-727, 2010
- [41] A. Szabo, A. Fonseca, J. B. Nagy, Ph. Lambin, L.P. Biro, Structural origin of coiling in coiled carbon nanotubes, *Carbon*, 43, 1628–1633, 2005
- [42] W. Merchan-Merchan, A. V. Saveliev, L. A. Kennedy, High-rate flame synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using electric field control, *Carbon*, 42, 599-608, 2004
- [43] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes, *Science*, 65, 635-639, 1994

- [44] W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, L.A. Kennedy, Flame nanotube synthesis in moderate electric fields : From alignment and growth rate effects to structural variations and branching phenomena, *Carbon*, 44, 3308-3314, 2006
- [45] L. Yuan, T. Li, K. Saito, Growth mechanism of CNT in methane diffusion flames, *Carbon*, 41, 1889-1896, 2003
- [46] Xianbao Wang, Wenping Hu, Yunqi Liu, Chenfeng Long, Yu Xu, Shuqin Zhou, Daoben Zhu, Liming Dai, Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine, *carbon*, 39, 1533–1536, 2001
- [47] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Small but strong : A review of the mechanical properties of CNT polymer composites, *Carbon*, 44, 1624-1652, 2006
- [48] A.L. Kalamkarov, A. V. Georgiades, S. K. Rokkam, V.P. Veedu, Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties, *International journal of solids and structures*, 43, 6832-6854, 2006
- [49] W. EW, Seehan PE, Lieber CM, Nanobeam mechanics elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotube, *Sciences*, 277, 1971-1976, 1997
- [50] Salvétat JP, Kulik AJ, Bonard JM, Briggs GAD, Stocki T, Metenier K et al., Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Adv Materials*, 11, 2, 161-166, 1999.
- [51] Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Kelly TF, Ruoff RS, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 287, 637-677, 2000.
- [52] Xie S, Li W, Pan Z, Chang B, Sun L, Mechanical and physical properties on carbon nanotube, *J. of phys and chem. Solids*, 61, 7, 1153- 1161, 2000.
- [53] Yakobson BI, Brabec CJ, Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Phys Rev Lett*, 76, 14, 2511 – 2515, 1996
- [54] Jean-Paul Salvétat-Delmotte, Angel Rubio, Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for Beginners, *Carbon*, 40, 1729–1734, 2002
- [55] The global composite fiber market: a bright future, *JEC COMPOSITES MAGAZINE / N°78* January – February 2013 – 16-24
- [56] A. Berthereau, E. Dallies, *Fibres de verre de renforcement*, Techniques de l'ingénieur, am5132, 2008
- [57] H. F. Wu, D. W. Dwight, N. T. Huff, EFFECTS OF SILANE COUPLING AGENTS ON THE INTERPHASE AND PERFORMANCE OF GLASS-FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITE, *Composites Science and Technology*, 57, 975-983, 1997
- [58] G. Dupupet, *Fibres de carbone*, Techniques de l'ingénieur, am5134, 2008

- [59] [MORGAN 2005] P. Morgan, Carbon Fibers and their composites, Taylor and Francis group, CRC Press, 2005
- [60] T. A Edison, UK patent : Application For an incandescent light bulb, 1879
- [61] R. C. Houtz, Orlon acrylic fibre : chemistry and properties, Journal of textile research, 20, 786-801, 1950
- [62] W. J. Soltes, US Patent : Electrically conducting fibrous carbon, 3,011,981, 1958
- [63] A. shindo, JA Patent 28187, 28287, 1959
- [64] W.P. Hoffman, W. C. Hurley, P. M. Liu, T. W. Owens, The surface topology of nonèsheat treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by STM, Journal of Material Sciences, 6, 1685, 1991
- [65] S.C. Bennet, D. J. Johnson, Strenght structure relationships in PAN-based carbon fibres, 5th London International carbon and graphite conference, Society of Chemistry industry, London, 377, 1978.
- [66] A.J. Vukok, Journal of Serbian Chemistry Society, 55, 333, 1990
- [67] R. PINZELLI, Fibres aramides pour matériaux composites, techniques de l'ingénieur, a3985, 1995
- [68] L. CARAMARO, Fibres et fils à usage technique, Techniques de l'ingénieur, n2510, 2005
- [69] DUPONT, KEVLAR Technical guide, 2000
- [70] Shigeru Ishihar, Lawrence T. Drzal, ELEVATED TEMPERATURE TREATMENT OF ARAMID FIBERS TO IMPROVE ADHESION, ICCM 12 – Europe, 1999
- [71] Documentation technique Hexcel, Hexply prepregs technology, 2013.
- [72] Laurence CARAMARO, Textiles à usage technique, techniques de l'ingénieur, am5119, 2006
- [73] K.H. Leonga, S. Ramakrishna, Z.M. Huang, G.A. Bibo, The potential of knitting for engineering composites—a review, Composites: Part A, 31, 197–220, 2000
- [74] L. Balea, G. Dusserre, G. Bernhart, N. Dumont, Comportement mécanique de textiles tricotés techniques pour des applications composites, Journées Nationales de Composites-Toulouse, 2009
- [75] Guy NEMOZ, Textures textiles tridimensionnelles, techniques de l'ingénieur, am5122, 2003
- [76] Zdenko Spitalskya, Dimitrios Tasisb, Konstantinos Papagelisb, Costas Galiotis, Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, Progress in Polymer Science, 35, 357–401, 2010

- [77] X. He, F. Zhang, R. Wang, W. Liu, Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multiscale reinforcement by grafting multi-walled CNT onto the fibers, *Carbon*, 45, 2559-2653, 2007
- [78] L. Mei, X. He, Y. Li, R. Wang, C. Wang, Q. Peng, Grafting CNT onto carbon fiber by use of dendrimers, *Materials letters*, 64, 2505-2508, 2010
- [79] Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber X. He, C. Wang, L. Tong, R. Wang, A. Cao, Q. Peng, S. Moody, Y. Li, *carbon*, 50, 3782-3788, 2012
- [80] A. Laachachi, A Vivet, G. Nouet, B.Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J. Bo bai, M'Hamed Ayachi, A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber, *Materials Letters*, 62, 394–397, 2008
- [81] B.O. Boskovic , V.B. Golovko, M. Cantoro, B. Kleinsorge, A.T.H. Chuang, C. Ducati, S. Hofmann, J. Robertson, B.F.G. Johnson, Low temperature synthesis of carbon nanofibres, *Carbon*, 43, 2643 – 2648, 2005
- [82] M. F. De Riccardis, D. Carbone, Th. Dikonimos, Makris, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres, *Carbon*, 44, 671-674, 2006
- [83] Q. Zhang, J. Liu, Ryan Sager, L. Dai, J. Baur, Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties, *Composites Science and Technology*, 69, 594-601, 2009
- [84] H. Qian, A. Bismarck, E. Greenhalgh, CNT grafted silica fibres : Characterising the interface at the single fibre level, *Composites science and technology*, 70, 393-399, 2010
- [85] H. Qian, A. Bismarck, E. Greenhalgh, CNT grafted carbon fibres : A study of wetting and fibre fragmentation, *Composites Part A*, 41, 1107-1114, 2010
- [86] F. An, C. Lua, J. Guoa, S. Hea, H. Lua, Y. Yang, Preparation of vertically aligned carbon nanotube arrays grown onto carbon fiber fabric and evaluating its wettability on effect of composite, *Applied Surface Science*, 258, 1069 – 1076, 2011
- [87] J.H. Park, K. Y. Yoon, H. Na, Y.S. Kim, J. Hwang, J. Kim, Y.H. Yoon, Fabrication of a multiwalled carbon NT deposited glass fiber air filter for the enhancement of nano and submicron aerosol particle filtration and additional antibacterial efficacy, *Science of the total environment*, 409, 4132-4138, 2011
- [88] EP2290139A1, CNT-infused fiber and fiber tow. Publication 02.03.2011
- [89] EP2492252A2, CNT-infused glass fiber materials and process therefor. Publicati 29.08.2012
- [90] Namiko Yamamoto, A. John Harta, Enrique J. Garcia, Sunny S.Wicks, Hai M. Duong, Alexander H. Slocum, Brian L, Wardle, High-yield growth and morphology

control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites, Carbon, 47, 551-560, 2009

[91] M. C. Schausten, D. Meng, R. Telle, Aldo R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes and bioactive glass particles for bioactive composite coatings, Ceramics International, 36, 307–312, 201

[92] J. Guo, C. Lu, F. An Effect of electrophoretically deposited carbon nanotubes on the interface of carbon fibre reinforced epoxy composites Journal of material sciences 47 2831-2836 2012

[93] J. Guo, C. Lu, F. An, S. He, Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition, Materials Letters, 66, 382–384, 2012

[94] Multi-site modified SP1 polypeptides and uses therefore, Publication, 10.03.2011

[95] Fulcrum SP materials, <http://www.fulcrumnano.com/technology/>.

[96] M. Khosravi, M. K. Amini, Flame synthesis of carbon nanofibers on carbon paper: Physicochemical characterization and application as catalyst support for methanol oxidation, Carbon 48, 3131-3138, 2010

[97] X. Du, H. Y. Liu, C. Zhou, S. Moody, Y. W. Mai, On the flame synthesis of carbon nanotubes grafted onto carbon fibers and the bonding force between them, Carbon, 50, 2347-2374, 2012

[98] J. C. JANNEL, Les Polyesters insaturés UP, Techniques de l'ingénieur, am3445, 2004

[99] G. SCHNEIDER, Les résines vinylester, Techniques de l'ingénieur, am3450, 2003

[100] P. BARDONNET, Les résines époxydes, Techniques de l'ingénieur, a3465, 1992

[101] H. Hansmann, Composites - Epoxy resins, ASM Handbook, FB MVU, Werkstofftechnologien / Kunststofftechnik, 2003

[102] J. WEISS, C. BORD, Les matériaux composites, Ministère de l'industrie et de la recherche – CETIM, L'usine nouvelle, Tome I et Tome II, 1983.

[103] M. MANERA, J.J. MASSOT, G. MOREL, Manuel de calcul des composites verre-résine, Ed. Pluralis, Paris, 1988

[104] D. GAY, Matériaux composites, 3^{ème} éd, HERMES, Paris, 1991.

[105] J. C. Halpin and N. J. Pagano, Stiffness and expansion estimates oriented short fiber composite, J. Comp. Mat., 30, 720, 1969

[106] J.C. HALPIN, J.L. KARDOS, The Halpin Tsai equations : A review, Poly. Eng. And Sciences, 16, 5, May 1976,

- [107] Tsai, S. W., Halpin, J. C. & Pagano, N. J. 1968 Composite materials workshop, pp. 223–253. Stamford, CT: Technomic Publishing Co., Inc.
- [108] N.J.PAGANO, Exact solutions for composite laminates in cylindrical bending, Journal of composite materials, 3, 398, 1969
- [109] N.J.PAGANO, Exact solutions for rectangular bidirectional composite and sandwich plates, Journal of composite materials, 4, 20, 1970
- [110] N.J.PAGANO, WANG A.S.D., Further studies of composite laminates under cylindrical bending, Journal of composite materials, 5, 521, 1971
- [111] Drobez H., L'Hostis G., Gautier K., Laurent F., Durand B., A new active composite, Smart Materials and Structures, 18, 2009
- [112] J.B. Donnet, M. Pontier Johnson, D. T. Norman, T. Le Huu, H. Oulanti, United States Patent US 2010/0119724
- [113] J. B. Donnet, H. Oulanti, T. Le Huu, Mechanism growth of multiwalled carbon nanotubes on carbon black, Diamond & Related Materials 17, 1506-1512, 2008
- [114] Demande de brevet N° 13 50223, Jan 2013 – Brevet abandonné en 2015
- [115] J.B. Donnet, P. Ehrburger, Carbon fibre in polymer reinforcement, Carbon, 1977, 15, 143-152.
- [116] J.B. Donnet, M. Pontier Johnson, D. T. Norman, T. Le Huu, H. Oulanti, United States Patent US 2011/0059006
- [117] F. Vautard, J. Dentzer, M. Nardin, J. Schultz, B. Defoort, Influence of surface defects on their tensile strength of carbon fibers, Applied Surface Science, 2014, 322, 185-193.
- [118] W. Chen, J. Xianbai, R. Anish, V. Silberschmidt, C. Zhong, Shear strength and fracture toughness of carbon fibre/epoxy interface: effect of surface treatment, Materials and Designs, 2015, 85, 800-807
- [119] Vincent Jourdain, Henning Kanzow, Marie Castignolles, Annick Loiseau, Patrick Bernier, Sequential catalytic growth of carbon nanotubes, Chem. Phys.Lett. 364 (2001) 22-33
- [120] J.B. Donnet, B. Durand, T. Lehuu, F. Laurent, Method for Preparing an Elongate Material Provided with Grafted Carbon Nanostructures, and Associated Device and Products, 2013. FR1350228, EP2014050406, WO2014108511 A2
- [121] Owens Corning, Glass fiber reinforcement chemical resistance guide, March 2011.
- [122] T. BUZAN, B. BUZAN, Dessine-moi l'intelligence, Edition d'organisation,

[123] http://www.entreprises.gouv.fr/files/files/directions_services/politique-et-jeux/innovation/tc2015/technologies-cles-2015-annexes.pdf

[124] Jean Van De Poll, Tidde Westerdijk, contribution à l'étude des flammes d'hydrocarbures propane et acétylène, *Journal de physique et le Radium*, 1940, 1, 8, 359-367.

[125] Frederik Fuest, Robert S. Barlow, Gaetano Magnotti, Andreas Dreizler, Isaac W. Ekoto, Jeffrey A. Sutton, Quantitative acetylene measurements in laminar and turbulent flames using 1D Raman/Rayleigh scattering, *Combustion and Flame* xxx (2015) xxx-xxx

[126] M.U. Alzueta, M. Borruéy, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao, An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor, *Combustion and Flame* 152, 2008, 377–386

[127] Luc-Henry Dorey, Nicolas Bertier, Lionel Tess, Francis Dupoirieux, Soot and radiation modeling in laminar ethylene flames with tabulated detailed chemistry, *Compte Rendu Mecanique* 339, 2011, 756–769.

[128] <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/raman/principes.html>

[129] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2) (2005) 47-99.

[130] H. Oulanti, F. Laurent, T. Le-Huu, B. Durand, J.B. Donnet, Growth of carbon nanotubes on carbon fibers using the combustion oxy-acetylene method, *Carbon* 95, (2015), 261-267

[131] W.A. Herrmann and G. Brauer, *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry*, New-York, 1996, ed. G. Thieme Verlag

[132] J.W. Edwards, G. L. Kington, Thermodynamic properties of ferrocene, vapor pressure and latent heat of sublimation at 25°C by the effusion and thermistor manometer methods, *Trans; faraday Soc.*, 1962, 58, 1323-1333.

[133] L. A. Torres-Gomez, G.Barreiro-Rodriguez, F. Mendez-Ruiz, Vapour pressures and enthalpies of sublimation of ferrocene, cobaltocene and nickelocene, *Thermochemica acta*, 124, (1988), 179-183

[134] J. et P. alexis – *Pratique industrielle des plans d'expériences* – AFNOR – Mars 1999

[135] R. sabre – *Les techniques de l'ingénieur – Plans d'expériences – Méthode Taguchi* - F1006 - 2007

[136] H. Oulanti, *Formation des espèces carbonées dans les flammes: carbinoïdes, microdiamants et nanotubes*, Université de Haute Alsace, 2005

[137] J. H. Fader, Enhanced fine agglomerate Mixture, US patent US 8 247 527, CBP Carbon Industry, Oct 9, 2008.

- [138] NF T 46 047 – Février 2002 – Caoutchouc et produits en caoutchouc - Détermination de la composition des vulcanisats et des mélanges non vulcanisés par thermogravimétrie.
- [139] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, La mise en forme des matières plastiques, 3ème édition, Lavoisier, 1996, 138-141.
- [140] Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Volume 13, Issue 5, pages 1049–1070, May 1975
- [141] C. Flesch, Synthèse de nanocomposites magnétiques à base d'oxyde de fer et de polymères biocompatibles, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2005.
- [142] [HERPIN 1968] Herpin A, Théorie du magnétisme, Dunod, 1968
- [143] J. H. Lehman, M; Terrones, E. Mansfield, K; E. Hurst e, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, carbon, 49 (2011), 2581-2602.
- [144] Li. M., J.S. Qiu, Z. Y. Wang, L. Xing, Selective synthese of fishbone and bamboo shape carbon nanotubes in large scale, http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2007_B012.pdf
- [145] Q. Liu, Z. G. Chen, B. Liu, W. Ren, F. Li, H. Cong, H. M. Cheng, Synthesis of different magnetic carbon nanostructures by the pyrolysis of ferrocene at different sublimation temperatures, carbon, 46, 2008, 1892-1902
- [146] C. M. White, R. Banks, I. Hamerton, J. F. Watts, Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications, Progress in organic Coatings, 90, 2016, 44-53.
- [147] R.A. DiLeo, B.J. Landi, R.P. Raffaele, Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, J. Appl. Phys. 101, 6, 2007, 064307.
- [148] F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, Formation de fibres de carbone à partir du méthane II : Germination du carbone et fusion des particules catalytiques, Carbone, 26, 4, 425-432.
- [149] ZHOU H., PENG Q., HUANG Z., YU Q., CHEN J., KUANG Y., Catalytic graphitization of PAN-based carbon fibers with electrodeposited Ni-Fe alloy, Trans. Nonferrous Mat. Soc., 21, 2001, 581-587
- [150] A. OBERLIN, Carbonisation et Graphitisation, Carbon, 22, 1984, 6, 521-541
- [151] K. Astier, Réduction directe, Techniques de l'ingénieur, M7580, 1998

ANNEXE 1 : CONCEPTION ET PROPRIETES DES MATERIAUX COMPOSITES

Un matériau composite est constitué de deux ou plusieurs matériaux différents et possède des propriétés mécaniques meilleures que celles de chacun des constituants pris séparément. Le plus fréquemment les matériaux composites sont constitués de deux phases principales, la première sous forme fibreuse et la seconde sous la forme d'un liant dénommé matrice ou résine.

Le rôle des fibres est de supporter les efforts appliqués au composite. La nature des fibres est très variée, on note (voir paragraphe 1.6) :

- les fibres de verre,
- les fibres d'aramide,
- les fibres de carbone,
- les fibres à base de polymères thermoplastiques (PE, PA, PP, PET, ...),
- les fibres métalliques
- les fibres de silice, de bore...

Dans ce travail on s'intéressera plus particulièrement aux renforts à fibres longues dont la longueur est supérieure à 50 mm.

Les matrices ont pour rôle de lier les fibres, de transférer les efforts aux fibres et de les protéger contre les agressions extérieures. Les matrices les plus classiques sont les suivantes :

- les résines polyester,
- les résines vinylester,
- les résines époxy,
- les résines phénoliques,
- les résines polyamides,
- les résines acryliques,
- les résines polyesters thermoplastiques,
- les résines de polyéther-éther-cétone,
- les résines polysulfone...

Les quatre premières sont des résines thermodurcissables (TD) elles ont dominé le marché les cinquante dernières années, les suivantes appartiennent à la famille des thermoplastiques (TP) qui se développent de manière exponentielle depuis quelques années, notamment pour leur « facilité » de recyclage et de meilleures propriétés aux chocs. Les procédés de mise en œuvre des résines TP encore peu éprouvés dans le domaine des composites sont en « fort » développement actuellement. L'utilisation des résines TP est encore marginale, mais devrait connaître une très forte croissance dans les dix prochaines années. Dans la suite de ce paragraphe nous nous limiterons à la description des résines TD.

D'un point de vue pratique, les résines doivent en tout premier lieu imprégner les renforts et posséder un minimum de propriétés mécaniques. Que la résine soit TD ou TP il est nécessaire d'amener la résine dans un état de viscosité suffisamment

faible (quelques centaines de mPa.s) et/ou sous une pression suffisante (qui varie selon la viscosité de 0,5 à plus de 10 MPa) pour assurer une bonne imprégnation. Pour les composites à fibres continues, la pression ne peut excéder 1 MPa car dans ce cas les fibres ne restent plus en place et glissent sous l'effet de la pression. Pour les résines TD, la résine est initialement liquide et passe de cet état à l'état solide par des mécanismes chimiques et thermiques. L'imprégnation des renforts par des résines TP est un peu plus compliquée car leur masse moléculaire est plus élevée et naturellement leur viscosité est beaucoup plus importante. Il est nécessaire d'amener la résine à un niveau de fluidité suffisant par voie thermique puis d'assurer une pression assez élevée sur le mélange résine/renforts et enfin d'assurer le refroidissement avant le démoulage. Une méthode plus récente consiste à imprégner les renforts en injectant un mélange fluide de monomères – polymères de bas poids moléculaires qui forment une chaîne macromoléculaire TP après réaction lors du moulage.

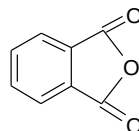
A1.1 Les résines thermodurcissables

Historiquement, depuis les années 1960 ce sont les résines qui ont contribué au développement des matériaux composites, en particulier les résines polyester insaturées. Nous prendrons comme exemples trois types de résines couramment usités pour la fabrication des composites : les polyesters insaturés [98], les vinylesters [99], les époxyes [100-101].

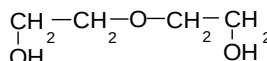
A1.1.1 Les résines polyester insaturées.

Elles sont obtenues après plusieurs étapes. La première consiste en une estérification d'au moins un diacide insaturé, un diacide saturé et un dialcool, les composés de base classiques sont :

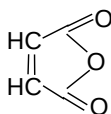
- L'anhydride orthophtalique,



- Le diéthylène glycol,



- L'anhydride maléïque.



Le prépolymère synthétisé est linéaire, il possède une insaturation issue de l'anhydride maléïque. La première étape consiste à estérifier le dialcool avec l'anhydride maléïque.

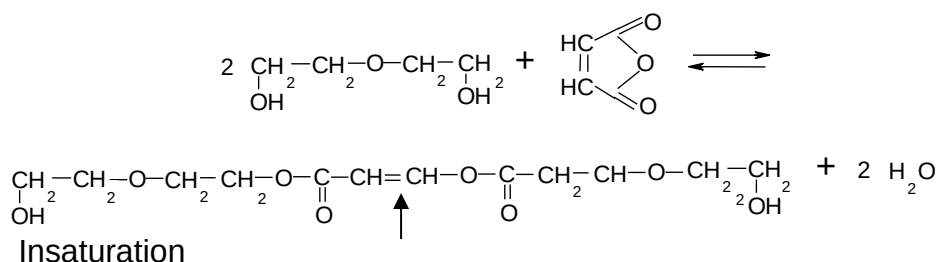


Figure 1 : Estérification du DEG et de l'anhydride maléïque

La seconde étape a pour objet d'allonger la chaîne macromoléculaire en faisant réagir le produit ci-dessus avec l'anhydride phtalique.

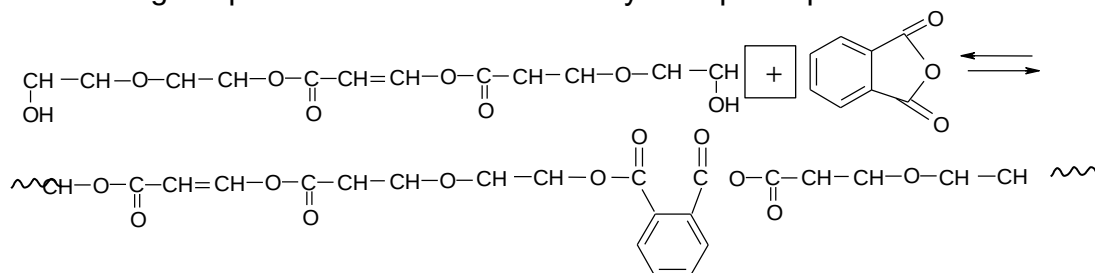


Figure 2 : Estérification du prépolymère maléïque avec l'anhydride phtalique

On obtient ainsi un réseau linéaire dont les propriétés, telles que la réactivité, la conformation, les sites réactifs, la viscosité dépendent des réactifs, de leur concentration initiale et des conditions de synthèse. Pour obtenir un produit liquide un diluant réactif tel que le styrène et/ou des monomères acryliques sont introduits au mélange en quantités assez importantes (plus de 30 %) durant la synthèse. Ce diluant permet de régler la viscosité de la résine, qui varie selon sa masse moléculaire, à une valeur typique 300 mPa.s.

La viscosité de la résine étant ajustée les résines sont en capacité d'imprégner les fibres de renforcement. L'ultime transformation des résines s'effectue chez le fabricant de matériaux en ajoutant à la résine diluée différents promoteurs, accélérateurs, inhibiteurs et catalyseurs (amines, sels métalliques, dérivés phénoliques et peroxydes respectivement) assurant l'ouverture des doubles liaisons des insaturations de la chaîne et de celles du styrène. La résine passe par une phase de gel puis de durcissement rapide accompagné d'un phénomène exothermique.

Leurs propriétés physico-chimiques seront très variables en fonction des monomères de départ. La chimie organique autorise l'utilisation de très nombreux monomères permettant la fabrication de résines aux propriétés très étendues. Ainsi, la température de transition vitreuse se situe entre 60 et 130 °C, les propriétés chimiques sont moyennes, la résistance aux acides et aux solvants traditionnels est assez bonne, en revanche, la résistance aux bases concentrées est faible. L'inconvénient majeur de ces résines est leur retrait lors de la réticulation qui peut être de l'ordre de 7 à 10 % en volume, de ce fait ces résines sont peu utilisées dans des applications structurales. Les polyesters réticulés sont de très bons isolants électriques et thermiques. Comme tous les polymères ils peuvent être chargés notamment pour améliorer leurs propriétés au feu.

A1.1.2 Les résines époxy

Les résines époxy sont réputées pour leurs propriétés mécaniques, leurs très bons comportements thermique et chimique et leur très faible retrait volumique lors de l'étape de réticulation. Elles sont principalement utilisées dans des composites structuraux. La résine DGEBA (DiGlycidyl Ether du Bisphénol A) est la plus classique et la plus connue. Il en existe évidemment de nombreuses autres. Le principe de préparation repose sur la polycondensation en milieu basique du Bisphénol A et de l'épichlorhydrine du glycol.

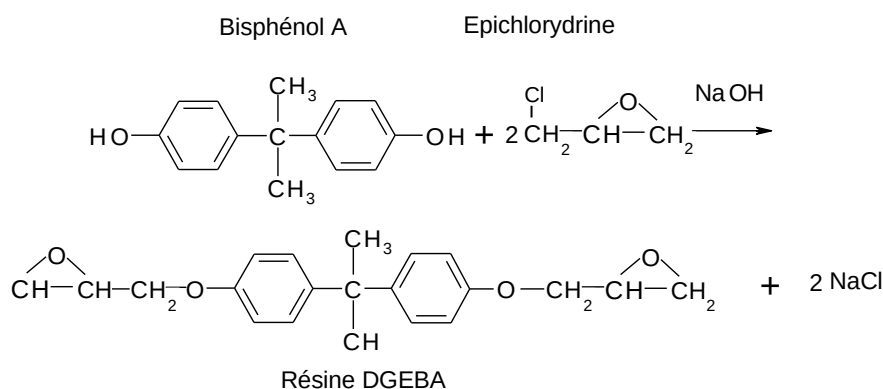


Figure 3 : Principe d'obtention de la résine DGEBA.

Dans cet état la résine DGEBA obtenue est relativement visqueuse (quelques Pa.s) à température ambiante.

La réticulation ultime de la résine se produit après adjonction d'un durcisseur et le cas échéant d'un catalyseur. Le choix des durcisseurs revêt une importance fondamentale quant aux propriétés finales des résines car ils s'intègrent dans l'édifice macromoléculaire. Ils réagissent avec la fonction époxyde pour former un réseau tridimensionnel.

Les durcisseurs sont généralement des amines primaires, secondaires, aliphatiques, aromatiques ou polycycliques. L'usage de certaines amines, notamment aromatiques, a été limité voire prohibé pour des raisons de toxicité. A titre d'exemple, le durcissement par des amines primaires est bien connu, une représentation schématisée est présentée ci-dessous, toutefois la complexité des mécanismes fait que l'on ne connaît pas avec précision le produit prépondérant formé.

L'hydrogène des amines va réagir avec les groupements époxydes selon un mécanisme cationique. Chaque amine est susceptible de réagir avec deux groupes époxydes selon le schéma suivant :

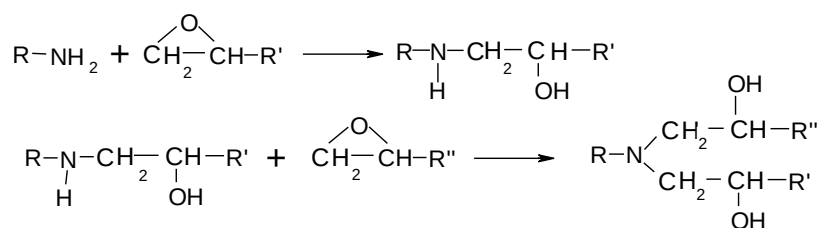


Figure 4 : Mécanisme réactionnel des amines sur les fonctions époxydes.

Les fonctions époxydes peuvent réagir également avec les hydroxyles formés selon le schéma présenté sur la figure 5.

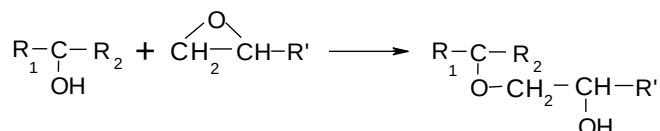


Figure 5 : Réactions époxy / hydroxyles

Ces résines possèdent des températures de transition vitreuse allant de 80°C pour les moins performantes à 180°C pour les résines durcies avec des

diamines aromatiques. Les propriétés chimiques sont bien supérieures à celles des polyester.

En général, ces résines sont plus difficiles à utiliser que les résines polyester, elles nécessitent plus d'énergie pour leur réticulation et le prix d'une formulation standard lui est 4 à 5 fois supérieur.

A1.1.3 Les résines Vinylester

Ces résines se situent à mi-chemin entre les résines polyester insaturées et les résines époxy. Elles sont préparées à partir d'une résine époxy modifiée par un acide acrylique ou méthacrylique. Les résines époxy initiales sont préparées à partir du bisphénol A (cf. fig. 58) ou de novolaque (résine phénolique obtenues à partir du phénol et du formol). On s'intéresse ici particulièrement aux résines vinylester obtenues à partir du Bisphénol A [SCHNEIDER 2003].

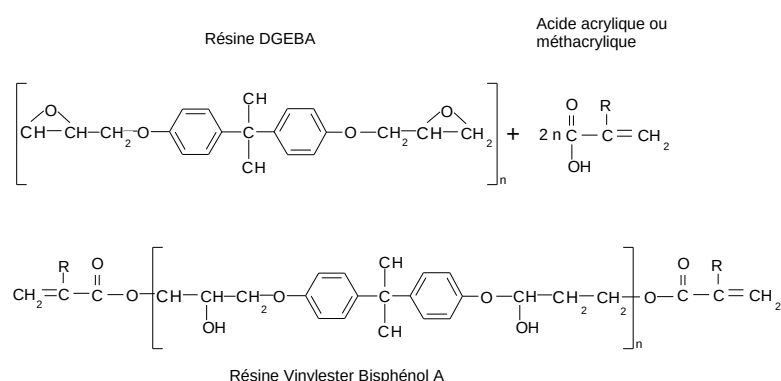


Figure 6 : formule développée des résines vinylester du Bisphénol A

Comme les résines polyester insaturées ces résines sont diluées à hauteur de 30 à plus de 40 % en masse dans un monomère réactif typiquement du styrène. Les mécanismes radicalaires conduisant à la réticulation sont similaires à ceux évoqués dans le paragraphe dédié aux polyester insaturés. Les adjuvants sont également de même nature que pour les polyester.

En revanche, les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques des résines vinylester sont supérieures à celle des polyester. Ceci est essentiellement dû au fait que leur chaîne macromoléculaire est linéaire, sans insaturation, puisque la formation tridimensionnelle de la chaîne s'opère aux extrémités (insaturation de l'acrylique). Les températures de transition vitreuse peuvent aller jusqu'à 150 °C pour certaines formulations.

Propriétés	Symbole	Unité	Polyester insaturé rigide	Polyester insaturé souple	Epoxy rigide	Epoxy souple	Vinylester
Masse volumique	ρ	kg/m ³	1 300	1 300	1 200	1 200	1 200
Résistance en traction	σ_t	MPa	90	49	120	60	80
Module d'Young	E	MPa	4 000	2 100	5 200	200	3 500
Coefficient de Poisson	ν		0,37	0,37	0,38	0,40	0,35
Module de cisaillement	G	MPa	1 460	770	1 880	71	1 300
Résistance en compression	σ_c	MPa	150	80	200	90	140
Allongement à la rupture (T)	ε	%	2 à 3	4	3	5	4
Résistance au cisaillement	τ	MPa	52	28	69	35	46
Dilatation thermique linéaire long	α	x10 ⁶ /K	100	150	40	60	65
Dilatation thermique linéaire trans	α	x10 ⁶ /K	100	150	40	60	65
Conductivité thermique	λ	W/m.K	0,12	0,20	0,17	0,17	0,17
Capacité calorifique massique	Cp	J/g.K	1 300	1 300	1 050	1 050	1 050
Prix		€/kg	2	2	8	8	5
Retrait au moulage	r	%	7	9	1	2	5
Température de transition vitreuse	Tg	°C	80 - 140	40 - 80	110 - 200	60 - 100	100 - 160

Tableau I : Propriétés thermomécaniques standards de quelques résines

A1.2 Propriétés thermomécaniques des matériaux composites.

Les prochains paragraphes sont une synthèse des travaux de Weiss, Manera et Gay [102, 103, 104].

Ce paragraphe établit un résumé de la théorie classique des stratifiés. Les matériaux composites sont discontinus, hétérogènes et parfois fortement anisotropes ce qui requiert un mode de calcul qui leur est propre. Afin de simplifier cette théorie on procède à des homogénéisations notamment à l'échelle microscopique.

Pour des états de contraintes complexes, sur des matériaux *élastiques* purement anisotropes la représentation tensorielle de la loi de Hooke généralisée ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) établit la relation entre la contrainte et la déformation, elle fait intervenir trente-six coefficients pour un matériau triclinique (qui ne possède aucune symétrie du comportement). La loi de comportement sous forme matricielle est la suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (1)$$

C_{ij} = Coefficients de rigidité dans la direction considérée

σ_{ij} = Contraintes normales

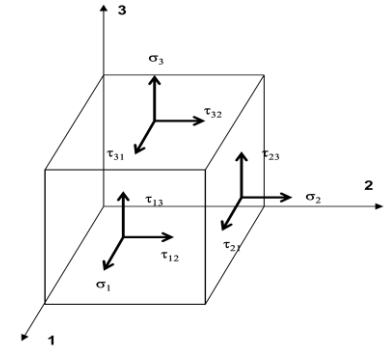
τ_{ij} = Contraintes de cisaillement

ε_{ij} = Déformation linéaires

γ_{ij} = Glissements

Figure : 7 Cube élémentaire sur lequel les Contraintes ont été reportées.

La direction 3 est représentative de l'épaisseur du matériau.



Les coefficients de la matrice (1) ne sont pas indépendants et la matrice est considérée comme symétrique ce qui réduit le nombre de coefficients à vingt et un. La loi de comportement se simplifie encore puisque les matériaux composites possèdent dans la pratique trois axes de symétrie perpendiculaires du comportement, ils sont alors dits « orthotrope »²⁴ contraction de orthogonal et isotrope [WEISS 1983]. Le nombre de coefficient élastiques passe alors à neuf. La loi de comportement sous forme matricielle s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (2)$$

²⁴ On appelle matériau orthotrope un matériau élastique homogène présentant en tout point deux symétries du comportement mécanique, chacune par rapport à un plan, les deux plans étant orthogonaux.

ANNEXES

Les composites à renforts unidirectionnels conduisent à une autre symétrie dite « isotropie transverse »²⁵ liée à l'absence de fibre dans les directions perpendiculaires aux fibres. La loi de comportement n'est plus décrite que par cinq coefficients élastiques indépendants.

Dans les cas précédent le matériau est considéré comme une plaque épaisse et large, s'il est sollicité suivant une des deux directions du plan (1,2) l'épaisseur diminue et la largeur ne bouge pas, c'est l'état de déformation plane. Dans une très large majorité des cas, l'épaisseur est négligeable devant les autres dimensions, elle ne varie pas lors d'une sollicitation dans le plan. C'est l'état de contrainte plane, le tenseur des contraintes en un point M du matériau s'écrit :

$$\sigma(M) = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

On démontre que dans cet état la loi de comportement se simplifie encore et possède quatre coefficients caractéristiques du comportement dans le plan et deux caractéristiques du cisaillement transverse. La transformation de l'état de déformation plane à celui de la contrainte plane fait que les coefficients de rigidité C_{ij} deviennent les coefficients de rigidités réduits dans un état de contrainte plane Q_{ij} .

La loi de comportement devient :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Loi de comportement du stratifié dans le plan dans un état de contrainte plane

$$\begin{bmatrix} \tau_{23} \\ \tau_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{44} & C_{45} \\ C_{54} & C_{55} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Loi de comportement du stratifié en cisaillement transverse

Les matériaux composites sont constitués d'un empilage de couches stratifiées susceptibles de glisser les unes par rapport aux autres, c'est pourquoi le cisaillement transverse joue un rôle essentiel dans le dimensionnement des structures en matériaux composites. Les coefficients τ_{13} et τ_{23} sont représentatifs des contraintes de séparation des couches.

Comme déjà évoqué, il existe des symétries du comportement et les coefficients de couplage $Q_{12} = Q_{21}$, $\tau_{13} = \tau_{31}$ et $\tau_{23} = \tau_{32}$. Les lois de comportement (1 à 6) expriment l'état de contrainte d'un matériau selon les déformations qui lui sont appliquées. Inversement, il est possible de représenter l'état de déformation selon les contraintes appliquées. La loi de comportement devient :

²⁵ On appelle un matériau isotrope transverse un matériau linéairement homogène, pour lequel tout plan passant par un axe privilégié (1) est un plan de symétrie mécanique. Il s'agit d'un cas particulier d'un matériau orthotrope. C'est le cas particulier des composites unidirectionnels.

ANNEXES

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{21} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_6 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} \quad (6)$$

Les coefficients S_{ij} sont appelés coefficients de souplesse, la matrice S_{ij} est l'inverse de la matrice Q_{ij} .

Dans un état de contraintes planes les coefficients Q_{ij} s'expriment comme suit :

$$Q_{11} = \frac{E_x}{(1 - \nu_{xy} \cdot \nu_{yx})} \quad (7)$$

$$Q_{22} = \frac{E_y}{(1 - \nu_{xy} \cdot \nu_{yx})} \quad (8)$$

$$Q_{12} = \frac{\nu_{xy} \cdot E_y}{(1 - \nu_{xy} \cdot \nu_{yx})} \quad (9)$$

$$Q_{21} = \frac{\nu_{yx} \cdot E_x}{(1 - \nu_{xy} \cdot \nu_{yx})} \quad (10)$$

$$Q_{66} = G_{xy} \quad (11)$$

$$Q_{44} = G_{xz} \quad (12)$$

$$Q_{55} = G_{yz} \quad (13)$$

A1.2.1 Propriétés élastiques d'une couche

Nous nous limiterons à la détermination des caractéristiques élastiques dans les directions principales de la couche dans l'hypothèse de contrainte plane. Une couche composite est constituée de plusieurs constituants dont les fibres, la matrice, mais aussi des charges, des additifs et du vide (bulles et porosités). Pour évaluer les caractéristiques d'un pli il est nécessaire de connaître :

1. Les fractions volumiques de chacun des constituants,
 - V_f = Fraction volumique de renfort
 - V_r = fraction volumique de résine
 - V_v = Fraction volumique de vide (*souvent inférieur à 5%*)
 - V_c = Fraction volumique de charges
2. Les masses surfaciques des renforts
 - *Mat de verre de 300 g/m²*
 - *Tissu de carbone de 280 g/m²*
 - *Etc...*
3. L'épaisseur de la couche
 - L'épaisseur de la couche peut-être approximée (sans charges) par l'équation (14) exprimée en mm.

M_s = Masse surfacique de la couche (kg/m²)

ρ_f = Masse volumique des fibres (kg/m³)

$$e = \frac{M_s}{\rho_f \cdot V_f} \cdot 1000 \quad (14)$$

ANNEXES

Pour simplifier la démarche on ne tiendra pas compte des taux de vide et de charges.

Le taux de renfort est le paramètre le plus influant sur les propriétés thermo mécaniques des couches, il est lui-même très dépendant des fibres, de la résine, de sa viscosité et surtout du procédé de mise en œuvre utilisé. Ainsi V_f peut varier sur une plage très large de 0,1 à 0,7 (soit 10% à 70 % en volume). La fraction volumique de fibres est facilement accessible à partir de la fraction massique puisqu'en général on connaît la masse de fibre, la masse de résine.

$$V_f = \frac{M_f}{M_f + (1 - M_f) \cdot \left(\frac{\rho_f}{\rho_r}\right)} \quad (15)$$

M = Fraction massique de renfort

ρ_r = Masse volumique de résine (en kg/m^3)

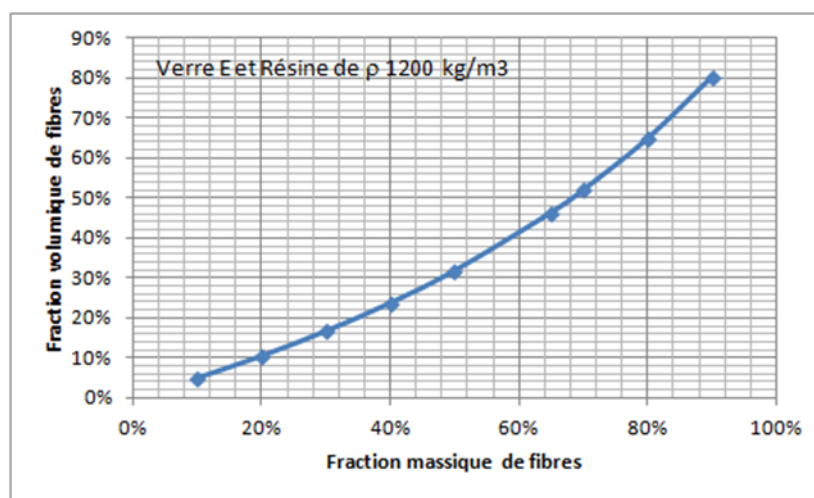


Figure 8 : Relation fraction massique/fraction volumique pour une résine de masse volumique 1200 kg/m^3 et pour de la fibre de verre E.

L'évaluation de propriétés thermo mécaniques des plis s'effectue selon le principe d'homogénéisation. On considère que les propriétés macroscopiques du pli relèvent d'un mélange homogène de fibre et de résine. On représente le Volume Élémentaire Représentatif comme un cube rempli d'une fibre parfaitement cylindrique. La réalité est un peu plus complexe, comme évoqué dans le paragraphe traitant des fibres, la liaison fibres / résine est prépondérante dans le mélange. En faisant une approximation par une loi des mélanges, on considère que cette liaison est parfaitement assurée. Les équations d'Halpin-Tsai [105-106] proposent des équations simples réalistes.

A1.2.1.1 Les mats de verre

Comme déjà évoqué, les mats sont constitués de fibres coupées dont la longueur est de l'ordre de quelques centimètres, liées entre elles par un polymère ajouté après la coupe à hauteur de quelques % en masse. MANERA et Al. [103] déterminent empiriquement les propriétés élastiques des mats de verre :

ANNEXES

$$E_x = E_y = \left[V_f \cdot \left(E_f \cdot \frac{16}{45} + 2 \cdot E_r \right) + \frac{8}{9} \cdot E_r \right] \quad (16)$$

$$G_{xy} = \left[V_f \cdot \left(E_f \cdot \frac{2}{15} + \frac{3}{4} \cdot E_r \right) + 0,33 \cdot E_r \right] \quad (17)$$

A1.2.1.2 Renforts unidirectionnels

Les renforts unidirectionnels sont utilisés pour rigidifier et renforcer une structure dans une seule direction (par exemple skis). Le sens x est ici par convention la direction du renforcement privilégié.

$$E_x = [E_f \cdot V_f + E_r \cdot (1 - V_f)] \quad (18)$$

$$v_{xy} = [v_f \cdot V_f + v_r \cdot (1 - V_f)] \quad (19)$$

$$E_y = \frac{E_r + \beta \cdot V_f \cdot (1 - V_f) \cdot E_f \left(1 - \frac{E_r}{E_f}\right)^2}{1 - V_f \left(1 - \frac{E_r}{E_f}\right)} \quad \beta = 0,197 \quad (20)$$

$$v_{yx} = v_{xy} \cdot \frac{E_y}{E_x} \quad (21)$$

$$G_{xy} = G_r \cdot \frac{G_r \cdot (1 - V_f) + G_f \cdot (1 + V_f)}{G_r \cdot (1 + V_f) + G_f \cdot (1 - V_f)} \quad (22)$$

$$G_r = \frac{E_r}{2(1 + v_r)} \quad (23)$$

$$G_f = \frac{E_f}{2(1 + v_f)} \quad (24)$$

A1.2.1.3 Renforts tissés équilibrés et semi-équilibrés

Les renforts tissés se présentent sous diverses formes comme cela a été vu au chapitre fibres. Les caractéristiques élastiques sont dépendantes du coefficient de déséquilibre (noté k_q). Il est déterminé en fonction de la constitution des tissus. Si les fils sont identiques en chaîne et en trame, alors :

$$k_q = \frac{n_c}{n_c + n_t} \quad (25)$$

n_c = nombre de fils sens chaîne

n_t = nombre de fils sens trame

Si les fils sont différents, une façon d'accéder à ce coefficient repose sur la mesure de la masse des fils en chaîne et en trame.

$$k_q = \frac{M_c}{M_c + M_t} \quad (26)$$

ANNEXES

Lorsque le coefficient de déséquilibre est de 0,5 le tissu est dit équilibré. Les constantes élastiques du pli peuvent être calculées par plusieurs méthodes. L'une d'elle consiste à décomposer le renfort en plis unidirectionnels superposés. Le volume de renfort est constant pour tout le pli Le pli à 0° est la direction x de la chaîne et celui à 90 ° est la direction y de la trame. Ceci revient à considérer un matériau multicouche et à faire une homogénéisation. Chaque couche possède les coefficients élastiques d'une couche unidirectionnelle. Soit :

$$E_x^{ch,UD}, E_y^{ch,UD}, \nu_{xy}^{ch,UD}, G_{xy}^{ch,UD} \text{ et } E_x^{tr,UD}, E_y^{tr,UD}, \nu_{xy}^{tr,UD}, G_{xy}^{tr,UD}$$

Par exemple, $E_x^{ch,UD}$ = Module d'Young de la couche unidirectionnelle dans la direction de la chaîne du tissu

Les propriétés des couches unidirectionnelles sont déterminées selon les équations (18 à 24) précédentes.

On calcule un coefficient β caractéristique des UD en chaîne et en trame :

$$\beta^{ch} = \frac{1}{1 - \frac{E_x^{ch,UD}}{E_y^{ch,UD}} \cdot \nu_{xy}^{ch,UD}^2} \quad (27)$$

$$\beta^{tr} = \frac{1}{1 - \frac{E_x^{tr,UD}}{E_y^{tr,UD}} \cdot \nu_{xy}^{tr,UD}^2} \quad (28)$$

Les propriétés élastiques du tissu deviennent :

$$E_x^{Tissu} = (1 - \beta) \cdot [k_q \cdot \beta^{ch} \cdot E_x^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot E_y^{tr,UD}] \quad (29)$$

$$E_y^{Tissu} = (1 - \beta) \cdot [k_q \cdot \beta^{ch} \cdot E_y^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot E_x^{tr,UD}] \quad (30)$$

$$\nu_{xy}^{Tissu} = \frac{k_q \cdot \beta^{ch} \cdot \nu_{xy}^{ch,UD} \cdot E_y^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot \nu_{xy}^{tr,UD} \cdot E_y^{tr,UD}}{k_q \cdot \beta^{ch} \cdot E_y^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot E_x^{tr,UD}} \quad (31)$$

$$G_{xy}^{Tissu} = k_q \cdot G_{xy}^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot G_{xy}^{tr,UD} \quad (32)$$

Avec β eq. (33):

$$\beta = \frac{[k_q \cdot \beta^{ch} \cdot \nu_{xy}^{ch,UD} \cdot E_y^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot \nu_{xy}^{tr,UD} \cdot E_y^{tr,UD}]^2}{[k_q \cdot \beta^{ch} \cdot E_x^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot E_y^{tr,UD}] \cdot [k_q \cdot \beta^{ch} \cdot E_y^{ch,UD} + (1 - k_q) \cdot \beta^{tr} \cdot E_x^{tr,UD}]}$$

A1.2.1.4 Etude du comportement en dehors des axes principaux

Les équations précédentes fournissent les constantes élastiques du matériau dans les directions principales x et y des renforts. Toutefois, il est courant que les plis soient sollicités en dehors de ces directions. C'est pourquoi il est nécessaire de déterminer le comportement du pli suivant deux nouveaux axes orthogonaux décalés de x et y d'un angle α . L'angle α sera considéré comme

ANNEXES

positif lorsqu'il faudra tourner dans le sens trigonométrique pour passer de l'axe O1 vers l'axe Ox., tel que représenté sur la figure 9 suivante.

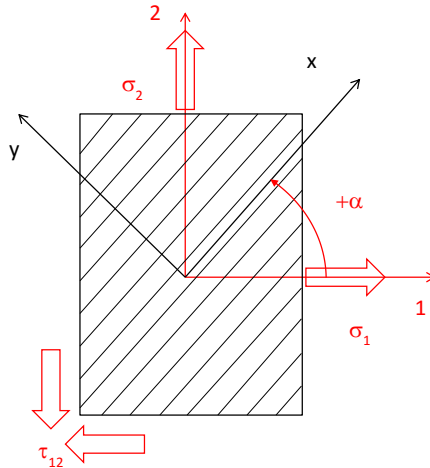


Figure 9 : représentation schématique du changement de repère

En d'autres termes, connaissant l'état de contraintes dans le système d'axes 1, 2, il est possible de déterminer les contraintes dans le système d'axe principal. En 1948, TIMOSHENKO donnait l'équation permettant le changement de repère.

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= \sigma_1 \cos^2 \alpha + \sigma_2 \sin^2 \alpha + 2 \sin \alpha \cos \alpha \tau_{12} \\
 \sigma_y &= \sigma_1 \sin^2 \alpha + \sigma_2 \cos^2 \alpha - 2 \sin \alpha \cos \alpha \tau_{12} \\
 \sigma_z &= \sigma_3 \\
 \tau_{yz} &= \tau_{23} \cos \alpha + \tau_{31} \sin \alpha \\
 \tau_{xz} &= -\tau_{23} \sin \alpha + \tau_{31} \cos \alpha \\
 \tau_{yz} &= -\sigma_1 \sin \alpha \cos \alpha + \sigma_2 \sin \alpha \cos \alpha + (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) \tau_{12}
 \end{aligned}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C^2 & S^2 & 0 & 0 & 2SC \\ S^2 & C^2 & 0 & 0 & -2SC \\ 0 & 0 & C & S & 0 \\ 0 & 0 & -S & C & 0 \\ -SC & SC & 0 & 0 & C^2 - S^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{21} \end{bmatrix} \quad (34)$$

La matrice (34) est la matrice de passage fournissant la valeur des contraintes dans les axes principaux (les directions des fibres) après détermination des contraintes en dehors de ces axes. Une même matrice est applicable aux déformations mais elle n'est pas identique.

De même que pour les repères principaux, connaissant un état de contrainte ou un état de déformation on peut déterminer respectivement les déformations et les contraintes résultantes par l'intermédiaire d'une matrice de rigidité faisant intervenir les coefficients de rigidité réduits hors des axes principaux. En contrainte plane on trouve :

ANNEXES

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{13} \\ \bar{Q}_{21} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{23} \\ \bar{Q}_{31} & \bar{Q}_{31} & \bar{Q}_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (35)$$

$$\bar{Q}_{13} = \bar{Q}_{31} \text{ et } \bar{Q}_{23} = \bar{Q}_{32}$$

Ces coefficients sont représentatifs du couplage entre les contraintes normales et le cisaillement généré par l'orientation hors axes des renforts. Plus clairement, une variation de longueur sous une contrainte normale hors axes des fibres engendre une déformation angulaire et inversement.

Avec :

$$\bar{Q}_{11} = V1 + V2 \cos 2\alpha + V3 \cos 4\alpha \quad (36)$$

$$\bar{Q}_{22} = V1 - V2 \cos 2\alpha + V3 \cos 4\alpha \quad (37)$$

$$\bar{Q}_{12} = V4 - V3 \cos 4\alpha \quad (38)$$

$$\bar{Q}_{33} = V5 - V3 \cos 4\alpha \quad (39)$$

$$\bar{Q}_{13} = \frac{1}{2} V2 \sin 2\alpha + V3 \sin 4\alpha \quad (40)$$

$$\bar{Q}_{23} = \frac{1}{2} V2 \sin 2\alpha - V3 \sin 4\alpha \quad (41)$$

$$\bar{C}_{44} = C_{44} \cos^2 \alpha - C_{55} \sin^2 \alpha \quad (42)$$

$$\bar{C}_{45} = (C_{55} - C_{44}) \cos \alpha \sin \alpha \quad (43)$$

$$\bar{C}_{55} = C_{44} \sin^2 \alpha + C_{55} \cos^2 \alpha \quad (44)$$

Les constantes V_n sont des termes invariants quel que soit l'angle d'orientation du pli.

$$V1 = \frac{1}{8} (3Q_{11} + 3Q_{22} + 3Q_{12} + 4Q_{33}) \quad (45)$$

$$V2 = \frac{1}{2} (Q_{11} - Q_{22}) \quad (46)$$

$$V3 = \frac{1}{8} (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 4Q_{33}) \quad (47)$$

$$V4 = \frac{1}{8} (Q_{11} + Q_{22} + 6Q_{12} + 4Q_{33}) \quad (48)$$

$$V5 = \frac{1}{8} (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} + 4Q_{33}) = \frac{1}{2} (V1 - V4) \quad (49)$$

Ces invariants basés sur les relations trigonométriques ont été proposés par HALPIN, TSAI et PAGANO [105-110].

Par exemple, il est possible d'évaluer le coefficient de rigidité $\bar{Q}_{11}$ pour un composite unidirectionnel ($k_q = 0,95$) Verre E / Résine époxy imprégné à raison de 60 % de renforts en volume. Les constantes élastiques calculées sont :

E_x en MPa selon eq. (17)	43 410
E_y en MPa selon eq. (19)	10 298
ν_{xy} selon eq. (18)	0,26
ν_{yx} selon eq. (20)	0,06

ANNEXES

G_{xy} en MPa selon eq. (21)	5 597
Densité en kg/m^3 selon loi des mélanges	1 964

Tableau II : Propriétés élastiques d'un composite verre E – Résine Epoxy

Après détermination du coefficient de rigidité réduit Q_{11} (eq. 8) puis de celui du coefficient de rigidité réduit hors axes $\bar{Q}_{11}$ à l'aide des équations (45, 46, 47 et 36), on peut tracer le graphe suivant :

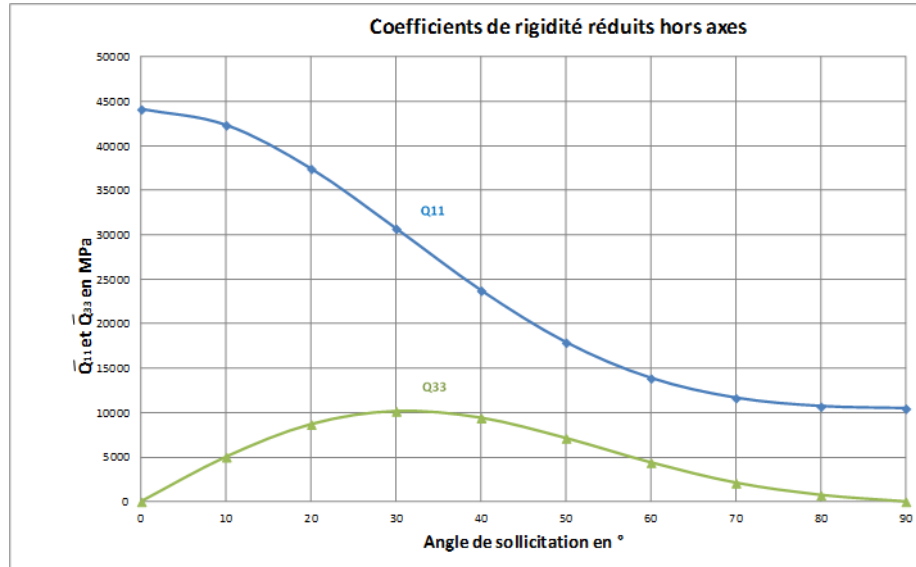


Figure 10 : Variations de $\bar{Q}_{11}$ et $\bar{Q}_{33}$ en fonction de l'orientation de la sollicitation par rapport aux fibres.

A1.2.1.5 Coefficients de dilatation

Une variation de température entraîne une dilatation thermique du matériau du pli. On peut évaluer simplement les coefficients de dilatation par les équations suivantes basées sur la loi des mélanges :

$$\alpha_x = \frac{(V_f E_f \alpha_f + V_r r \alpha_r)}{E_x} \quad (50)$$

$$\alpha_y = \frac{(V_f E_f \alpha_f + V_r r \alpha_r)}{E_y} \quad (51)$$

Les contraintes générées dans le pli consécutivement à une variation thermique s'expriment sous forme matricielle comme suit :

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_x^T \\ \varepsilon_y^T \end{bmatrix} \quad (52)$$

A1.2.1.6 Prévision de la rupture et critères de rupture

On identifie plusieurs modes d'endommagements principaux susceptibles de provoquer la rupture des plis : la rupture de la résine, la rupture et le flambement des fibres, la décohésion fibre – résine aux interfaces, le délaminage des couches. Ils surviennent à l'issue de sollicitations en traction en compression,

ANNEXES

en flexion, en cisaillement de manière statique ou dynamique ou même consécutivement à des agressions extérieures.

Par exemple, on constate lors d'une sollicitation en traction dans la direction perpendiculaire aux fibres que la rupture d'un pli unidirectionnel survient suite à des décohésions à l'interface fibre matrice et/ou des ruptures de la matrice. On observe des fissures transverses (intra laminaires) dans les plis à 90° par rapport à l'axe de chargement. Ces ruptures sont très précoces.

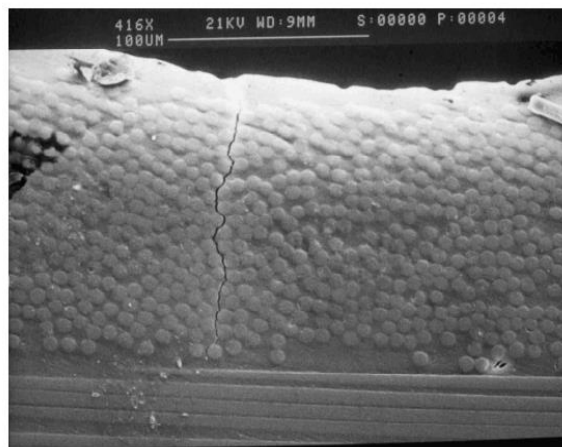
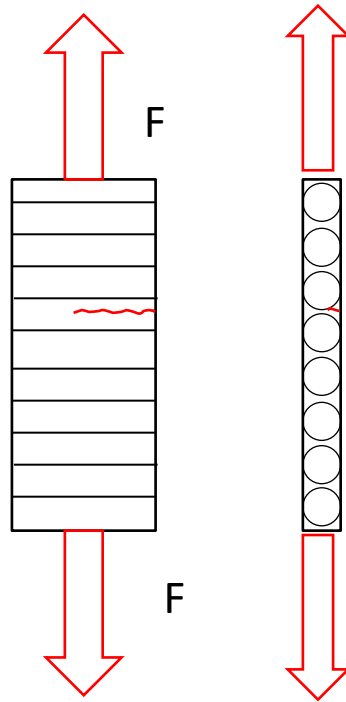


Figure 11 : Cliché montrant la rupture de la résine d'un pli sous une sollicitation en traction.

ANNEXES

La résistance des plis aux sollicitations est largement dépendante du taux de renfort, de la nature et des propriétés de la résine, des ensimages. Pour évaluer ces résistances on procède aux mêmes principes d'homogénéisation que pour les caractéristiques thermomécaniques. Ceci suppose que le comportement du matériau est purement élastique et qu'il conserve ses propriétés jusqu'à la limite ultime. Ce qui ne se vérifie jamais, sauf peut-être dans le cas évoqué dans l'exemple ci-dessus, car la rupture est une combinaison des mécanismes précédents. L'évaluation des contraintes à la rupture en traction et en compression s'effectue selon deux hypothèses :

- l'allongement des fibres est inférieur à celui de la matrice,
- l'allongement des fibres est supérieur à celui de la matrice

$$\sigma_{xt} = [Vf.Ef + (1 - Vf)Er]. \frac{\sigma_r}{Ef} \quad (53)$$

$$\sigma_{xt} = [Vf.Ef + (1 - Vf)Er]. \frac{\sigma_m}{Em} \quad (54)$$

L'équation (53) est représentative d'un pli dont les fibres possèdent un allongement à la rupture supérieur à celui de la résine. L'équation (54) est représentative de la seconde hypothèse.

Pour le composite Verre E – Epoxy dont les propriétés sont décrites dans le tableau XXIV, il vient respectivement :

$$\sigma_{xt} = 43410. \frac{2500}{73000} = \mathbf{1425 \text{ MPa}}$$

$$\sigma_{xt} = 43410. \frac{125}{4500} = \mathbf{1205 \text{ MPa}}$$

Soit une différence assez considérable due à la fragilité de la résine, l'expérience montre que l'on est assez souvent entre les deux. La résistance en compression est plus affectée par le micro-flambement des fibres que par la fragilité de la résine, c'est pourquoi on utilise l'équation (53) en intégrant les propriétés en compression des fibres et de la résine.

Pour ce qui est de l'estimation de la contrainte de cisaillement, il existe peu de modèles, car elle est plus dépendante de la chimie que de la mécanique ainsi les interfaces ont un rôle prépondérant sur cette caractéristique. Les ordres de grandeurs des contraintes ultimes de cisaillement sont compris entre 10 et 100 MPa. La plus faible valeur étant représentative de plis à base de mat de verre avec un fort taux de résine, la plus élevée est caractéristique d'un composite carbone HR – époxy avec un fort taux de renfort.

Compte tenu du caractère anisotrope des plis, des sollicitations multiples y compris hors des axes des fibres auxquels ils sont soumis, on introduit des critères de ruptures énergétiques extensions du critère de Tresca / Von-Mises spécifiques aux matériaux composites. Il s'agit de critères basés sur la quantité d'énergie de déformation maximale par unité de volume du matériau. Il fait intervenir toutes les composantes du tenseur de contraintes.

Les plus utilisés sont les critères de Tsai-Hill et Tsai-Wu. Dans le cas de l'état de contrainte plane et en intégrant le comportement en cisaillement interlaminaire le critère de Tsai-Hill prend la forme de l'équation suivante :

ANNEXES

$$\left(\frac{\sigma_x}{X}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{Y}\right)^2 - \left(\frac{\sigma_x \sigma_y}{X^2}\right) + \left(\frac{\tau_{xy}^2}{S_{xy}^2}\right) + \left(\frac{\tau_{yx}^2}{S_{yx}^2}\right) + \left(\frac{\tau_{yz}^2}{S_{yz}^2}\right) = 1 \quad (55)$$

Avec :

X : résistance ultime en traction longitudinale (parallèlement aux fibres),

X' : résistance ultime en compression longitudinale,

Y : résistance ultime en traction transversale (perpendiculairement aux fibres),

Y' : résistance ultime en compression transversale,

S : résistance ultime en cisaillement plan et interlaminaire.

Les résistances ultimes en compression et en traction étant différentes, il convient d'intégrer le coefficient en traction ou en compression aux dénominateurs de l'équation (55).

Il est préférable de déterminer ces contraintes ultimes par des essais normalisés conduits sur des éprouvettes représentatives du composite et du procédé de mise en œuvre.

Le critère de Tsai-Wu – en l'état de contrainte plane - est également très utilisé, il introduit des coefficients de couplage supplémentaires qui prennent en compte les différences de comportement en traction et en compression et qui confèrent au modèle une meilleure précision que le critère de Tsai-Hill. Dans le cas de contraintes axiales et pour des conditions de symétries classiques pour des stratifiés, l'expression du critère est la suivante :

$$F_{xx}\sigma_x^2 + F_{yy}\sigma_y^2 + F_{ss}\sigma_s^2 + 2F_{xy}\sigma_x\sigma_y + F_x\sigma_x + F_y\sigma_y = 1 \quad (56)$$

$$F_x = \frac{1}{X} - \frac{1}{X'} \quad (57)$$

$$F_{yy} = \frac{1}{YY'} \quad (58)$$

$$F_{xx} = \frac{1}{XX'} \quad (59)$$

$$F_y = \frac{1}{Y} - \frac{1}{Y'} \quad (60)$$

$$F_{ss} = \frac{1}{S^2} \quad (61)$$

Tsai propose la relation suivante pour le coefficient F_{xy} qui est le plus complexe à déterminer car il nécessite un essai biaxial :

$$F_{xy} = \frac{-1}{2\sqrt{XX'YY'}} \quad (62^\circ)$$

Il existe d'autres critères dont le critère de Hoffmann conduisant à des résultats similaires.

Les critères de rupture permettent d'évaluer le niveau d'endommagement du pli. Lorsque le critère est supérieur ou égal à 1 il y a rupture. Ils font référence lors des étapes de dimensionnement des structures. Ainsi on définit un coefficient de sécurité basé sur ces critères.

A1.2.2 Propriétés des matériaux composites multicouches

Les matériaux composites sont constitués de plis de natures différentes dont chacun d'entre eux remplit une fonction. Ainsi, en surface on applique un revêtement de décoration (peinture, gel-coat, top-coat) suivi d'une couche faiblement renforcée (renforts voiles ou mats de verre) pour l'aspect de surface puis sont appliquées les couches de renforcement (tissus, UD, multiaxiaux, ...) qui confèrent à la structure la rigidité et la résistance. Le comportement d'un matériau multicouche composite fait apparaître l'existence de couplages entre les déformations et les courbures.

Connaissant les caractéristiques de chaque couche, quelles sont les caractéristiques globales du matériau composite ?

En appliquant un état de contrainte au matériau, quelles sont les contraintes exercées dans chaque couche ?

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de formuler plusieurs hypothèses :

- Le matériau multicouche est de faible épaisseur par rapport aux autres dimensions,
- Les couches sont parfaitement liées les unes aux autres,
- Toute droite normale à la surface avant déformation, reste droite et normale à la surface après déformation,
- Les repères Oxyz de référence du matériau est tel que Oxy correspond au plan moyen, Oz correspond à la direction perpendiculaire,
- Les surfaces extérieures du stratifié sont repérées $z = \pm \frac{h}{2}$ par rapport au plan moyen géométrique (PMG),
- Le comportement du composite est élastique,
- Les déformations sont faibles,
- Les déplacements sont des fonctions linéaires de z ,
- Les contraintes de cisaillement interlaminaires sont nulles à la surface de l'élément.

L'ensemble de ces hypothèses consiste à exprimer que nous nous limiterons à l'étude de matériaux composites multicouches dans un état de contrainte plane et dans des domaines de petites déformations.

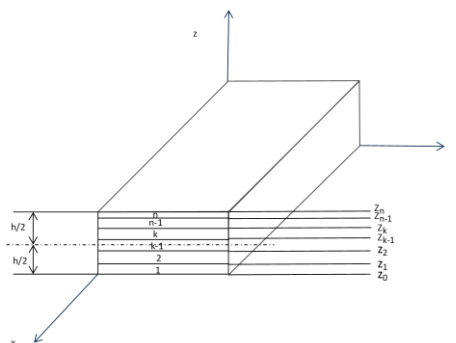


Figure 12 : Schéma d'un matériau multicouche, procédure de décomposition des couches.

A1.2.2.1 Eléments de réduction

Chaque couche ayant des propriétés différentes, la contrainte ne peut pas être représentative de l'état de charge du multicouche puisque celle-ci varie suivant

ANNEXES

l'épaisseur (on considère que le multicouche à la même largeur). En revanche, il est possible d'écrire l'équilibre des forces au sein du matériau grâce à l'introduction d'éléments de réduction de la contrainte dans l'épaisseur représentant la charge totale supportée par un matériau d'épaisseur e et de largeur unité. On écrit de façon générale pour les charges en traction – compression et cisaillement :

$$N_x = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \sigma_x dz \quad (63)$$

N_x représente la charge supportée par un multicouche d'épaisseur e et de largeur unité dans la direction x .

$$N_y = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \sigma_y dz \quad (64)$$

N_y représente la charge supportée par un multicouche d'épaisseur e et de largeur unité dans la direction y .

$$N_{xy} = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \tau_{xy} dz \quad (65)$$

N_{xy} représente le cisaillement en membrane par unité de largeur dans la direction y .

Les éléments de réduction N_x, N_y, N_{xy} s'expriment en N.mm ou MPa.mm

Les éléments de réduction pour le comportement en flexion et en torsion :

$$M_x = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \sigma_x z dz \quad (66)$$

M_x est le moment fléchissant d'axe y dû aux contraintes σ_x par unité de largeur dans la direction x

$$M_y = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \sigma_y z dz \quad (67)$$

M_y est le moment fléchissant d'axe x dû aux contraintes σ_y par unité de largeur dans la direction y

$$M_{xy} = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \tau_{xy} z dz \quad (68)$$

M_{xy} est le moment de torsion d'axe x ou y dû aux contraintes τ_{xy} par unité de largeur suivant la direction y ou x .

Les éléments de réduction M_x, M_y, M_{xy} s'expriment en N ou MPa.mm²

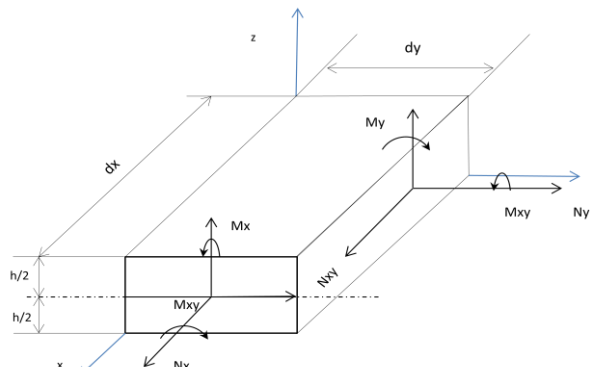


Figure 13 : Schéma d'un matériau multicouche et description des éléments de réduction.

A1.2.2.2 Relations entre déformations et déplacements

Les déplacements du plan moyen géométrique (PMG) sont désignés par u_0 et v_0 suivant les directions x et y et par w suivant la direction z . l'hypothèse des faibles déformations permet d'exprimer les déformations du PMG comme suit :

$$\varepsilon_x^0 = \frac{\delta u_0}{\delta y} \quad (70)$$

$$\varepsilon_y^0 = \frac{\delta v_0}{\delta y} \quad (71)$$

$$\gamma_{xy}^0 = \frac{\delta u_0}{\delta y} + \frac{\delta v_0}{\delta x} \quad (72)$$

L'établissement des relations entre les déplacements et les déformations consiste à déterminer les déformations d'un point situé à une distance z_c du PMG.

La figure 13 suivante représente une section droite adb du matériau multicouche avant déformation. Sous l'action de charges extérieures, le point d situé sur le PMG se déplace d'une quantité u_0 suivant la direction x . On admet que la ligne adb reste plane et perpendiculaire au PMG (Love-Kirchoff). Au cours de la rotation de la droite adb autour du point d , le point c va se déplacer d'une quantité $-z_c \cdot \sin \beta$, le signe négatif indique que le déplacement s'effectue selon les x négatifs.

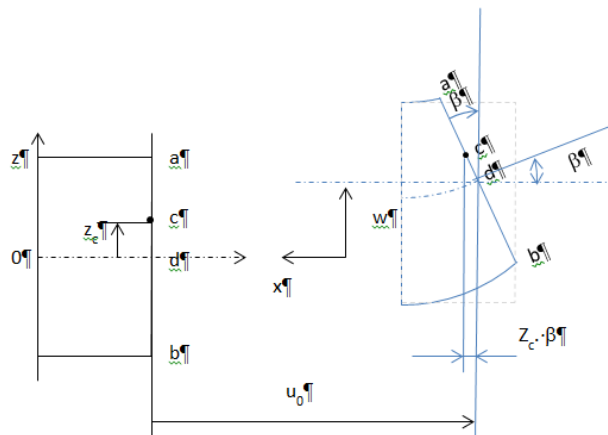


Figure 13 : Schéma d'une section droite soumise à une charge de traction et à un moment fléchissant.

L'angle β étant très faible, il est possible de le confondre avec son sinus et l'on peut écrire que :

$$-z_c \cdot \sin \beta = -z_c \cdot \beta \quad (73)$$

ANNEXES

Le déplacement total du point c sera donc égal à la somme des déplacements relatifs du PMG (u_0) et à la rotation de la section droite adb ($-z_c.\beta$).

$$u_c = u_0 - z_c. \beta \quad (74)$$

L'angle β correspond également à l'angle formé par la tangente à la déformée du PMG, avec l'horizontale, en d. L'équation de cette déformée est une fonction de x et y et la tangente en d prend la forme suivante :

$$\tan \beta = \beta = \frac{\delta w}{\delta x} \quad (75)$$

On obtient donc :

$$u = u_0 \pm z. \frac{\delta w}{\delta y} \quad (76)$$

Pour la direction y :

$$v = v_0 \pm z. \frac{\delta w}{\delta y} \quad (77)$$

En combinant les équations (69 à 76) il devient possible d'établir les relations entre déplacements et déformations :

$$\epsilon_x = \frac{\delta u}{\delta x} = \frac{\delta \left(u_0 \pm z. \frac{\delta w}{\delta x} \right)}{\delta x} = \frac{\delta u_0}{\delta x} \pm z. \frac{\delta^2 w}{\delta x^2} = \epsilon_x^0 \pm z. \frac{\delta^2 w}{\delta x^2} \quad (78)$$

$$\epsilon_y = \frac{\delta v}{\delta y} = \frac{\delta \left(v_0 \pm z. \frac{\delta w}{\delta y} \right)}{\delta y} = \frac{\delta v_0}{\delta y} \pm z. \frac{\delta^2 w}{\delta y^2} = \epsilon_y^0 \pm z. \frac{\delta^2 w}{\delta y^2} \quad (79)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\delta u}{\delta y} + \frac{\delta v}{\delta x} = \frac{\delta u_0}{\delta y} + \frac{\delta v_0}{\delta x} \pm 2z. \frac{\delta^2 w}{\delta x \delta y} = \gamma_{xy}^0 \pm 2z. \frac{\delta^2 w}{\delta x \delta y} \quad (80)$$

On peut écrire ces relations en fonction de l'inverse des rayons de courbures ($\frac{1}{r}$) :

$$\frac{1}{r_x} = k_x = -\frac{\delta^2 w}{\delta x^2} \quad (81)$$

$$\frac{1}{r_y} = k_y = -\frac{\delta^2 w}{\delta y^2} \quad (82)$$

$$\frac{1}{r_{xy}} = k_{xy} = -2 \frac{\delta^2 w}{\delta x \delta y} \quad (83)$$

On obtient finalement :

$$\epsilon_x = \epsilon_x^0 + z k_x \quad (84)$$

$$\epsilon_y = \epsilon_y^0 + z k_y \quad (85)$$

ANNEXES

$$\gamma_{xy} = \gamma_{xy}^0 + z k_{xy} \quad (86)$$

En tout point du stratifié l'état de déformation $[\varepsilon]$ peut-être déterminé à partir de la déformation $[\varepsilon^0]$ et de la courbure $[k]$ du PMG :

$$[\varepsilon] = [\varepsilon^0] + z \cdot [k] \quad (87)$$

A1.2.2.3 Relations entre les éléments de réduction et les déformations.

Les éléments de réduction N_{ij} et M_{ij} ont été définis dans le paragraphe 1.8.2.2.1, ils forment un système équivalent à l'état de contrainte appliqué au PMG. Les déformations d'un point quelconque du multicouche et les courbures prises par le PMG lors d'une sollicitation ont également été définies.

Il convient d'établir les relations qui les unissent. Les relations contraintes déformations sont connues à travers la loi de Hooke. L'indice k (différent des courbures) représente la couche "k" considérée.

$$[\sigma]_k = [\bar{Q}_{ij}]_k [\varepsilon_{ij}] \quad (88)$$

En combinant les équations (86 et 87) on exprime l'état de contrainte d'une couche en fonction des déformations et des courbures prises par le PMG.

$$[\sigma_{ij}]_k = [\bar{Q}_{ij}]_k \cdot [\varepsilon^0] + z \cdot [\bar{Q}_{ij}]_k [k] \quad (89)$$

Les éléments de réductions des contraintes sont notés :

$$[N] = \begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{bmatrix} = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} [\sigma] \cdot dz = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \cdot dz \quad (90)$$

$$[M] = \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} [\sigma] z \cdot dz = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} z \cdot dz \quad (91)$$

Dans un stratifié les contraintes ne sont pas identiques d'une couche à l'autre, elles sont aussi discontinues, les efforts s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{bmatrix} = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} [\bar{Q}_{ij}]_k \cdot [\varepsilon^0] \cdot dz + \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} [\bar{Q}_{ij}]_k [k] z \cdot dz \quad (92)$$

Les déformations et les courbures du PMG sont indépendantes de la côte de la couche (z) et peuvent être sorties de l'intégrale. Les coefficients de la matrice de rigidité $[\bar{Q}_{ij}]_k$ varient d'une couche à l'autre et sont constants pour l'épaisseur de chaque couche soit $z_k - z_{k-1}$.

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} [\bar{Q}_{ij}]_k \cdot [\varepsilon^0] \cdot dz = \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k \cdot \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} dz \quad (93)$$

ANNEXES

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} [\bar{Q}_{ij}]_k \cdot [k] \cdot z \cdot dz = \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k \cdot \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} z \cdot dz \quad (94)$$

Après intégration on obtient :

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k - z_{k-1}) \cdot [\varepsilon^0] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \cdot [k] \quad (95)$$

En posant :

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k - z_{k-1}) \quad (96)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \quad (97)$$

On obtient :

$$[N] = [A][\varepsilon^0] + [B][k] \quad (98)$$

Après une démarche identique pour les moments de flexion et de torsion on obtient finalement :

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \cdot [\varepsilon^0] + \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \cdot [k] \quad (99)$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (100)$$

$$[M] = [B][\varepsilon^0] + [D][k] \quad (101)$$

La loi de comportement du stratifié homogénéisé est donc la suivante :

$$\begin{bmatrix} N \\ M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & D \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon^0 \\ k \end{bmatrix} \quad (102)$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \\ M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & B_{31} & B_{32} & B_{33} \\ B_{11} & B_{12} & B_{13} & D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} & D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} & D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \\ k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{bmatrix} \quad (103)$$

ANNEXES

Les coefficients A sont caractéristiques des propriétés en traction et en compression. Les coefficients D sont représentatifs des propriétés en flexion et torsion. Les coefficients B sont représentatifs du couplage susceptible d'exister lorsqu'ils ne sont pas nuls entre les contraintes normales et les contraintes de flexion et de torsion. Ainsi, les déformations dépendent de la déformation plane du PMG $[\varepsilon^0]$ et des courbures $[k]$. Les coefficients B sont parfois nuls lorsque le stratifié présente un empilage de plis symétrique par rapport au PMG.

On dit qu'il y a couplage entre extension et flexion, en d'autres termes, lors d'un essai traction sur une éprouvette dont l'empilage est dissymétrique il y a torsion.

Les courbures k_x, k_y, k_{xy} sont l'inverse des rayons de courbure $\frac{1}{r_x}, \frac{1}{r_y}, \frac{1}{r_{xy}}$. La numérotation des couches s'effectue dans le sens croissant de bas en haut. L'épaisseur du pli est définie par $e = z_k - z_{k-1}$, l'indice k correspond au numéro du pli. Le signe de z est négatif quand les couches sont situées sous le PMG. Ainsi, pour un stratifié de 3 mm d'épaisseur :

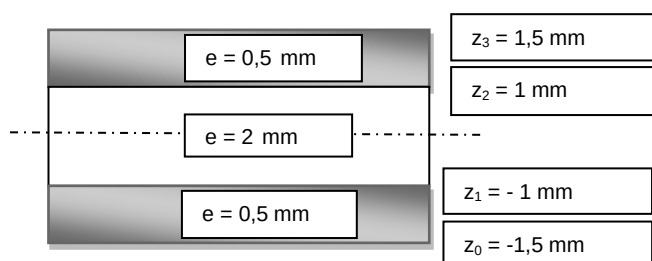


Figure 14 :
numérotation
des couches et
côtes z du pli.

La résolution de la matrice (103) nous fournit les efforts et moments engendrés par l'application d'une déformation, inversement, l'application d'un effort et/ou d'un moment créent une déformation et/ou une courbure. On inverse alors la matrice (102) :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon^0 \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & D \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon^0 \\ k \end{bmatrix} \quad (104)$$

Les cas les plus simples à traiter, mais aussi ceux qui assurent un très bon comportement à long terme des composites sont ceux des stratifiés équilibrés-symétriques et orthogonaux-symétriques, le couplage extension-flexion disparaît. De tels stratifiés ne sont pas sensibles aux phénomènes de déformations et gauchissements susceptibles de survenir notamment lors de sollicitations thermiques. Dans la réalité un stratifié est assez fréquemment déséquilibré pour des raisons d'aspect, de coût, de fonctionnalités de surface (réservoirs), ...c'est la raison pour laquelle ce couplage doit être appréhendé dès la conception du matériau.

Pour être exhaustif, il convient de décrire le comportement du stratifié lorsqu'il est soumis à un cisaillement transverse. Les équations précisées ici sont simplificatrices dans la mesure où la contrainte de cisaillement transverse est considérée constante dans l'épaisseur. Pagano et al. [PAG 69, PAG 70 et PAG 71] ont conduits des travaux menant à des solutions plus exactes en se basant sur l'élasticité tridimensionnelle.

L'expression des contraintes de cisaillement transverse s'exprime selon l'équation (5) reprise ci-dessous

$$\begin{bmatrix} \tau_{23} \\ \tau_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{44} & C_{45} \\ C_{54} & C_{55} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \gamma_{23}^0 \\ \gamma_{31}^0 \end{bmatrix} \quad (105)$$

Les efforts tranchants T s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} T_{23} \\ T_{31} \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^n \begin{bmatrix} \tau_{23} \\ \tau_{31} \end{bmatrix}_k dz \quad (106)$$

En combinant les deux équations précédentes :

$$\begin{bmatrix} T_{23} \\ T_{31} \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^n \begin{bmatrix} C_{44} & C_{45} \\ C_{54} & C_{55} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \gamma_{23}^0 \\ \gamma_{31}^0 \end{bmatrix} dz \quad (107)$$

Après intégration on trouve :

$$\begin{bmatrix} T_{23} \\ T_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n z_k - z_{k-1} C_{44} & \sum_{k=1}^n z_k - z_{k-1} C_{45} \\ \sum_{k=1}^n z_k - z_{k-1} C_{54} & \sum_{k=1}^n z_k - z_{k-1} C_{55} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma_{23}^0 \\ \gamma_{31}^0 \end{bmatrix} \quad (108)$$

D'où en posant :

$$F_{i,j} = \sum_{k=1}^n z_k - z_{k-1} C_{ij} \quad (109)$$

avec (i,j) = 4,5 :

$$\begin{bmatrix} T_{23} \\ T_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{44} & F_{45} \\ F_{54} & F_{55} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \gamma_{23}^0 \\ \gamma_{31}^0 \end{bmatrix} \quad (110)$$

$$C_{44} = G_{yz}$$

$$C_{55} = G_{xz}$$

$$C_{45} \text{ et } C_{54} = 0$$

A1.2.2.4 Déformations non mécaniques

Lors de leur mise en œuvre et de leur utilisation les stratifiés sont soumis à des contraintes d'origines thermique, hygrométrique ou les deux. Elles sont en capacité de provoquer une déformation du composite. Par exemple, la réticulation de résines époxydes nécessite un cycle de cuisson en température ($80 \leq T \leq 180$) pendant plusieurs minutes voire plusieurs heures. La résine passe de l'état liquide à l'état solide. En se rétractant (changement de volume dû à la formation du réseau tridimensionnel), les plis se lient les uns aux autres, ils ne peuvent plus se déformer indépendamment, le composite prend la forme de l'outillage. Si le stratifié présente une dissymétrie le multicouche va se charger de contraintes internes de déformations parasites liées au fait que les couches se rétractent ou se dilatent différemment.

ANNEXES

De même, a posteriori, une différence de température appliquée au stratifié provoque les mêmes effets.

Cette propriété à été utilisée comme un atout pour la création de « smart materials » activables par une source de chaleur intégrée dans le stratifié [111].

Comme évoqué ci-dessus un stratifié soumis à une élévation de température occasionne une dilatation ou une contraction globale du matériau susceptible de se traduire par une courbure ou un gauchissement selon les propriétés et la position de chaque pli.

La contrainte globale du stratifié peut s'exprimer comme suit :

$$\sigma_i = \overline{Q}_{ij}(\varepsilon_j + \delta_j \cdot \Delta T) \quad (111)$$

Avec :

δ_j : Coefficient de dilatation thermique linéaire dans la direction j

ΔT : Différence de température

L'équation (111) reportée dans l'équation (89) donne :

$$\sigma_i = \overline{Q}_{ij}(\varepsilon_j^0 + z \cdot k_j + \delta_j \cdot \Delta T) \quad (112)$$

Les éléments de réduction s'écrivent alors :

$$N_i = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \sigma_i dz \quad (112)$$

$$M_i = \int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} \sigma_i z dz \quad (113)$$

Les hypothèses formulées concernant les relations entre les éléments de réduction et les déformations restent valables, on obtient après intégration (eq. 114 et 115) :

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^n [\overline{Q}_{ij}]_k (z_k - z_{k-1}) \cdot [\varepsilon^0] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\overline{Q}_{ij}]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \cdot [k] + \Delta T \sum_{k=1}^n [\overline{Q}_{ij}]_k (z_k - z_{k-1}) \cdot [\delta_j]$$

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\overline{Q}_{ij}]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \cdot [\varepsilon^0] + \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n [\overline{Q}_{ij}]_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \cdot [k] + \frac{1}{2} \Delta T \sum_{k=1}^n [\overline{Q}_{ij}]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \cdot [\delta_j]$$

Où les derniers termes des équations sont représentatifs des éléments des efforts en membrane d'origine thermique.

Pour une orientation en dehors des axes principaux, on peut exprimer sous forme matricielle les coefficients de dilatation linéaire :

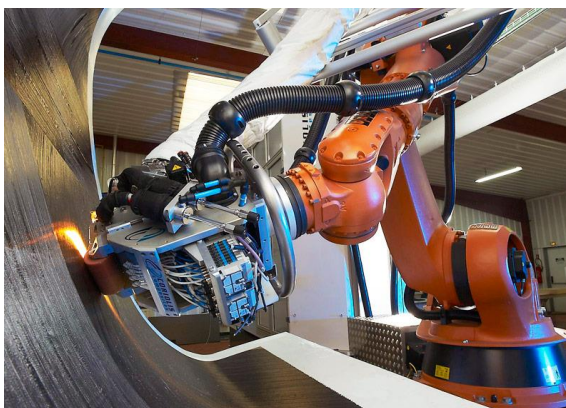
$$\begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha \\ \sin^2 \alpha & \cos^2 \alpha \\ \sin 2\alpha & -\sin 2\alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta_x \\ \delta_y \end{bmatrix} \quad (116)$$

A1.3 Propriétés comparées des matériaux composites et analyse prospective

Comme déjà précisé plus haut, lors de la phase de conception, il convient de caractériser les composites *vraie matière et vrai procédé*. La caractérisation s'opère sur une seule couche ou sur le composite stratifié directement. En tout premier lieu, la première solution est plus intéressante car on peut se constituer une base de données matériaux et l'intégrer dans un code de calcul. Quoi qu'il en soit, des essais sur la structure finale est recommandée notamment pour caractériser le comportement en cisaillement interlaminaire du stratifié.

Nous ne détaillerons pas dans ce travail les procédés de mise en œuvre des composites, nous en dirons toutefois quelques mots. Depuis quelques années la tendance est à l'automatisation, à la réduction des temps de cycles, à l'amélioration de la qualité et à la sécurité des personnels dans les ateliers. C'est pourquoi, les procédés manuels sont en déclin malgré les faibles investissements et la souplesse qu'ils procurent. Le *procédé au contact (hand lay-up)* couplé ou non à la projection simultanée est le plus connu, il permet la réalisation de pièces en petites séries (10 à 200 pièces/an) et souvent de grandes dimensions. Les procédés *d'injection* sur résine (*Resin Transfer Moulding – Infusion – Injection sous vide ...*) et de *compression* basse pression sont beaucoup plus complexes à maîtriser et plus onéreux que les procédés manuels, mais ils s'imposent largement compte tenu des nouvelles exigences (triptyque qualité/coûts/délais) des donneurs d'ordres et de la réglementation hygiène et sécurité au travail. Il existe beaucoup d'autres procédés tels que *compression haute pression (SMC, BMC, XMC)* pour la fabrication de pièces en grande série mais aux propriétés mécaniques moyennes ou encore très récemment développés (par exemple Coriolis) des *systèmes de placement de fibres* par robot pour la réalisation de grandes pièces structurelles pour l'aéronautique (cf. figures 70 et 71).

Les essais de caractérisation sont assez semblables, bien que pus récents, à ceux mis en place dans l'industrie des matériaux métalliques. Les normes internationales (NF, EN, ISO, ASTM, DIN, BS, ...) décrivent les essais mécaniques de traction, flexion, compression, cisaillement plan, cisaillement interlaminaire, choc, etc ... selon plusieurs variantes (forme des éprouvettes, vitesses de sollicitation, montage d'essais...). Toutes les étapes de production des matériaux composites sont maintenant encadrées par des normes internationales ou des spécifications techniques par secteur d'activité (aéronautique, ferroviaire, éolienne, appareils sous pression...).



ANNEXES

Fig 15 et 16 : Placement de fibres par robot (Tête Coriolis) et fuselage de l'A350.

Pour revenir aux propriétés comparées de quelques composites et autres matériaux les tableaux XXIV et XXV mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation des composites aux fins d'allègement. Le module et la contrainte à la rupture spécifiques (rapport $\frac{E \text{ ou } \sigma}{\rho}$) de divers composites sont représentés.

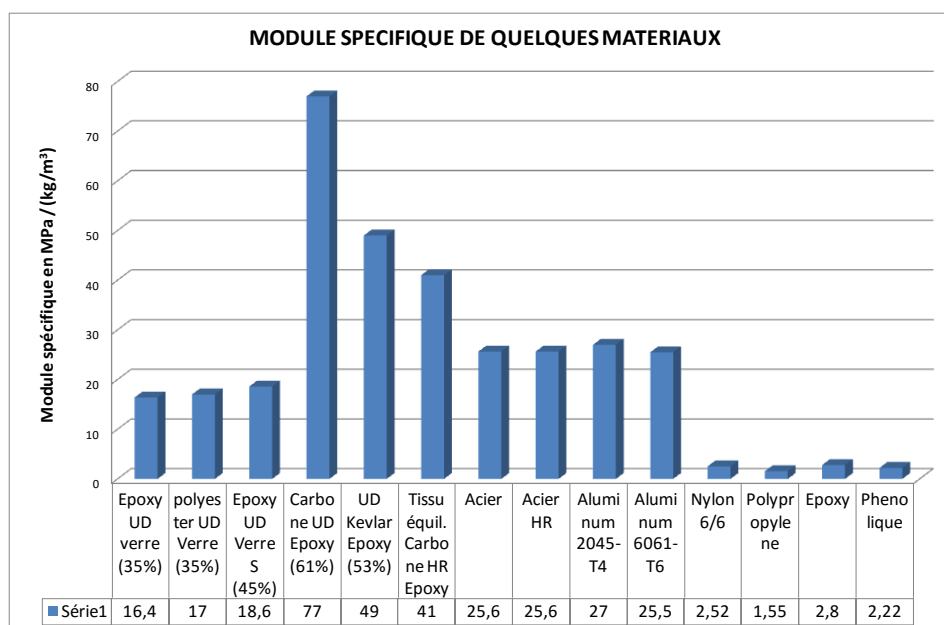


Tableau III : Module spécifique de quelques composites comparés à des métaux et polymères non renforcés.

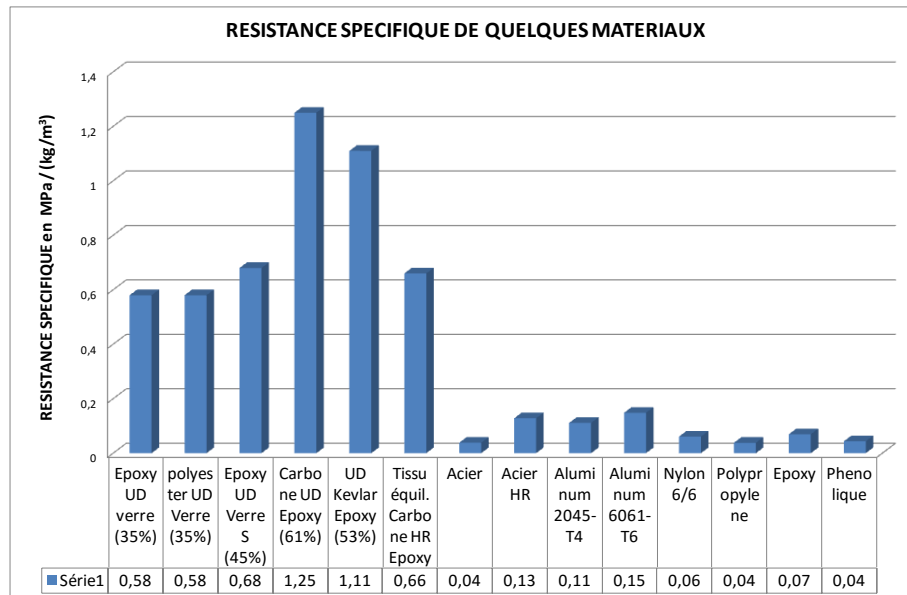


Tableau IV : Contrainte spécifique de quelques composites comparés à des métaux et polymères non renforcés.

D'un point de vue sémantique on distingue les matériaux composites qui ont la connotation « applications structurales et hautes performances » des plastiques renforcés qui concernent plus « les pièces techniques avec des propriétés améliorées ». D'une manière simplifiée, les propriétés des composites sont proportionnelles aux fractions volumiques de fibres et à leur longueur. Depuis plusieurs

ANNEXES

dizaines d'années ils sont employés dans le secteur des transports, notamment de masse - ferroviaire, naval, aéronautique - mais aussi dans le domaine du sport, tandis que les plastiques renforcés (de fibres courtes) sont principalement utilisés dans l'automobile et l'électroménager. L'utilisation des matériaux composites ne cesse de croître depuis quelques années, on annonce des croissances d'utilisation fortes pour la prochaine décennie.

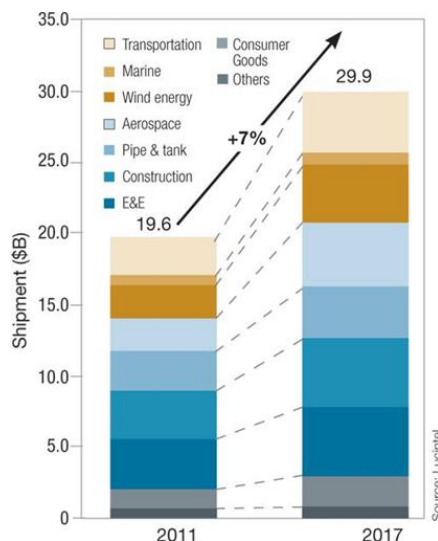


Figure 17 : Analyse prospective du marché des composites en milliards de dollars [JEC 2013]

La raison principale de cette forte croissance est liée à la nécessité d'alléger les structures des moyens de transport afin de réduire leur consommation d'énergie et leur émission de CO₂. Les composites à base de fibres de carbone et de résine époxy sont les plus utilisés dans l'aéronautique, ils permettent des gains de masse très importants par rapport aux matériaux métalliques. L'expérience montre des gains de plus de 20 % par rapport à l'aluminium et de 100 % par rapport à l'acier à propriétés mécaniques équivalentes. Les fibres de verre, aux propriétés mécaniques plus modestes permettent des gains de masse voisins de 20 % par rapport à l'acier à propriétés mécaniques équivalentes.

Présentés ainsi, ces matériaux devraient supplanter les matériaux métalliques depuis longtemps, il n'en est rien. Un grand nombre de freins subsistent et ralentissent leur développement, le premier est leur prix qui résulte du coût des matières premières, notamment des fibres de carbone, des résines époxy et aussi *des coûts de mise en œuvre*. Un second frein réside dans leurs méthodes d'assemblages qui ne sont pas comparables à celles des matériaux métalliques, on ne sait pas souder les composites. D'un point de vue mécanique ils possèdent quelques points faibles, notamment leur résistance au cisaillement interlaminaire, qui est faible au regard des autres propriétés, compte tenu du fait que les couches peuvent glisser les unes par rapport aux autres. D'un point de vue électrique, les fibres de verre sont isolantes ce qui est un avantage dans les applications d'isolation, mais qui est un frein important quand on cherche une protection contre les Interférences Electro Magnétiques. Les composites à base de fibres de carbone sont semi-conducteurs et ne forment pas une cage de Faraday optimale. De même la connaissance du niveau d'endommagement des composites en cours d'utilisation reste à améliorer.

ANNEXES

Compte tenu de l'énorme attractivité qu'offre ces matériaux les chercheurs et les ingénieurs sont très actifs pour réduire leur coût de production, automatiser les chaînes de fabrication, améliorer la fiabilité des procédés. Ainsi, plusieurs acteurs nationaux et internationaux travaillent sur la production de matériaux structurels en quelques minutes pour l'automobile²⁶ et pour l'aéronautique. De nombreuses recherches sont menées ; sur les composites à matrices thermoplastiques pour améliorer leur recyclabilité et leur tenue aux chocs, sur le « Service Health Monitoring » pour le suivi en service, sur l'amélioration des propriétés en cisaillement interlaminaire, sur l'augmentation de la conductivité électrique des fibres...

La production massive de matériaux composites est attendue à l'horizon 2025 dans l'automobile, cet horizon est assez éloigné car l'intégration de ces matériaux dans les chaînes de production automobiles nécessite un changement profond des méthodes. Dans l'aéronautique, les matériaux composites contribuent déjà à plus de 55 % de la masse des derniers avions de Boeing et Airbus (Dreamliner et A350 respectivement).

La croissance de NTC sur des fibres offre une nouvelle et réelle perspective de développement de matériaux composites réalisés à partir de ces fibres hybrides multiéchelles, notamment en terme d'amélioration de la conductivité électriques, des propriétés mécaniques, voire thermique et chimique.

²⁶ Le LPMT est engagé dans le projet COMPOFAST qui vise à structurer une filière nationale de conception, de fabrication de composites structuraux thermoplastiques à haute cadence pour l'industrie automobile. Projet qui a démarré en novembre 2012.

GLOSSAIRE

- $\sigma_1 = \sigma_x$ contrainte normale (MPa) de traction ou de compression dans la direction x ou longitudinale (L) du plan xy.
- $\sigma_2 = \sigma_y$ contrainte normale (MPa) de traction ou de compression dans la direction y ou transversale (T) du plan xy.
- $\sigma_3 = \sigma_z$ contrainte normale (MPa) de traction ou de compression dans la direction z ou transversale (TT) au plan xy.
- $\tau_{12} = \tau_{xy}$ contrainte de cisaillement (MPa) suivant x et parallèle à la surface y.
- $\tau_{13} = \tau_{xz}$ contrainte de cisaillement (MPa) suivant x et perpendiculaire à la surface z.
- $\tau_{23} = \tau_{yz}$ contrainte de cisaillement (MPa) suivant y et perpendiculaire à la surface z.
- $\varepsilon_1 = \varepsilon_x$ déformation dans la direction x
- $\varepsilon_2 = \varepsilon_y$ déformation dans la direction y
- $\gamma_{12} = \gamma_{xy}$ déformation angulaire dans la plan xy
- $\gamma_{13} = \gamma_{xz}$ déformation angulaire dans la plan xz
- $\gamma_{23} = \gamma_{yz}$ déformation angulaire dans la plan yz
- E_x = Module d'Young dans la direction x (MPa)
- E_y = Module d'Young dans la direction y (MPa)
- G_{xy} = Module de Coulomb dans la plan (MPa)
- ν_{xy} = Coefficient de Poisson déformation principale suivant x et contraction suivant y.
- ν_{yx} = Coefficient de Poisson déformation principale suivant y et contraction suivant x.
- $E_x^{ch,UD}$ = Module d'Young de la couche unidirectionnelle dans la direction de la chaîne du tissu (MPa)
- $E_x^{ch,UD}$ = Module d'Young de la couche unidirectionnelle dans la direction de la trame du tissu (MPa)
- $\nu_{xy}^{ch,UD}$ = Coefficient de Poisson de la couche unidirectionnelle du tissu suivant x et contraction suivant y
- $G_{xy}^{ch,UD}$ = Module de Coulomb de la couche unidirectionnelle du tissu (MPa)
- Q_{11} = Coefficient de rigidité réduit dans la direction x (MPa)
- Q_{22} = Coefficient de rigidité réduit dans la direction y (MPa)
- Q_{12} = Coefficient de rigidité réduit de couplage entre x et y (MPa)
- $Q_{21} = Q_{12}$ = Coefficient de rigidité réduit de couplage entre y et x (MPa)
- Q_{66} = Coefficient de rigidité en cisaillement ou module de Coulomb (MPa)
- S_{11} = Coefficient de souplesse dans la direction x (MPa)
- S_{22} = Coefficient de souplesse dans la direction y (MPa)
- S_{12} = Coefficient de souplesse de couplage entre x et y (MPa)
- $S_{21} = S_{12}$ = Coefficient de souplesse de couplage entre y et x (MPa)
- S_{66} = Coefficient de souplesse cisaillement (MPa)
- C_{44} = Coefficient de rigidité en cisaillement interlaminaire (MPa)
- C_{55} = Coefficient de rigidité en cisaillement interlaminaire (MPa)
- $C_{45} = C_{54}$ = Coefficients de rigidité de couplage en cisaillement interlaminaire (MPa)

ANNEXE 2 : CONCEPTION ET REALISATION DU DISPOSITIF DE TRAITEMENT

Démarche d'analyse fonctionnelle.

1 Enoncé du besoin global du produit

Le produit s'inscrit dans le cadre de travaux de recherches sur la croissance de NTC sur des produits minéraux (silice, oxydes, fibres...) ou organiques résistants aux hautes températures (polymères à haute tenue en T°). Le dispositif doit permettre l'étude du procédé en toute sécurité et par l'intégration de capteurs et d'actionneurs garantir une précision et une reproductibilité.

1.1 A QUI servira ce produit ?

Le produit servira aux chercheurs pour développer les procédés de croissance sur silice, sur fibres, et autres supports. Il servira également à la production de quantités suffisamment importantes pour que les matériaux obtenus puissent être mélangés à des matrices à des fins de caractérisation du mélange et des composites obtenus.

1.2 A QUOI servira ce produit ?

Le produit servira à produire des matériaux hydrides sur lesquels sont présents des Nanotubes de Carbone.

Tableau des familles de produits à étudier :

Pulvérulents	Fibreux longs ou coupés
Silice et Silice colloïdale	Fibres de verre
Oxydes métalliques	Fibres de carbone
Oxydes minéraux	Fibres Aramides
Noir de carbone	Fibres Zylon
Zéolithes	Fibres M5

1.3 SUR QUOI agira ce produit ?

Ce produit permettra la production de matériaux greffés de NTC.

1.4 QUAND servira ce produit ?

Le dispositif servira aux chercheurs tous les jours.

1.5 COMMENT sera utilisé ce produit ?

Il sera utilisé de la manière la plus automatisée possible.

2 Validation du besoin

2.1 Pourquoi le besoin existe-t-il ?

Le besoin existe car le dispositif utilisé au laboratoire permet d'assurer la preuve de concept sur de très faibles quantités de silice, matériaux pulvérulents et fibres coupées uniquement. La maîtrise du procédé n'est pas assurée, la sécurité des opérateurs et des locaux est perfectible. Le dispositif doit être conçu afin de produire avec une bonne reproductibilité des quantités suffisantes de matériaux aussi bien pulvérulents que fibreux.

ANNEXES

coupés ou continus. Compte tenu de la nouveauté et de la valeur « inventive » du procédé, ce nouveau dispositif est indispensable.

2.2 Qu'est ce qui peut le faire évoluer ou disparaître ?

Les facteurs d'évolutions du besoin pouvant avoir un impact sur la réussite projet :

Facteurs négatif

Le dispositif ne permet pas de maîtriser la technologie,
Technologie jugée trop peu sécurisée,
Le marché ne veut pas de la technologie.

Facteurs positif

La croissance est possible sur de nombreux matériaux supports,
De nouvelles applications sont envisagées,
Le marché est très demandeur,
La vitesse de greffage est rapide,
Les industriels demandent des démonstrateurs à grande échelle.

2.3) Quel est le risque d'évolution ou de disparition ?

Facteur négatif qui ferait que le projet disparaisse.

La taille réduite de l'équipe,
L'industrialisation trop compliquée,
La méfiance de la communauté vis-à-vis des NTC,
Le manque de moyen de la structure,
Le marché pas prêt à accepter les matériaux avec NTC.

Facteur positif

Création de nouveaux matériaux à hautes performances,
Réduction des coûts de production de polymères renforcés et aux propriétés décuplées,
Caractère innovant du projet.

3 Directives particulières sur le produit

3.1 A-t-on des exigences de conception pour un coût objectif (CCO) ?

Le coût de l'équipement complet ne doit pas excéder 53 k€ (hors montages assuré par l'équipe de recherche).

3.2 A-t-on des exigences particulières en matière de sécurité ?

En matière de sécurité le dispositif doit répondre aux exigences de la sécurité au travail

Réglementations :

Code du travail,
Recommandations CHSCT
Réglementation REACH vis-à-vis des NTC
Recommandation organisme de contrôle.

Normes :

Atex

Identification des risques.

Critère	Niveau
Zone ATEX	Possibilité de dégagement de gaz Acétylène Possibilité de dégagement de gaz Méthane Possibilité de dégagement de gaz Oxygène Possibilité de dégagement de gaz Hélium Disponibilité d'une ventilation en rapport avec les dégagements possibles. Utilisation de basses tensions Installation de détecteurs de gaz + coupure de gaz générale.
Autres risques	Risque lié à l'inhalation de nanoparticules. Risques de brûlures Dispositif isolé par des parois protectrices

3.3 Quel genre de documentation(s) attend-on ? quelle(s) langue(s) ?

Documentations techniques et sécurité des différents appareils.

Procédure de fonctionnement du dispositif une fois celui-ci en état de marche.

Documentations en Français.

3.4 Quel type de production est prévu ?

A l'échelle de quelques centaines de grammes pour les particules et de quelques centaines de mètres pour les fibres (avec dispositif de déroulage – enroulage non prévu dans cette étude).

3.5 Quel est le montant des investissements prévisible, sur quelle période?

Investissements équipements : 53 k€ sur 18 mois.

Investissement fonctionnement : 200 k€ sur 18 mois.

3.6 Un principe de solution est-il interdit ou imposé ?

Rien n'est interdit, ni imposé dans le cadre de la législation et des réglementations

3.7 Doit-on respecter un "look" particulier, l'image de la société? S'intégrer dans une ligne de produits ?

Pas de look particulier.

3.8 Quel genre d'ergonomie est attendu ?

Dispositif susceptible d'être piloté par une seule personne dans des conditions de sécurité normales.

3.9 Quelle est la durée de vie attendue pour le produit ?

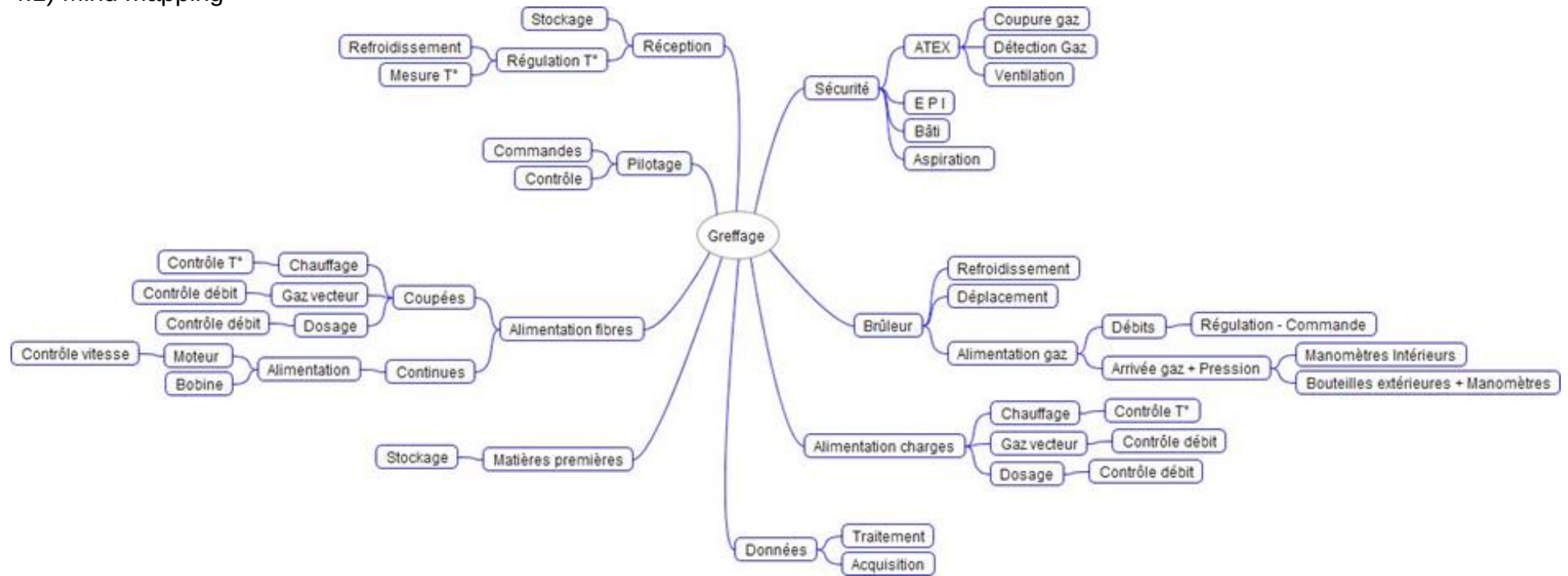
La durée de vie attendue est d'une quinzaine d'années.

4 Utilisation générale

La méthode mind mapping [\[122\]](#) a été utilisée pour identifier les fonctions principales.

ANNEXES

4.1) Mind mapping



Mind Map sur la conception de l'équipement.

4.2 Fonctions principales

Croissance
Matières premières
Alimentation charges
Alimentation fibres
Brûleur
Pilotage
Données
Réception
Sécurité

4.3 Liste des fonctions

Matières premières
Stockage
Alimentation charges
Chauffage
Contrôle température
Gaz vecteur
Contrôle débit
Dosage
Contrôle débit
Alimentation fibres
Coupées
Chauffage
Contrôle température
Gaz vecteur
Contrôle débit
Dosage
Contrôle débit
Continues
Alimentation
Moteur
Contrôle vitesse
Contrôle tension
Bobines
Brûleur
Refroidissement
Déplacement
Alimentation gaz
Débits
Régulation et commande
Arrivée gaz + pression
Manomètres intérieurs
Bouteilles extérieures + manomètres HP – BP
Sécurité

Pilotage
Commande
Contrôle
Données
Acquisition

ANNEXES

Traitement
Réception
Stockage
Régulation température
Refroidissement
Mesure des températures
Sécurité
ATEX
Coupure des gaz
Détection des gaz
Ventilation
EPI
Bâti
Aspiration

ANNEXES

Caractérisation des fonctions

(F 1.1) Brûleur	Gaz Acétylène	Débit 0 à 10 l/min. T° ambiante
	Gaz oxygène	Débit 0 à 10 l/min. T° ambiante
	Gaz méthane	Débit 0 à 10 l/min. T° ambiante. Utilisé en remplacement de l'acétylène.
	Débitmètres	Régulés à partir du PC et/ou du boîtier de commande.
	Manomètres intérieurs basse pression	Manomètres 0 - 3 bars. Réglage manuel des manomètres.
	Bouteilles extérieures	Manomètres HP sur bouteilles et détendeurs 0-10 bars.
	Refroidissement du brûleur	Par circulation d'eau. Echangeur à dimensionner.
	Système de fixation du brûleur	Le brûleur doit être fixé sur le bâti.
		Il est fixe et la table bouge
	Déplacement relatif du brûleur	Programmable à partir d'un automate en liaison avec l'ordinateur
	Type de brûleur	Chalumeau de découpe oxy acétylénique + système anti retour de flamme intégré.
		Tuyauteries d'alimentation rigides (le brûleur est fixe).
(F 1.2) Alimentation charges	Stockage des charges	Réservoir chauffant de 100 à 300 ml. Température de 70 à 120 °C
	Dosage	Débit de charges allant de 2 à 20 mg/min soit 1200 mg / heure maxi.
		Débit des charges variable selon le type de matériau. Le plus contraignant étant la silice colloïdale.
		système de dosage à déterminer (vibration fluidification, vis sans fin,...)
		Contrôle du débit assuré par l'appareil
		Réservoir chauffant ? Intermédiaire entre doseur et alimentation brûleur.
		Système de dosage fixe à proximité du bâti, à isoler des vibrations
	Gaz vecteur	En aval du dosage Hélium
	Liaison alimentation - brûleur	Pièce d'interface à concevoir.
(F 1.3) Pilotage du procédé	système de déplacement	Doit permettre la programmation et le pilotage du système de déplacement de la plaque support.

ANNEXES

		Il est intégré dans l'offre du système.
		On peut éventuellement piloter le déplacement avec l'ordinateur.
		On doit récupérer les coordonnées de la table x, y, z en continu (fréquence à déterminer).
	Déplacement de la table / brûleur	Précision x y : +/- 1 mm et z : +/- 0,1 mm
		Déplacements relatifs maximum :
		x = 700 mm
		y = 700 mm
		z = 200 mm
		Vitesses de déplacement maxi : 1000 mm/min
		Vitesses de déplacement mini : 10 mm/min
	Pilotage débits	Débitmètres massiques spécifiques pour chaque gaz (4 débitmètres)
		Débits 0-10 l/min $\pm$ 0,01 l/min
		Pilotage sur boîtier et sur PC via la carte d'acquisition.
	Pilotage micro dosage	Voir fonction (F1.2) Alimentation charges.
		Consigne et acquisition de données en temps réel (si possible pour la consigne).
	Logiciel pilotage et acquisition	Type National Instrument "Labview" Edition professionnelle.
	Cartes d'acquisition	tension continue (env. 10 voies), thermocouple (4 voies - NI 9211), contacts relais (x4), + E/S tension
	Ordinateur type PC	
(F 1.4) Alimentation fibres continues	Bobine de stockage amont des fibres	Bobine de stockage amont de fils et de filaments.
	Système de pulvérisation catalyseur	En dehors de l'équipement. Liquide à pulvériser ou fibres à imprégner dans un bain puis séchage.
	Système de refroidissement pour les fibres	Rouleau avec circuit de refroidissement intégré à dimensionner.
	Moteur de tirage des fibres	A vitesse variable vitesse de l'ordre de 10 mm / min. (micro moteur + moto réducteur).

ANNEXES

	Arbre d'entraînement	Doit posséder un mouvement rectiligne.
	Bobine de stockage des fibres traitées	Bobine de stockage de fils et de filaments traités.
	Brûleur pour fibres petit débit.	Chalumeau de découpe oxy acétylénique + système anti retour de flamme intégré.
(F 1.5) Table de réception des échantillons	Table mobile liée au système de déplacement.	Liée au dispositif de déplacement.
	Refroidissement	Circuit de refroidissement dans la plaque à déterminer
		Piloter le débit du liquide de refroidissement pour réguler la température du substrat
	Pastille de réception des échantillons	environ 15 mm de diamètre, 2 à 3 mm d'épaisseur. Matériau Acier. Placées dans des réservations usinées sur la table. Environ une centaine de pastilles.
Bâti	Profilés aluminium	profilés type Bosch à dimensionner
	Protection vitres PC + joints	
	Ventilation intégrée au-dessus du brûleur	Vitesse variable.
	Support du système de déplacement	
	Support du système d'alimentation	
	Support du système brûleur	
Accessoires	Tuyau souple alimentation en eau	Tuyau diamètre 10 mm
	Collier de serrages	
	Tuyau rigide en inox 204L ou 216 L	pour alimentation gaz. Diamètre environ 5 à 7 mm.
	connexions débitmètres et gaz	
	Fils électriques	

ANNEXE 3 : DES EXIGENCES EN MATIERE DE SECURITE « NANOMATERIAUX »

L'objectif de ce travail de recherche est de développer le procédé et de l'amener à un niveau de maturité suffisant pour qu'il soit industrialisé. Pour qu'il le soit, il conviendra de s'assurer de la sécurité des personnels (et des équipements). Il s'agit là d'une exposition liée à la production et à l'utilisation de nanomatériaux manufacturés. Il est nécessaire qu'à chaque étape du processus les risques soient évalués et minimisés afin de pouvoir changer d'échelle. Les risques toxicologiques sont liés aux trois voies d'exposition potentielles : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané²⁷. Ainsi, on peut identifier le risque « nano » à chaque étape :

- Etape 1 : Application du catalyseur liquide.
- Etape 2 : Manipulation – séchage.
- Etape 3 : Croissance des NTC sur les fibres.
- Etape 4 : Manipulation des fibres traitées NTC pour stockage.
- Etape 5 : Mise en œuvre des renforts + NTC.

Au cours de l'étude nous avons engagé des mesures visant à sécuriser les manipulations et évaluer le risque d'inhalation de nanomatériaux notamment durant l'étape 3. Il est proposé de réaliser des mesures de l'air environnant la flamme lors du traitement des bandes de carbone. Avec l'aide du laboratoire GRE (Gestion de Risques et Environnement) nous avons mis en place une mesure permettant l'aspiration et le dépôt potentiel de nanomatériaux durant la phase de croissance sur le dispositif. Pour ceci nous avons utilisé un ELPI®+ (Electrical Low Pressure Impactor développé par la société DEKATI) permettant la mesure des aérosols (particules solides ou liquides en suspension dans l'air de vitesse de chute négligeable). Le principe de l'équipement figure ci-dessous.

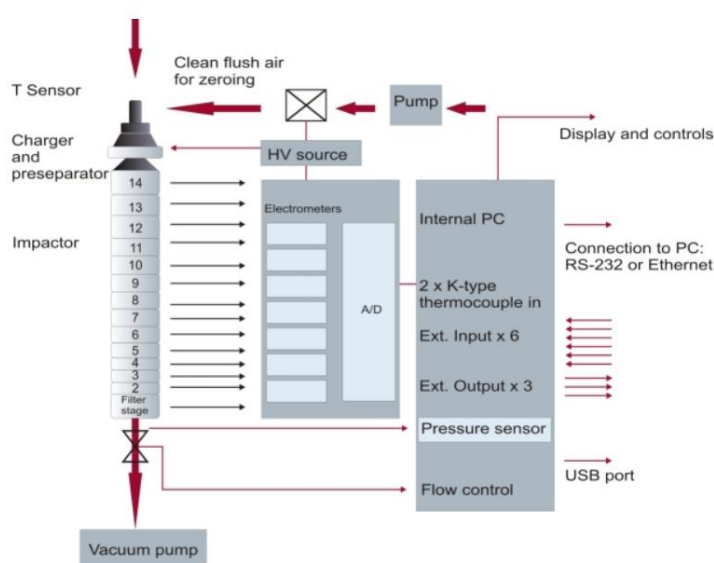


Figure 1 : Principe de fonctionnement de l'ELPI.

²⁷ Les nanomatériaux, Ed. INRS ED 6050, Septembre 2012

ANNEXE 2

Le principe de fonctionnement de l'ELPI peut être divisé en trois parties majeures : le chargement des particules dans un chargeur Corona unipolaire, la classification par taille de particules dans un dispositif constitué d'une cascade d'impacteurs et une détection électrique avec des électromètres sensibles. Après avoir été chargées électriquement les particules entrent dans une cascade d'impacteurs basse pression avec des systèmes de détection électrique à différents étages. Les particules sont collectées dans différents impacteurs selon leur diamètre aérodynamique (DAE)²⁸ puis la charge électrique véhiculée par chaque particule est mesurée en temps réel par les électromètres. Cette mesure de courant est directement proportionnelle au nombre et à la taille des particules. Ainsi, cet appareil donne la distribution en concentration et en taille en temps réel²⁹. L'ELPI utilisé dispose :

- d'un étage de filtration ultime à 0,007 μm avec détection électrique,
- de onze plateaux d'impactions entre 0,029 et 4,01 μm avec détection électrique,
- d'un étage complémentaire d'impaction à 9,94 μm sans détection électrique.

Le système d'aspiration est connecté à l'ELPI et un Zéro de l'air ambiant est fait (figure 2). En abscisse le temps d'analyse et en ordonnée la quantité de particules par cm^3 .

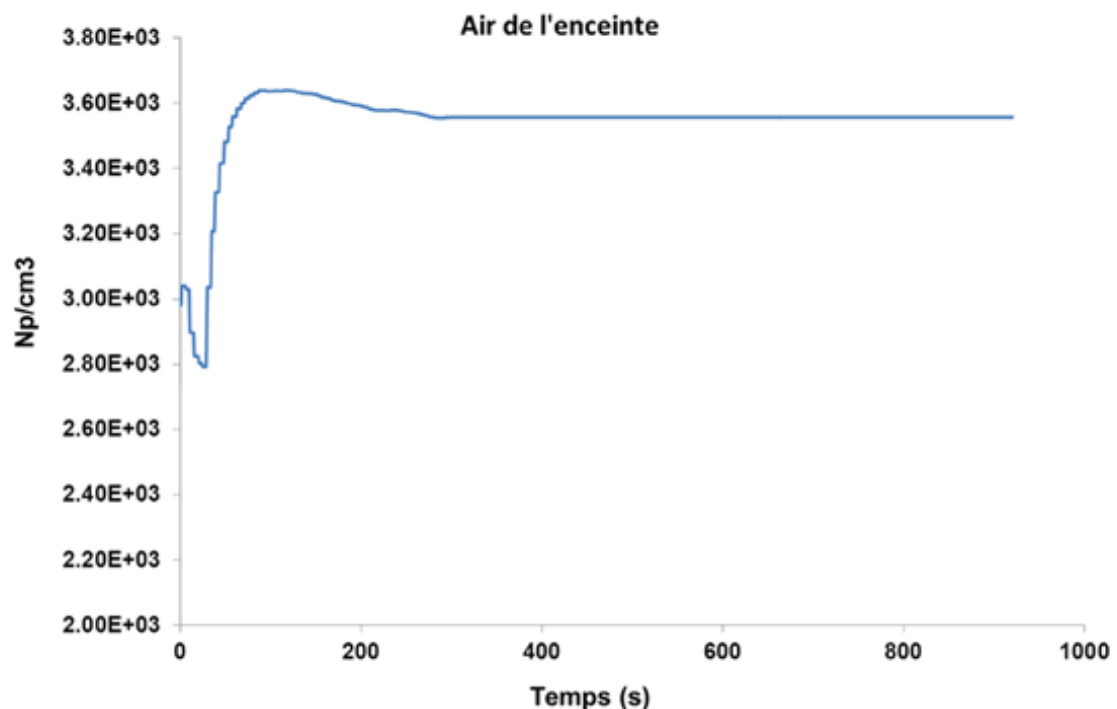


Figure 2 : Blanc avant démarrage du traitement.

²⁸ D_{ae} : il correspond au diamètre d'une sphère de densité 1 ayant la même vitesse de chute que la particule en question. Cette définition évite les complications dues aux différences de forme et de densité des particules

²⁹ <http://www.dekati.com/products>

ANNEXE 2

La figure 3 suivante présente la mesure du nombre de particules par cm^3 dès l'allumage de la flamme acétylène – oxygène, buse de prélèvement à 1 cm de la flamme.

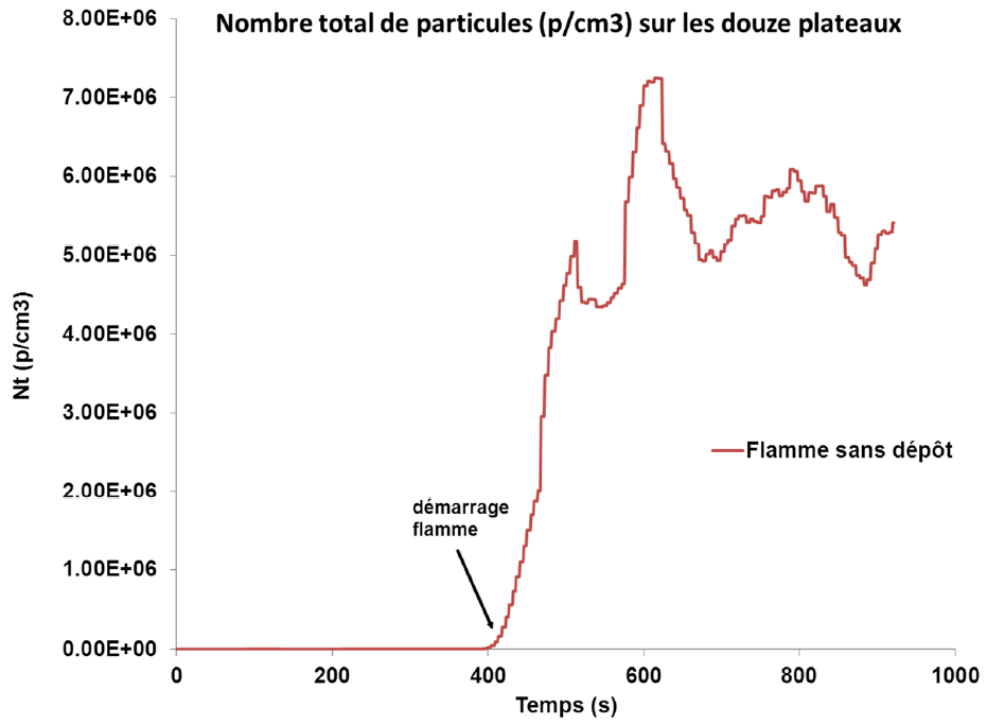


Figure 3 : Concentration de particules lorsque la flamme est allumée sans traitement.

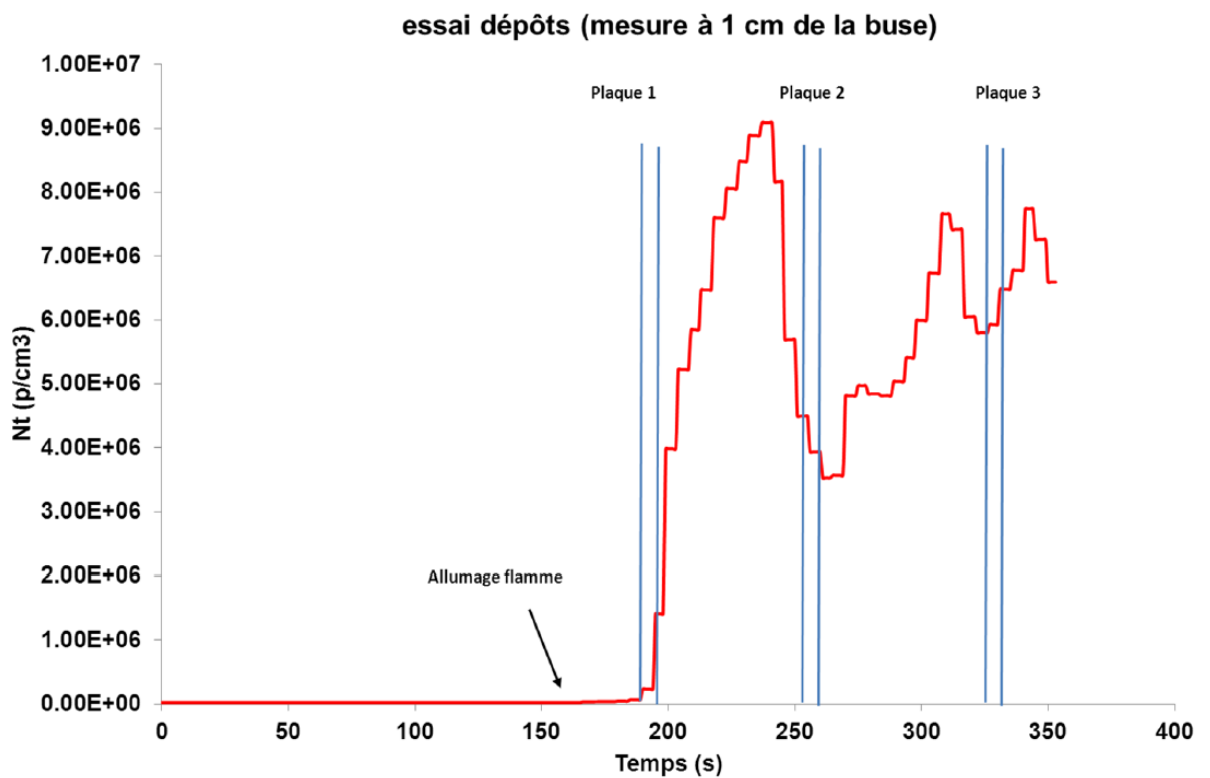


Figure 4 : Concentration de particules lorsque la flamme est allumée lors du traitement

ANNEXE 2

On note un accroissement très important (x3200 figures 2 et 3) des particules dès l'allumage de la flamme. En revanche, lors du traitement la concentration en particules augmente de 25 % par rapport à la flamme seule (figures 3 et 4). Des plaques de verre (ROTH, Deckgläser 100, 22 mm de diamètre) ont été placées sur les impacteurs afin d'examiner la nature des dépôts recueillis.

Les observations des verres au microscope électronique à balayage ont révélé la présence en grande quantité de ferrocène condensé. Aucun NTC n'a pu être mis en évidence à la surface des particules recueillies.

Les points significatifs relevés sont les suivants :

- L'aérosol issu de la combustion de l'acétylène dans l'oxygène domine.
- La fraction PM1 ($D_{ae} < 1\mu\text{m}$) est majoritaire, domine en nombre à 97 %.
- Dans cette fraction, on observe une distribution centrée autour de $0,1\mu\text{m}$.
- La durée des dépôts sur les plaques de cuivre sont très courtes de 8 à 20s
- Si on entraîne des nanotubes dans l'air environnant la flamme, leur comptage par l'impacteur est noyé dans le signal du comptage de l'aérosol de combustion
- La combustion d'un résidu carboné sur les plaques est observée. Il est le résidu de la combustion en surface de la flamme du Ferrocène déposé sur les plaques.
- Des dépôts cristallisés de couleur jaune sont observés visuellement sur les plaques de verres. Il s'agit de Ferrocène qui se volatilise au contact de la flamme et se recondense sur les plateaux de l'impacteur.

Si ces mesures n'ont pas réussi à mettre en évidence la présence de NTC dans l'environnement de la flamme. Nous ne sommes pour autant pas certain de leur absence. Elles ont permis de mettre en lumière la présence qu'une quantité importante de ferrocène volatilisé durant le traitement.

Nous avons remarqué que les NTC restaient accrochés aux fibres lors des diverses manipulations (mesurées) que nous leur avons fait subir.