Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique

Mohcine Hassar

▶ **To cite this version:**

Mohcine Hassar. Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2013. Français. NNT : 2013COMP2088 . tel-00878994

HAL Id: tel-00878994

https://theses.hal.science/tel-00878994

Submitted on 31 Oct 2013

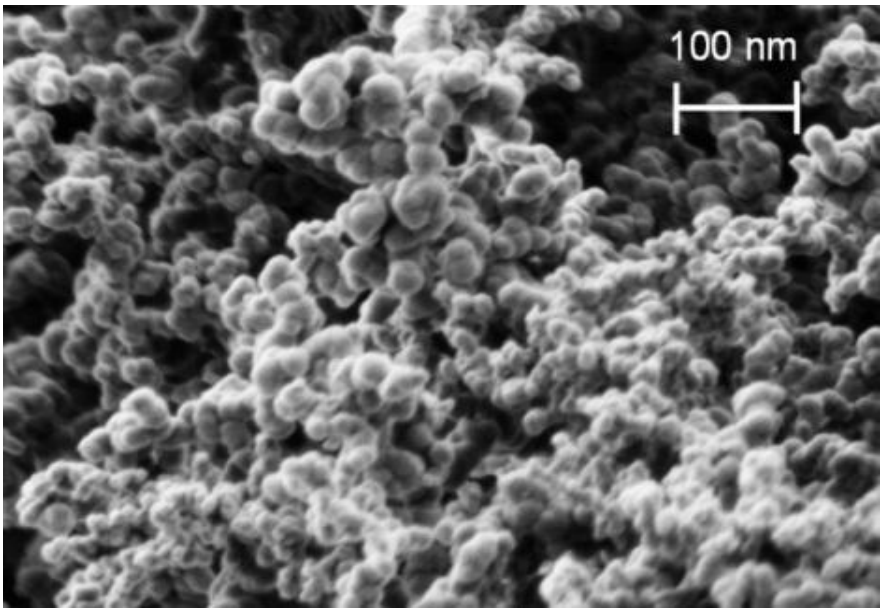
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **Mohcine HASSAR**

Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 07 juin 2013
Spécialité : Mécanique avancée

D2088

Université de Technologie de Compiègne

THESE

Présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Spécialité : Mécanique Avancée

Par

Mohcine HASSAR

DOCTORAT DELIVRE PAR L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

Titre de la thèse :

Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites Application au blindage électromagnétique

Thèse dirigée par Mr Benzeggagh

Soutenue le 07 juin 2013 devant le jury d'examen :

C. BALEY	Rapporteur	Professeur, UBS
A. VIVET	Rapporteur	HDR, UCBN
M-P. TOITGANS	Examinateur	Directeur, CEMCAT
A. EL MAHI	Examinateur	Professeur, LAUM
Z. ABOURA	Examinateur	Professeur, UTC
M. BENZEGGAGH	Directeur de thèse	Professeur, UTC
J-C WALRICK	Co-encadrant	Responsable laboratoire, ESTACA
S. GILLET	Co-encadrant	Enseignant chercheur, ESTACA

Thèse préparée au Laboratoire Structures et Matériaux (ESTACA)

Table des matières

Introduction générale **11**

Chapitre I : l'état de l'art

I. Généralité sur les polymères conducteurs **16**
I.1 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) 16
I.2 Application 17
I.3 Composites Polymères Conducteurs (CPC) 18
II. Les charges conductrices **18**
II.1 Faible facteur de forme 19
II.1.1 Noir de carbone 19
II.1.2 Les poudres métalliques 21
II.2 Haut facteur de forme 21
II.2.1 Fibres et nanofibres de carbone 22
II.2.2 Nanotubes de carbone (NTC) 22
II.3 Domaines d'applications des charges conductrices 23
III. Les matrices **24**
IV. La dispersion des nano-charges **25**
IV.1 Dispersion dans un solvant 25
IV.2 Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide 25
IV.2.1 Les ultrasons (US) 26
IV.2.2 Mélange mécanique 27
IV.2.3 Calandres à trois roues 28
IV.3 La polymérisation in-situ 29
IV.4 Synthèse 30
V. Elaboration des composites à résine nano-chargée **30**
VI. Propriétés électriques des polymères nano-chargés **34**
VI.1 La théorie de percolation 34
VI.2 Facteurs influençant la conductivité électrique 36
VII. Comportement mécanique des polymères nano-chargés **38**
VIII. Blindage électromagnétique **41**
VIII.1 Compatibilité électromagnétique 41
VIII.2 Les interférences électromagnétiques 42
VIII.3 Blindage électromagnétique des matériaux composites 42
IX. Conclusion **44**
Références bibliographiques 45

Chapitre II : Mise en œuvre des composites à résine nano-chargée

I. Introduction **54**
II. Les constituants **55**
II.1 Noir de carbone ENSACO250G 55
II.2 Résine 55
II.3 Les fibres 56
III. Dispersion et mise en œuvre de la résine nano-chargée **56**
III.1 Procédé 1 : Mélangeur à hélice 57
III.1.1 Principe 57
III.1.2 Viscosité 57
III.1.3 Dispersion et morphologie 58
III.1.4 Sédimentation 59
III.2 Procédé 2 : Agent tensioactif 59

III.2.1 Principe 59
III.2.2 Dispersion et morphologie 59
III.3 Procédé 3 : Mélangeur à haut cisaillement 60
III.3.1 Principe 60
III.3.2 Optimisation des paramètres de mise en œuvre 61
III.3.2.1 Température 62
III.3.2.2 Dispersion et morphologie 63
III.3.2.3 Facteur de dispersion 64
a) Acquisition des images 64
b) Traitement d'image sous ImageJ 65
c) Résultats 67
III.3.2.4 Propriétés électriques 67
a) Principe de mesure 68
b) Optimisation des paramètres de mise en œuvre 68
III.3.2.5 Synthèse 69
III.4 Effet de la réduction de la taille de granulés de noir de carbone sur l'homogénéité et le comportement électrique 70
III.4.1 Homogénéité 70
III.4.2 Effet de la dispersion sur les propriétés électriques 71
III.5 Conclusion 72
IV. Mise en œuvre des composites à résine nano-chargée 72
IV.1 Les procédés de mise œuvre des matériaux composites 73
IV.1.1 Injection de résine à moule rigide 73
IV.1.2 Infusion de résine sous moule flexible 74
IV.2 Réalisation de composite: Injection de la résine nano-chargée 75
IV.2.1 Problématique liée à la morphologie de noir de carbone 75
IV.2.1.1 RTM-Eco 75
IV.2.1.2 Infusion 76
IV.2.2 Solution naïve : le poudrage 77
IV.2.3 Injection après réduction de la taille des charges 78
IV.2.4 Optimisation du procédé de mise en œuvre 79
IV.2.4.1 Etat d'homogénéité en RTM-Eco 79
IV.2.4.2 Etat d'homogénéité en Infusion 80
V. Conclusion 82
***Références bibliographiques* 83**

Chapitre III: Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable

I. Introduction 87
II. Comportement mécanique de la résine chargée avant l'amélioration de la dispersion 88
II.1 Comportement mécanique de la résine vinylester non chargée 88
II.2 Comportement mécanique de la résine vinylester chargée 89
II.3 Analyse de la dégradation des propriétés mécaniques 90
II.3.1 Rupture prématurée 90
II.3.2 Module élastique 90
II.4 Mesure du champ de déformation autour des granulés par corrélation d'image 92
II.4.1 Principe 92
II.4.2 Protocole expérimental 93
II.4.3 Résultats 94
II.4.4 Conclusion 95
III. Comportement mécanique suite à l'amélioration de la dispersion et de la taille des granulés 95
III.1 Hypothèses 97
III.2 Taux de réticulation 97
III.2.1 Principe 98
III.2.2 Résultats 99

III.3 Taux de porosité 100
III.3.1 Principe de mesure de porosité par poussée d'Archimède 100
III.3.2 Résultats 101
III.3.3 Dégazage sous vide 101
III.4 Post cuisson 103
III.5 Conclusion 104
III.6 Suivi d'endommagement par émission acoustique 105
III.6.1 Emission acoustique (EA) : Généralités 105
III.6.2 Paramètres d'émission acoustique discrète 105
III.6.3 Traitement des données acoustiques 106
III.6.3.1 Discrimination mono-variable 106
III.6.3.2 Analyse statistique multi-variable 108
III.6.3.2.1 Principe et choix des paramètres du traitement statistique 108
III.6.3.2.2 Classification non supervisée et classification supervisée 109
III.6.3.2.3 Utilisation des classifications supervisées et non supervisées dans la littérature 111
III.6.3.2.4 Critères d'évaluation 111
III.6.3.2.5 Classification manuelle (Analyse directe des données) 112
III.6.3.2.5.1 Pente de Pollock 112
III.6.3.2.5.2 Analyse en composantes principales (ACP) 113
III.6.4 Dispositif expérimental et l'acquisition des signaux 113
III.6.5 Identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement de la résine non chargée 116
III.6.5.1 Les mécanismes d'endommagements de la résine non chargée 116
III.6.5.2 Suivi de l'activité acoustique 116
III.6.5.3 Synthèse 119
III.6.6 Identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée 121
III.6.6.1 Matériau hétérogène : mélange sans effets de cisaillement 121
III.6.6.1.1 Mécanisme d'endommagement 121
III.6.6.1.2 Suivi de l'activité acoustique 122
III.6.6.1.3 Synthèse 124
III.6.6.2 Matériau homogène : mélangeage à haut cisaillement 125
III.6.6.2.1 Les mécanismes d'endommagements 125
III.6.6.2.2 Suivi de l'activité acoustique 126
III.6.6.2.3 Synthèse 129
IV. Conclusion 131
***Références bibliographiques* 132**

CHAPITRE IV : Evaluation de l'efficacité du blindage électromagnétique des composites à résine nano-chargée

I. Introduction 138
II. Efficacité blindage électromagnétique 138
II.1 Définition 138
II.2 Approche théorique 138
III. Efficacité du blindage des composites à résine nano-chargée 141
III.1 Protocole expérimental 141
III.2 Résultats expérimentaux 143
III.2.1 Efficacité du blindage de la résine nano-chargée 143
III.2.2 Efficacité du blindage des composites à résine nano-chargée 144
III.3 Analyse des facteurs influençant les mesures 145
III.3.1 Fiabilité de mesure 145
III.3.2 Effet de l'épaisseur d'échantillon sur la mesure 147
III.3.3 Etat de surface 148
III.3.4 Répétabilité de mesure 149
III.3.5 Synthèse 150

III.4 Efficacité du blindage de la résine nano-chargée....150
III.5 Efficacité du blindage de composite à résine nano-chargée....151
III.6 Amélioration de l'efficacité par des fibres de carbone....152
IV. Conclusion....154
***Références bibliographiques*....155**

***Conclusion générale et perspectives*....159**

Liste des figures

Chapitre I : l'état de l'art

Figure 1 : Conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques 17
Figure 2 : Représentation des diamètres de Féret Max et Min 18
Figure 3 : Vue en coupe d'une particule de noir de carbone 19
Figure 4 : Différentes structures du noir de carbone 19
Figure 5 : a) Représentation d'une molécule de fullerène C60, b) Enroulement d'une feuille de graphène 22
Figure 6 : Représentation de nanotubes monofeuillets et miltifeuillets 23
Figure 7 : Image microscopique a) avant et b) après 180s des ultrasons 26
Figure 8 : les différents mélangeurs mécaniques a) mélangeur à haut cisaillement, b) mélangeur interne, c) co-malaxeur buss ou extrudeuse 27
Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un mélangeur calandre à trois roues 28
Figure 10 : Dispersion des naotubes de carbone dans une matrice époxy avec un calendre à trois roues pour différents gap, a) 50 µm, b) 20 µm, c) 10 µm et d) 5 µm 29
Figure 11 : Dispersion des des feuillets par polymérisation in-situ 29
Figure 12 : Les différentes techniques possibles d'intégrations des nano-charges dans les matériaux composites structuraux. 31
Figure 13 : Moule VRTM a) avant b) après modification 32
Figure 14 : Principe de dépôt des nano-charges par électrophorèse 32
Figure 15 : technique de dépôt des nanotubes de carbone dans pré-imprégné 34
Figure 16 : Courbe de percolation électrique 35
Figure 17 : Courbe de percolation pour différents types de charges 37
Figure 18 : Analyses thermomécaniques dynamiques des différentes matrices chargées avec des nanotubes de noir de carbone, a) vinylester, b) vinylester-uréthane, c) vinylester/époxy 39
Figure 19 : Comparaison du niveau de renforcement conféré au caoutchouc naturel par différents type de charges. 40
Figure 20: Dispersion des feuillets d'argile a) structure intercalé, b) structure exfolié 41

Chapitre II : Mise en œuvre des composites à résine nano-chargée

Figure 1 : Différents étapes de mise en œuvre du composite à résine nano-chargée 54
Figure 2 : Noir de carbone ENSACO 250G a) Agglomérats de noir de carbone, b) Morphologie de la poudre 55
Figure 3 : Exemple de structure de noir de carbone 55
Figure 4 : Les différentes architectures de fibre de verre 56
Figure 5 : Protocole de mise en œuvre de la résine chargée 57
Figure 6 : Evolution de la viscosité cinématique du mélange 57
Figure 7 : Présence de la porosité après polymérisation 58
Figure 8 : Image MEB état de dispersion de noir de carbone dans la matrice 58
Figure 9 : Décantation de noir de carbone 59
Figure 10 : Mécanisme de Dispersion de noir de carbone avec un agent tensioactif 59
Figure 11 : Image MEB état de dispersion de noir de carbone dans la matrice avec et sans dispersant 60
Figure 12 : Dispersion de noir de carbone par cisaillement mécanique 60
Figure 13 : Tête de travail du mélangeur 61
Figure 14 : Différentes phases de brassage 61
Figure 15 : Evolution de la température de matière en fonction de la durée de mélangeage 62
Figure 16 : Polymérisation de la solution 62
Figure 17 : Observation MEB de l'état de dispersion du noir de carbone pour différentes durées 63
Figure 18 : Observation MEB de l'état de dispersion du noir de carbone pour différentes vitesses 63
Figure 19 : Morphologie du noir de carbone 64
Figure 20 : Prélèvement des clichés MEB sur un échantillon 65
Figure 21 : Histogramme de l'image en niveau de gris pour la résine chargée 66
Figure 22 : Réglage de seuillage pour extraire le noir de carbone 66
Figure 23 : a) Image initiale; b) Image binaire 66
Figure 24 : Evolution de la dispersion en fonction des paramètres de mise en œuvre 67
Figure 25 : Mesure de la résistivité volumique par la méthode 4 fils 68
Figure 26 : Evolution de la conductivité électrique en fonction des paramètres de mise en œuvre 69

Figure 27 : Coubre de percolation pour différentes configurations 69
Figure 28 : Décantation de noir de carbone, a) solution mélangée avec mélangeur à hélice ; b) solution broyée 70
Figure 29 : Analyse microscopique MEB 70
Figure 30 : Courbe de percolation 71
Figure 31 : Effet de la dispersion sur le comportement électrique 72
Figure 32 : Procédé de mise en œuvre composite en RTM-Eco 74
Figure 33 : Migration de la résine dans le préforme (RTM-ECO) 74
Figure 34 : Procédé de mise en œuvre composite en infusion 75
Figure 35 : Moule RTM-ECO 76
Figure 36 : a) Injection de la résine chargée en RTM-Eco ; b) Hétérogénéité de la plaque en présence de noir de carbone 76
Figure 37 : Procédé de mise en œuvre composite par infusion 76
Figure 38 : a) Scénario de blocage de noir de carbone dans la préforme ; b) plaque non imprégnée en infusion 77
Figure 39 : a) Mise en place de noir de carbone entre les couches ; b) Injection de la résine en infusion ; c) Plaque imprégnée 77
Figure 40 : Injection de la résine chargée en infusion après réduction de la taille de granulés 78
Figure 41 : Injection de la résine chargée en RTM-Eco après réduction de la taille de granulé 78
Figure 42 : Représentation des différents fronts de résine en RTM-Eco 79
Figure 43 : Evolution de la conductivité électrique en RTM-Eco 80
Figure 44 : Cartographie représentant la conductivité électrique de la plaque 80
Figure 45 : Amélioration du procédé infusion 81
Figure 46 : Cartographie représentant la conductivité électrique de la plaque 81

Chapitre III: Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable

Figure 1 : Comportement mécanique de la résine vinylester 88
Figure 2 : Comportement mécanique de la résine chargée en fonction de différents taux de charge 89
Figure 3 : Images microscopiques de différents défauts observés sur le matériau chargé, a) présence de porosité avant sollicitation, b) image MEB avant sollicitation, c) image après sollicitation 90
Figure 4 : Etat de dispersion et morphologie des charges de noir de carbone 91
Figure 5 : Faible interface matrice/ charge avant sollicitation 91
Figure 6 : Illustration de la surface de support de charge 91
Figure 7 : Schéma du principe de mesure des déformations par corrélation d'images 93
Figure 8 : Protocole expérimental de mesure du champ de déformation par corrélation d'images 93
Figure 9 : Dépôt de mouchetis 94
Figure 10 : Cartographie et distribution du champ de déformation dans la zone observée 94
Figure 11 : Image microscopique : grossissement sur un granulé 95
Figure 12 : Image MEB: Etat de dispersion de noir de carbone dans la matrice, a) mélangeur à haut cisaillement, b) mélangeur à hélice 96
Figure 13 : l'évolution du module élastique en fonction du taux de charges 96
Figure 14 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge 97
Figure 15 : Faciès de rupture 97
Figure 16 : Dispositif de mesure DSC (machine Q20) 98
Figure 17 : Thermogramme de la résine vinylester non réticulée. 99
Figure 18 : Dispositif expérimental de mesure 100
Figure 19 : Taux de porosité en fonction du taux de charge 101
Figure 20 : dégazage sous vide 102
Figure 21 : Evolution de la contrainte à la rupture avec et sans dégazage 102
Figure 22 : Evolution du module élastique avec et sans dégazage 103
Figure 23 : Mesure du module élastique après post cuisson 104
Figure 24 : Synoptique d'un système d'émission acoustique 105
Figure 25 : Principaux paramètres mesurés sur une salve d'émission acoustique 106
Figure 26: Synthèse des zones d'amplitude associées aux différents modes de rupture 107
Figure 27 : Réseau de neurones d'une carte 110
Figure 28: Graphe de corrélation A. Pollock 113
Figure 29 : Dispositif expérimental 114
Figure 30 : Méthode de mesure du temps de propagation et la célérité 115

Figure 31 : Image MEB des mécanismes d'endommagement de la résine non chargée, a) 1er mode : microfissuration, b) 2ème mode : coalescence des microfissures 116
Figure 32 : Evolution des salves enregistrées pendant la sollicitation 117
Figure 33 : Distribution du nombre des salves en fonction de leurs amplitudes 117
Figure 34 : Discrimination des différentes classes : Evolution de l'amplitude en fonction du temps 118
Figure 35 : Chronologie d'apparition des deux modes d'endommagement en fonction du temps 119
Figure 36 : La forme d'onde de la signature de la microfissuration matricielle 120
Figure 37: La forme d'onde de la signature de la coalescence des microfissures 120
Figure 38 : Image microscopique des différents mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée (Procédé 1) 122
Figure 39 : Evolution des salves enregistrées pendant la sollicitation 122
Figure 40 : Distribution du nombre des salves en fonction de leurs amplitudes 123
Figure 41 : Discrimination manuelle et non supervisée des différentes classes 124
Figure 42 : Image microscopique des différents mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée (Procédé 3) 125
Figure 43 : Evolution des salves enregistrées pendant la sollicitation 126
Figure 44 : Projection linéaire sur un plan 2D de paramètres non corrélés 126
Figure 45 : Discrimination non supervisée des différentes classes 128
Figure 46 : Chronologie d'apparition des deux modes d'endommagement en fonction du temps 128
Figure 47 : Schématisation des concentrations de contrainte autour des fissures 130

CHAPITRE IV : Evaluation de l'efficacité du blindage électromagnétique des composites à résine nano-chargée

Figure 1 : Nature du champ électromagnétique 133
Figure 2 : Représentation du phénomène de blindage à travers une barrière homogène. 133
Figure 3 : Cellule de mesure d'efficacité de blindage norme ASTM D4935-99 142
Figure 4 : Dispositif de mesure d'efficacité de blindage 142
Figure 5 : Atténuation du blindage en transmission de la résine nano-chargée 143
Figure 6 : Efficacité du blindage en transmission de composite à résine nano-chargée 144
Figure 7 : Nouveau dispositif de mesure 145
Figure 8 : Atténuation de dispositif sans échantillons 146
Figure 9 : Efficacité du blindage du ruban de cuivre 147
Figure 10 : Effet de l'épaisseur sur l'efficacité de blindage 148
Figure 11 : Etat de surface des échantillons de composite à résine nano-chargé, a) état de surface initiale, b) état de surface après application d'un gel coat 148
Figure 12 : Effet de gel coat sur l'efficacité du blindage 149
Figure 13 : Répétabilité de mesure 149
Figure 14 : Efficacité du blindage en transmission de la résine nano-chargée à 25% en noir de carbone 150
Figure 15 : Efficacité du blindage des composite à résine nano-chargée 151
Figure 16 : Efficacité du blindage des différents composites 152

Liste des tableaux

Chapitre I : l'état de l'art

Tableau 1 : Synthèse des principales applications des polymères conducteurs intrinsèques 17
Tableau 2 : Dimension des particules élémentaires de noir de carbone en fonction des différents procédés de fabrication 20
Tableau 3 : Quelques propriétés physique de NTC 23
Tableau 4 : Efficacité du blindage électromagnétique des polymères chargés 43

Chapitre II : Mise en œuvre des composites à résine nano-chargée

Tableau 1 : Caractéristiques mécaniques de la résine Polylite PD-6184 après polymérisation 56
Tableau 2 : Valeurs des paramètres de mise en œuvre 62
Tableau 3 : Les différents paramètres de mise en œuvre 64
Tableau 4 : synthèse des propriétés électriques 72

Chapitre III: Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable

Tableau 1 : évolution des propriétés mécanique de la résine vinylester en fonction du taux de charges 89
Tableau 2 : Evolution du taux de réticulation pour la résine chargée 99
Tableau 3 : Synthèse des zones d'amplitude associées aux différents modes de rupture pour des composites à fibres naturelles 107
Tableau 4 : Fenêtres temporelles utilisées pour l'acquisition des événements acoustiques 115
Tableau 5 : Les descripteurs d'EA 118
Tableau 6 : Les paramètres temporels de signatures acoustiques de chaque mode d'endommagement 119
Tableau 7 : Les paramètres temporels de signatures acoustiques de chaque mode d'endommagement 124
Tableau 8 : Variation d'indice Davies & Bouldin en fonction du nombre de classes 127
Tableau 9 : Les paramètres temporels de signatures acoustiques de chaque mode d'endommagement 129

CHAPITRE IV : Evaluation de l'efficacité du blindage électromagnétique des composites à résine nano-chargée

Tableau 1 : Les valeurs de la conductivité électrique pour les composites nano-chargées 144
Tableau 2 : valeurs d'atténuation en pourcent 151

Introduction Générale

Au cours de ces dernières années, la part des matériaux composites dans l'industrie mondiale ne cesse d'augmenter, en bénéficiant d'une croissance rapide et régulière, soutenue en particulier par la diversité des applications (aéronautique, transport ferroviaire, navale, automobile, spatial ...).

Les composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels (alliages métalliques). Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions, dans chacun des marchés d'applications.

*Ces performances remarquables ont encouragé leur croissance spécifiquement dans le domaine aéronautique. Depuis 30 ans, les structures composites sont de plus en plus présentes dans les avions civils (*Figure 1*), constituant certaines parties de l'aéronef, y compris des pièces structurelles. Le développement de ces matériaux, avec leur procédé de fabrication, a permis de considérer le composite comme une solution compétitive par rapport aux alliages métalliques.*

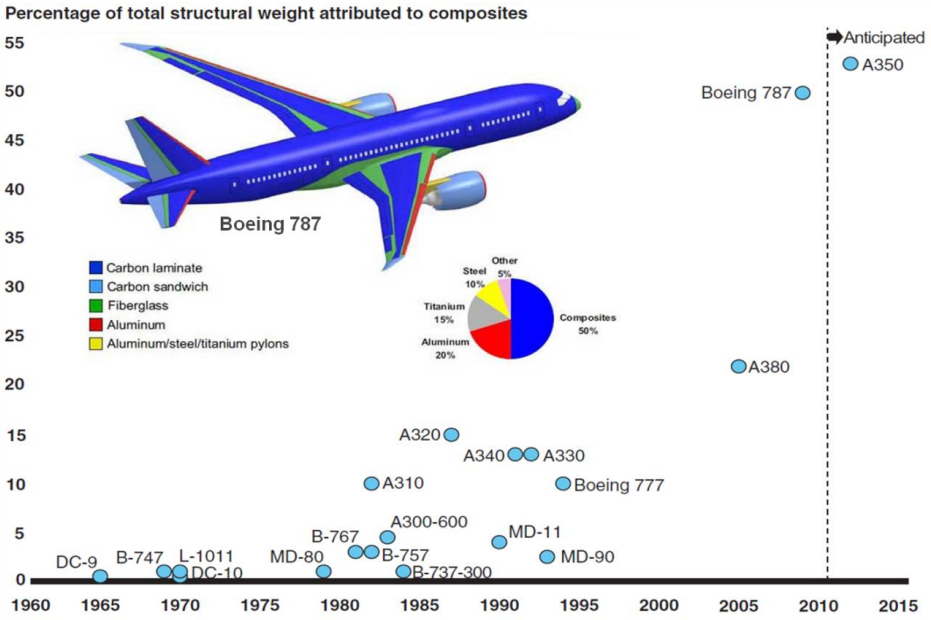


Figure 1 : Pourcentage en masse des structures composites en aéronautique

D'autre part, l'utilisation massive des composants électroniques et le développement continu des systèmes embarqués à bord des avions, conduit à l'apparition de plus en plus fréquente de phénomènes d'interférences électromagnétiques nuisibles au bon fonctionnement de ces équipements. Par ailleurs, un avion évolue parfois dans un environnement électromagnétique très sévère, tels que les champs générés par les radars ou par l'électricité atmosphérique : foudre, électricité statique, etc. Pour éviter les problèmes d'interférence électromagnétique dus à ces phénomènes, il est nécessaire de créer des « cages de Faraday » pour les locaux contenant des

matériels sensibles. Cela assure un fonctionnement correct de chacun de ces systèmes sans qu'il soit source ou victime d'agressions électromagnétiques environnantes.

Cependant, l'emploi des matériaux composites à renfort fibreux par exemple : (fibre de verre) ne permet pas d'assurer la fonction du blindage électromagnétique, étant donné que ces derniers possèdent une faible conductivité électrique. Ceci induit un besoin de métallisation des parois, de protection par des peintures conductrices ou d'assemblage de matériaux conducteurs avec la structure. Ces solutions entraînent en général : un coût élevé, des étapes supplémentaires pendant la réalisation, un entretien régulier ; il arrive parfois qu'il y ait une dégradation rapide des propriétés électriques de la couche ajoutée face à l'environnement.

Il existe d'autres solutions comme l'insertion d'un grillage métallique (aluminium ou cuivre), en fonction de la criticité de la zone à protéger (zoning). Malgré les efforts des chercheurs pour développer cette voie, l'ajout du grillage dans une structure en composite peut contribuer à une dégradation des propriétés mécaniques intrinsèques de cette dernière et complique la mise en œuvre.

Ce travail est une approche innovante qui consiste à développer une structure en composite à base de renforts classiques (fibres de verre) et d'une résine thermodurcissable chargée avec des nanoparticules de noir de carbone, capable d'assurer la fonction du blindage électromagnétique. Les contraintes seront de préserver la tenue mécanique et d'utiliser un procédé de mise en œuvre classique comme le RTM-Eco ou l'infusion. Cette étude contribuera à l'amélioration de l'efficacité du blindage électromagnétique des structures en composite concernant plusieurs domaines (naval, automobile, énergie, etc..), et pas spécifiquement l'aéronautique.

Cependant, les matériaux composite conducteurs sont une nouvelle classe de matériaux ayant un large spectre d'applications technologiques telles que la mise en œuvre de composants électroniques, des cellules photovoltaïques, la protection contre la corrosion, les capteurs de gaz électroniques, la protection contre les décharges électrostatiques et le blindage électromagnétique. Ils sont obtenus par l'incorporation d'inclusions conductrices au sein d'une matrice polymère isolante. Ils présentent à la fois une conductivité électrique élevée et une faible densité. De telles propriétés font que les matériaux composites conducteurs présentent un réel intérêt pour les applications dans le domaine de la protection contre les ondes électromagnétiques.

Cette étude comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui donne une vision générale sur les polymères conducteurs, les différentes charges employées et les procédés de mise en œuvre qui permettent de disperser les charges nanométriques dans une matrice polymère. Ainsi, une grande partie est consacrée à la présentation des propriétés électriques, mécaniques et électromagnétiques des polymères chargés de particules nanométriques conductrices.

Le deuxième chapitre portera sur la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée. L'objectif est de rendre un matériau composite à base de fibres de verre conducteur par l'injection d'une résine thermodurcissable chargée en noir de carbone. Deux procédés de mise en œuvre

seront utilisés : l'infusion et le RTM-Eco. La résine à injecter sera obtenue par la dispersion des nano-charges de noir de carbone avant la phase d'injection.

Ce chapitre comprend deux parties :

- *La dispersion du noir de carbone dans la matrice, où nous allons étudier l'effet du dispositif de mélangeage et des paramètres de mise en œuvre sur l'état de dispersion et la morphologie finale du noir de carbone ;*
- *Le comportement électrique de la résine chargée sera caractérisé afin d'optimiser les paramètres qui favorisent la conductivité.*

Par la suite, nous allons étudier les processus d'infiltration de la résine chargée dans la préforme avec les deux procédés : l'infusion et le RTM-Eco. Le choix du procédé se fera en fonction de l'optimisation de la migration de la résine chargée. Les critères retenus seront l'état d'homogénéité des plaques et la conductivité électrique.

Le troisième chapitre traitera de l'influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable type vinylester. Le comportement mécanique sera évalué en statique sur des matrices chargées avec différents taux de charge en utilisant les deux procédés de dispersion : mélangeage sans efforts de cisaillement et brassage à haut cisaillement. Dans un premier temps, nous montrerons l'effet de la dispersion et de la taille des granulés sur le comportement mécanique, en nous appuyant sur des analyses à l'échelle microscopique dans l'optique de comprendre et de mettre en avant les facteurs d'optimisation des propriétés mécaniques de la résine chargée. Dans un second temps, une investigation des mécanismes d'endommagement est réalisée par émission acoustique in-situ durant les essais mécaniques. Ces essais auront pour objectif d'analyser les signaux acoustiques des différents mécanismes et de comprendre l'influence des charges de noir de carbone sur la perte de rigidité mécanique, ainsi que la chronologie des mécanismes d'endommagement.

Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation du composite à résine nano-chargée en terme d'efficacité de blindage électromagnétique. Des mesures seront réalisées avec un dispositif dérivé de la norme ASTM D4935-99 et permettront d'évaluer la capacité d'atténuation du champ électromagnétique en transmission. Une campagne d'essai sera réalisée pour vérifier la fiabilité de mesure et l'adaptation du dispositif à nos matériaux. Ensuite, les mesures seront effectuées sur différents matériaux composites chargés (fibre de verre et fibre de carbone) afin de montrer l'amélioration obtenue en introduisant les nanoparticules de noir de carbone.

CHAPITRE I :
Etat de l'art

I. Généralité sur les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont classés en deux grandes familles :

- Les polymères conducteurs « intrinsèques » ou « dopés » dans lesquels la structure chimique permet une conductivité électronique.
- Les polymères composites conducteurs « extrinsèques », dans lesquels la conductivité est obtenue à l'aide d'une charge conductrice carbonée ou métallique dispersée dans un polymère.

I.1 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

En général, les polymères sont connus pour être de très bons isolants électriques et ne conduisent pas le courant. En 1977, MacDiarmid, Heeger et Shirakawa découvraient les polymères conducteurs intrinsèques et ouvraient une perspective nouvelle aux polymères. Leur découverte fut récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000 [1].
Après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité [2]. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples, de plus il doit être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Le premier polymère conducteur est sous la forme d'un polyacétylène dopé à l'iode. En effet, il apparaît que les polymères conjugués peuvent, de manière similaire aux semi-conducteurs, augmenter de façon exponentielle leur conductivité lorsqu'ils sont dopés, c'est à dire oxydés ou réduits [3]. Depuis, la famille des polymères conducteurs s'est considérablement agrandie et les domaines d'applications envisagés sont devenus innombrables.

De nombreux polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent le polyacétylène, la polyaniline, le polypyrrole, et le polythiophène. La Figure 1 donne une comparaison entre les conductivités des métaux et celle des principaux polymères conducteurs intrinsèques [4].

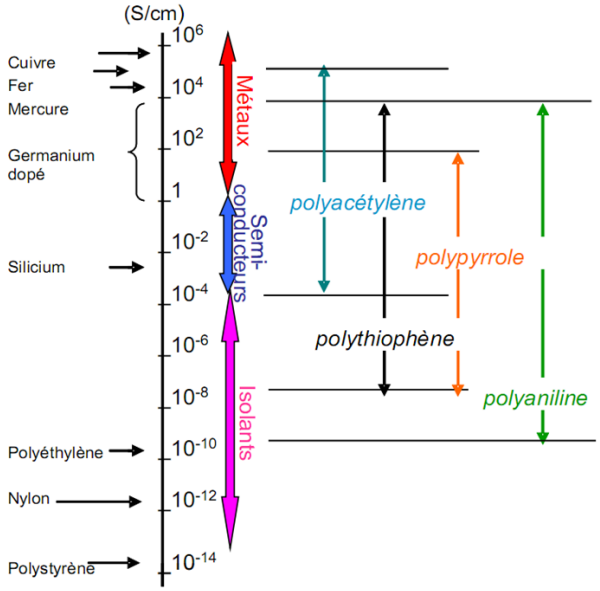


Figure 1 : Conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques

I.2 Application

Les applications commerciales sont le plus souvent basées sur les avantages de mise en œuvre et de réduction des coûts de fabrication qu'apportent les polymères conducteurs vis-à-vis des matériaux inorganiques. Une synthèse des principales applications est présentée dans le Tableau 1[5].

Applications à l'état conducteur (dopé)	• Electronique plastique (électrodes et circuits) • Adhésif conducteur • Blindage électromagnétique • Revêtement antistatique • Peinture conductrice • Revêtement anti-corrosion
Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	• Dispositifs électrochromes • Capteurs chimiques • Capteurs biochimiques • Capteurs thermiques • Batteries rechargeables
Applications à l'état non dopé	• Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) • Dispositifs d'affichage (OLED) • Laser polymère • Isolation de câbles à haute tension • Revêtement anti-corrosion

Tableau 1 : Synthèse des principales applications des polymères conducteurs intrinsèques

Mais, leurs applications présentent encore des limitations techniques qui peuvent être résumées comme suit [6]:

- Manque de stabilité à l'environnement avec la diminution de la conductivité dans le temps :
  - Sensibilité à l'oxydation ;
  - Peu de résistance à l'humidité.
- Problèmes de mise en œuvre :
  - Impossibilité de travailler à l'état fondu
  - Absence de solubilité dans les solvants classiques
- Effets négatifs du dopage sur les propriétés mécanique

I.3 Composites Polymères Conducteurs (CPC)

Lorsque le polymère ne possède pas les propriétés nécessaires pour permettre la conduction de l'électricité, celle-ci peut être obtenue en introduisant des charges conductrices dans une matrice isolante. On obtient alors des polymères conducteurs extrinsèques [5]. La conductivité est assurée par un phénomène de percolation des particules conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil [7]. Le courant peut se propager à la fois par contact entre les particules et par effet tunnel. En effet, de nombreuses charges conductrices peuvent être mélangées avec de polymère. Ainsi, il est possible d'obtenir une large gamme de résistivité électrique (entre 10^{18} et 10^{-4} Ω.cm) permettant des applications variées selon le niveau de conductivité électrique : film antistatique [8], composant électrique [9], ou écran de blindage électromagnétique [10].

II. Les charges conductrices

Les charges conductrices sont classées en fonction de leur facteur de forme. Ce paramètre géométrique est important pour l'élaboration de composites conducteurs et la détermination de la quantité minimale de charges à introduire pour atteindre le seuil de percolation.

Le facteur de forme ou le rapport d'aspect permet de caractériser l'anisotropie de forme de la charge, c'est à dire son allongement. Il est défini comme le rapport des diamètres de Féret Max et Min comme illustré dans la Figure 2.

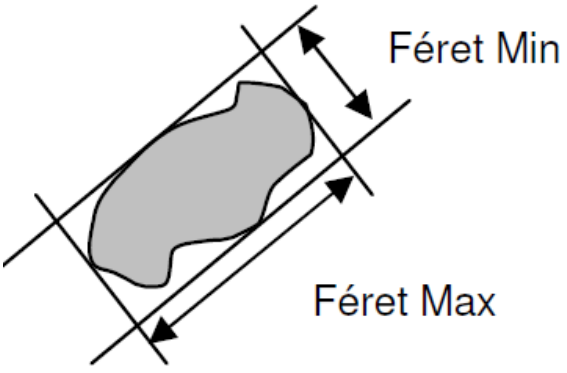


Figure 2 : Représentation des diamètres de Féret Max et Min

C'est pourquoi, il convient de classer les charges conductrices en deux catégories : les particules de faible facteur de forme et les particules de haut facteur de forme.

II.1 Faible facteur de forme

Cette catégorie comporte les charges conductrices dont la largeur est équivalente à celle de la longueur. Il s'agit de particules dont la géométrie est proche de la sphère. Dans cette catégorie, on distingue le noir de carbone et les poudres métalliques.

II.1.1 Noir de carbone

Actuellement, le noir de carbone est la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites et des polymères conducteurs (CPC), en raison de son prix de revient relativement faible, et de sa faible densité. Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique (Figure 3).

Figure 3 : Vue en coupe d'une particule de noir de carbone

Ces particules élémentaires ont des tailles de quelques dizaines de nanomètres. Elles sont liées entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent en clusters pour former des entités tridimensionnels complexes d'une centaine de nanomètres appelées agrégats. A leur tour, ces agrégats s'assemblent en amas par l'action des forces attractives du type Van der Waals pour former des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns (Figure 4).

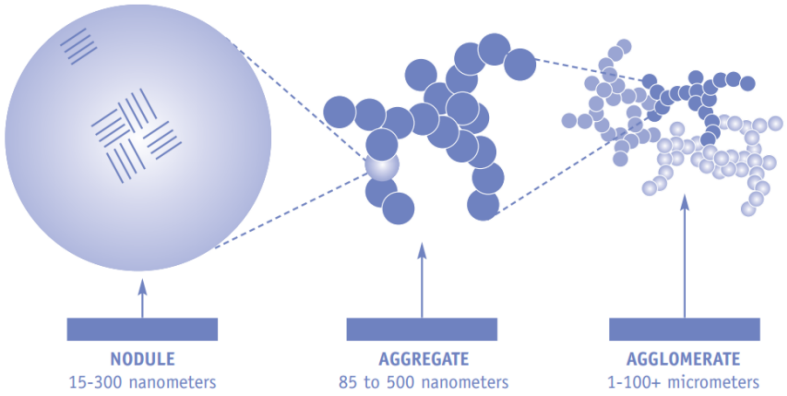


Figure 4 : Différentes structures du noir de carbone [11]

Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone, en fonction des matières premières utilisées ainsi que des conditions de combustion et de décomposition thermique [12]:

- **Le noir de fourneau,** obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95 %) ;

- **Le noir d'acétylène**, obtenu par craquage de l'acétylène à des températures de plus de 2000 °C, est un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation ;
- **Le noir de fumée**, obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc ;
- **Le noir thermique**, obtenu par chauffage d'une chambre réfractaire suivi d'une injection de gaz naturel qui génère la formation de carbone et d'hydrogène. Il présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m^2/g) ;
- **Le noir tunnel,** produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du $19^{ème}$ siècle, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du $20^{ème}$ pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne), Ses particularités : granulométrie très fine (inférieur à 30nm), faible degré d'agrégation, taux élevé de substances volatiles (environ 5 %).

Le Tableau 2 résume les divers procédés chimiques industriels produisant les différents types de noir de carbone, et la dimension de leurs particulaires élémentaires.

Procédé chimique	Type de noir de carbone	Diamètre (nm)	Produit de départ
Combustion incomplète	Noir de fumée (Lamp black)	50-100	Hydrocarbures de goudron
	Noir tunnel (Channel Black)	10-30	Gaz naturel
	Noir de fourneau (Furnace Black)	10-80	Gaz naturel Liquide aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique (Thermal Black)	150-500	Gaz naturel
	Noir d'acétylène (Acetylene Black)	35-70	Acétylène

Tableau 2 : Dimension des particules élémentaires de noir de carbone en fonction des différents procédés de fabrication

Il a été rapporté dans la littérature que la conductivité électrique intrinsèque de la poudre de noir de carbone dépend fortement de sa surface spécifique, sa structure et sa composition chimique [13]. Elle est très difficile à mesurer, car sa structure pulvérulente la rend dépendante de la pression.

La poudre de noir de carbone est plus ou moins compactée, de densité apparente variable entre 0,1 et 0,6. Il est donc difficile de connaître sa conductivité électrique avec précision. Des mesures réalisées sur des poudres comprimées, montrent une relation de puissance entre la conductivité mesurée [14] et la densité de la poudre comprimée.

La conductivité électrique d'une poudre est généralement inférieure à celle des particules individuelles, car l'interface entre les particules offre une résistance supplémentaire au transport des charges. L'application de la pression augmente la conductivité en agrandissant la surface de contact entre les particules [15].

Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de MPa), les conductivités sont comprises entre 10^{-4} et 10 S/cm (Siemens/cm) [14]. Une présentation plus détaillée du noir de carbone utilisé dans cette étude est donnée dans le chapitre II.

- **Propriétés toxicologiques des noirs de carbone**

Noirs de carbone: cancérogènes possibles pour l'homme
Les noirs de carbone ont été classés en 2B : cancérogènes possibles pour l'homme, par le CIRC en 1996; Une réévaluation en 2006 par le CIRC a confirmé cette classification [16].

- Dans les secteurs de la production en Grande Bretagne et en Allemagne:
  excès de risque de cancers bronchopulmonaires comparés aux taux attendus nationaux.
- Quelques études suggèrent l'existence d'un excès de risque de cancer de la vessie, du rein, de l'estomac et de l'oesophage:
  les données ont été considérées comme insuffisantes.
- Une étude sur des dockers italiens ayant manipulé des sacs de noir de carbone a montré des cas demésothéliomes et de mélanomes qui à priori ne sont pas liés à ces opérations.
- Chez l'animal: on constate un excès de cancers pulmonaires chez des rongeurs exposés par inhalation.
- Des études chez l'homme confirment le dépôt de noir de carbone dans les voies respiratoires.
- De légères modifications radiologiques ont été observées, ainsi que des bronchites chroniques, et une diminution de la fonction respiratoire chez des travailleurs exposés.

II.1.2 Les poudres métalliques

Les poudres métalliques (argent, nickel, cuivre, aluminium) ont une densité de 0.6 à 2.2. Elles présentent un faible facteur de forme et donc nécessitent de grandes concentrations pour obtenir un réseau conducteur.

Les composites contenant des particules métalliques dans leur composition, sont élaborés dans l'objectif d'obtenir un niveau de conductivité maximal. En effet, les métaux présentent à température ambiante les propriétés de conductivité intrinsèques les plus élevées. La géométrie ainsi que la granulométrie des poudres sont relativement similaires à celles obtenues avec le noir de carbone. Il existe aussi des similitudes dans les problématiques d'homogénéisation et de dispersion des particules nanométriques. Les métaux utilisés sont choisis en raison de leur conductivité élevée (cuivre, nickel, étain). La conductivité électrique moyenne de ce type de charge est de l'ordre de 10^7 S /m.

En revanche, les charges métalliques possèdent un coefficient de dilatation thermique élevé et s'oxydent facilement, du fait, de leur énergie de surface très élevée. Ces charges vieillissent donc très mal dans un environnement oxydant, elles présentent une densité très grande comparativement avec la poudre de noir de carbone et un coût économique très élevé, ce sont les raisons qui restreignent leurs utilisations.

II.2 Haut facteur de forme

Cette catégorie comporte les charges conductrices dont la largeur est très petite par rapport à la longueur. Ces charges de haut facteur de forme doivent nécessairement présenter une dimension spatiale très largement supérieure aux charges citées précédemment.

II.2.1 Fibres et nanofibres de carbone

Le facteur de forme élevé des fibres par rapport aux charges particulaires permet la constitution d'un chemin conducteur pour des concentrations relativement faibles.
Les fibres de carbone sont introduites dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés de conductivité électrique. La grande majorité de ces fibres est obtenue par segmentation de longues fibres de carbone. Il est également possible de réaliser des nanofibres de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapor Deposition - CCVD). La conductivité de ces fibres est du même ordre de grandeur que le graphite soit 10^4 S/m.

II.2.2 Nanotubes de carbone (NTC)

Six années après la découverte des fullerènes C60 (Figure 5 : a) par Harold Kroto et al [17], les nanotubes de carbone ont été révélés par Sumio Iijima en 1991 [18] qui les a identifiés par microscopie électronique dans un sous-produit de synthèse des fullerènes. Les nanotubes de carbone (NTC) ressemblent à des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes (Figure 5 : b). On distingue deux familles de nanotubes :

- Les monoparois ou monofeuillets (en anglais Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT) constitués d'un seul feuillet de graphène ;
- les multiparois ou multifeuillets (en anglais Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT) constitués de plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres ou bien d'un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même.

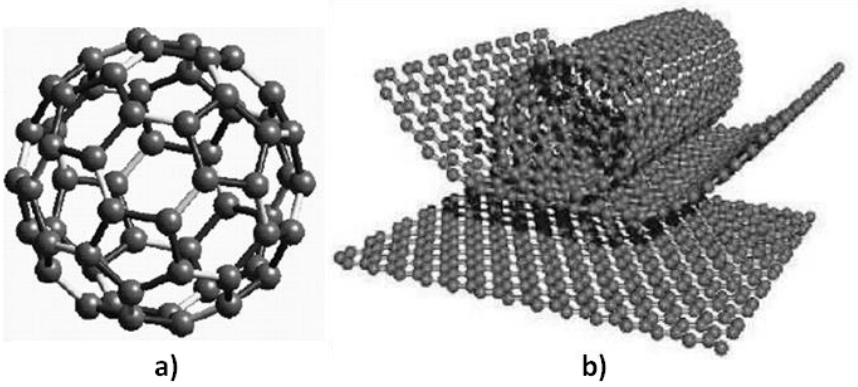


Figure 5 : a) Représentation d'une molécule de fullerène C60, b) Enroulement d'une feuille de graphène [19]

Les feuillets de graphène peuvent s'enrouler de différentes manières. L'hélicité des nanotubes va donc différer, conduisant ainsi à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone : ziz-zag, fauteuil ou chiral (Figure 6).

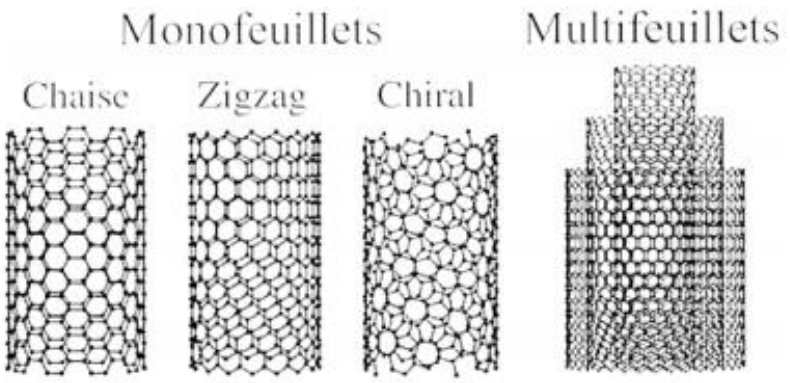


Figure 6 : Représentation de nanotubes monofeuillets et miltifeuillets [20]

Il existe plusieurs méthodes de production de nanotubes de carbone mono ou multiparois. Beaucoup d'entre elles sont basées sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte telles que la synthèse par arc électrique ou par ablation laser. Mais les méthodes de production par voie chimique prennent aujourd'hui de plus en plus d'importance.

Les différentes techniques et conditions de production de NTC, ainsi que leurs différentes formes, impliquent des propriétés très variées. Les propriétés de deux types NTC individualisés (mono SWCNT ou multi paroi MWCNT) sont présentées dans le Tableau 3 [21].

Propriétés	SWCNT	MWCNT
densité	0.8g/cm3	0.8g/cm3
Module d'Young	1.3±0.3 TPa	1.28±0.6 TPa
Conductivité électrique	5.10^3 à 5.10^5 S/cm	10^3 à 10^5 S/cm *
Surface spécifique	1200 m^2/g	300 m^2/g

Tableau 3 : Quelques propriétés physique de NTC

* ***En fonction de son angle d'enroulement et de son diamètre, un nanotube de carbone (mono ou multi-feuillets) pourra être soit isolant, soit métallique ou soit semi-conducteur avec un entrefer équivalent à celui du silicium ou du germanium*** [22].

Il existe d'autres charges à haut facteur de forme comme les plaques, les lamelles et les feuillets. Elles ont une dimension nanométrique, et elles sont constituées de couches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre avec un facteur de forme d'au moins 25 dans les deux autres dimensions. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont probablement les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire.

II.3 Domaines d'applications des charges conductrices

Les charges conductrices font l'objet de nombreux travaux dans le domaine des nano-composites à matrice polymère. Elles sont étudiées pour leurs capacités à modifier les propriétés de la matrice ou à lui en conférer de nouvelles. Il peut s'agir de propriétés magnétiques [23,24], optiques [25,26], électrochimiques [27,28], mécaniques [54], électriques [29], thermiques [30] ou piézoélectriques [31].

A. Laachachi et al [25] ont montré que l'utilisation d'une faible teneur des nanoparticules d'oxyde de zinc d'une taille moyenne de 27 nm dans une matrice thermoplastique PMMA (polyméthacrylate de méthyle) permet d'obtenir des propriétés optiques optimales avec une haute transparence à la lumière et une meilleure protection contre les UV.

L'amélioration des propriétés magnétiques par l'introduction des charges conductrices dans différents types de matrices : thermoplastique [32], thermodurcissable [24] et élastomère [33] a fait l'objet de plusieurs études. D. Micheline et al [34] ont montré que la dispersion des nanotubes de carbones multi-parois par sonication dans une résine époxy offre une efficacité du blindage de 60 dB pour un taux de charge de 10% en masse dans une plage fréquentielle de 8 à 12 GHz. D'autre part, des nanoparticules de cuivre et graphite introduites par A. A. Al-Ghamdi et al. [35] dans une résine de chlorure de polyvinyle qui est un polymère thermoplastique amorphe ou faiblement cristallin, ont permis de montrer que l'efficacité de blindage dépend fortement de la quantité des charges dans la matrice. Pour un taux de charge de 20% en volume, ils ont obtenu une efficacité de 50 à 70 dB entre 1 et 20GHz.

Nous trouverons une littérature abondante concernant l'introduction des nano-charges autant que des renforçants pour l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères. A titre d'exemple le noir de carbone est parmi les charges les plus employées pour le renforcement des élastomères dans différents domaines d'utilisations. Des études basées sur l'ajout des charges carbonées montrent une rigidification de la matrice élastomère liée à la diminution de la plasticité et une fragilisation pour de forts taux de charge [36-38]. Autre exemple [39] la dispersion des nano-charges de noir de carbone ou d'argile augmente la ténacité de la résine époxy de 20% pour un taux de charge de 0.5% en masse.

Par la suite, nous détaillerons le comportement mécanique et électrique des nano-composites ou résines nano-chargés, et nous nous intéresserons de près au blindage électromagnétique.

III. Les matrices

L'insertion de nanoparticules dans une matrice polymère requiert une interaction ou une compatibilité interfaciale entre les nano-charges et la matrice. Le procédé d'élaboration du nano-composite choisi ou mis au point doit permettre de disperser de manière uniforme et homogène les nano-charges. Le choix du polymère jouant le rôle de matrice est principalement guidé, selon les applications visées, par ses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, sa stabilité chimique ainsi que par ses propriétés hydrophobes/hydrophiles à l'équilibre et sa facilité de mise en forme. Les polymères sont subdivisés généralement en trois grandes classes : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [40]:

- Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. Ils sont moulés à la chaleur de façon réversible, les macromolécules étant liées entre-elles essentiellement par des liaisons physiques (liaisons hydrogène et de Van der Waals). En les chauffant, on passe par une étape plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues), d'où la capacité de ces matériaux à être recyclée. On dit qu'ils sont des matériaux à mémoire. Ces polymères sont donc sensibles à l'effet de la température ainsi qu'aux solvants. Les matériaux thermoplastiques sont utilisés dans une vaste gamme de produits (automobile, emballage). On peut citer par exemple les polyacryliques, les polyméthacryliques, les polyacétals (POM), les polyamides (PA), les polycarbonates (PC), les polyéthylènes et les polyphenylènes ;
- Les thermodurcissables sont constitués de réseaux de macromolécules à mailles serrées. Sous l'effet de la chaleur, ils forment de nombreuses liaisons chimiques inter-chaînes, durcissent et deviennent rigides et insolubles. Il n'existe donc pour eux ni

solvant, ni phase fondue et ils ne sont pas recyclables. On peut trouver par exemple dans cette famille les époxydes, les polyuréthanes, les polyesters insaturés et les résines phénoliques ;

- Les élastomères sont constitués de réseaux tridimensionnels à mailles larges de macromolécules qui peuvent s'étirer. On peut citer à titre d'exemple les caoutchoucs naturels, les silicones, les polybutadiènes et les néoprènes. On retrouve ces polymères dans l'industrie automobile sous la forme de joints, de liaisons élastiques, de tubes et de tuyaux, de membranes ou de dispositifs antivibratoires, ainsi que dans l'industrie mécanique, dans l'industrie aéronautique, dans les transports, dans l'industrie électrique, dans le bâtiment, en médecine et en pharmacie, et même dans l'industrie nucléaire.

IV. La dispersion des nano-charges

La mise en œuvre des nano-composites consiste en une procédure de mélange et de dispersion des nano-charges dans la résine. Cette étape reste délicate pour obtenir une dispersion satisfaisante, condition déterminante pour une maîtrise des propriétés d'usage du matériau final. Meilleure est la dispersion, plus le produit sera homogène. Il existe plusieurs procédures adéquates dont on distingue trois courants majeurs :

- Dispersion dans un solvant ;
- Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide ;
- Polymérisation in-situ.

IV.1 Dispersion dans un solvant

Le principe consiste à disperser les nanoparticules dans un solvant adéquat dans lequel le polymère est soluble, ensuite le polymère est incorporé à la solution sous une agitation mécanique. On obtient le nano-composite par évaporation du solvant pendant la polymérisation. Cette méthode permet en effet d'abaisser la viscosité et de faciliter la dispersion des nano-charges, car les forces mécaniques d'agitation se transmettent mieux aux agglomérats permettant leur réduction comparativement à la matrice polymère de nature plus visqueuse [41].

L'inconvénient de cette méthode réside dans sa probable difficulté d'adaptation à une production industrielle. Cette dernière pourrait être limitée à cause de la grande quantité du solvant employé. Il s'avère aussi que, malgré les traitements, l'emploi de ces substances dans de telles proportions laissera des traces dans le matériau, et que ce dernier peut influencer les propriétés mécaniques du nano-composite [42,43].

IV.2 Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide

Ce principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu pour les thermoplastiques ou à l'état liquide à basse viscosité pour les thermodurcissables avec les nano-charges, en fournissant des efforts de cisaillement à haute énergie. Cette technique est couramment utilisée dans l'industrie et au niveau des laboratoires de recherche. La difficulté de cette méthode réside dans la maîtrise de la température pendant le brassage de la solution

car les interactions matrice/charges ou charges/charges provoquent une élévation de la température.

Les techniques comme les ultrasons et les mélangeurs mécaniques qui induisent un fort cisaillement sont parmi les techniques de dispersion les plus communément utilisées. Il est important de noter que l'efficacité de chacune de ces techniques de dispersion peut varier selon la solution charge-matrice étudiée.

Il y a un grand nombre de paramètres qui peuvent influencer les interactions matrice-charge, qu'elles soient intrinsèques comme le facteur de forme, la taille, la régularité, l'organisation de feuillets et les groupements fonctionnels des chaînes polymères ou encore extrinsèques, comme le temps, la température ou la quantité de mélange préparée. Il faut donc adapter le procédé de dispersion selon cette combinaison. Parmi ces dispositifs de mélangeage on trouve :

IV.2.1 Les ultrasons (US)

L'agitation avec US se fait soit avec un bain US ou une sonde US. Cette dernière agit de façon plus locale et plus énergique. Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont :

- Le volume de matière limité ;
- La nécessité d'avoir des polymères de basse viscosité ;
- Dans certains cas, l'énergie fournie par les vibrations aux fréquences ultrasonores induit des défauts, voire même la coupure des NTC, ce résultat a été montré par K. L. Lu et al [44].

Malgré ces points négatifs, l'utilisation des ultrasons reste la méthode la plus répandue pour la dispersion de petites quantités de nano-charges dans un solvant liquide avec un bon contrôle du temps, de la température et de la puissance d'agitation. Plusieurs études [45 - 48] ont montré l'importance de l'utilisation des ultrasons pour améliorer la dispersion des nano-charges et la réduction de la taille des agglomérats (Figure 7) dans une matrice, afin d'obtenir des propriétés optimales des résine nano-chargées.

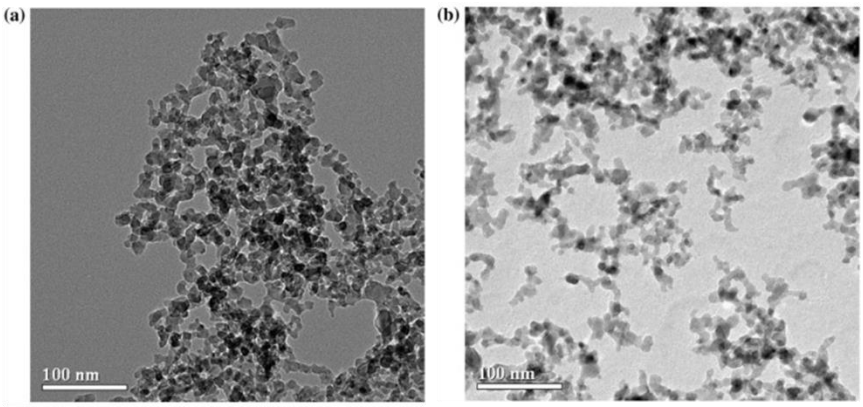


Figure 7 : Image microscopique a) avant et b) après 180s des ultrasons [46]

C. K. Lam et al. [49] ont analysé la taille des agglomérats de nano-argiles dans une matrice époxy en fonction du temps d'exposition aux ultrasons. Ils ont remarqué, en utilisant les images de microscopie électronique à balayage (MEB), une réduction de taille de 100 nm à 10 nm après 10 min de dispersion. Également, si l'énergie fournie est trop élevée, une dégradation de la résine est détectée et peut être la cause d'une baisse des propriétés de la matrice.

J. Sauve et al [50] ont étudié l'influence des paramètres de sonication sur les propriétés thermiques et mécaniques des nano-composites SWNT/époxy. Ils ont montré que la plus faible puissance (165 w) et la plus longue durée (40 min) de sonication sont les meilleures conditions pour obtenir des propriétés optimales.

IV.2.2 Mélange mécanique

L'utilisation d'un mélangeur mécanique permet facilement d'obtenir une bonne dispersion des nano-charges en plus d'être très efficace pour briser les agglomérats. En général, la viscosité du mélange ou la température de traitement ont peu d'impact et les forces de cisaillement sont généralement suffisantes pour obtenir de bonnes dispersions. Ce type de procédé permet donc un contrôle précis de la taille finale des agglomérats et peut être utilisé pour une grande variété de nano-charges sans affecter la matrice ou les charges. Cette méthode ne requiert pas l'utilisation d'un solvant pour l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère.

Parmi les dispositifs de mélangeage les plus employés on retrouve : (Figure 8)

- Le mélangeur à haut cisaillement ;
- Le mélangeur interne ;
- Le Co-malaxeur buss ou extrudeuse.

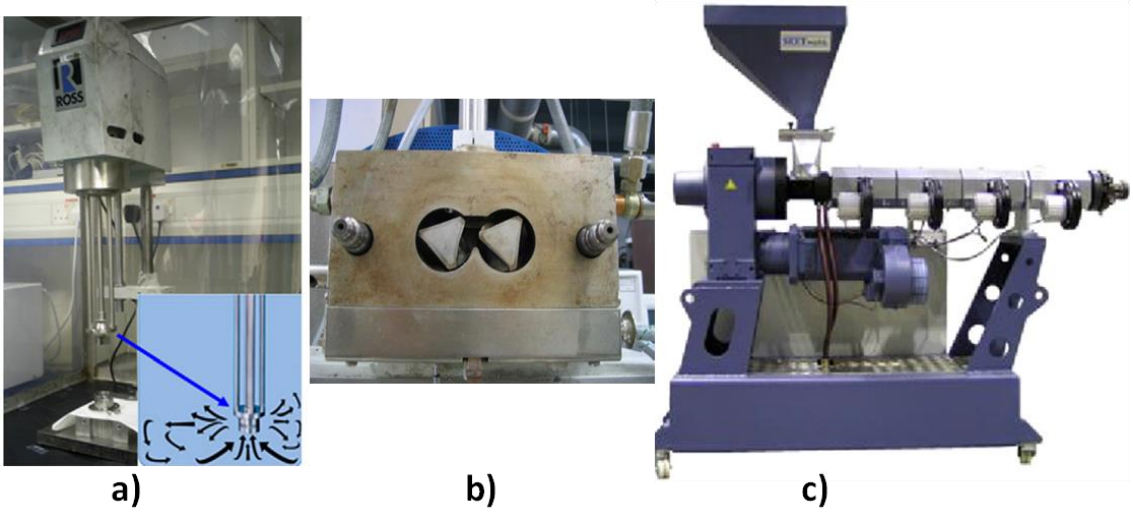


Figure 8 : les différents mélangeurs mécaniques a) mélangeur à haut cisaillement, b) mélangeur interne, c) co-malaxeur buss ou extrudeuse [51,52]

Il a été prouvé par plusieurs auteurs que les paramètres de mise en œuvre tels que la vitesse de rotation et le temps de mélangeage permettent de contrôler la qualité de dispersion et la morphologie des nano-charges dans la matrice.

M. Leboeuf [51] pendant sa thèse a utilisé le mélangeur interne et le co-malaxeur buss. Elle a étudié l'influence des paramètres de mise en œuvre des deux mélangeurs sur les propriétés électriques de la solution polyamide et le Pébax chargés en noir de carbone. Ses résultats ont montré que les paramètres favorisant une faible résistivité sont contraires aux conditions optimales de dispersion classique. En effet, tout semble indiquer que la formation d'un réseau conducteur nécessite de faibles cisaillements, des températures élevées et des temps courts.

Pour le co-malaxeur buss, elle a constaté que l'augmentation de la vitesse conduit à deux phénomènes opposés, à savoir une augmentation de la température, qui est favorable aux propriétés électriques, et une augmentation du taux de cisaillement, ce qui est, en revanche, défavorable à la conductivité.

IV.2.3 Calandres à trois roues

Le mélangeur calandre à trois roues, « Three-Roll-Mill », est un équipement muni de rouleaux qui tournent selon des directions opposées à différentes vitesses et forces. De part la force de cisaillement engendrée, les nano-charges sont dispersées dans la matrice de manière homogène. Le principe de ce mélangeur est illustré sur la Figure 9. La distance entre les rouleaux est réglable de l'ordre du micromètre. Lors du passage entre les rouleaux, les charges sont entraînées dans le vortex, puis les agglomérats contenus dans la résine sont soumis à une force de cisaillement très élevée permettant leur réduction jusqu'à une taille très fine correspondant à la distance inter-rouleau.

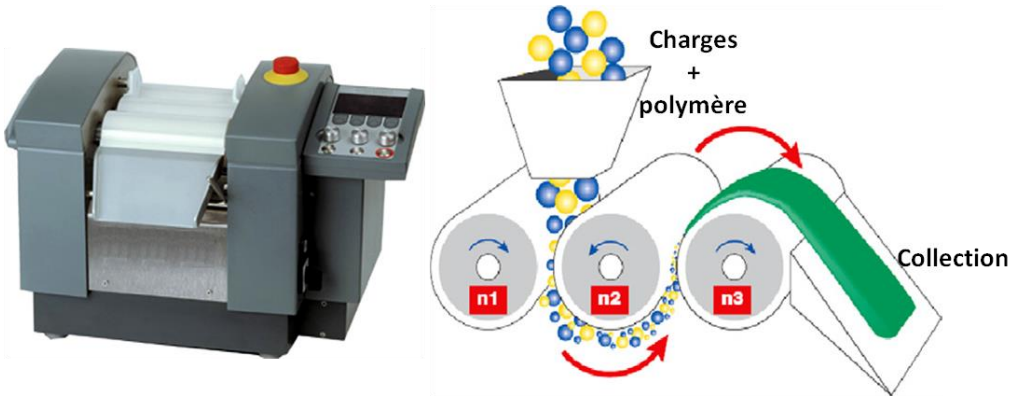


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un mélangeur calandre à trois roues [52]

Ce procédé a été utilisé par Gojny et al [53] pour la dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice époxy. Leurs observations microscopiques ont montré une dispersion homogène avec la présence de quelques agglomérats de taille inférieure à 1.5 micromètre. Avec cette technique, ils ont observé que les efforts de cisaillement sont appliqués sur tout le volume de la solution contrairement au processus de sonication qui introduit une énergie locale.

Erik et al [54] ont étudié l'effet de paramètres de mise en œuvre sur le comportement électrique et mécanique de la résine époxy chargée avec des nanotubes de carbone. Ils ont démontré que l'entrefer entre les rouleaux est le facteur à optimiser pour avoir une dispersion optimale. La comparaison entre deux entrefers (5 µm et 10 µm) a permis de montrer que le petit entrefer offre une meilleure dispersion sans agglomération (Figure 10), et une meilleure conductivité électrique. En revanche, ils ont constaté que la présence des agglomérats avec un entrefer de 10 µm favorise la ténacité du matériau, tout en expliquant que la présence des agglomérats plus grands peut interagir plus efficacement avec le front de fissure.

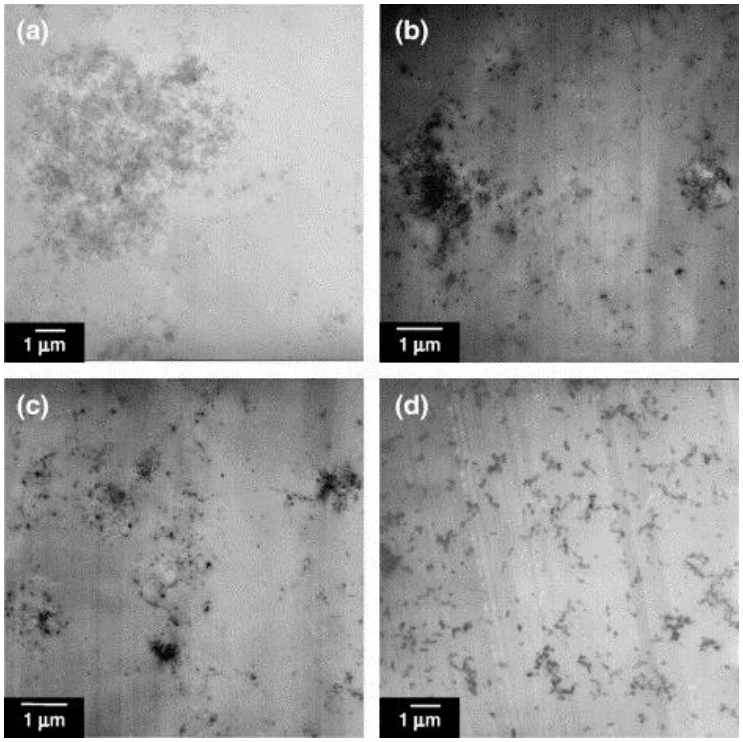


Figure 10 : Dispersion des naotubes de carbone dans une matrice époxy avec un calendre à trois roues pour différents gap, a) 50 µm, b) 20 µm, c) 10 µm et d) 5 µm [54].

IV.3 La polymérisation in-situ

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères [55] puis à rajouter un initiateur de polymérisation au mélange pour déclencher la polymérisation.

Cette technique est fréquemment utilisée pour la dispersion des feuillets d'argile comme le montre la Figure 11 [56]. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation [57].

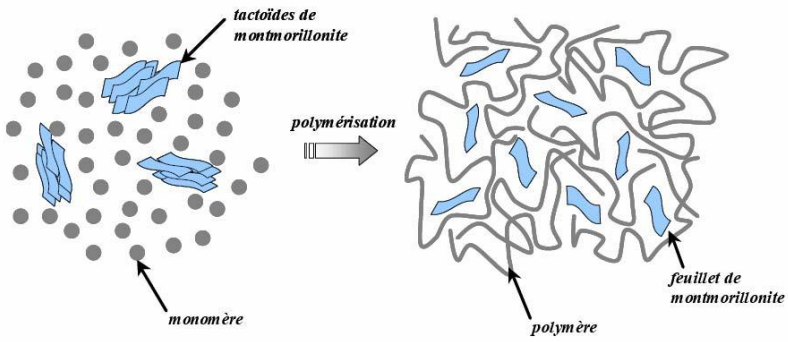


Figure 11 : Dispersion des des feuillets par polymérisation in-situ [57]

Des auteurs [58][59] se sont basés sur d'autres techniques comme l'utilisation d'un dispersant ou d'un agent tensioactif (copolymère à bloc) pour disperser les nano-charges dans une

matrice. Cet agent est un composé qui modifie la tension superficielle entre les surfaces de la charge et la matrice. En général, les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente et qui peuvent être adsorbé à la surface des nano-charges pour former une sorte de barrière répulsive et éviter l'agglomération. En revanche, cette solution reste limitée car le dispersant ne peut pas contribuer à la rupture des agglomérats.

Courbaron et al [60] ont utilisé le copolymère à bloc polyacide acrylique - polyméthacrylate de méthyle pour disperser des nanotubes de noir de carbone dans une résine époxy. Ce copolymère est synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde. Le bloc de polyacide acrylique a une bonne affinité avec le nanotube, alors que le polyméthacrylate de méthyle est compatible avec le pré-polymère époxyde. Cette double affinité permet au copolymère à bloc de se placer préférentiellement à l'interface entre la matrice et les nanotubes facilitant et stabilisant la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice. Leurs résultats montrent une meilleure dispersion en présence du copolymère à bloc.

IV.4 Synthèse

En général, les méthodes de dispersion rappelées précédemment sont complémentaires. La combinaison de plusieurs techniques semble nécessaire la majeure partie du temps, pour obtenir une meilleure dispersion avec des propriétés optimales. Asma et al [61] ont étudié l'effet des procédés de dispersion sur le renforcement d'une résine époxy par des nano-charges de graphite, en utilisant différentes techniques : simple mélangeage, sonication, brassage à haut cisaillement et une combinaison entre la sonication et brassage à haut cisaillent. Ils ont démontré que la combinaison de deux techniques (sonication et brassage à haut cisaillement) offre des meilleurs résultats en termes de rigidité et de contrainte à la rupture par rapport à une seule technique, tandis que le simple mélangeage a produit les résultats les plus faibles parmi toutes les techniques de traitement.

V. Elaboration des composites à résine nano-chargée

Peu de travaux traitent de la réalisation des composites à résine nano-chargée, la difficulté se résume dans l'incapacité à obtenir un matériau homogène. Nous retrouvons trois techniques possibles pour l'intégration des nano-charges dans les composites à fibres longues (Figure 12) :

- La dispersion des nano-charges dans la matrice, puis l'injection de la résine nano-chargée dans la préforme ; (a)
- La mise en place des nano-charges dans les fibres puis l'ensemble est imprégné par la matrice ; (b)
- L'introduction des nano-charges dans des composites à fibres longues déjà imprégnées (pré-imprégné). (c)

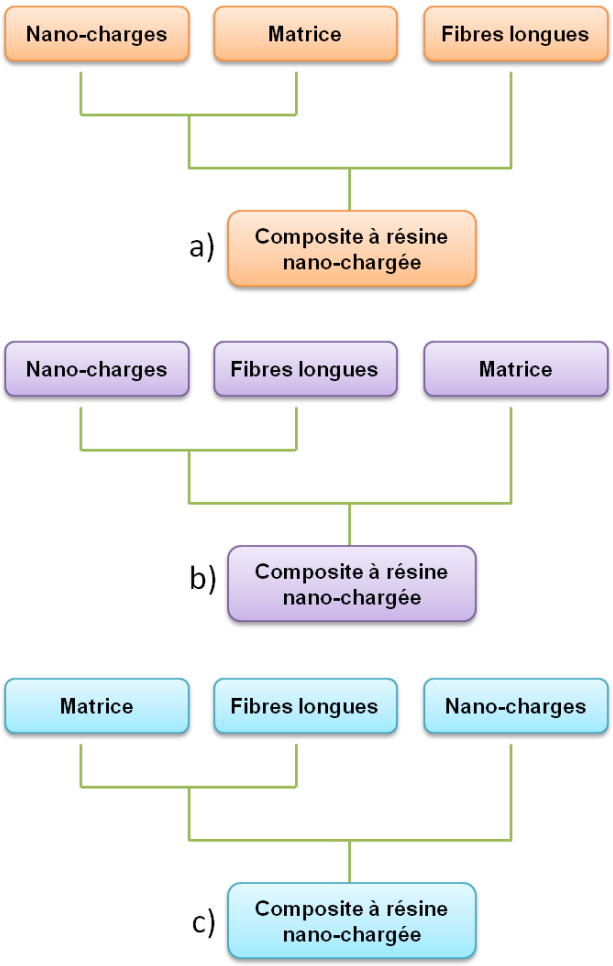


Figure 12 : Les différentes techniques possibles d'intégrations des nano-charges dans les matériaux composites structuraux.

a) C'est le procédé d'élaboration le plus utilisé, car il est facile à mettre en œuvre, sachant que la dispersion et la suspension des nano-charges dans la matrice peuvent être correctement contrôlées. Le mélange charge/résine est transféré par procédé RTM ou par assistance sous vide : VARTM. Avec ce procédé, le taux de fibres doit être assez faible. En effet, la perméabilité des fibres longues agit comme un facteur défavorable à la pénétration des nano-charges dans la préforme. Une des contraintes présentées par cette voie d'élaboration est l'élévation de la viscosité pendant la dispersion des nano-charges dans la résine, un tel phénomène risque alors d'être contraignant pour l'imprégnation de la préforme.

Salwa [21] s'est intéressé à la réalisation des composites constitués de fibre de carbone UD et d'une résine époxy chargée avec 0.4% en masse de nanotubes de carbone avec le procédé RTM. Pendant la phase d'injection, elle a rencontré la difficulté d'imprégnation de la préforme. En effet, tous les NTC sont restés localisés sur la périphérie de la plaque (faces inférieure, supérieure et latérales), des observations microscopiques ont confirmé l'absence totale des NTC dans la préforme. Elle a attribué cette difficulté à la perméabilité des fibres et la taille des agglomérats. Elle a remplacé ce procédé par une imprégnation pli par pli suivie par un passage sous vide.

A. Jiménez-Suárez et al [62] ont évalué la capacité d'infiltration de la résine époxy chargée, dans une préforme à huit couches de fibre de carbone en VARTM. La résine

est chargée à 0.3 et 0.5% en masse de nanotubes de carbone multi-paroi. Le premier résultat a montré une imprégnation complète de la préforme pour la résine chargée à 0.3%, étant donné que la viscosité du mélange était suffisamment faible. En revanche, l'infiltration de la préforme avec une résine chargée à 0,5% s'est avérée difficile et était incomplète en raison de la viscosité élevée de mélange. Face à cette difficulté, ils ont été amené à modifier la configuration du processus VARTM par l'ajout d'un deuxième point d'injection en périphérie du moule (Figure 13) afin de minimiser la distance parcourue par la résine chargée. Avec cette nouvelle configuration l'imprégnation de la préforme était complète.

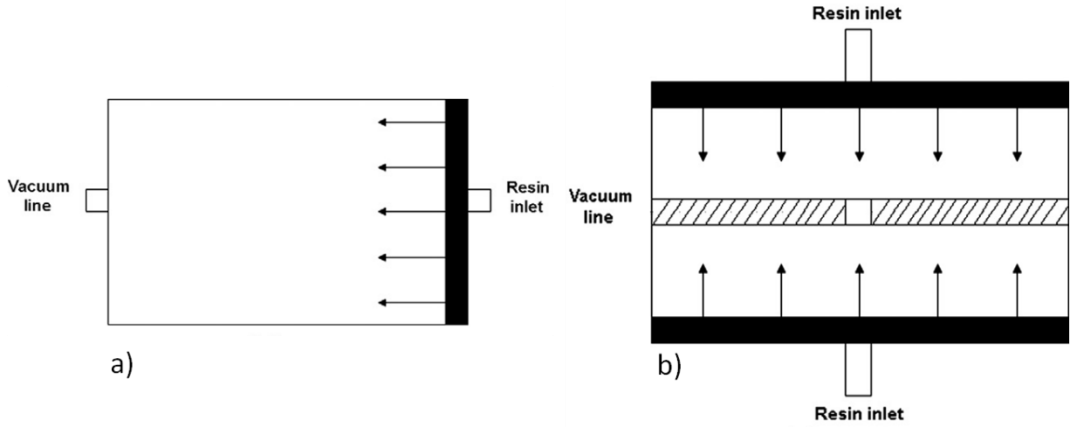


Figure 13 : Moule VRTM a) avant b) après modification [62]

b) Parmi les procédés d'intégration des nano-charges dans les fibres, nous retrouvons la technique dite électrophorèse [62]. Le principe de dépôt par électrophorèse se base sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes (Figure 14).

Alejandro et al. [64] ont utilisé ce principe pour le dépôt des nanotubes de carbone dans les différents plis de fibre de carbone, avant l'injection de la résine seule. Leurs travaux ont montré une dispersion homogène des nanotubes de carbone dans le composite et pas de migration des charges pendant l'injection.

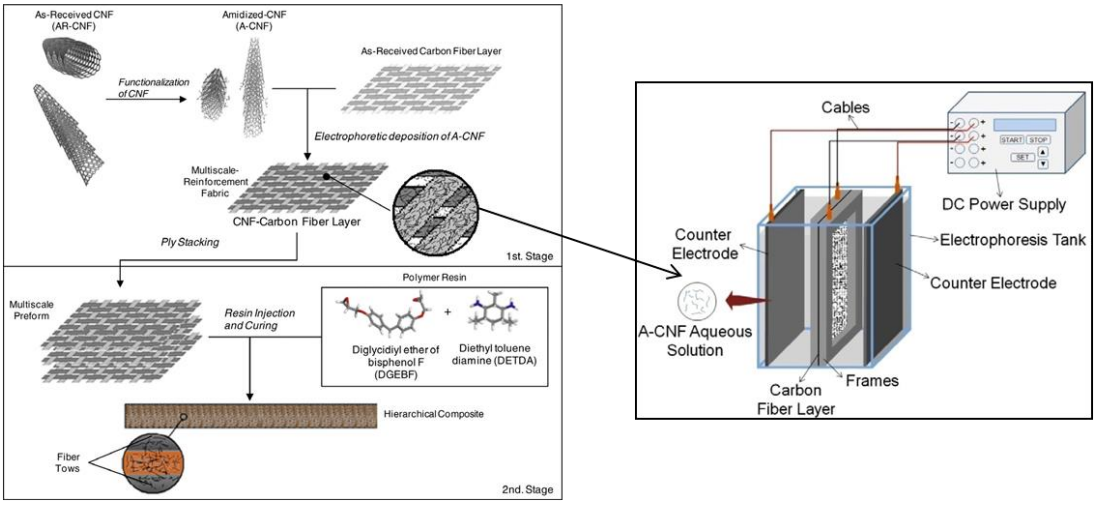


Figure 14 : Principe de dépôt des nano-charges par électrophorèse [64]

D'autres techniques sans greffage chimique telle que le spray (pulvérisation) des nano-charges sur des plis de fibres de verre sèches ont été proposées par Zhu et al [64]. Leur technique consiste à disperser les nanotubes de carbone dans un solvant (éthanol) par sonication, puis une distribution des nanotubes par pulvérisation avec un pistolet à brouillard. Le solvant de la solution est évaporé avant l'injection de la résine. Ils ont démontré que la pré-dispersion des nanotubes permet d'utiliser le procédé de mise en œuvre classique comme VARTM sans préjudice.

Le griffage des nano-charges par pulvérisation et par électrophorèse sont des techniques que nous trouvons rarement dans les travaux de recherche pour des raisons de sécurité concernant la pulvérisation des nano-charges et la complexité de la mise en place du dispositif d'électrophorèse.

Une dernière méthode de dépôt des nano-charges sur les fibres de carbone est le greffage chimique. Il est réalisé par modification de la surface des nano-charges et de la surface des fibres de carbone en utilisant des fonctions compatibles. Dans la littérature, il existe diverses méthodes de fonctionnalisation thermique pour greffer les nano-charges et spécialement pour les nanotubes de carbone avec les fibres de carbone [66 - 68].

A titre d'exemple, A. Vivet et al [69] ont introduit des nanotubes de carbone par greffage afin d'améliorer la tenue à rupture de fibres de carbone par la création d'un réseau 3D. Ces nanotubes sont greffés chimiquement sur la surface des fibres de carbone avec la méthode proposée par Laachachi et al [25]. Leurs observations microscopiques montrent que le recouvrement des fibres n'est pas parfait avec des zones riches en NTC et des secteurs de fibres sans greffage, expliquant ce phénomène par la présence des fibres comme un filtre qui bloque la pénétration des nanotubes vers les fibres centrales. De plus les fibres se recouvrant, certaines zones ont pu être masquées durant le traitement chimique de greffage. Après le greffage, les fibres ont été imprégnées par une résine époxy.

c) La troisième méthode de fabrication d'un composite (fibres longues / matrice polymère /Nano-charges) consiste à implanter des nano-charges sur la surface des plis pré-imprégnées. Garcia et al [70] ont intégré des nanotubes de carbone alignés entre les plis de carbone pré-imprégnés dans le but de renfoncer la résistance inter-plis. Leur méthode consiste à implanter une forêt des nanotubes alignés dans un substrat de silicone par dépôt chimique en phase vapeur (CDV) [71], puis à déposer la couche de pré-imprégné collante sur la forêt de nanotubes en appliquant une pression modérée pour maintenir l'alignement vertical après la transplantation et éviter la rupture ou la déformation des nanotubes (Figure 15). Leurs observations microscopiques ont montré qu'après polymérisation, les deux plis de pré-imprégnés sont assemblés par une couche intermédiaire de nanotubes de carbone bien alignés.

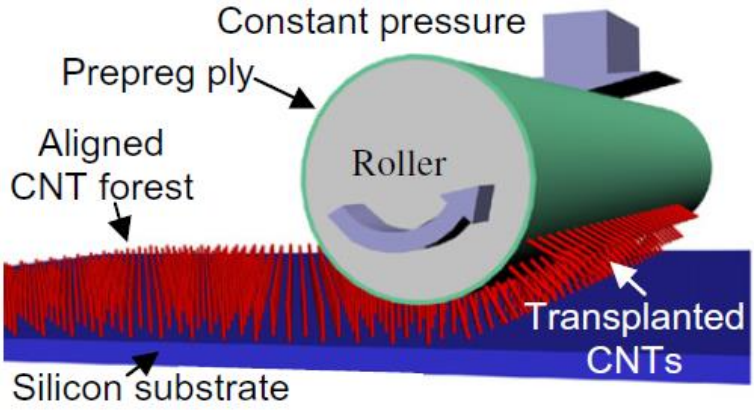


Figure 15 : technique de dépôt des nanotubes de carbone dans pré-imprégné

Suite à cette recherche bibliographique, nous avons constaté que la majorité des auteurs utilise des nanotubes de carbones pour la réalisation des composites nano-chargés, étant donné que les procédés de greffage chimique sont largement maitrisés et sont plus faciles à employer avec des nanotubes de carbone que des nanoparticules. C'est pour cette raison que les deux procédés (b) et (c) sont beaucoup utilisés. Concernant les composites à résine nano-chargée avec des particules sphériques peu de travaux existent en utilisant la méthode (a). La difficulté réside dans l"infiltration des charges à travers la préforme fibreuse avec les procédés d'injection classique.

VI. Propriétés électriques des polymères nano-chargés

Le polymère nano-chargé ou le polymère conducteur (CPC) est le résultat du mélange d'une matrice polymère isolante avec des charges conductrices. La nature des charges et de la matrice est déterminante pour les propriétés finales de ces matériaux. La conductivité électrique des CPC dépend des caractéristiques des charges mais aussi de leur teneur au sein du polymère.

A partir d'une quantité suffisante de charges, le courant peut se propager à la fois par contact entre les particules et par effet tunnel [72]. Pour mieux comprendre les phénomènes de conduction au sein des CPC, il est nécessaire d'introduire la notion de « percolation ».

VI.1 La théorie de percolation

Le phénomène de percolation électrique est une notion incontournable dans l'étude et la réalisation des polymères conducteurs, mais ce phénomène illustre plus largement un processus physique qui décrit pour un système quelconque, une transition d'un état vers un autre. Dans notre cas, il s'agit d'un système isolant vers un système conducteur. La conductivité électrique des CPC est déterminée par la quantité de particules conductrices (φ). A partir d'une concentration critique en charges φ_c, la conductivité électrique du matériau montre une transition isolant-conducteur. Le point d'inflexion (φ_c) de cette transition est appelé « seuil de percolation ». La courbe de percolation présentée sur la Figure 16 montre l'évolution de la conductivité électrique d'un polymère en fonction de sa teneur en charge.

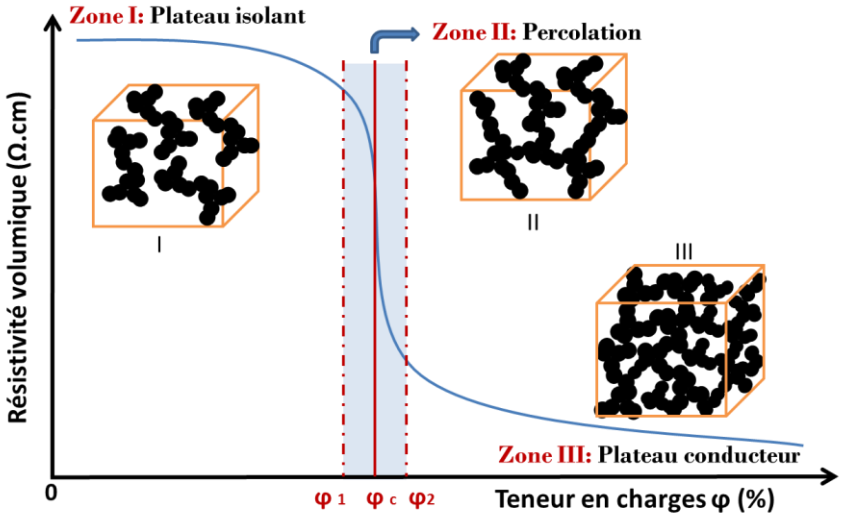


Figure 16 : Courbe de percolation électrique

Il existe un grand nombre de modèles statistiques qui décrivent ce phénomène. La plupart des modèles développés pour décrire la conduction électrique dans un milieu hétérogène sont de type statistique. Ces modèles prédisent la conductivité électrique sur la base de probabilité de contacts entre les particules conductrices. Les premiers modèles de percolation souvent utilisés comme référents ont été, à l'origine proposés par Kirkpatrick [73] et Zallen [74]. En suivant ces modèles de percolation statistique, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en charges peut être divisée en trois régions :

- **Zone I :**

Lorsque le taux de charge est faible ($\varphi < \varphi_1$), les particules conductrices sont isolées dans la matrice polymère, et le nombre de contacts entre elles ne permet pas le passage du courant électrique de façon continue. Donc, la conductivité électrique du mélange (σ_{eff}) ne dépend que de la conductivité du polymère (σm), et elle suit une loi de puissance selon l'équation suivante:

$$\sigma_{eff} = \sigma_m(\varphi_c - \varphi)^{-s} \qquad eq.1$$

Où « s » est un exposant critique qui dépend de la dimension du réseau dont les valeurs admises en 3D et 2D sont respectivement 0,7 et 1,2.

- **Zone II :**

Dans la zone de percolation, l'augmentation de la fraction volumique de charges conductrices accroît la probabilité de contacts entre les particules, mais aussi la conduction par effet tunnel. De nombreux chemins de conduction apparaissent qui permettent une diminution brutale de la résistivité du mélange grâce à la meilleure circulation du courant. La conductivité électrique des charges (σ_c) est prise en compte suivant l'équation :

$$\sigma_{eff} = \sigma_c\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^u \qquad eq.2$$

Où u s'exprime sous la forme : $u = \frac{t}{s+t}$, Où t est l'exposant critique après percolation (eq. 3)

Cette zone ($\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$) est appelée seuil de percolation mais la valeur retenue pour caractériser la concentration critique varie selon les études. Elle peut correspondre à φ_1 ou φ_2 , mais par commodité la majorité des auteurs font correspondre cette valeur à φ_c.

- **Zone III :**

Au-delà de la percolation, la grande quantité de charges multiplie le nombre de contacts et augmente de manière significative la conductivité du mélange. Celle-ci dépend uniquement de la charge conductrice (σ_c) et atteint une valeur maximale à partir d'un taux élevé en particules. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma_{eff} = \sigma_c(\varphi - \varphi_c)^t \qquad eq.3$$

Où « t » est un exposant critique qui dépend de la dimension du réseau dont les valeurs admises en 3D et 2D sont respectivement 2 et 1,3.

Ce modèle de percolation statistique est largement utilisé afin d'approcher la valeur du seuil de percolation dans les CPC. Cependant, il ne prend pas en compte les propriétés physiques et chimiques des matériaux comme les liaisons interfaciales entre les charges, l'affinité charge-matrice, la nature et la forme des charges, et la méthode de dispersion.

VI.2 Facteurs influençant la conductivité électrique

Une synthèse bibliographique des études antécédentes sur le comportement électrique et la percolation des polymères nano-chargés est mise en avant afin de montrer que le seuil de percolation dépend de nombreux autres paramètres et pas seulement de la quantité de charges introduites. Les facteurs principaux influençant le seuil de percolation et la conductivité électrique sont :

- La nature des charges (taille, rapport de forme, surface spécifique…) ;
- Les interactions matrice-inclusion et inclusion-inclusion ;
- Les conditions d'élaboration et de dispersion (température, vitesse, temps de mélange…).

Dans les milieux réels, la matrice polymère possède ses propres propriétés physicochimiques et rhéologiques qui interagissent avec les inclusions lors de la fabrication des matériaux. Il est reconnu expérimentalement que la valeur de la concentration critique reste sensible à la nature de la matrice, au mode d'introduction et de dispersion de la charge.

Geng et al [75] ont montré que l'utilisation d'un agent tensioactif pour la dispersion des NTC dans une matrice époxy a permis une augmentation du seuil de percolation. Cette constatation a été attribuée à une barrière formée autour des NTC par le dispersant, ce qui affaiblit le transfert de charge lors de la formation du réseau. Cependant, au-delà du seuil de percolation, l'utilisation d'agent tensioactif a contribué à une amélioration de la conductivité électrique, en facilitant la formation de réseaux conducteurs dans la matrice polymère.

Ayatollahi et al [76] ont étudié l'effet du facteur de forme des différents types de nanotubes de carbones multi-parois sur la conductivité électrique de la résine époxy. La quantité de charge a été fixée à 0.5% en masse, car cette dernière offre une meilleure dispersion et permet de négliger l'effet de la dispersion sur les mesures. Ils ont montré que le facteur de forme a un effet direct sur la conductivité électrique et que le choix des charges conductrices avec un

facteur de forme élevé favorise la conductivité. Cette tendance a été expliquée par le concept de volume exclu [77]. Par ailleurs, les dimensions des charges influencent aussi le seuil de percolation comme il a été observé par Boudenne et al [78]. Le polymère thermoplastique type polypropylène contenant des particules de cuivre sphériques de diamètre 30 µm présente un seuil de percolation largement plus faible que celui contenant des particules de diamètre 300 µm. En revanche ils trouvent un effet inverse à haute concentration. La Figure 17 montre une vision générale sur l'effet de la nature, la forme et les dimensions des charges sur le seuil de percolation et les propriétés électriques.

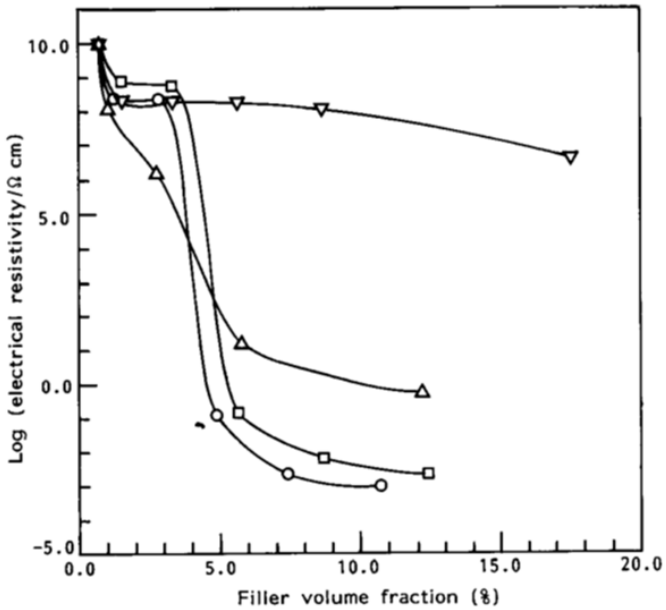


Figure 17 : Courbe de percolation pour différents types de charges [8]

Le mode de dispersion des charges dans la matrice influe lui aussi considérablement sur la position du seuil de percolation. He et al. [79] ont montré que (pour un même couple charge/polymère) la dispersion des nano-charges dans un solvant associée à une sonication pendant 1h offre une meilleure conductivité électrique et un seuil de percolation plus faible, contrairement à une dispersion dans le même solvant, en utilisant un mélangeur mécanique pendant 1h. Cette diminution reste cependant limitée par un seuil critique minimum. Ces variations sont liées à la redistribution des particules dans le polymère au cours de son élaboration.

D'autres facteurs comme le taux de cisaillement, la vitesse de rotation, le temps et la température de mélange peuvent aussi influencer le comportement électrique. Pour un mélange nanotube de carbone-polyamide P66 réalisé par voie fondue avec une extrudeuse, Krause et al [80] ont constaté que l'augmentation de la vitesse de rotation conduit à une conductivité électrique qui diminue, et un seuil de percolation qui se déplace vers des concentrations croissantes. Avec des analyses microscopiques, ils ont observé que les grandes vitesses conduisent à une diminution du nombre et de la taille des agglomérats, au profit des agrégats, ce qui affaiblit la connectivité entre les charges. Il a été constaté aussi qu'une augmentation de la température de mélange entraîne une amélioration de la conductivité électrique. En effet, la température provoque une diminution de la viscosité du mélange, ce qui

permet une meilleure circulation des charges au sein du polymère. Celles-ci peuvent alors se rejoindre plus facilement et forment des agglomérats de particules favorisant ainsi la conductivité du mélange par connexion.

Pour reprendre les travaux de Leboeuf [51] concernant l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électriques de la résine nano-chargée en noir de carbone. Ses résultats ont montré que les paramètres favorisant une faible résistivité sont contraires aux conditions optimales de dispersion classique. En effet, tout semble indiquer que la formation d'un réseau conducteur nécessite de faibles cisaillements, des températures élevées et des temps courts.

VII. Comportement mécanique des polymères nano-chargés

La première motivation du développement des polymères chargés est sans doute l'intégration des fonctions spécifiques dans les matériaux composites (thermique, électrique, optique...). Simultanément l'introduction des charges rigides peut conduire au renforcement des polymères thermodurcissable, thermoplastique ou élastomère. Cette phase dispersée est qualifiée de renfort quand elle confère au matériau des propriétés mécaniques supérieures aux propriétés de la matrice seule (module élastique, ténacité et propriétés à la rupture), et augmente sa capacité à dissiper en partie l'énergie fournie.
Une littérature abondante traite des phénomènes de renforcement et des caractéristiques mécaniques lors de l'ajout des charges dans une matrice polymère. Globalement, il est souligné que les propriétés mécaniques des polymères chargés sont gouvernées essentiellement par quatre paramètres :

- La nature des charges et la matrice ;
- Le type d'interaction à l'interface polymère /particule ;
- Les facteurs géométriques de la charge ;
- L'état de dispersion des charges.

- **Nature de la matrice**

Il est difficile de faire abstraction de la nature de la matrice dans le cas de renforts nanométriques. En effet, les différents paramètres liés à la polymérisation (la longueur des chaînes, la mobilité des paramètres moléculaires de la matrice, le taux de cristallinité, le taux de polymérisation...), vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés macroscopiques de la résine nano-chargée. Pour montrer cette dépendance à la nature de la matrice Gryshchuk et al. [81] ont étudié le comportement de trois types de résines: vinylester (VE), vinylester-uréthane (VEUH) et vinylester/époxy (VE/EP) chargée avec des nanotubes de carbone multi-paroi (MW-CNT). Leurs analyses thermomécaniques dynamiques (DMTA) (Figure 18) ont montré que l'incorporation de 0,5% en masse de MW-CNT a un effet négligeable sur la rigidité de la résine vinylester. En revanche, une baisse de la rigidité de la résine (VEUH) en présence de la même quantité de charges a été constatée, ceci s'explique par une modification de la réticulation de polymère polyuréthanne par les nanotubes de carbone. Par ailleurs, la résine hypbrid vinylester/époxy (VE/EP) conserve sa rigidité en présence des charges. Mais, la température de transition vitreuse (Tg) se décale vers les plus basses températures. Cette baisse est liée à la réticulation de l'interphase qui est probablement moins réticulée que le reste de la matrice.

En conclusion, la nature et l'affinité de la matrice avec les charges jouent un rôle important sur le processus de polymérisation qui impacte directement les propriétés mécaniques.

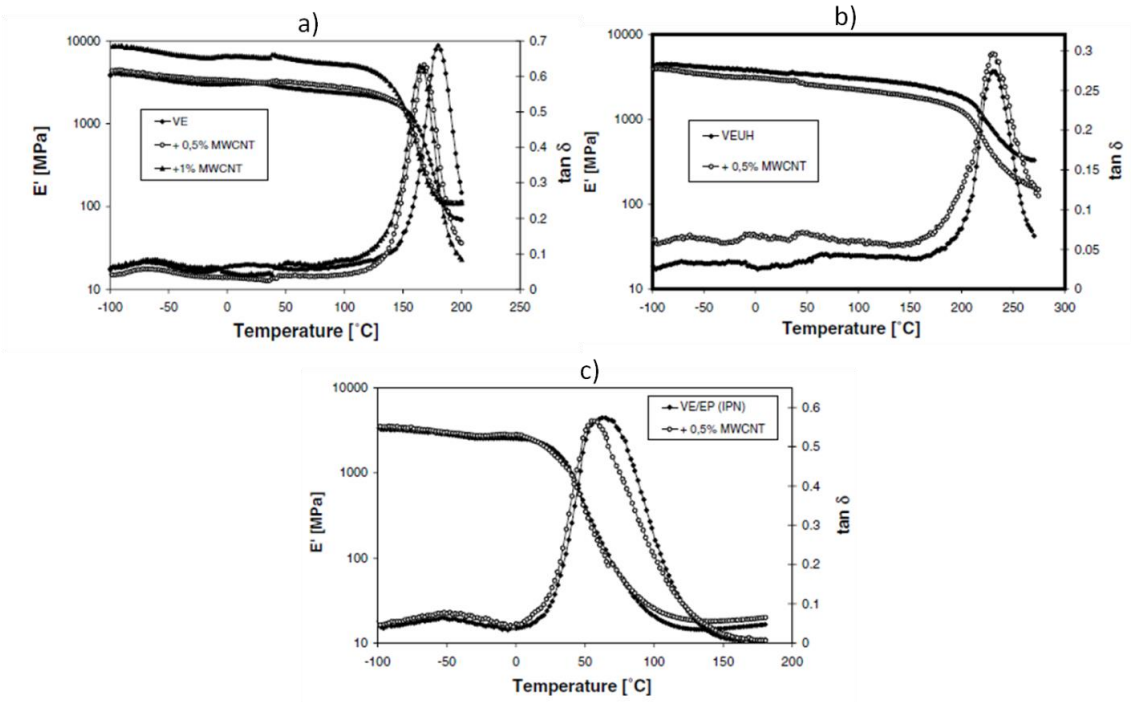


Figure 18 : Analyses thermomécaniques dynamiques des différentes matrices chargées avec des nanotubes de noir de carbone, a) vinylester, b) vinylester-uréthane, c) vinylester/époxy [81]

- **Nature et morphologie des charges**

Les travaux réalisés par Ayattolahi et al. [76] montrent que les propriétés mécaniques dépendent fortement de la morphologie des charges introduites dans la matrice. En effet, les charges à haut facteur de forme ont contribué à une amélioration considérable de la rigidité et la résistance à la rupture du polymère. En revanche, ils ont constaté un effet inverse concernant la déformation à la rupture, ce phénomène a été expliqué par la transition ductile-fragile des polymères en présence des charges qui est inhérent à la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage des charges.

D'autre part la Figure 19 met en évidence la disparité du comportement mécanique d'un polymère (caoutchouc naturel) qui dépend de la nature de la charge dispersée.

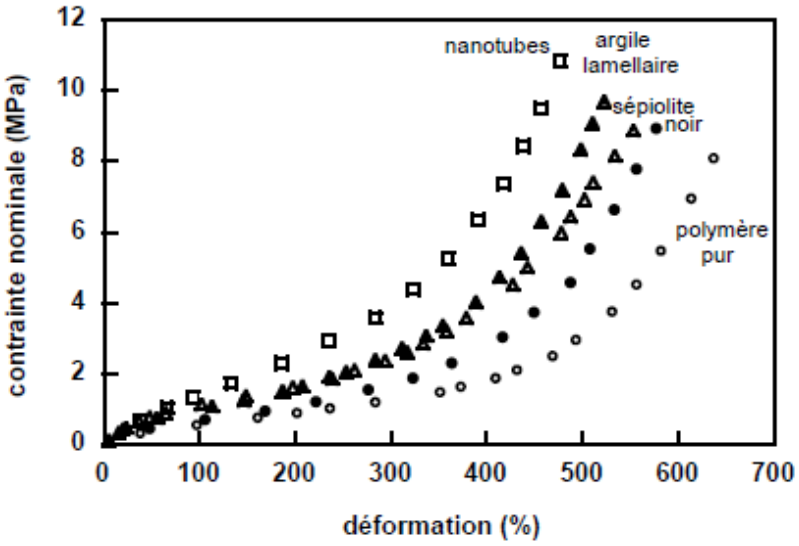


Figure 19 : Comparaison du niveau de renforcement conféré au caoutchouc naturel par différents type de charges [76].

- **Interface charges/matrice**

Les propriétés des polymères renforcés par des charges dépendent des propriétés de chaque constituant individuel, mais également de l'interface entre la charge et le polymère. Les interactions charge/polymère peuvent être de nature physique (liaisons hydrogènes, Van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants. Ainsi, la forme, la surface spécifique et la nature chimique de la surface de charge vont jouer un rôle important au niveau de l'interaction charge/polymère. La nature des interactions entre la charge et la matrice va modifier l'état physique et la mobilité moléculaire du polymère ainsi que sa conformation, notamment à proximité des objets renforçants.

En général, deux synergies extrêmes entre les nano-charges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains polymères nano-chargés [82 - 86]:

- Faible synergie ou interphase molle. De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a sorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc.), diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions type Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.
- Forte synergie ou interphase rigide. L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges, et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase [87 - 90].

- **Dispersion**

Plusieurs auteurs ont démontré que l'état de dispersion est crucial pour l'amélioration des propriétés mécaniques en présence des nano-charges. Kim et al. [91] ont étudié l'effet de la

dispersion sur les propriétés mécaniques de la résine époxy chargée en noir de carbone où ils ont constaté une baisse du module élastique et de la contrainte à la rupture pour des fortes concentrations. Ceci est expliqué par la qualité de la dispersion et la quantité de l'agrégation des nano-charges dans la matrice. En général, les particules agrégées n'ont pas la même capacité de renforcement que celle des particules individuelles. Au contraire, parfois, elles peuvent agir comme des défauts. D'autre part, les interactions interfaciales sont réduites avec une dispersion médiocre.
Wang et al. [92] ont démontré qu'une meilleure dispersion de 2% des nano-charges montmorillonite (les feuillets d'argile) dans une matrice époxy avec une structure finale exfoliée (Figure 20) donne lieu à une amélioration significative de la contrainte à la flexion et de l'énergie d'impact en raison d'une plus forte interaction interfaciale. Contrairement à une structure intercalée qui entraîne une dégradation des propriétés mécaniques.

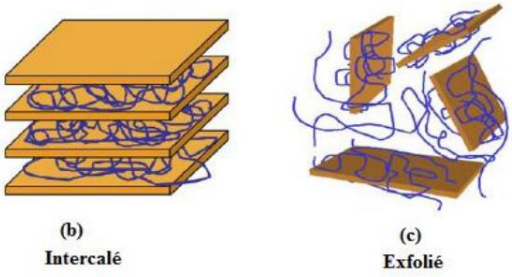


Figure 20: Dispersion des feuillets d'argile a) structure intercalé, b) structure exfolié [93]

VIII. Blindage électromagnétique

Cette partie portera sur la fonction de blindage électromagnétique face aux différentes sources d'interférence et les différentes solutions employées pour une amélioration de l'efficacité de blindage.

VIII.1 Compatibilité électromagnétique

La Compatibilité ElectroMagnétique (C.E.M.) est l'aptitude d'un équipement à fonctionner dans son environnement électromagnétique sans être perturbé et sans perturber des équipements voisins ou des services radioélectriques. La C.E.M. est une nécessité pour le fonctionnement satisfaisant de tous les systèmes, équipements et sous-ensembles d'une installation. Depuis longtemps, elle est imposée par un cahier des charges dans toutes les applications (militaires, aéronautiques, spatiales, etc.).

Une bonne C.E.M. dicte que chaque équipement ne soit ni perturbateur, ni perturbé. Cette cohabitation implique des précautions pour maîtriser à la fois les émissions électromagnétiques des appareils et leur susceptibilité aux perturbations ambiantes.
Dans le domaine civil, elle est obligatoire en Europe depuis 1996, ainsi que dans bon nombre de pays industrialisés. Vendre un produit non conforme est illégal et passible de lourdes sanctions [94].

Les premières exigences en termes de compatibilité électromagnétique ont concerné les navires de guerre où de nombreux équipements de détection (radars) ou de communication (émetteur RF) et l'électronique à bord devaient coexister.

La prise en compte de champs radiofréquences intenses dans des navires remplis de munitions et de carburant a conduit à l'élaboration des premières normes CEM par l'armée américaine (morne MIL STD).

Les qualifications CEM militaires font dorénavant état de normes françaises (GAM EG 13), anglaises (DEF-STAN) ou établies par l'OTAN (STANAG). Elles se sont étendues à d'autres secteurs sensibles : aéronautique civile (normes RTCA-DO), transport automobile, industrie spatiale [95].

VIII.2 Les interférences électromagnétiques

L'interférence électromagnétique, dite IEM, concerne tout phénomène ou désordre électromagnétique qui entraîne, directement ou indirectement, un dysfonctionnement ou une dégradation dans la performance d'un système électronique.
Les sources de perturbations électromagnétiques sont nombreuses. Certaines sont d'origine naturelle :

- Foudre ;
- Décharges électrostatiques ;
- Bruit galactique ;
- Effet des rayons ionisants ;
- Impulsions électromagnétiques dues aux désintégrations nucléaires.

La majorité des sources est d'origine artificielle. Parmi elles, certaines font inévitablement partie de l'environnement, elles sont licites et génèrent des émissions HF :

- Emetteurs hertziens (radio, TV, radionavigations, radars, radiotéléphones, etc....) ;
- Appareils HF industriels, scientifiques ou médicaux.

D'autres appareils n'ont pas pour principe l'émission d'énergie HF, mais leur fonctionnement en génère inévitablement :

- Circuits numériques, microprocesseurs..., principalement par leurs horloges ;
- Convertisseurs à découpage, gradateurs et variateurs de vitesse ;
- Oscillateur local d'un récepteur radio ;
- Allumage des véhicules ;
- Soudure à l'arc ;
- Tubes à décharge (néons, fluos, flashes) ;
- Composants électromécaniques (relais, moteurs, contacts secs, etc....).

VIII.3 Blindage électromagnétique des matériaux composites

Un large éventail de technologies pour la réalisation de blindage électromagnétique dans des structures composites est actuellement disponible. Par exemple, l'utilisation de revêtements conducteurs sur la surface des composites par projection thermique comprend des peintures conductrices et des métaux et aussi l'intégration d'un grillage métallique soit à l'intérieur ou sur la surface du stratifié composite.

Pour assurer une protection électromagnétique des matériaux composites, une étude antérieure [96] a utilisé une couche conductrice sur la surface, le revêtement utilisé est un matériau métallisé en cuivre ayant une impédance de surface de l'ordre de 40 mΩ/carré. Ce

revêtement est très fin (environ 150µm), très léger 60 g/m² et très facile à manipuler. L'efficacité de blindage de ce type de matériau est supérieure à 50 dB dans une gamme de fréquence allant de 1 à 18 GHz. Ce mode de protection a l'avantage de pouvoir se réparer assez facilement, mais a l'inconvénient d'être très fragile à l'environnement, cette couche conductrice souffre généralement de sa faible résistance aux éraflures, ceci provoque des discontinuités inévitables dans la couche tout en réduisant les performances de blindage.

Dans le domaine naval, M. Grésil [97] a intégré un grillage métallique au sein d'une structure composite à base de fibre de verre pour obtenir une meilleure efficacité. Ses résultats ont montré que le composite à fibres de verre possédant un grillage métallique fournit une atténuation inférieure à 58 dB dans une gamme de fréquence de 500 KHz à 3 GHz. En revanche, le composite à fibres de verre renforcé avec une couche de carbone sur chaque face fournit une atténuation supérieure qui est de l'ordre 80 dB. Donc, il a constaté que l'ajout du grillage est moins efficace que les fibres de carbone. D'autre part, il a démontré que la présence d'un grillage métallique dans le composite contribue à une dégradation de ses propriétés mécaniques intrinsèques.

Au-delà de ces résultats, le grillage métallique présente des difficultés majeures pour la réalisation des structures complexes en composites.

Une solution en plein développement dans différents domaines est l'intégration des nano-charges conductrices dans la matrice afin d'améliorer la conductivité électrique et assurer une meilleure efficacité du blindage. Cette solution a fait l'objet de plusieurs études qui montent ses performances en terme d'efficacité de blindage. Le Tableau 4 illustre quelques résultats pour différentes charges conductrices.

Matrice	Charge	Fraction	Efficacité du blindage	Fréquence	Référence
Polymères à cristaux liquides (LCP)	Nanotube de carbone multi parois	50 (m. %)	40 - 45 dB	1 - 3GHz	[98]
Polypropylène (PP)	Nanotube de carbone multi parois	7.5 (Vol. %)	36.4 - 36.6 dB	8 - 12.5GHz	[99]
époxy	Nanotube de carbone simple paroi	5 (m. %) 10 (m. %) 15 (m. %)	13 - 15 dB 17 - 18 dB 23 - 28 dB	8 - 12.5GHz	[100]
Le polyéther sulfones (PES)	Microparticules du nickel	9.4 (Vol. %)	23 dB	1-2 GHz	[23]
Poly-fluorure de vinylidène (PVDF)	Nanoparticules de cuivre	15 (Vol. %) 20 (Vol. %) 25 (Vol. %)	50 dB 70 dB 100 dB	3.06 EHz	[101]

Tableau 4 : Efficacité du blindage électromagnétique des polymères chargés

Malgré l'avancement des chercheurs dans cette voie, l'amélioration de l'efficacité du blindage électromagnétique par l'introduction des nano-charges conductrices reste limitée aux pièces non structurelles comme les films de revêtement. Les procédés d'intégration des nano-charges dans des composites à fibre longue ne sont pas encore maitrisés.

IX. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit de manière détaillée les différentes charges utilisées pour l'amélioration des propriétés électriques et électromagnétiques des polymères non-conducteurs.

Suite à plusieurs travaux de recherche, nous avons constaté que la dispersion de ses charges dans la matrice reste une phase délicate, en raison des différents paramètres qui interviennent dans le processus de dispersion et qui impactent directement le résultat final.

D'autre part, la dispersion des nano-charges dans la matrice modifie les propriétés intrinsèques des polymères (électrique, mécanique et électromagnétique). Les meilleures propriétés sont favorisées par:

- *Les charges à haut facteur de forme ;*
- *La meilleure dispersion ;*
- *La présence des agrégats de petites tailles*
- *La bonne affinité charge/matrice.*

Nous avons ainsi remarqué que les nanotubes de carbone sont des charges prometteuses, en vue de leurs propriétés intrinsèques. Cependant malgré leurs atouts les nanotubes de carbone présentent un danger potentiel pour la santé humaine. C'est la raison pour laquelle ces travaux ont été orientés vers les nanoparticules de noir de carbone.

Finalement nous avons vu que l'intégration des nano-charges conductrices dans les préformes fibreuses n'est pas encore maitrisée et reste difficile à réaliser.

Références Bibliographiques

[1] "***Twenty-five years of conducting polymers***", Chem. Commun, 1-4, (2003)

[2] C. K. Chiang, C. R. Fincher,Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, "***Electrical conductivity in doped polyacetylene***", Physical Review Letters, 1098-1101, (1977)

[3] A. G. MacDiarmid, "***Synthetic metals: a novel role for organic polymers (nobel lecture)***", Angew. Chem. Int, 2581-2590, (2001)

[4] N. Bohli, "***Etude physique de la formation de films à base de polymeres conducteurs et applications en micro-electronique***", Université Bordeaux 1, spécialité: Electronique, (2009)

[5] M. Bouhadid, "***Conception, caracterisation et mise en œuvre de materiaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques***", Université de Pau et des Pays de l'Adour, spécialité Chemie et Physico-chimie des polymères, (2008)

[6] MAG'MAT, "***Polymères à propriétés spécifiques***", DOssier technique, (2006)

[7] F. Monfort-Windels, E. Beeckman, "***Rendre les polymères conducteurs : état de l'art***", CETIM, (1999)

[8] L. Li, D. D. L. Chung, "***Electrically conducting powder filled polyimidesiloxane***", Composites, 211-218, (1991)

[9] A. T. Rajesh, D. Kumar, Devendra, "***Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications***", Sensors and Actuators B: Chemical, 275-286, (2009)

[10] S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. Y. Chuang, K. C. Yu, S. Y. Wu, C. C.Yang, M. H. Wei, "***Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of mwcnt/pmma composites***", Composites Science and Technology, 963-968, (2008)

[11] International Carbon Black Association, "***Carbon black user's guide, safety, health, & environmental information***", ICBA, (2004)

[12] Environnement Canada, "***Ébauche d'évaluation préalable pour le défi concernant le noir de carbone***", Numéro de registre du Chemical Abstracts Service, 1333-86-4 , (2011)

[13] Pantea, Dana;Darmstadt, Hans;Kaliaguine, Serge;Roy, Christian, "***Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology***", Applied Surface Science, 181-193, (2003)

[14] Sanchez-Gonzalez, J;Macias-Garcia, A;Alexandre-Franco, MF;Gomez-Serrano, V, "***Electrical conductivity of carbon blacks under compression***", Carbon, 741-747, (2005)

[15] Marinho, Bernardo;Ghislandi, Marcos;Tkalya, Evgeniy;Koning, Cor E;de With, Gijsbertus, "***Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder***", Powder Technology, 351-358, (2012)

[16] B. H. Bazin, "***Les nanoparticules: un enjeu majeur pour la santé au travail: buckminsterfullerene***", INRS, édition EDP sciences, 162-163, (2007)

[17] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, "***C60: buckminsterfullerene***", Nature, 162-163, (1985)

[18] S. Iijima, "***Helical microtubules of graphitic carbon***", Nature, 56-58, (1991)

[19] S. Pacchini, "***Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence: application à l'élaboration de matériaux nano-composites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (nems)***", Université Toulouse III- Paul Sébatier, spécialité: Micro-ondes, Electromagnétisme et Optoélectronique, (2008)

[20] F. Blake, "***Les nanocomposites à matrice polymère***", Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux, (2001)

[21] I. El-Sawi, "***Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux***", Université Toulouse III - Paul Sabatier, spécialité : Génie Mécanique et Mécanique des Matériaux, (2010)

[22] M. Ricaud, D. Lafon, "***Les nanotubes de carbone: quels risques, quelle prévention?***", INRS, Hygiène et sécurité du travail, Cahiers de notes documentaires, 1er trimestre , (2008)

[23] D. D. L. Chung, "***Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials***", Carbon, 279-285, (2001)

[24] I. W. Nam, H. K. Lee, J. H. Jang, "***Electromagnetic interference shielding/absorbing characteristics of cnt-embedded epoxy composites***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1110-1118, (2011)

[25] A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez, J. M. Lopez Cuesta, "***Effect of zno and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites***", Polymer Degradation and Stability, 670-678, (2009)

[26] Y. Q. Li, S. Y. Fu, Y. W. Mai, "***Preparation and characterization of transparent zno/epoxy nanocomposites with high-uv shielding efficiency***", Polymer, 2127-2132, (2006)

[27] P. Raghavan, X. Zhao, J. Manuel, G. S. Chauhan, J. H. Ahn, H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, C. Nah, "***Electrochemical performance of electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based nanocomposite polymer electrolytes incorporating ceramic fillers and room temperature ionic liquid***", Electrochimica Acta, 1347-1354, (2010)

[28] R. Prasanth, N. Shubha, H. H. Hng, M. Srinivasan, "***Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries***", European Polymer Journal, 307-318, (2013)

[29] Y. R. Hernandez, A. Gryson, F. M. Blighe, M. Cadek, V. Nicolosi, W. J. Blau, Y. K. Gunâ€ ™ko, J. N. Coleman, "***Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites***", Scripta Materialia, 69-72, (2008)

[30] J. F. Silvain, C. Vincent, J. M. Heintz, N. Chandra, "***Novel processing and characterization of cu/cnf nanocomposite for high thermal conductivity applications***", Composites Science and Technology, 2474-2484, (2009)

[31] O. K. Johnson, G. C. Kaschner, T. A. Mason, D. T. Fullwood, G. Hansen, "***Optimization of nickel nanocomposite for large strain sensing applications***", Sensors and Actuators A: Physical, 40-47, (2011)

[32] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, U. Sundararaj, "***Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites***", Carbon, 5126-5134, (2012)

[33] A. Fletcher, M. C. Gupta, K. L. Dudley, E. Vedeler, "***Elastomer foam nanocomposites for electromagnetic dissipation and shielding applications***", Composites Science and Technology, 953-958, (2010)

[34] D. Micheli, C. Apollo, R. Pastore, R. Bueno-Morles, S. Laurenzi, M. Marchetti, "***Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications***", Acta Astronautica, 747-757, (2011)

[35] A. A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, "***New electromagnetic wave shielding effectiveness at microwave frequency of polyvinyl chloride reinforced graphite/copper nanoparticles***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1693-1701, (2010)

[36] A. Robisson, "***A simple analogy between carbon black reinforced rubbers and random three-dimensional open-cell solids***", Mechanics of Materials, 974-980, (2010)

[37] J. B. Donnet, "***Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement***", Composites Science and Technology, 1085-1088, (2003)

[38] B. Omnès, S. Thuillier, P. Pilvin, Y. Grohens, S. Gillet, "***Effective properties of carbon black filled natural rubber: experiments and modeling***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1141-1149, (2008)

[39] B. C. Kim, S. W. Park, D. G. Lee, "***Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite***", Composite Structures, 69-77, (2008)

[40] L. Houf, "***Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires***", UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, Spécialité : Sciences pour l'ingénieur, (2011)

[41] D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, "***Solvent-based nanocomposite coatings: i. dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents***", Journal of Colloid and Interface Science, 26-39, (2004)

[42] U. Khan, K. Ryan, J. W. Blau, J. N. Coleman, "***The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotubeâ€ "polymer composites***", Composites Science and Technology, 3158-3167, (2007)

[43] H. Alamri, I. M. Low, "***Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 23-31, (2013)

[44] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, "***Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound***", Carbon, 814-816, (1996)

[45] N. Chisholm, H. Mahfuz, V. K. Rangari, A. Ashfaq, S. Jeelani, "***Fabrication and mechanical characterization of carbon/sic-epoxy nanocomposites***", Composite Structures, 115-124, (2005)

[46] V. S. Nguyen, D. Rouxel, R. Hadji, B. Vincent, Y. Fort, "***Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions***", Ultrasonics Sonochemistry, 382-388, (2011)

[47] A. Chatterjee, M. S. Islam, "***Fabrication and characterization of tio2-€ "epoxy nanocomposite***", Materials Science and Engineering: A, 574-585, (2008)

[48] M. Heidarian, M. R. Shishesaz, S. M. Kassiriha, M. Nematollahi, "***Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process***", Progress in Organic Coatings, 180-188, (2010)

[49] C. K. Lam, K. T. Lau, H. Y. Cheung, H. Y. Ling, "***Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites***", Materials Letters, 1369-1372, (2005)

[50] J. Suave, L. A. Coelho, S. C. Amico, S. H. Pezzin, "***Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-swnt***", Materials Science and Engineering: A, 57-62, (2009)

[51] M. Leboeuf, "***Influence des paramètres du procédé sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés de noir de carbone***", Ecole Des Mines De Paris, (2007)

[52] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, "***Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1345-1367, (2010)

[53] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, "***Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content***", Composites Science and Technology, 2363-2371, (2004)

[54] E. T. Thostenson, T. W. Chou, "***Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites***", Carbon, 3022-3029, (2006)

[55] M. Hussain, G. P. Simon, "***Fabrication of phosphorus-clay polymer nanocomposites for fire performance***", Journal of Materials Science Letters, 1471-1475, (2003)

[56] L. Le-Pluart, "***Nanocomposites epoxy/amine/montmorillonite: role des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux***", Ecole doctorale matériaux de lyon, (2002)

[57] F. Assassi, "***Syntheses et caracterisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiee a stabilite thermique amelioree***", Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, spécialité: chimie, (2010)

[58] J. Cho, I. M. Daniel, "***Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers***", Scripta Materialia, 533–536, (2008)

[59] S. M. El-Sheikh, S. El-Sherbiny, A. Barhoum, Y. Deng, "***Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nano-particles on their size, morphology, and other characteristics***", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 44-49, (2013)

[60] A. C. Courbaron, C. Derail, L. Billon, E. Péré, N. E. El Bounia, "***Amélioration de la dispersion des nanotubes de carbone dans une résine époxyde à l'aide de copolymères à bloc***", Comptes Rendus des JNC 16, Toulouse, (2009)

[61] Y. Asma, L. Jyi-jiin, M. D. Isaac, "***Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites***", Composites Science and Technology, 1182-1189, (2006)

[62] A. Jiménez-Suárez, M. Campo, M. Sánchez, C. Romón, A. Ureña, "***Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendering dispersion effectiveness in a low viscosity resin for varim processes***", Composites Part B: Engineering, 3482-3490, (2012)

[63] 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, 382-384, (2012)

[64] A. J. Rodriguez, M. E. Guzman, C. S. Lim, B. Minaie, "***Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics***", Carbon, 937-948, (2011)

[65] J. Zhu, A. Imam, R. Crane, K. Lozano, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera, "***Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength***", Composites Science and Technology, 1509-1517, (2007)

[66] P. Karapappas, S. Tsantzalis, E. Fiamegou, A. Vavouliotis, K. Dassios, V. Kostopoulos, "***Multi-wall carbon nanotubes chemically grafted and physically adsorpted on reinforcing carbon fibres***", Advanced Composites Letters, , (2008)

[67] L. Mei, X. He, Y. Li, R. Wang, C. Wang, Q. Peng, "***Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers***", Materials Letters, 2505-2508, (2010)

[68] Z. H. Hu, S. M. Dong, J. B. Hu, Z. Wang, B. Lu, J. S. Yang, Q. G. LI, B. Wu, L. Gao, X. Y. Zhang, "***Synthesis of carbon nanotubes on carbon fibers by modified chemical vapor deposition***", New Carbon Materials, 352-361, (2012)

[69] A. Vivet, C. Poilâne, B. Ben Doudou, Jun Chen, Jin Bo Ba, "***Amélioration de la tenue à rupture de fibre de carbone par création d'un réseau 3d de nanotubes.***", 16 éme Journées Nationales sur les composites, JNC16, (2009)

[70] E. J. Garcia, B. L. Wardle, A. John-Hart, "***Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1065-1070, (2008)

[71] A. Joh-Hart, A. H. Slocum, "***Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst***", J. Phys. Chem. part B, 8250-8257, (2006)

[72] R. Payerne, "***Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs***", Université JOSEPH FOURIER – Grenoble I, Discipline : PHYSIQUE, Option : Matériaux et Nano Structures , (2004)

[73] S. Kirkpatrick, "***Percolation and conduction***", Rev. Mod. Phys., 574-588, (1973)

[74] R. Zallen, "***In the physics of amorphous solids***", WILEY: NEW YORK, p 135, (1983)

[75] Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, J. K. Kim, "***Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of cnt/epoxy nanocomposites***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1876-1883, (2008)

[76] M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, M. Chitsazzadeh, "***Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites***", Polymer Testing, 548-556, (2011)

[77] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, "***Excluded volume and its relation to the onset of percolation***", Physical Review B, 3933-3943, (1984)

[78] A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J. C. Majesté, E. Géhin, "***Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1545-1554, (2005)

[79] L. He, S. C. Tjong, "***Carbon nanotube/epoxy resin composite: correlation between state of nanotube dispersion and zener tunneling parameters***", Synthetic Metals, 2277-2281, (2012)

[80] B. Krause, P. Pötschke, L. Häußler, "***Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites***", Composites Science and Technology, 1505-1515 , (2009)

[81] O. Gryshchuk, J. Karger-Kocsis, R. Thomann, Z. Konya, I. Kiricsi, "***Multiwall carbon nanotube modified vinylester and vinylester-" based hybrid resins***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1252-1259, (2006)

[82] A. Vermogen, "***Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires***", L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Spécialité : Génie des Matériaux : Microstructure, Comportement mécanique, Durabilité, (2006)

[83] E. Chabert, "***Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation***", Villeurbanne : Institut National, pp. 203, (2002)

[84] N. K. Dutta, N. Roy-Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J. B. Donnet, L. Delmotte, J. M. Chezeau, "***High-resolution solid state nmr investigation of the filler-rubber interaction: part iii. investigation on the structure and formation mechanism of carbon gel in the carbon black-filled styreneâ€ "butadiene rubber***", Rubber Chemistry and Technology, 260-280, (2001)

[85] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, P. Scotta, "***Gradient of glass transition temperature in filled elastomers***", Europhysics Letters, 50, (2003)

[86] N. D. Alberola, K. Benzarti, C. Bas, Y. Bomal, "***Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica***", Polymer Composites, 312-325, (2001)

[87] M. Alexandre, P. Dubois, "***Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials***", Materials Science and Engineering: R: Reports, 1-63, (2000)

[88] S. Sinha- Ray, M. Okamoto, "***Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing***", Progress in Polymer Science, 1539-1641, (2003)

[89] W. K. Wong, G. Ourieva, M. F. Tse, H. C. Wang, "***Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled exxprotm polymer***", Macromolecular Symposia, 175-184, (2003)

[90] H. Van Damme, A. Burr, "***Fillers design and best use: recent trends and basic questions***", Macromolecular Symposia, 1-12, (2003)

[91] S. H. Kim, J. W. Jung, S. H. Yum, J. M. Park, J. K. Park, W. I. Lee, "***Effect of dispersion state on mechanical properties of cnt/epoxy nanocomposite***", 14TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Budapest, Hungary, (2010)

[92] B. Wang, N. Qi, W. Gong, X. W. Li, Y. P. Zhen, "***Study on the microstructure and mechanical properties for epoxy resin/montmorillonite nanocomposites by positron***", Radiation Physics and Chemistry, 146-149, (2007)

[93] F. Bensadoun, "***Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport***", Université de monréal (2001)

[94] Jacques Dubois, "***Solutions de blindage électromagnétique et management thermique***", 6ème edition, (2009)

[95] . http://www.emitech.fr/fr/Essais-de-qualification-en-CEM.asp.

[96] DET NORSKE VERITAS, "***A strong basis for large scale application of composite structures in naval ships***", EUCLID RTP3.21: Survivability, Durability and Performance of, (2004)

[97] M. GRESIL, "***Contribution à l'étude d'un contrôle de santé intégré associé à une protection électromagnétique pour les matériaux composites***", ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN, Specialité: ELECTRONIQUE-ELECTROTECHNIQUE-AUTOMATIQUE , (2009)

[98] C. M. Chang, J. C. Chiu, W. S. Jou, T. L. Wu, W. H. Cheng, "***New package scheme of a 2.5-gb/s plastic transceiver module employing multiwall nanotubes for low electromagnetic interference***", IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 1025-1031, (2006)

[99] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, "***Electromagnetic interference shielding mechanisms of cnt/polymer composites***", Carbon, 1738-1746, (2009)

[100] Y. Huang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Li, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Chen, "***The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites***", Carbon, 1614-1621, (2007)

[101] J. Arranz-Andrés, E. Pérez, M.L. Cerrada, "***Hybrids based on poly(vinylidene fluoride) and cu nanoparticles: characterization and emi shielding***", European Polymer Journal, 1160-1168, (2012)

CHAPITRE II :
Mise en œuvre des composites à résine nano-chargée

Résumé :

Ce chapitre portera sur la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée. Notre objectif est de rendre un matériau composite à base de fibres de verre conducteur par l'injection d'une résine thermodurcissable chargée en noir de carbone. Deux procédés de mise en œuvre seront utilisés : l'infusion et le RTM-Eco. La résine à injecter sera obtenue par la dispersion des nano-charges de noir de carbone avant la phase d'injection.

Ce chapitre comprend deux parties :

- ***La dispersion du noir de carbone dans la matrice, où nous allons étudier l'effet du dispositif de mélangeage et les paramètres de mise en œuvre sur l'état de dispersion et la morphologie finale du noir de carbone. Le comportement électrique de la résine chargée sera caractérisé, afin d'optimiser les paramètres qui favorisent la conductivité.***

- ***Par la suite, nous allons étudier les processus d'infiltration de la résine chargée dans la préforme avec les deux procédés : l'infusion et le RTM-Eco. Le choix du procédé se fera en fonction de l'optimisation de la migration de la résine chargée. Les critères retenus seront l'état d'homogénéité des plaques et la conductivité électrique.***

Les résultats obtenus ont montré que la dispersion de la poudre de noir de carbone dans la résine vinylester dépend fortement de la taille et la morphologie des particules constitutives. Un dispositif de mélangeage sous l'effet de cisaillement a permis de réduire la taille des granulés et d'obtenir une amélioration significative de la conductivité électrique.

L'injection de la résine chargée s'est avérée difficile à contrôler, avec les deux procédés : l'infusion et le RTM-Eco. La migration de la résine est accompagnée d'un effet d'essorage important par la préforme fibreuse. Ce phénomène est plus marquant en RTM-Eco que l'infusion. L'obtention des composites à résine nano-chargée a nécessité l'amélioration du procédé d'infusion par la minimisation de la distance parcourue par le front de résine.

I. Introduction

Cette étude est dédiée à la réalisation pratique des matériaux composites conducteurs à renforts fibreux, par l'injection d'une résine thermodurcissable chargée de noir de carbone. La Figure 1 illustre les différentes phases de réalisation des matériaux composites à résine nano-chargée.

La mise en œuvre de ces matériaux est réalisée par voie liquide. Deux procédés classiques de fabrication seront étudiés : l'infusion et le RTM-Eco. Le procédé qui sera adopté, est celui qui favorisera l'écoulement du front de résine en offrant les meilleures propriétés électriques.

La résine injectée est réalisée par la dispersion de noir de carbone dans la matrice. Cette étape est primordiale, pour la mise en œuvre d'un tel composite. Deux protocoles de mélangeage seront employés : un mélangeage à hélice sans efforts de cisaillement, et un brassage à haut cisaillement. Le protocole et les paramètres de mise en œuvre qui offrent une meilleure configuration seront retenus. Ce choix est basée sur différents critères, comme l'état de dispersion, la morphologie du noir de carbone dans la matrice, l'évolution de la viscosité et les propriétés électriques. La quantité de noir de carbone est exprimée en taux volumique par rapport au volume de la résine.

Le terme nano-chargé est retenu par rapport à la taille nanométrique des particules élémentaires de la poudre de noir de carbone

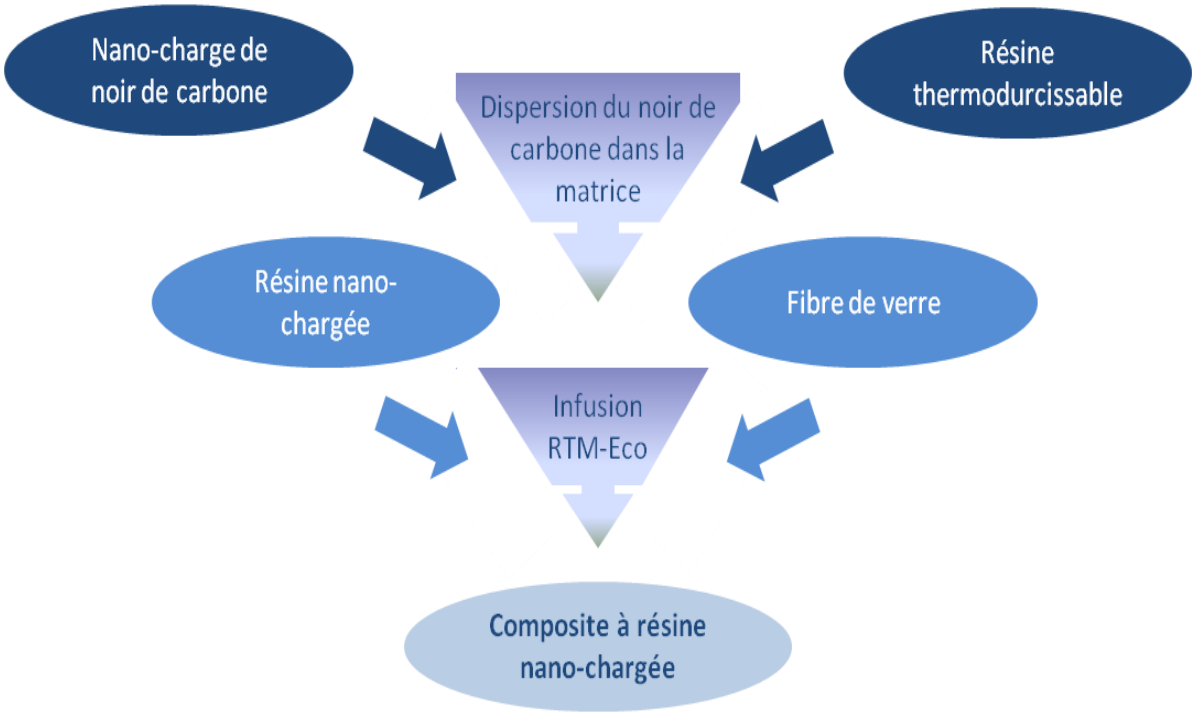


Figure 1 : Différents étapes de mise en œuvre du composite à résine nano-chargée

II. Les constituants

II.1 Noir de carbone ENSACO250G

Le noir de carbone (NC) utilisé est de type Ensaco 250G. Il se présente sous la forme d'une poudre poreuse de particules sphériques, de diamètre moyen 45 nm assemblées en agrégats, dont l'extension peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres et dépasser le micromètre (Figure 2). Ces agrégats sont assemblés en amas ou agglomérats, il s'agit de la structure secondaire de cette poudre. À grande échelle, ces agglomérats sont regroupés en granulés qui peuvent atteindre quelques millimètres.

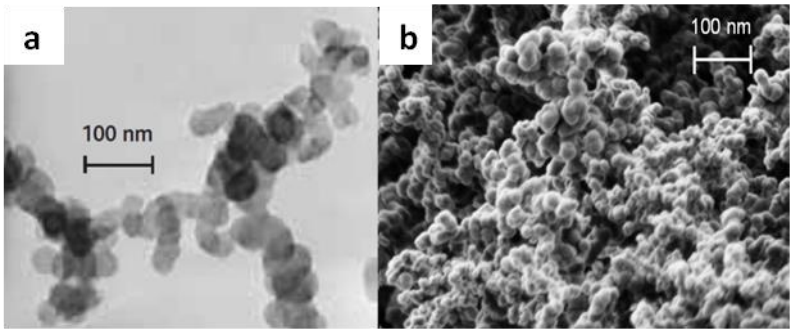


Figure 2 : Noir de carbone ENSACO 250G a) Agglomérats de noir de carbone [1], b) Morphologie de la poudre

C'est une poudre avec une haute structure. La structure est la manière dont les particules s'agencent pour former l'agrégat ou l'agglomérat. Plus l'empilement est irrégulier et ramifié, plus il y a du vide et plus la charge est facile à disperser. On parle alors de forte structure. Plus la structure est compacte, et plus les liaisons entre les particules sont fortes, et moins la charge se prête à la dispersion : c'est la faible structure. La Figure 3 illustre cette notion de structure [1].

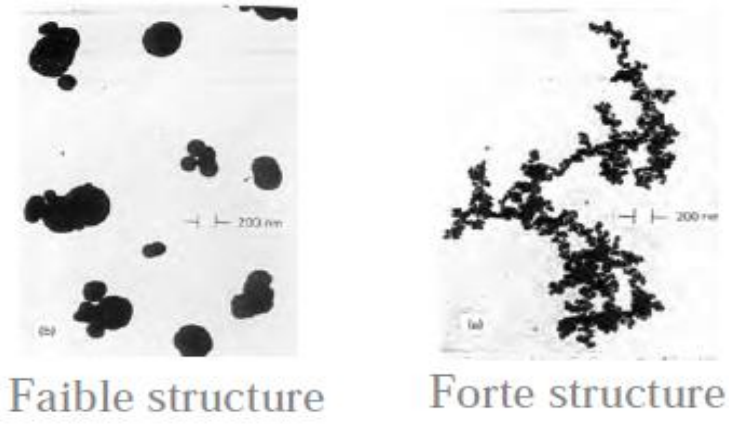


Figure 3 : Exemple de structure de noir de carbone

Sa densité est de l'ordre de 0.17 et elle possède une haute surface spécifique de l'ordre de 65 m²/g (mesures BET : Méthode Brunauer, Emett et Teller), ce que lui attribue le caractère d'un extra-conducteur. La valeur de la conductivité électrique de ce noir de carbone est évaluée avec un mélange résine thermoplastique (Polyéthylène) chargée à 25% en volume, elle est de l'ordre de 10 S/m maximum [2].

II.2 Résine

La résine employée est une résine vinylester de type POLYLITE PD-6184, qui appartient à la classe des polymères thermodurcissables, à haute performance et faible teneur en styrène avec un taux massique de 36%. Sa densité est de l'ordre de 1,09 (données fournisseur).

La considération principale dans la sélection de cette résine est sa très faible viscosité, elle possède une viscosité dynamique de 85 - 100 mPas à 23°C selon la norme 2460-001.
C'est une résine pré-accélérée, et réticulée par l'addition d'un catalyseur de type peroxyde organique permettant la réaction chimique. Le processus de polymérisation de cette résine est déclenché lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par des liaisons covalentes [3], d'où la constitution d'un réseau réticulé. Le Tableau 1 présente les caractéristiques mécaniques de la résine après polymérisation, selon les données fournisseur.

Propriétés	Valeur	Unité	Norme
Résistance à la traction	60	MPa	ISO 527-1993
Module d'élasticité en traction	3860	MPa	ISO 527-1993
Allongement à la rupture	1.77	%	ISO 527-1993
Résistance à la flexion	125	MPa	ISO 178 -2001
Module d'élasticité en flexion	4200	MPa	ISO 178 -2001
Tenue en température (HDT)	110	°C	
Dureté Barcol	46		
Absorption d'eau 24h à T°C ambiante	0.18	%	ISO 75-1993
Absorption d'eau 2h à 100°C	0.55	%	ASTM D-2583

Tableau 1 : Caractéristiques mécaniques de la résine Polylite PD-6184 après polymérisation

La résine vinylester fait partie des matières isolantes avec une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-16} S/m [4].

II.3 Les fibres

Le type de renforts fibreux sur lequel est porté notre intérêt concerne des fibres de verre E. Trois formes surfaciques ont été testées : taffetas ou toile, unidirectionnelle et mat (Figure 4). Le choix s'est porté sur un taffetas, avec un grammage de 500g/m². En effet, ce sont des renforts équilibrés qui permettent une migration homogène du front de résine dans les deux directions (trame et chaine) par voie liquide avec le procédé RTM-Eco contrairement à des renforts unidirectionnels.

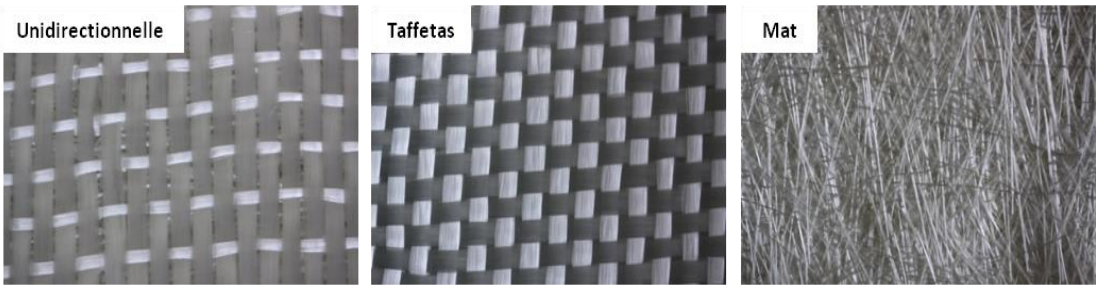


Figure 4 : Les différentes architectures de fibre de verre

De plus, les fibres taffetas utilisées ont une densité moins élevée que les fibres mat, ce qui offre une plus grande perméabilité microscopique (ou capillaire). Une densité faible favorise la perméabilité capillaire en réduisant les tensions surfaciques entre les fibres et la résine [5, 6].

III. Dispersion et mise en œuvre de la résine nano-chargée

Les principaux enjeux de l'élaboration des composites à résine nano-chargée concernent la dispersion des charges dans la matrice, et la maîtrise de la rhéologie de la résine chargée. Dans la suite, les taux de noir de carbone dans les matériaux étudiés sont calculés en volume par rapport la quantité de la résine et varient de 5 à 25 %.

III.1 Procédé 1 : Mélangeur à hélice

III.1.1 Principe

La mise en œuvre de la résine chargée a été réalisée par une agitation mécanique. Les composants (noir de carbone et polymère) sont mélangés pendant 15 mn à l'aide d'une hélice tournante à une vitesse de 150tr/min (Figure 5). Après l'addition de la masse nécessaire de catalyseur, le nouveau mélange a été mixé pendant 5 mn. Ensuite, la solution est versée dans un moule et placée dans une étuve à 40° pendant quelques heures. La mise en place de la solution mélangée dans l'étuve a pour but d'accélérer la polymérisation et d'éviter la décantation de noir de carbone.

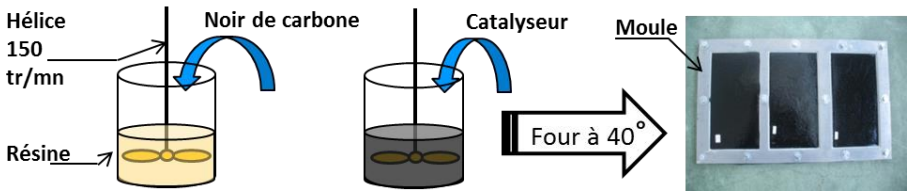


Figure 5 : Protocole de mise en œuvre de la résine chargée

Nous observons durant le mélange une augmentation importante de la viscosité.

III.1.2 Viscosité

Nous avons effectué des mesures de la viscosité de différentes solutions à température ambiante pendant la phase de mélange, à l'aide d'un viscosimètre à écoulement standard ASTM D-1200 (Figure 6).

Ce type de viscosimètre à écoulement fournit des données de viscosité cinématique. La viscosité cinématique est généralement exprimée comme étant le temps (s) nécessaire au fluide pour traverser un orifice à une température donnée. Le temps d'écoulement mesuré est converti également en centistokes (cST) à l'aide de l'équation suivante.

$$V = (K_1 \times t) - \left(\frac{K_2}{t}\right) \qquad (eq: 1)$$

Où T : le temps d'écoulement.

Et K1, K2 : paramètres calculés en fonction de l'orifice de passage de la solution.

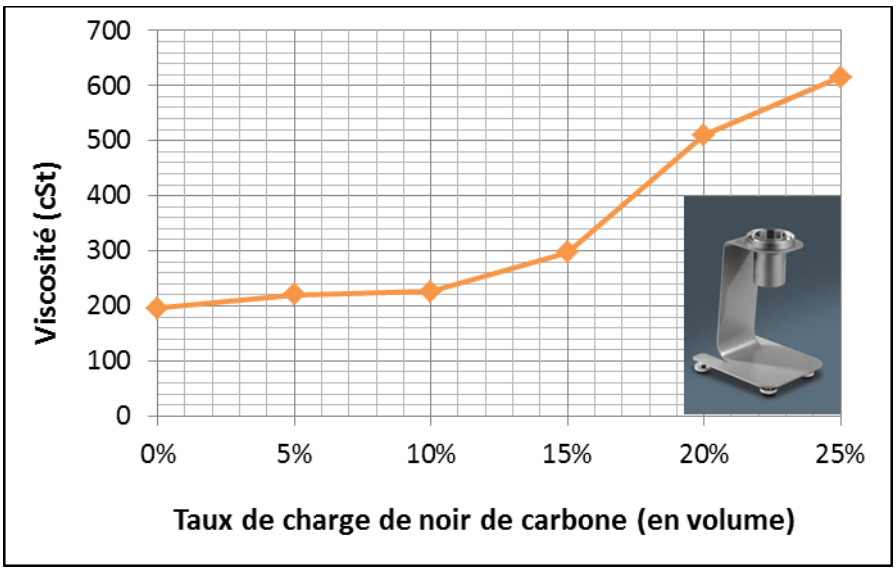


Figure 6 : Evolution de la viscosité cinématique du mélange en fonction du taux de noir de carbone

La Figure 6 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de charges. La courbe montre un comportement non linéaire de la viscosité en présence de noir de carbone, avec une augmentation plus prononcée après 15%. Cela s'explique par le fait que la poudre a une structure branchée et poreuse, mais aussi par la formation d'interactions physiques entre la matrice et les charges [6]. L'augmentation de la viscosité participe aussi à l'emprisonnement de la porosité pendant la polymérisation (Figure 7).

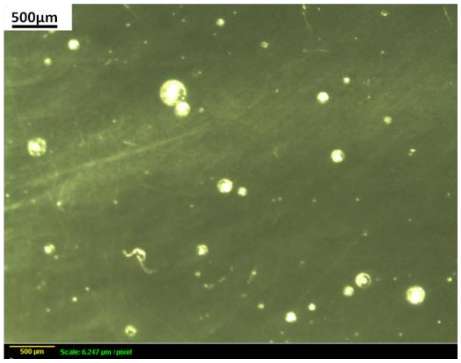


Figure 7 : Présence de porosité après polymérisation

La viscosité est un paramètre essentiel pour l'injection de la résine chargée dans des renforts fibreux, en utilisant les procédés classiques comme l'infusion et le RTM-Eco. Une augmentation importante de la viscosité peut compromettre la mise en œuvre par voie liquide de tels matériaux.

III.1.3 Dispersion et morphologie

Un microscope électronique à balayage à effet de champ JEOL JCM-5000 est utilisé pour évaluer l'état de dispersion et la morphologie du noir de carbone dans la matrice. Les images sont initialement réalisées sous une tension d'accélération de 5KV. Aucune métallisation de surface n'est requise car les échantillons sont sensés écouler les charges électriques du faisceau d'électron. Les images obtenues fournissent des informations sur l'état de dispersion d'un échantillon chargé à 25% en volume de noir de carbone dans la résine vinylester (Figure 8).

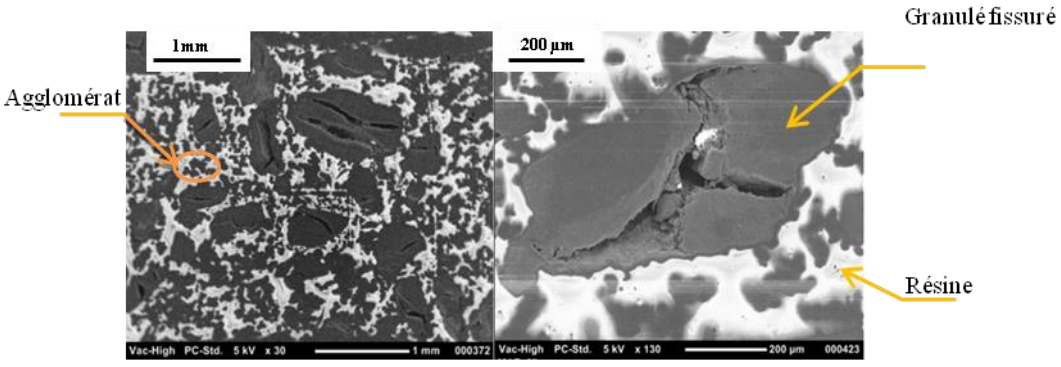


Figure 8 : Image MEB état de dispersion de noir de carbone dans la matrice

L'aspect général des clichés montre une dispersion hétérogène, avec la présence de granulés dont l'extension peut atteindre quelques millimètres. Ces granulés sont des agglomérats faiblement compactés, ce qui favorise l'apparition des fissures internes pendant le mélange. Il apparait donc difficile de maintenir les particules en suspension et d'assurer une dispersion homogène juste par mélange mécanique avec une simple hélice.

De plus, les particules ont plus ou moins tendance à se coller les unes aux autres sous l'action des forces de Van Der Waals (interaction électrostatique). Il se forme alors de plus gros paquets de

matière. Ces granulés risquent de décanter rapidement pendant la durée de polymérisation en accentuant davantage l'hétérogénéité de la dispersion.

III.1.4 Sédimentation

La formation d'un paquet de matière de noir de carbone, rend la charge plus dense que la matrice. En effet, les granulés ont une tendance à se décanter par gravité au fond de la plaque pendant la phase de polymérisation (Figure 9).

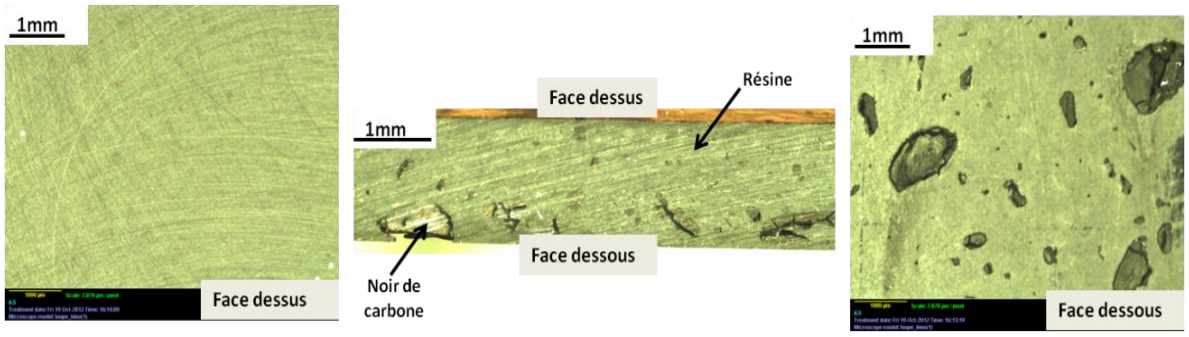


Figure 9 : Décantation de noir de carbone

Cette observation montre que nous sommes confrontés à deux problèmes : une mauvaise dispersion de noir de carbone en surface, et une décantation de ce dernier dans l'épaisseur.

III.2 Procédé 2 : Agent tensioactif

III.2.1 Principe

Une solution issue du domaine des poudres pourrait participer à l'amélioration de la dispersion : un agent tensioactif est adsorbé à la surface des nanoparticules pour former une sorte de barrière tentaculaire (stabilisation stérique). Cette structure complexe a tendance à limiter le rapprochement des particules à très courte distance et à empêcher les forces cohésives de Van Der Waals en les répartissant uniformément dans la matrice comme le montre la Figure 10 [7].

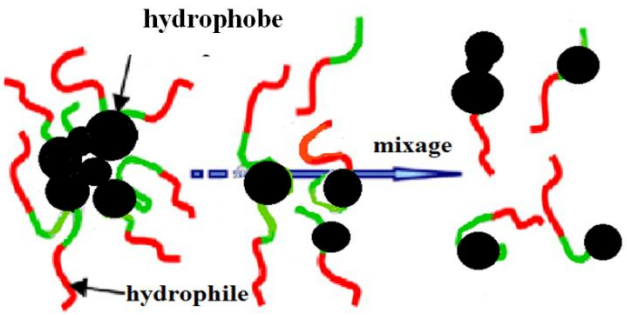


Figure 10 : Mécanisme de Dispersion de noir de carbone avec un agent tensioactif

Le choix du tensioactif est crucial car il doit être adapté au système résine-particules. Il s'agit dans ce cas du BYK 9077 commercialisé par BYK Plastic Additives. Le dispersant est introduit et mélangé avec la résine pendant quelques minutes avant l'addition de noir de carbone.

III.2.2 Dispersion et morphologie

Après addition de dispersant dans la solution et suite à une large compagne d'observation microscopique, nous avons conclu que l'agent tensioactif ne permet pas de fragmenter les granulés existants. Par contre, il contribue à une dispersion plus ou moins homogène des petits agrégats dans la matrice comme illustré dans la Figure 11.

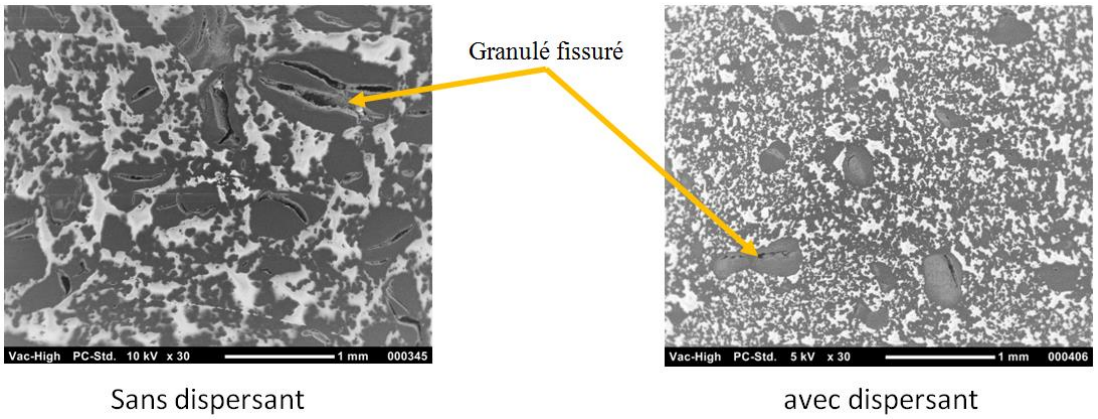


Figure 11 : Image MEB état de dispersion de noir de carbone dans la matrice avec et sans dispersant

Finalement, cette solution reste inexploitable face à de gros agglomérats compactés, ce qui peut pénaliser l'imprégnation de la préforme par une résine chargée. Donc la réponse à cette problématique est de réduire la taille des agglomérats et des granulés sous l'action de forces mécaniques, par exemple en utilisant un mélangeur à haut cisaillement [8].

III.3 Procédé 3 : Mélangeur à haut cisaillement

III.3.1 Principe

Dans un premier temps, le noir de carbone est mélangé avec le procédé 1, pour homogénéiser la solution, avant l'étape de broyage (Figure 12). Le broyage de la solution est effectué par un mélangeur à haut cisaillement type SILVERSON L5 avant l'addition du catalyseur. Ensuite, la solution est placée dans une étuve pour quelques minutes.

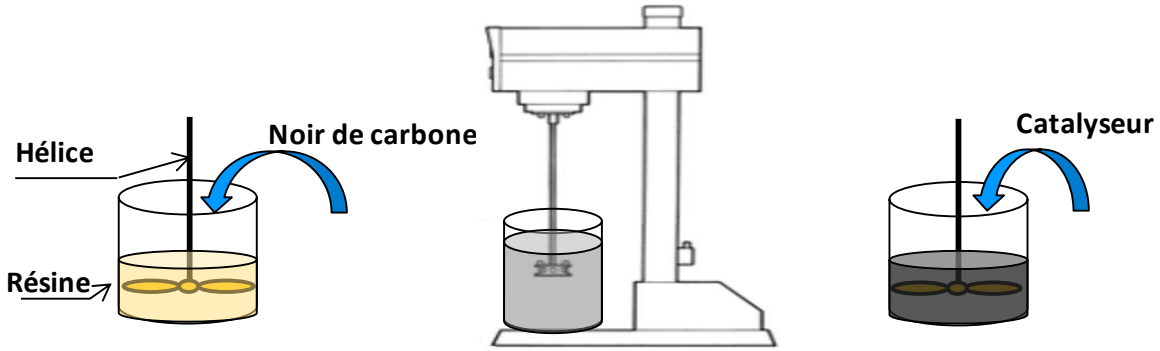


Figure 12 : Dispersion de noir de carbone par cisaillement mécanique

Le mélangeur à haut cisaillement possède un rotor à quatre lames et un stator sous forme d'une cage perforée. Ils sont spécialement profilés avec un entrefer de quelques micromètres, pour générer une combinaison intense de cisaillement mécanique (Figure 13). Le processus de broyage est décrit en 4 phases (Figure 14).

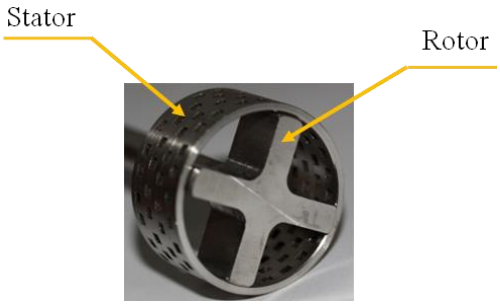


Figure 13 : Tête de travail du mélangeur

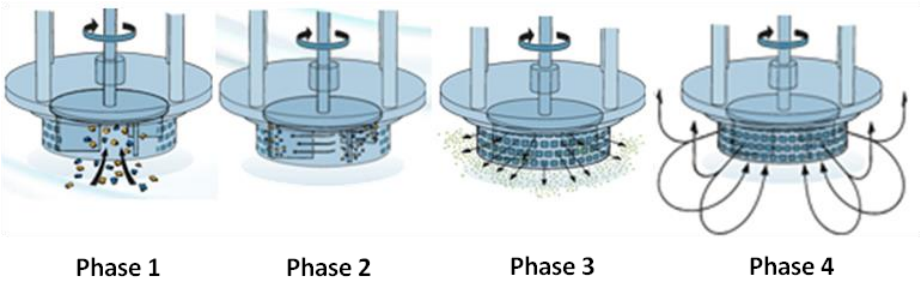


Figure 14 : Différentes phases de brassage

La haute vitesse de rotation des lames du rotor combinée à la précision de tête de mélange produit une puissante aspiration, attirant liquide et solide du fond du bécher jusqu'au centre de la tête de travail (phase 1). Les produits sont ensuite poussés par la force centrifuge vers la périphérie de la tête de travail, où ils sont soumis à une action de broyage dans l'entrefer entre les extrémités des lames du rotor et la paroi intérieure du stator (phase 2). Ensuite, la solution est soumise à un cisaillement hydraulique intense au cours du passage forcé dans les perforations. Puis, elle est projetée radialement à grandes vitesses vers les parois de la cuve de mélange (phase 3). Dans le même temps, la solution est renouvelée en permanence dans la tête de travail, assurant le cycle de mélange (phase 4). L'effet de l'expulsion horizontale (radiale) et de l'aspiration dans la tête produit un courant de circulation qui minimise l'aération provoquée par la turbulence à la surface du liquide. Ce mélangeur possède deux paramètres variables : la vitesse de rotation du rotor (N) et le temps de broyage (t).

III.3.2 Optimisation des paramètres de mise en œuvre

Cette partie est dédiée à l'étude de l'optimisation des paramètres de mise en œuvre de la résine chargée en utilisant un mélangeur à haut cisaillement. Pour avoir une bonne dispersion d'une charge dans une matrice lors de broyage, outre le fait que la matrice et la charge aient une certaine affinité, il est primordial d'avoir de bonnes conditions de mise en œuvre. Ainsi, il a été montré que les paramètres de mise en œuvre comme la vitesse, la température, le temps de broyage ont des effets directs sur l'état de dispersion, mais aussi sur les propriétés électriques et mécaniques [9]. Nous avons cherché à optimiser ces paramètres face à des grandeurs physiques comme le facteur de dispersion et la conductivité électrique, dans le but de désigner la configuration qui offre les meilleures propriétés.

Les paramètres à optimiser sont la vitesse de rotation du rotor (N) et la durée de mélangeage (t). Pour chaque configuration nous avons fait évoluer le taux de noir de carbone de 5 à 25% (Tableau 2), la quantité du noir de carbone est fixée par rapport à la contrainte de la viscosité de la solution finale.

Vitesse de rotation (tr/min)	1000	2500	5000	10000
Durée de mélangeage (min)	10			
	20			
	30			
Taux de noir de carbone (en volume)	5%, 10%, 15%, 20%, 25%			

Tableau 2 : Valeurs des paramètres de mise en œuvre

III.3.2.1 Température

Afin de mettre en évidence l'influence de la durée de mélange sur la température, nous avons fixé la vitesse du rotor à 10000 tr/min et le taux de noir de carbone à 5%. Des mesures de la température ont été enregistrées avec un thermocouple plongé dans la solution. La Figure 15 présente l'évolution de la température en fonction de la durée de mélangeage.

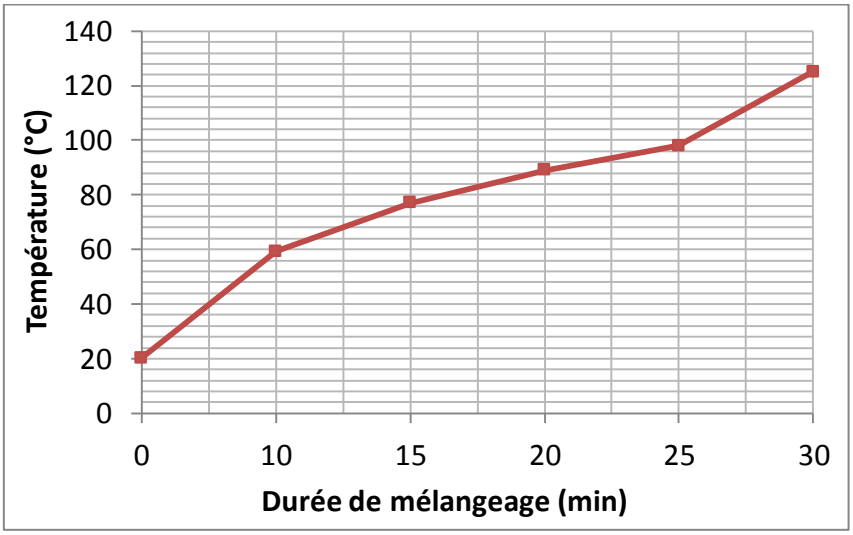


Figure 15 : Evolution de la température de matière en fonction de la durée de mélangeage

La courbe montre une augmentation importante de la température en fonction de la durée. Cette élévation de la température provoque le début d'évaporation du styrène après 20 min de broyage. A 30 min, la température de la solution avoisine le pic exothermique de la résine qui est situé entre 120 et 145 °C. Cela déclenche une polymérisation de la solution pendant la phase de broyage (Figure 16). Afin d'éviter ce problème, nous avons mis en place un système de refroidissement sous forme de bain de glaçon.

Figure 16 : Polymérisation de la solution

Suite à la compagne d'essais nous avons constaté que malgré le système de refroidissement, la température reste importante après 20 min de broyage. Cette contrainte a conduit à limiter la durée à 10 et 20 min. Nous avons également observé que la vitesse de 1000 tr/min n'était pas

suffisante pour aspirer le noir de carbone du fond du bécher jusqu'au centre de la tête de travail. Par conséquent, il est primordial d'éliminer cette vitesse.

III.3.2.2 Dispersion et morphologie

Les procédés présentés précédemment ont montré que la problématique dans la mise en œuvre de la résine nano-chargée, n'est pas seulement la dispersion des charges, mais aussi la taille des agglomérats. Nous avons donc effectué des observations microscopiques au MEB afin d'évaluer l'état de dispersion et la morphologie des charges dans la matrice.

L'analyse de la dispersion est effectuée sur une résine chargée à 25% en noir de carbone. Les solutions ont été mélangées avec trois vitesses et trois durées différentes suivant les configurations suivantes :

- Configuration 1 (Figure 17): 3 vitesses de rotation du rotor (2500, 5000 et 10000 tr/min) et une durée constante (20 min).
- Configuration 2 (Figure 18): 3 durées de broyage (10, 20 et 30 min) et une vitesse constante (10000 tr/min).

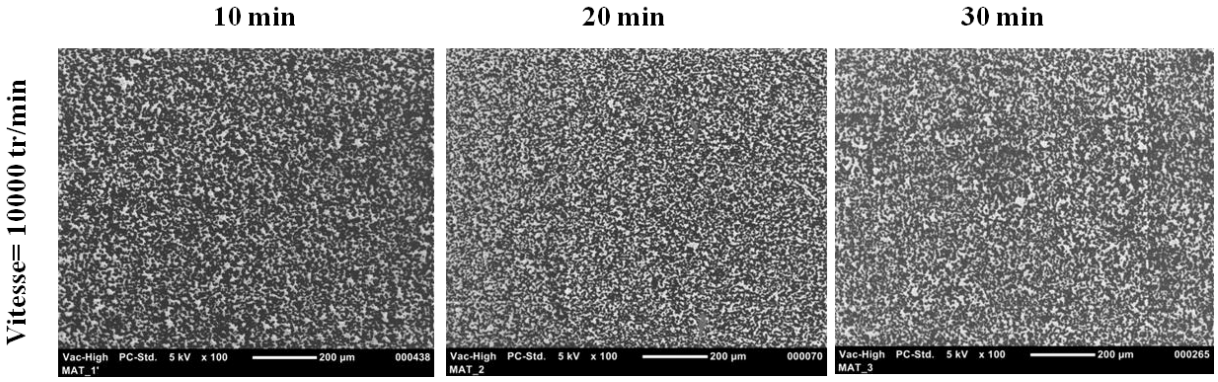


Figure 17 : Observation MEB de l'état de dispersion du noir de carbone pour différentes durées

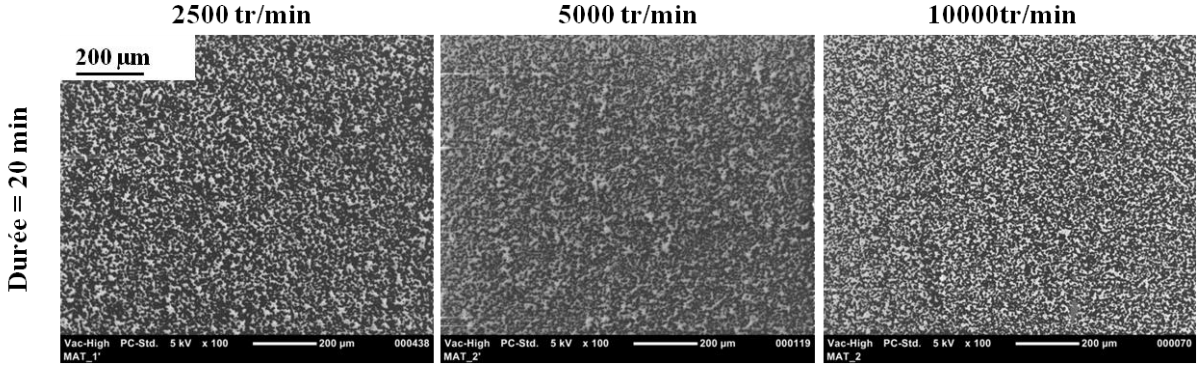


Figure 18 : Observation MEB de l'état de dispersion du noir de carbone pour différentes vitesses

Les micrographies présentées sur les deux figures montrent une dispersion homogène du noir de carbone dans la matrice et l'absence de granulés. Cette dispersion est similaire quelles que soient la durée et la vitesse de brassage.

Des observations à plus fort grossissement ont été réalisées (Figure 19), dans le but de quantifier la morphologie et la taille des agglomérats dans la matrice après brassage.

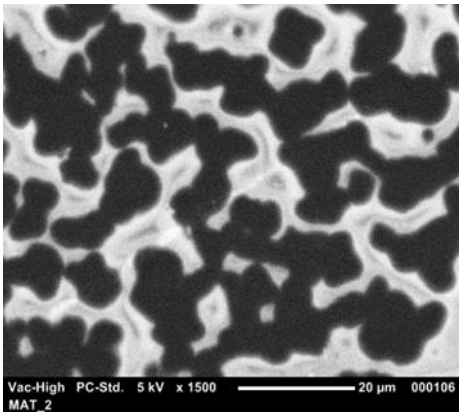


Figure 19 : Morphologie du noir de carbone

La Figure 19 représente la morphologie type, donc, toutes les micrographies des différents matériaux sont similaires à ce grossissement. Nous observons la présence d'agglomérats branchés également appelé amas d'agglomérats. La taille des agglomérats varie de 5 à 100 µm. Le fait d'avoir une structure sous forme d'amas favorise la création d'un chemin conducteur à faible concentration de noir de carbone [10].

Dans le cas de la résine thermodurcissable, il est difficile de réduire la taille des agglomérats jusqu'à l'obtention d'agrégats de quelques dizaines de nanomètre. L'augmentation de la température est un obstacle qui limite la durée et la vitesse de broyage, contrairement à des résines thermoplastiques et des élastomères. Plusieurs travaux ont été réalisés sur la mise en œuvre des résines thermoplastiques chargées en noir de carbone [8,9]. Ils ont montré la possibilité de descendre à l'échelle des agrégats (échelle nanométrique) par des procédés de broyage classiques comme le mélangeur interne, ou le co-malaxeur buss.

III.3.2.3 Facteur de dispersion

Nous rappelons que l'objectif de cette étude est l'optimisation des paramètres de mise en œuvre, par la quantification de la distribution de noir de carbone dans la matrice pour chaque configuration (Tableau 3). Cela consiste à mesurer une moyenne de la fraction surfacique de noir de carbone pour chaque matériau, en utilisant des clichés microscopique et un logiciel de traitement d'image.

	Config. 1	Config. 2	Config. 3	Config. 4	Config. 5
Vitesse (tr/min)	2500	5000	10000	10000	10000
Durée (min)	20	20	20	30	10

Tableau 3 : Les différents paramètres de mise en œuvre

a) ***Acquisition des images***

Les clichés sont pris avec un microscope électronique à balayage (Cf. Paragraphe III.1.3) avec un grossissement ×800. Chaque matériau est présenté par un échantillon de 20× 20 mm. Trois clichés microscopiques sont pris sur la surface de chaque échantillon, comme indiqué sur la Figure 20. Par la suite, nous traitons ces images pour remonter à la fraction surfacique (ϕs) et sa moyenne (M) pour chaque configuration. Le facteur de dispersion est défini par le rapport entre la moyenne de la fraction surfacique calculée et son écart-type (σ), il est exprimé en pourcent (éq.2).

$$F(\%) = \frac{M}{\sigma} \times 100 \qquad (eq.\,2)$$

Avec

$$M = \frac{(\phi_s 1 + \phi_s 2 + \phi_s 3)}{3} \qquad (\text{eq.}\,3)$$

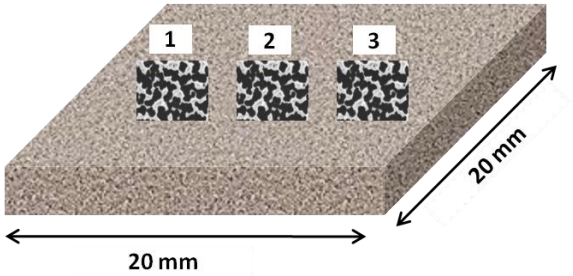


Figure 20 : Prélèvement des clichés MEB sur un échantillon

b) ***Traitement d'image sous ImageJ***

Les premières études utilisant l'analyse d'image et ayant pour but de quantifier le taux volumique d'un constituant par rapport au reste de l'échantillon, ont été menées par le géologue A. Delesse au milieu du XIXème siècle. Ce procédé est donc le plus ancien et surtout le plus utilisé dans le milieu des matériaux, pour caractériser morphologiquement et quantitativement la porosité, notamment par les céramistes [11-13]. A titre d'exemple, Y. Ledru et al [14] ont effectué une analyse complète pour des mesures de porosité et leurs morphologies finales après polymérisation des composites carbone/époxy, par analyse d'image dans le but de minimiser le taux volumique de défauts grâce à une meilleure compréhension des phénomènes de création et de croissance de la porosité.
Par ailleurs, cette technique d'analyse a été adoptée aussi dans les domaines des nanomatériaux. Elle a permis de quantifier la morphologie microstructurale des nano-charges, et aussi leur état de dispersion dans une matrice, en corrélation avec des images microscopiques [15].

Dans notre étude, nous avons traité nos images avec ImageJ. C'est un logiciel de traitement et d'analyse d'images particulièrement adapté aux applications en biologie et en médecine [16]. Sa capacité à fournir des analyses globales et pointues, permet son utilisation dans le domaine des matériaux. Le traitement d'image s'est réalisé en différentes étapes, décrites ci-après :

- **Conversion de l'image couleur en une image à niveaux de gris**

Une fois l'espace de travail correctement défini, l'image couleur prise avec la caméra à haute résolution est convertie en une image à niveaux de gris, afin de faciliter l'étape de seuillage. Cette fonction transforme une image de couleur 24-bit, sur trois canaux, en une image de 8 bits et à canal unique de niveaux de gris. Ce résultat est connu sous l'appellation luminance et caractérise l'éclat de l'image en couleur. Les niveaux de gris de l'image varient entre 0, noir et 255, blanc. Dans notre cas, les images prises avec le MEB sont initialement en niveau de gris à 8 bits.

- **Seuillage de l'image à niveaux de gris**

Une fois l'image en niveau de gris réalisée, nous pouvons obtenir un histogramme (Figure 21) représentant le nombre de pixels en fonction de leur intensité de gris. Le noir a pour valeur 0 et le blanc 255. Sur cet histogramme, il faut essayer de trouver la valeur qui permet de séparer les deux pics. C'est ce qu'on appelle le seuillage.

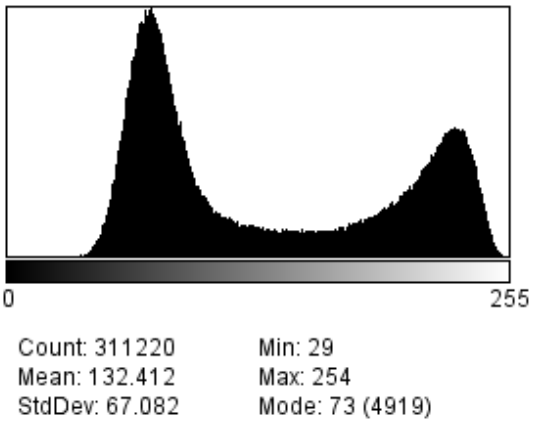


Figure 21 : Histogramme de l'image en niveau de gris pour la résine chargée

L'opération de seuillage est délicate, une mauvaise appréciation du seuil induira des erreurs ou des pertes d'informations. Effectivement, si on se met sur une valeur trop élevée, nous allons faire apparaître des pixels noirs qui ne sont pas forcément du noir de carbone et au contraire si la valeur est trop faible ce sont des pixels blancs qui vont apparaître (Figure 22).

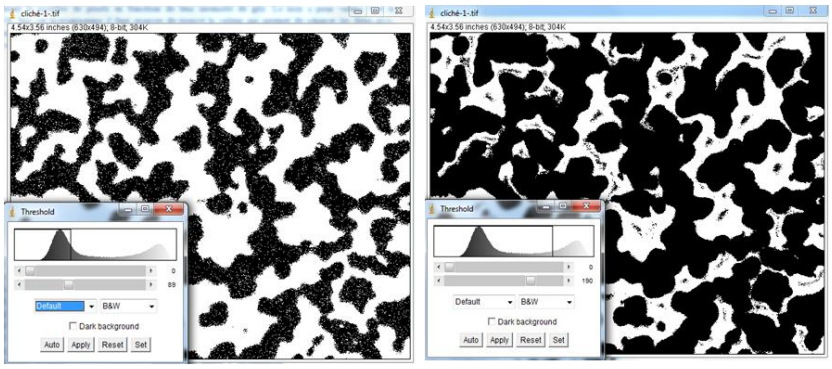


Figure 22 : Réglage de seuillage pour extraire le noir de carbone

L'image en 256 niveaux de gris est transformée en une image binaire, par seuillage manuel entre bornes, pour séparer les deux parties (Figure 23). Il est important de se référencer avec l'image réelle afin de limiter les erreurs et les pertes d'information.

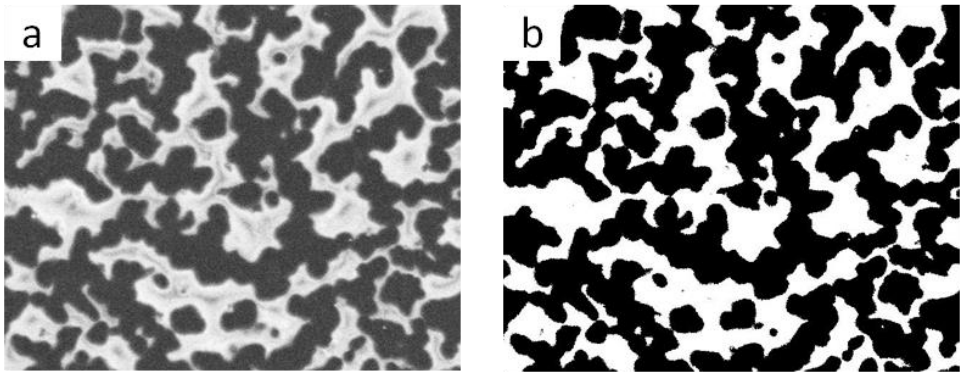


Figure 23 : a) Image initiale; b) Image binaire

Une fois que nous avons l'image en noir et blanc, nous obtenons un histogramme avec seulement deux couleurs : noir et blanc. Cet histogramme fourni des informations sur le nombre de pixels noirs (codé 0) et de pixels blancs (codé 255). Les pixels noirs correspondent au noir de carbone, et les pixels blancs correspondent à la résine.

Le taux surfacique ϕ_s du noir de carbone est calculé par la relation suivante :

$$\phi_s = \frac{N_n}{N_t} = \frac{N_t - N_b}{N_t} \qquad (eq.3)$$

Avec N_t : Nombre de pixels total ;
N_n : Nombre de pixels noirs ;
N_b : Nombre de pixels blancs.

c) ***Résultats***

La Figure 24 représente l'évolution de l'état de dispersion de noir de carbone pour les trois clichés dans chaque configuration. Il apparait qu'une vitesse de 10000 tr/min permet d'obtenir une meilleure dispersion, quelle que soit la durée de brassage. De plus l'augmentation de la durée à tendance à améliorer l'état de dispersion.

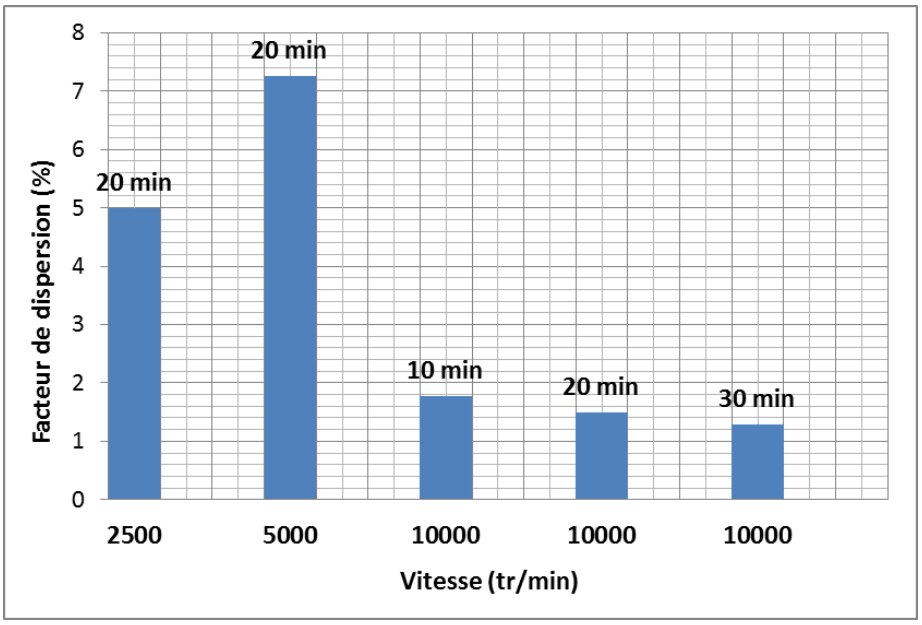


Figure 24 : Evolution de la dispersion en fonction des paramètres de mise en œuvre

III.3.2.4 Propriétés électriques

L'optimisation des paramètres de mise en œuvre, tels que la vitesse et la durée de broyage, a été effectuée en fonction de l'amélioration des propriétés électriques des différentes configurations.

Dans la littérature, on distingue deux méthodes de mesure de la résistivité électrique d'un matériau : une mesure à courant alternatif, et l'autre à courant continu. Parmi les méthodes de mesure à courant alternatif, on trouve :

- les mesures par courants de Foucault ;
- les mesures en hyperfréquence.

Les mesures par courants de Foucault sont préconisées, généralement, pour la détermination de la résistivité volumique de l'échantillon, et présentent l'avantage, par rapport aux mesures en courant continu, de nécessiter aucun contact électrique [17], alors qu'en hyperfréquence, seule la résistivité de surface peut être obtenue [18]. La capacité et la précision de ces méthodes dépendent fortement de la conductivité mesurée.

La méthode de mesure à courant continu est souvent la première technique utilisée dans la littérature pour la caractérisation des résines nano-chargées [19-21]. En ce sens, c'est la plus

simple à mettre en place et la plus intuitive. Pour ce type de matériaux, elle présente une reproductibilité de l'ordre de 5% [22].

a) ***Principe de mesure***

Cette partie est consacrée à la mesure de la conductivité électrique en courant continu. Il existe deux méthodes de mesure : le montage à 4 fils suivant la norme ASTM D 257 ou 2 fils. Dans notre étude nous avons, utilisé la méthode 4 fils (Figure 25) afin d'éviter la prise en compte des diverses résistances de connexion [23] inhérentes au montage 2 fils.
Les mesures sont effectuées sur des échantillons de longueur L et une section S. Les deux extrémités d'échantillon ont été recouverts de laque d'argent afin d'avoir un bon contact et minimiser les résistances de contact. La résistance R est mesurée à température ambiante avec un multimètre (Keithley 2001). Ce dernier active une source de courant dans la boucle de mesure. Le courant traverse la résistance inconnue et mesure la baisse de tension résultante.

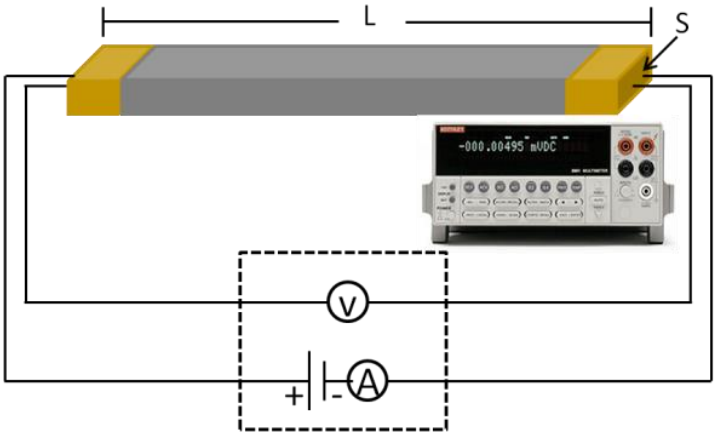


Figure 25 : Mesure de la résistivité volumique par la méthode 4 fils

La résistance volumique est généralement exprimée en Ω.m. Elle est calculée suivant la formule suivante :

$$\rho_{volumique} = \frac{R_{mesurée} \times S}{L} \qquad (eq.5)$$

La conductivité est inversement proportionnelle à la résistivité volumique.

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{volumique}} \qquad (eq.6)$$

b) ***Optimisation des paramètres de mise en œuvre***

La courbe de la Figure 26 présente l'évolution de la conductivité électrique de la résine nano-chargée en fonction du taux de charge. Les matériaux sont réalisés avec différentes configurations de mise en œuvre.
Nous remarquons un comportement électrique similaire quels que soient les paramètres de réalisation. On peut noter que, à taux de noir fixé, les mesures sont très proches pour les différentes configurations. L'écart peut être traduit par la précision du dispositif de mesure, mis à part à 20% pour 10000 tr/min et 20min. Le seuil de percolation est identique pour les différentes configurations (Figure 27), il est de l'ordre de 5%. Ces courbes montrent que la durée et la vitesse de broyage n'influent pas sur les propriétés électriques.

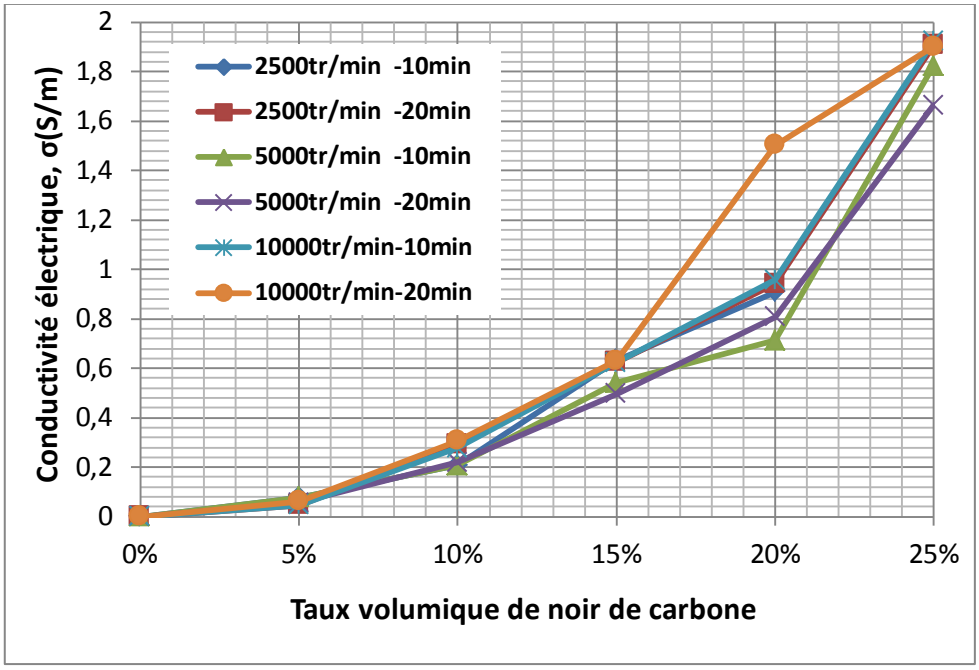


Figure 26 : Evolution de la conductivité électrique en fonction des paramètres de mise en œuvre

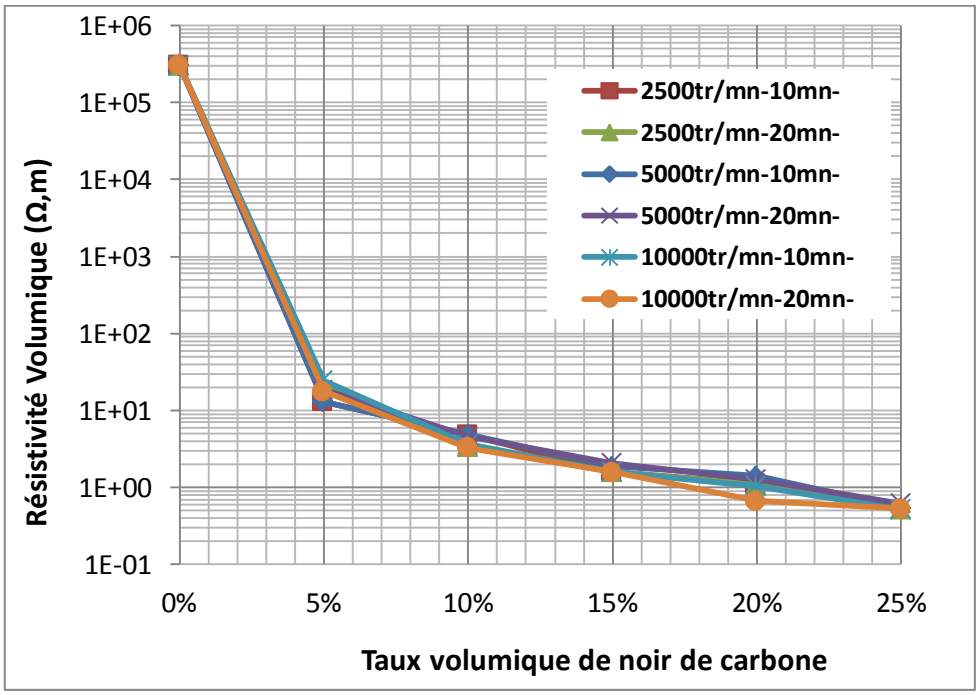


Figure 27 : Courbe de percolation pour différentes configurations

III.3.2.5 Synthèse

L'optimisation des paramètres de mise en œuvre a pour but de définir une configuration de mise en œuvre optimale du point de vue électrique et de l'homogénéité. Les résultats obtenus ont permis de recueillir les analyses suivantes pour différents paramètres :

- 1000 tr/min est une vitesse de brassage insuffisante ;
- Une meilleure dispersion pour une vitesse de 10000 tr/min ;

- Une amélioration évolutive de la dispersion avec l'augmentation de la durée de brassage ;
- Une augmentation brutale de la température en fonction de la durée de brassage.

Ces constatations ont conduit de choisir une durée intermédiaire de brassage de 20 min afin d'éviter l'échauffement de la solution, et une vitesse maximale de 10000 tr/min. Ces paramètres présenteront la configuration finale de la dispersion de noir de carbone dans la résine pour les prochaines réalisations.

III.4 Effet de la réduction de la taille de granulés de noir de carbone sur l'homogénéité et le comportement électrique

III.4.1 Homogénéité

A présent, il nous semble nécessaire de vérifier la suspension de noir de carbone dans la résine, avec le nouveau processus de mélangeage et après la réduction de la taille des granulés. Le contrôle de la suspension est réalisé par observation visuelle. La Figure 28 présente deux solutions, la première (a) un mélangeage sans action de cisaillement, et la deuxième (b) un brassage à haut cisaillement. Les deux mélanges ne contiennent pas de catalyse.

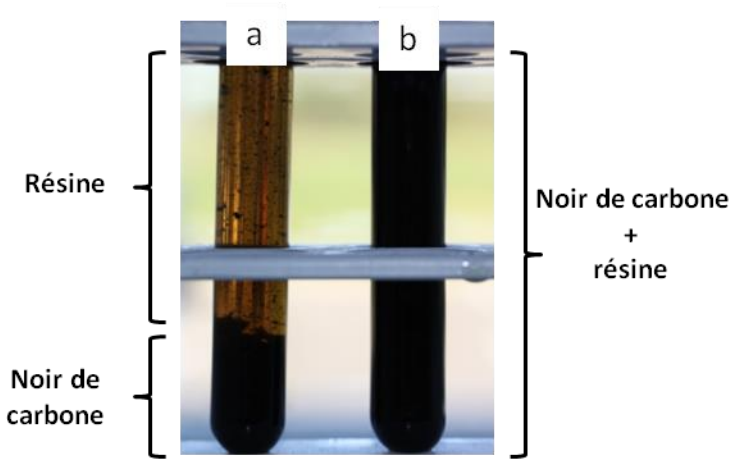


Figure 28 : Décantation de noir de carbone, a) solution mélangée avec mélangeur à hélice ; b) solution broyée

Nous constatons, après 7 jours, que la première solution présente une forte sédimentation de noir de carbone. En revanche, la deuxième solution est homogène et stable dans le temps. Pour vérifier l'absence de ce phénomène après polymérisation, nous avons analysé la morphologie de deux faces d'un même échantillon (Figure 29). Les deux clichés montrent une morphologie et un état de dispersion similaires pour chaque face, donc le procédé 3 (mélangeage à haut cisaillement) favorise la suspension de la charge dans la matrice suite à la réduction de la taille de granulés.

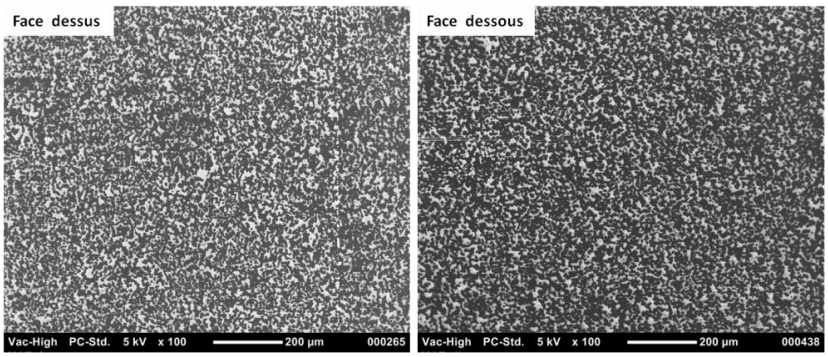


Figure 29 : Analyse microscopique MEB

III.4.2 Effet de la dispersion sur les propriétés électriques

Des valeurs de la résistivité volumique ont été mesurées pour différents taux de charge. Les matériaux sont réalisés avec les deux procédés, un broyage à haut cisaillement amenant un matériau homogène et un mélange sans cisaillement (avec hélice) pour obtenir un matériau hétérogène. L'objectif est d'analyser l'effet de la dispersion sur le comportement électrique de la résine nano-chargée.

La Figure 30 représente les courbes de percolation pour les deux procédés. En observant la courbe de percolation du matériau réalisé avec le mélangeage à hélice, nous distinguons trois zones différentes. La première zone se situe pour des taux de charges faibles (inférieurs à 5 %). La résistivité est constante et sa valeur est celle de la résine non chargée. C'est le plateau isolant. La seconde zone se situe à des taux de charges compris entre 5% et 20 %. Elle correspond à une chute de la résistivité. C'est le seuil de percolation, le matériau passe d'un état isolant à un état conducteur. Enfin, la troisième zone est située à des taux de charges élevés (supérieurs à 20%). La résistivité y est faible (moins de 100 Ω.m), c'est le plateau conducteur.

Le matériau homogène représente aussi le même comportement électrique, que le premier. Sauf les valeurs de la résistivité volumique sont plus faibles. Le changement d'état isolant-conducteur se fait à de faibles concentrations. Le seuil de percolation est inférieur à 5% pour le matériau qui a subi un broyage à haut cisaillement. Il est compris entre 10% et 15% pour le matériau réalisé sans broyage. Nous pouvons conclure que la constitution d'un réseau conducteur est obtenue à des taux plus faibles, en améliorant l'état de la dispersion et la morphologie de noir de carbone.

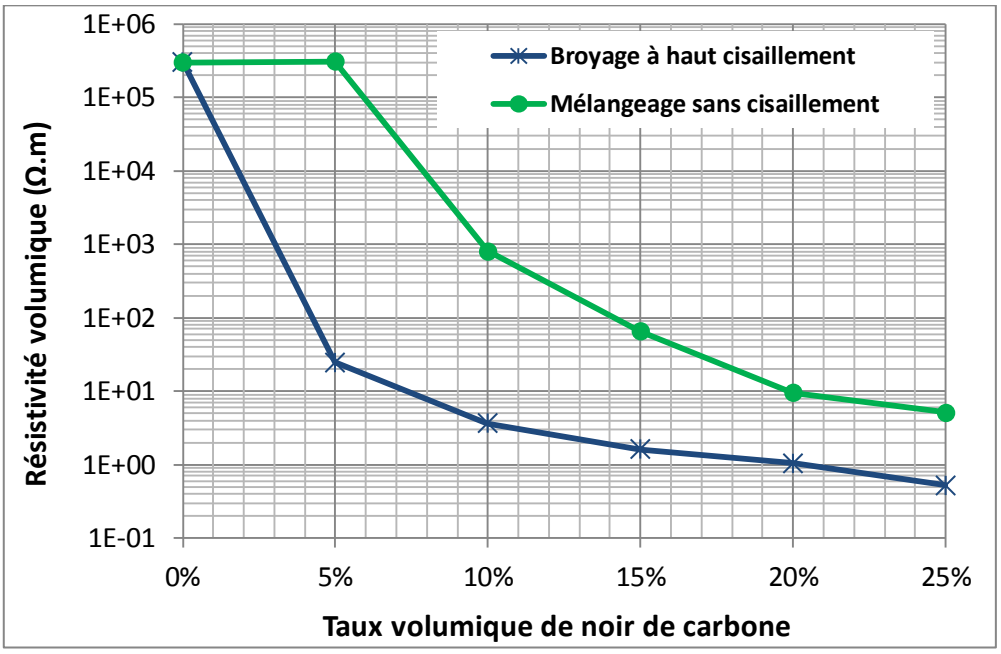


Figure 30 : Courbe de percolation

La courbe (Figure 31) montre l'effet de la dispersion sur la conductivité électrique. Nous remarquons que la valeur de la conductivité pour une résine chargée à 25% sur un matériau homogène est de l'ordre de 1.9 S/m. Cette valeur est dix fois plus élevée que la valeur de conductivité du matériau réalisé sans broyage et sa conductivité est de l'ordre de 0.19S/m (Tableau 4). L'amélioration de l'état de dispersion conduit à une amélioration remarquable de la conductivité.

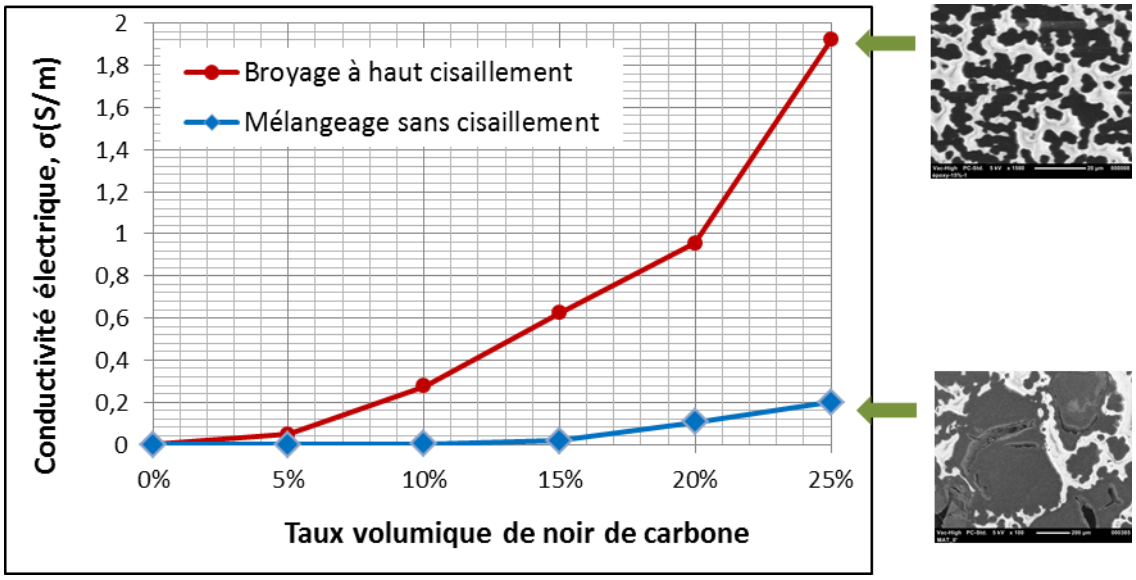


Figure 31 : Effet de la dispersion sur le comportement électrique

Résine +25% de noir de carbone	Seuil de percolation	Conductivité électrique
Mélangeage à hélice	10%-15%	0.19 S/m
Brassage à haut cisaillement	<5%	1.9 S/m

Tableau 4 : synthèse des propriétés électriques

III.5 Conclusion

Les résultats obtenus ont permis de conclure sur les différentes méthodes de dispersion. Un broyage à haut cisaillement de la solution permet de réduire la taille des charges, et assure une dispersion homogène et la mise en suspension des particules, contrairement à un simple mélange par hélice. Les paramètres de mise en œuvre, tels que la vitesse et la durée, ont été optimisés avec des valeurs de la conductivité électrique et le facteur de dispersion en prenant compte l'augmentation de la température, ce qui a conduit à la détermination d'une configuration optimale. Nous avons pu démontrer aussi que les paramètres de mise en œuvre n'influencent pas le comportement électrique de la résine chargée.

L'effet de la dispersion sur le comportement électrique est marquant, une meilleure dispersion amène à une augmentation significative de la conductivité, et un seuil de percolation plus faible.

L'étape suivante sera la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée, dans l'ambition de réaliser un matériau homogène avec une conductivité favorable.

IV. Mise en œuvre des composites à résine nano-chargée

Cette étude portera sur la mise en œuvre des composites par l'injection de la résine chargée en noir de carbone. Cette phase de réalisation montrera les difficultés d'infiltration de la résine chargée rencontrée et les solutions apportées pour l'obtention d'une préforme imprégnée avec les deux procédés : l'infusion et le RTM-Eco.

L'optimisation du choix du procédé adopté sera basée sur l'homogénéité des plaques obtenues. Cette homogénéité est évaluée par des mesures de la conductivité électrique.

IV.1 Les procédés de mise œuvre des matériaux composites

Il existe une grande variété de procédés de mise en œuvre qui ne cessent d'évoluer et d'être améliorés pour s'adapter aux volumes, aux géométries complexes et à la qualité souhaitée des pièces fabriquées.

Les premiers procédés tels le moulage au contact appelé stratification par voie humide et le moulage par projection sont de moins en moins utilisés surtout pour les applications de haute technologie, du fait de leur rendement limité, l'incertitude et la mauvaise qualité des pièces finales. C'est la raison pour laquelle, on ne s'intéresse dans le cadre de nos études qu'aux procédés dits LCM (Liquid Composite Moulding) et précisément aux procédés à moule fermé.

Les technologies LCM restent aujourd'hui les procédés de mise en œuvre des composites les plus avantageux par leur coût de réalisation, leur productivité élevée et leur capacité à élaborer des structures composites de forme complexe et de caractéristiques mécaniques remarquables, en limitant la variabilité des paramètres de fabrication. Ces procédés répondent aussi aux normes environnementales, concernant la diminution des émissions de COV (Composés Organiques Volatiles).

Le procédé de fabrication des matériaux composites à moule fermé a été introduit autour de 1940, développé entre 1960 et 1970 et amélioré après 1990 [24].
On distingue deux grandes classes de procédés à moule fermé par voie liquide parmi les plus employées :

- L'injection de résine à moule rigide ;
- L'infusion de résine sous moule flexible.

Les deux procédés que nous allons détailler par la suite seront utilisés dans nos travaux de réalisation des composites à résine nano-chargée

IV.1.1 Injection de résine à moule rigide

La phase d'imprégnation du renfort par la matrice se fait par le passage de la résine à une pression donnée, à travers une préforme structurelle initialement sèche. La préforme est placée dans un moule rigide qui est solidement fermé. La résine est injectée sous pression au travers de la préforme jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Cette pression d'injection est supérieure à la pression atmosphérique (de 1.5 à 10 bars). La limitation de pression est due en grande partie à la déformation de la préforme en phase d'injection [25]. L'utilisation d'une approche RTM pour la réalisation de pièces composites est toutefois très récente dans l'industrie aéronautique. Ce procédé a l'avantage d'être adapté à des fabrications de moyennes séries pour une bonne reproductibilité d'épaisseur. Il permet aussi de réaliser des structures composites de tailles modérées avec un très bon état de surface.

Ce procédé est limité aux formes peu complexes et aux taux de renfort de 20 à 60%. La viscosité de la résine doit être assez faible de l'ordre de 0.2 à 0.6 Pa.s pour pouvoir entièrement infiltrer la préforme et diminuer la porosité. La pression dans le moule n'est pas homogène au cours de l'injection et de l'imprégnation des renforts. Le contrôle de cette pression pendant tout le processus de fabrication est difficile.
D'autres techniques ont été développées pour apporter quelques améliorations au procédé RTM, tels que le RTM-Eco (Eco Resin Transfert Molding) ou RTM-Light (Light Resin Transfert Molding).

Le principe est le même que celui du RTM traditionnel, mais, il y a en plus l'utilisation du vide au cours du processus. Ce vide permet de diminuer la pression de fermeture du moule et une injection de résine par gravité (Figure 32). En effet, le vide est fait dans la cavité du moule avant l'injection de la résine, par conséquent dans la préforme aussi. Le gradient de pression interne est donc minimal dans la cavité. L'écoulement de la résine dans toute l'épaisseur de la pièce est mieux contrôlé par ce procédé. Ce vide contribue aussi à l'échappement de l'air prisonnier dans le moule. Contrairement au RTM, le RTM Eco favorise l'uniformité de la densité du matériau [24], ce qui est un facteur de qualité du composite. Avec ce procédé et la position du point d'injection, on obtient un déplacement périphérique du front de résine suivant le plan de la préforme (Figure 33).

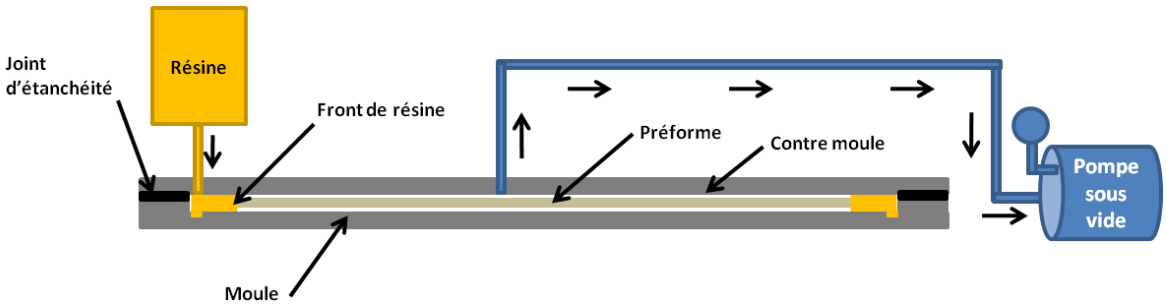


Figure 32 : Procédé de mise en œuvre composite en RTM-Eco

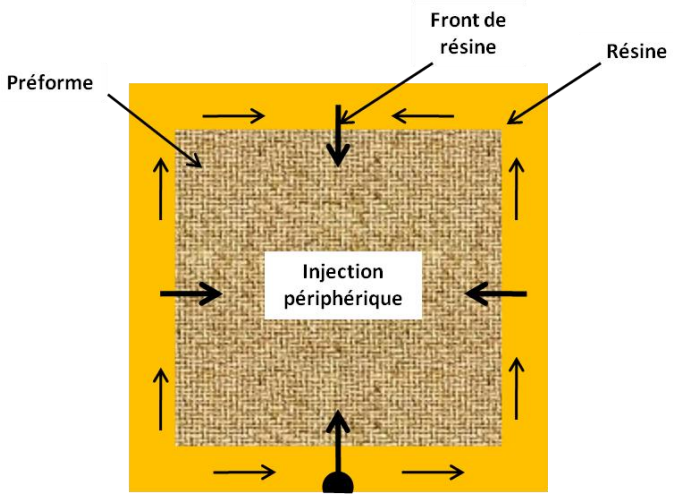


Figure 33 : Migration de la résine dans le préforme (RTM-ECO)

Les objectifs principaux des recherches sur les procédés de mise en œuvre par voie liquide à moule fermé restent l'optimisation du coût, des performances et de la qualité des pièces obtenues. L'injection de résine à moule rigide, malgré ses avantages cités, présente des inconvénients majeurs. Le coût de l'outillage est élevé pour des grandes structures. Les limites de ce type de procédé ont conduit au développement des technologies incluant des parties souples.

IV.1.2 Infusion de résine sous moule flexible

Le procédé LRI (Liquid Resin Infusion) consiste à placer la préforme fibreuse entre un moule rigide et un sac à vide, et à injecter la résine au moyen d'une pompe à vide. Le fait d'utiliser un sac à vide au lieu d'un contre moule rigide permet de multiplier aisément le nombre de points d'injection dans la structure, et de réduire également le coût de fabrication. Ce procédé est utilisé pour la réalisation de structures composites de tailles importantes et de forme complexe comme

les pales d'éolienne pouvant atteindre jusqu'à 60 mètres. Toutefois, seule la face coté moule rigide est lisse et ce procédé d'injection est plus complexe à maîtriser que le RTM-Eco. L'infusion permet de produire des pièces structurales à fort taux de fibres (60-70%). Avec ce procédé et la position du point d'injection, on obtient un déplacement dans l'épaisseur, du front de résine (Figure 34). Pendant l'injection, l'infusion est basée sur deux principes physiques : la perméabilité, et la différence de pression. Le front de résine se déplace à travers la porosité des renforts et avec la différence de pression dans le moule entre le point d'injection et l'aspiration.

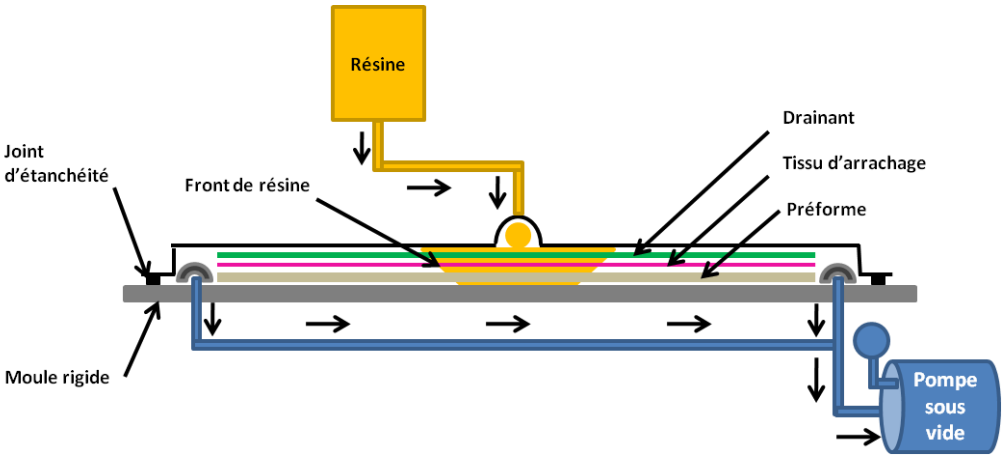


Figure 34 : Procédé de mise en œuvre composite en infusion

IV.2 Réalisation de composite: Injection de la résine nano-chargée

IV.2.1 Problématique liée à la morphologie de noir de carbone

Cette partie est une projection des problématiques rencontrées pendant la phase de réalisation des composites par l'injection de la résine vinylester chargée en noir de carbone. Les plaques sont réalisées avec les deux procédés infusion et Eco-RTM, avec 10 couches de fibres de verres et une résine chargée à 25% en volume. La solution résine et noir de carbone est mélangée avec le procédé 1 (mélangeage à hélice) dans le but de démontrer l'effet de la morphologie et la taille de noir de carbone sur l'infiltration du front de résine et l'imprégnation de la préforme.

IV.2.1.1 RTM-Eco

Les tests d'injection sont réalisés avec différents taux de fibres. Le nombre de couches varie de 5 à 10. Sachant qu'en RTM-Eco, le taux de fibres dépend du nombre de couches placées entre les moules. L'injection de la résine chargée est effectuée par gravité avec une assistance sous vide de l'ordre de quelque centaines de millibars. Les plaques obtenues font 600 mm×600 mm avec le moule RTM-Eco qui est illustré dans la Figure 35.

Pendant l'injection, nous avons constaté un déplacement régulier du front de résine sans difficulté apparente. En s'approchant vers le point d'aspiration, on remarque un effet d'essorage de la résine chargée par la préforme (Figure 36). Le noir de carbone est freiné par la préforme au niveau périphérique et ne parvient pas à se déplacer au centre de la plaque, ceci est due à la taille importante de granulés. Nous avons eu une imprégnation totale de la préforme. En effet après démoulage, nous avons une plaque hétérogène présentant un engorgement des fibres par le noir de carbone sur l'extrémité et une résine essorée au cœur de la plaque.

Dans le cas du procédé RTM-éco, l'injection de la résine se fait dans le plan de la préforme, ceci nécessite un passage inter plan. Cette migration dépend fortement de la perméabilité macroscopique entre les couches de fibre et la taille de la charge dans la résine.

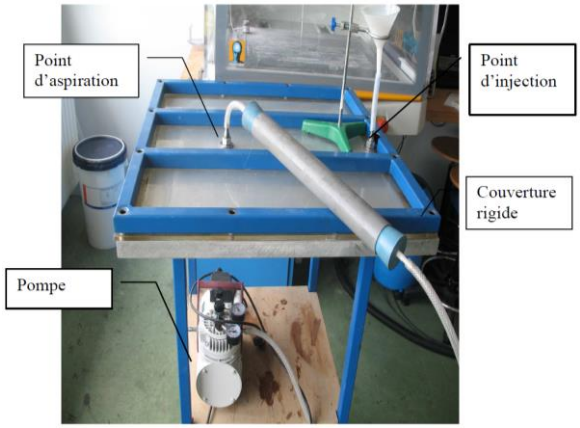


Figure 35 : Moule RTM-ECO

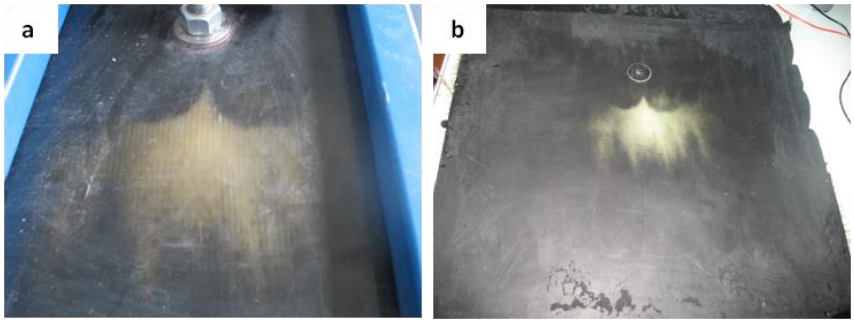


Figure 36 : a) Injection de la résine chargée en RTM-Eco ; b) Hétérogénéité de la plaque en présence de noir de carbone

IV.2.1.2 Infusion

Le deuxième procédé de mise en œuvre testé est l'infusion, avec le même nombre de couches et une résine chargée à 25% en volume, mélangée avec le procédé 1(mélange à hélice). Un point d'injection est placé au centre de la préforme et deux points d'aspiration sur l'extrémité. La pression sous vide est de l'ordre de quelques centaines de millibars. Pour éviter le phénomène d'essorage de la résine chargée par le drainant et le tissu d'arrachage, nous avons opté pour un drainant, avec une perméabilité importante et des mailles de dimension 2×2mm (Figure 37).Ce drainant a la particularité d'être neutre et auto-démoulant, afin d'éviter l'effet des accessoires du procédé de mise en œuvre sur l'infiltration de la résine.

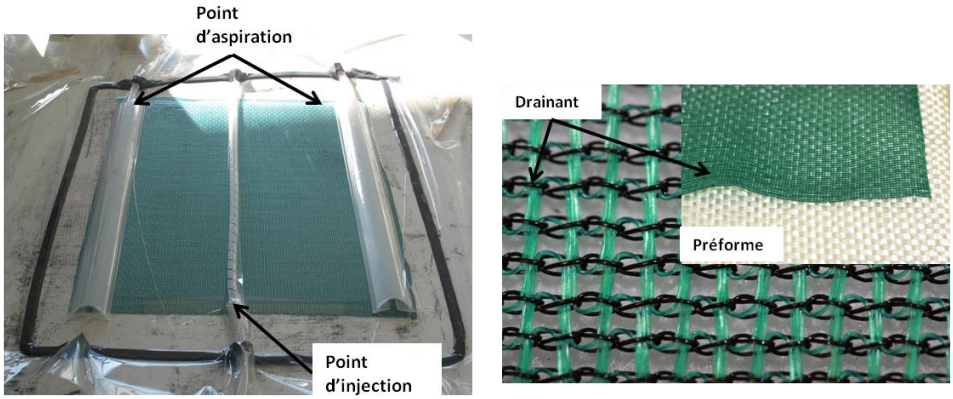


Figure 37 : Procédé de mise en œuvre composite par infusion

Le déplacement du front de résine s'est avéré difficile en présence de noir de carbone, les charges se bloquent sur la surface de la préforme et bouchent la porosité entre les fibres (Figure 38). De ce fait, le noir de carbone encombre le passage de la résine, en formant un obstacle qui empêche son écoulement et l'imprégnation de la préforme. Après le démoulage, nous obtenons une plaque non imprégnée.

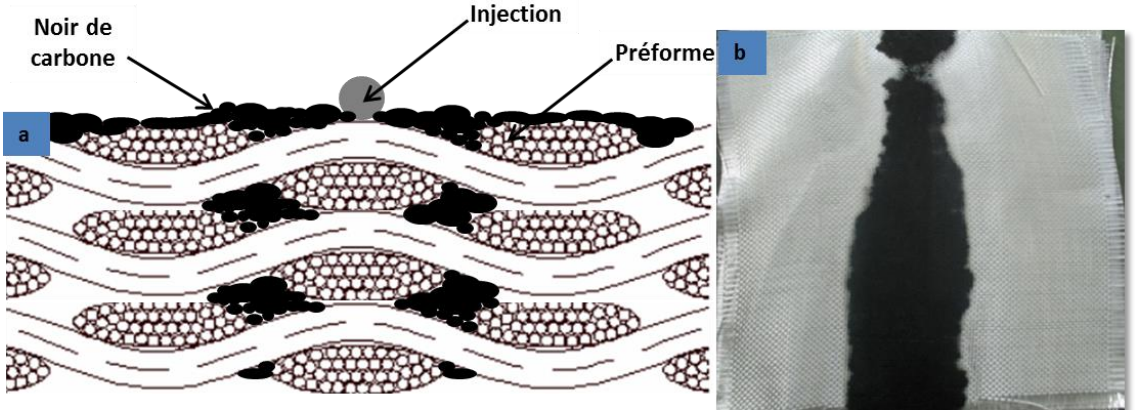


Figure 38 : a) Scénario de blocage de noir de carbone dans la préforme ; b) plaque non imprégnée en infusion

La mise en œuvre de ces matériaux est contrariée par la difficulté d'obtenir une imprégnation optimale des renforts par la matrice chargée. Le problème de la migration de la résine chargée est principalement l'existence d'agglomérats ou de granulés de noir de carbone de quelques centaines de micromètres. Les deux méthodes de mise en œuvre dans leurs utilisations classiques n'ont pas permis la réalisation d'un composite avec un taux de charge important. L'unique solution est la réduction de la taille des granulés dans la solution par un broyage à haut cisaillement avant la phase d'injection.

IV.2.2 Solution naïve : le poudrage

Une réflexion a été menée dans le but de trouver une solution pour la réalisation de composite chargé en noir de carbone. Cette solution a été adoptée au début des travaux, et consiste en un chargement du noir de carbone entre les plans par une technique de poudrage. Le noir de carbone est distribué manuellement et d'une façon régulière entre chaque couche sèche avant la phase d'injection de la résine. Avec ce procédé, les particules sont déjà en position dans la préforme et la résine réussit à migrer sans zone d'essorage comme le montre la Figure 39.

Figure 39 : a) Mise en place de noir de carbone entre les couches ; b) Injection de la résine en infusion ; c) Plaque imprégnée

Cette méthode a permis d'obtenir un matériau composite chargé, les inconvénients de cette solution se résument dans la difficulté à maitriser la quantité de charges à distribuer entre chaque couche, et la nocivité potentielle de la poudre échappée dans l'air. Cette technique peut faire

l'objet d'innovation par une distribution automatisée avec un système de récupération de la poudre dispersée performant.

IV.2.3 Injection après réduction de la taille des charges

Suite à la réduction de la taille des charges de noir de carbone, en utilisant un broyage à haut cisaillement (Cf. paragraphe III.3), nous avons réinjecté la solution obtenue pour les deux procédés de mise en œuvre infusion et RTM-Eco. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. Les Figure 40 et Figure 41 montrent la migration de la résine chargée pour les deux procédés.

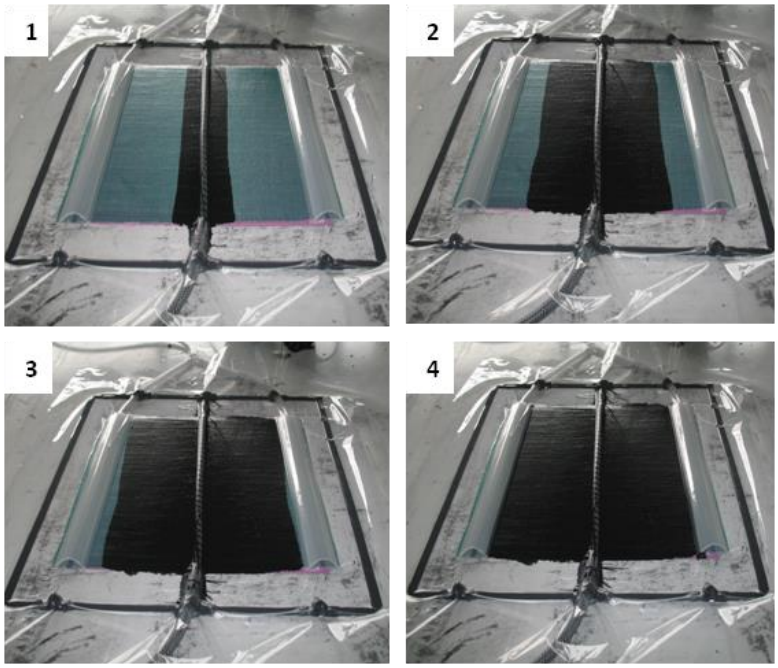


Figure 40 : Injection de la résine chargée en infusion après réduction de la taille de granulés

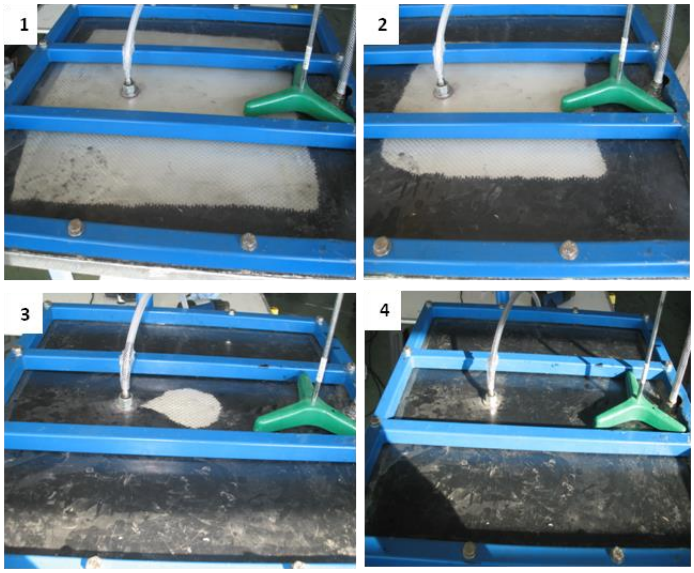


Figure 41 : Injection de la résine chargée en RTM-Eco après réduction de la taille de granulé

Nous remarquons une migration progressive de la résine dans la préforme sans difficulté jusqu'à l'imprégnation totale de la préforme. Visuellement, après démoulage, nous avons constaté

l'absence de l'effet d'essorage dans les plaques obtenues. Ces observations n'excluent pas la présence de filtration du noir de carbone entre le point d'injection et d'aspiration, et elles ne permettent pas d'évaluer l'homogénéité de nos plaques. En remontant à l'état d'homogénéité, nous pouvons optimiser le choix du procédé le plus favorable à l'infiltration de la résine chargée.

IV.2.4 Optimisation du procédé de mise en œuvre

Cette étude va permettre d'évaluer l'homogénéité de nos plaques par des mesures de la conductivité électrique pour les deux procédés. Ensuite, les résultats obtenus feront figure d'arbitre dans le choix du procédé qui offre la meilleure homogénéité, et pour lequel nous allons opter.

IV.2.4.1 Etat d'homogénéité en RTM-Eco

Des échantillons ont été prélevés sur toute la largeur de la plaque entre le point d'injection et le départ du front 3 (Figure 42), pour des mesures de la conductivité électrique. La conductivité est mesurée par la méthode 4 fils décrite dans le paragraphe (III.2.5). La Figure 43 montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la distance parcourue par le front de résine.

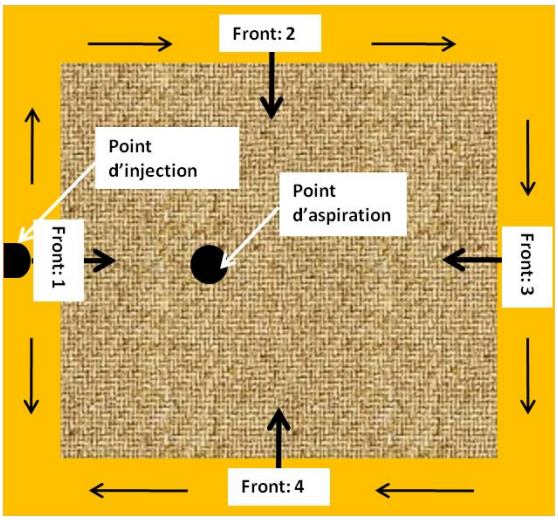


Figure 42 : Représentation des différents fronts de résine en RTM-Eco

A l'instant initial la conductivité électrique au point d'injection est de l'ordre de 0.9 S/m. En s'éloignant du point d'injection vers le point d'aspiration, nous avons une chute très prononcée, la conductivité électrique passe de 0.9 S/m à 0.01 S/m, ce qui présente une perte de 98.8%. Nous remarquons aussi une perte à travers le déplacement du front dans la périphérie du moule entre le point d'injection et le point de départ du front 3 (Figure 42). L'évolution du déplacement des quatre fronts de résine conduit à une convergence de ses derniers vers un point qui est nommé point de jonction, par lequel on observe une augmentation de la conductivité par rapport au point d'aspiration (Figure 43). En conclusion nous avons un effet d'essorage très important de la résine chargée dans la préforme avec le procédé RTM-Eco.

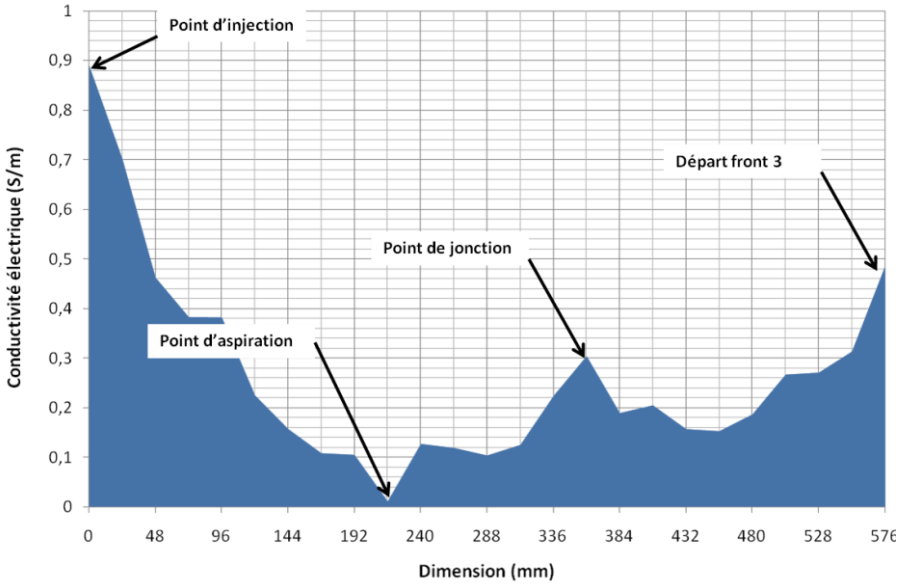


Figure 43 : Evolution de la conductivité électrique en RTM-Eco

IV.2.4.2 Etat d'homogénéité en Infusion

La Figure 44 présente une cartographie de la conductivité électrique de la plaque obtenue après démoulage. Cette cartographie est basée sur des mesures expérimentales de la conductivité sur des échantillons prélevés dans toute la plaque.

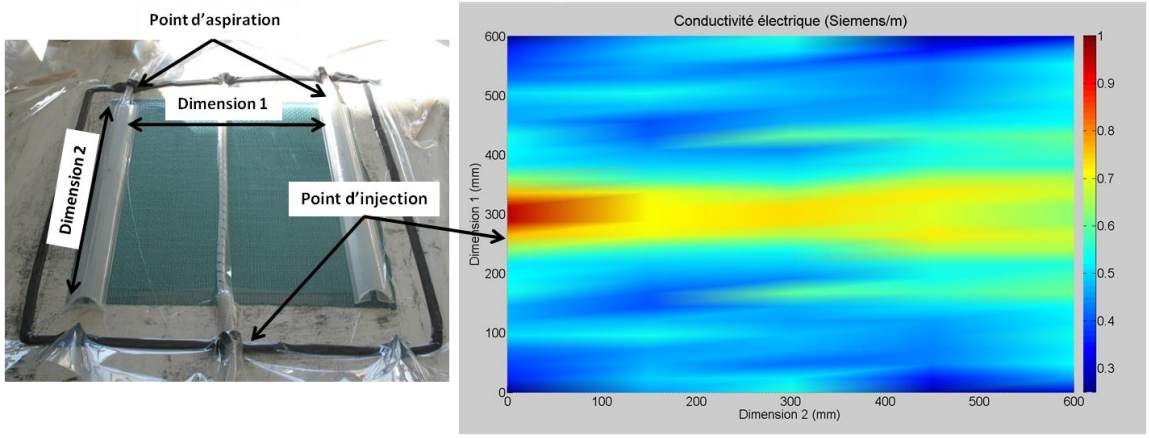


Figure 44 : Cartographie représentant la conductivité électrique de la plaque

Nous avons une plaque hétérogène avec une conductivité maximale au point d'injection qui est de l'ordre de 0.9 S/m, et qui présente la conductivité du point d'injection. Cette conductivité se dégrade en fonction de la distance parcourue par le front de résine. (Perte de 70% entre les valeurs extrêmes). La valeur moyenne de la conductivité électrique est de 0.51 S/m et un écart-type de 0.10 S/m.

Les mesures de la conductivité électrique ont permis de vérifier l'état de d'homogénéité de nos plaques obtenues avec les deux procédés infusion et RTM-Eco. Nous avons pu constater que pour les deux procédés, nous avons une dispersion hétérogène de noir de carbone dans la préforme. Cette hétérogénéité est due à l'effet d'essorage de la résine chargée par les fibres. Ce phénomène est plus prononcé pour le procédé RTM-Eco. Finalement, le choix du procédé qui favorise l'infiltration des charges à travers la préforme est l'infusion. Ce procédé est prometteur si nous

apportons des modifications sur le protocole afin d'améliorer la conductivité électrique et l'état d'homogénéité.

La solution est donc, de minimiser la distance parcourue par le front de résine dans la préforme. Cette réflexion consiste à introduire deux points d'injection au lieu d'un seul point central. Avec cette modification, il faut rajouter un troisième rail d'aspiration afin d'équilibrer la dépression à l'intérieur de la préforme (Figure 45).

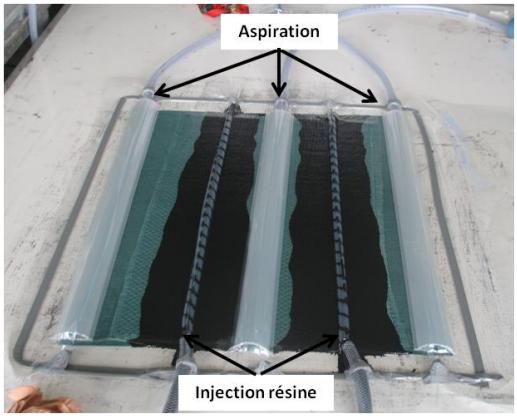


Figure 45 : Amélioration du procédé infusion

L'amélioration du procédé est validée par des mesures de la conductivité électrique dans toute la plaque comme précédemment. Cette modification permet d'améliorer l'homogénéité comme le montre la cartographie ci-dessus (Figure 46).

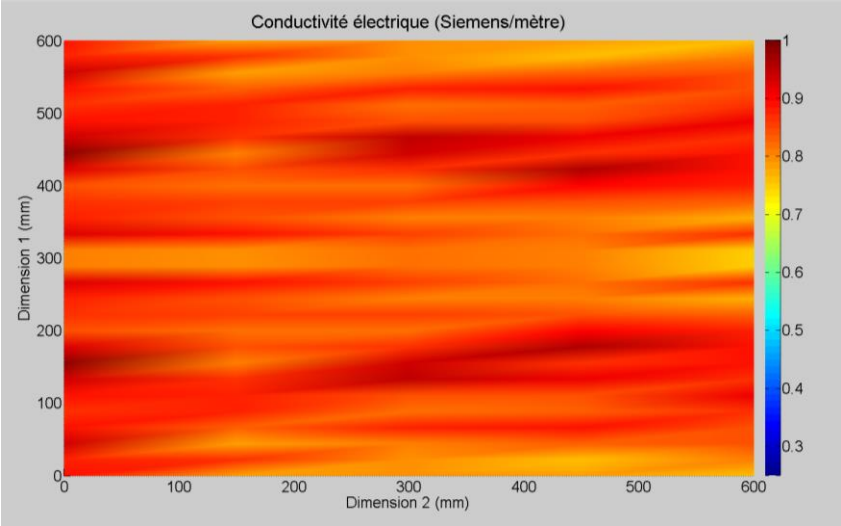


Figure 46 : Cartographie représentant la conductivité électrique de la plaque

La Figure 46 montre une amélioration significative de l'état d'homogénéité et la conductivité dans la plaque, la conductivité moyenne est de l'ordre de 0.85 S/m et un écart-type de 0.05 S/m. La conductivité moyenne est proche de la conductivité de la résine chargée au point d'injection, la disparité de la conductivité peut se traduire par l'incertitude de mesure de dispositif [22].

V. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée, par l'injection d'une résine chargée avec des nano-charges conductrices de noir de carbone, en utilisant les procédés classiques de mise en œuvre de composite par voie liquide (infusion et RTM-Eco). La nécessité de la maîtrise de la dispersion des charges dans la résine s'est avérée primordiale avant l'injection de celle-ci dans la préforme.

Deux procédés de dispersion ont été utilisés :

- *Un mélangeage sans efforts de cisaillement (mélangeur à hélice) ;*
- *Un brassage à haut cisaillement (mélangeur à haut cisaillement).*

La dispersion de noir de carbone dans la matrice sans efforts de cisaillement conduit à un matériau hétérogène, avec l'existence de granulés fissurés de quelques millimètres. Cet état de dispersion ne favorise pas les propriétés électriques, ainsi la conductivité électrique est faible avec un seuil de percolation élevé. Nous avons montré aussi que l'utilisation d'un dispersant n'est pas une solution fiable face à notre problématique, car il ne contribue pas à la rupture des granulés.

Par conséquent, nous avons procédé à un brassage à haut cisaillement, ce processus a permis d'avoir une dispersion homogène sans granulés. Avec les analyses microscopiques nous avons montré la présence d'agglomérats qui varient de 5 µm à 100µm. La réduction de la taille des granulés a permis une amélioration de la conductivité électrique et d'avoir surtout un matériau homogène.

L'étude sur l'optimisation des paramètres de mise en œuvre a montré que le seuil de percolation et la conductivité électrique sont indépendants de la vitesse et de la durée de brassage. En effet, l'utilisation d'une grande vitesse de brassage et d'une longue durée favorisent l'état de dispersion, malgré que celle-ci provoque une augmentation de la température.

Des mesures de la conductivité électrique et des observations microscopiques ont montré l'influence de la morphologie de noir du carbone sur la construction du seuil de percolation et l'amélioration de la conductivité électrique. Nous avons pu multiplier la conductivité électrique par dix et diminuer le seuil de percolation de 10% à 5% en réduisant la taille des granulés.

Avec le procédé 1 (mélangeage à hélice), l'injection de la résine chargée dans la préforme pour la mise en œuvre des composites par voie liquide a été difficile. En infusion les granulés de noir de carbone forment un obstacle qui freine la migration de la résine. En revanche avec le procédé RTM-Eco nous avons une plaque totalement imprégnée avec un effet d'essorage très important.

Suit à la réduction de la taille des granulés par un brassage à haut cisaillement nous avons une migration progressive de la résine injectée pour les deux procédés. Mais nous avons montré avec des mesures de la conductivité électrique que l'effet d'essorage de la résine par la préforme est toujours présent, ce phénomène est plus prononcé en RTM-éco qu'en infusion.

Finalement, pour favoriser les propriétés électriques et l'homogénéité de la plaque le procédé d'infusion a été retenu, avec une modification du protocole par l'intégration d'un deuxième point d'injection, afin de minimiser la distance parcourue par la résine chargée.

Références

[1] I. J, Boudimbou, "***Élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère***", Ecole Nationale Supérieure Des Mines de Paris, (2011)

[2] TimcaL Ltd, CH- Bodio,"***Carbon additives for polymer compounds***", TIMCAL GRAPHITE and CARBON, (2008)

[3] J-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J-J. Williams, "***Thermosetting polymers***", (CRC Press, 2002).

[4] E. T. Thostenson, Z. Saeed, C. Tsu-Wei, "***Processing and electrical properties of carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites***", Composites Science and Technology, Vol.69, 801-804, (2009)

[5] Q. T. Nguyen, "***Analyse expérimentale et numérique de la compaction des renforts fibreux. application pour la perméabilité***", Ecole doctorale d' INSA Lyon, (2011)

[6] D. Lecointe, "***Caracterisation et simulation des processus de transferts lors d'injection de resine pour le procede rtm***", Ecole doctorale Sciences pour L'Ingénieur de Nantes, (1999)

[7] J. Cho, I. M. Daniel, , "***Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers***", Scripta Materialia, Vol.58, 533-536, (2008)

[8] V. Collin, C. Roux, P. Navard, E. P. Disdier, "***Dispersion de charges agglomérées dans une matrice polymère sous l'action d'un champ de cisaillement***", XIXème Congrès Français de mécanique, Marseille, (2009)

[9] M. Leboeuf, "***Influence des paramètres du procédé sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés de noir de carbone***", Ecole Des Mines De Paris, (2007)

[10] F. Monfort-Windels, E. Beeckman, "***Rendre les polymères conducteurs : état de l'art***", (, 1999).

[11] M. Coster, J. L. Chermant, "***Image analysis and mathematical morphology for civil engineering materials***", Cement and Concrete Composites, Vol.23, 133-151, (2001)

[12] C. Redon, L. Chermant, J. L. Quenec'h, J. L. Chermant, "***Morphological characterization of amorphous cast-iron fiber reinforced concrete using image analysis***", Annales du bâtiment et des travaux publics, (1997)

[13] A. Aliotti , "***Caractérisation microstructurale des céramiques par analyse d'images***", PCI, Paris, FRANCE (1993-2001), Vol.25, 34-37, (1996)

[14] Y. Ledru, R. Piquet, L. Michel, F. Schmidt, G. Berhnart, "***Quantification 2-d et 3-d de la porosité par analyse d'images dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques***", Comptes Rendus des JNC 16, (2009)

[15] M. Kunavera, M. K. Gundea, M. Mozetič, A. Hrovatc, "***The degree of dispersion of pigments in powder coatings***", Dyes and Pigments, Vol.57, 235-243, (2003)

[16] G. Voge, "***Images numériques: applications en biologie***", l'Isle d'Abeau, (2008)

[17] F. Ehrburger-Dolle, "***Les méthodes de mesures de résistivités volumiques et superficielles en courant alternatif***", Rev. Phys. Appl, Vol.7, 139-150, (1972)

[18] W. Tse, "***Caractérisation électrique de matériaux en composite pour fuselages d'avions***", École Polytechnique De Montréal, Département De Génie Électrique (2010)

[19] L. Li, D. D.L. Chung, "***Electrically conducting powder filled polyimidesiloxane***", Composites, Vol.22, 211-218, (1991)

[20] K. Xu, D. Erricolo, M. Dutta, M. A. Stroscio, "***Electrical conductivity and dielectric properties of pmma/graphite nanoplatelet ensembles***", Superlattices and Microstructures, Vol.51, 606-612, (2012)

[21] C.S. Zhang, Q.Ni, S.Y. Fu, K. Kurashiki, "***Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer***", Composites Science and Technology, Vol.67, 2973-2980, (2007)

[22] M. Leboeuf, N. Ghamri, B. Brulé, T. Coupez, B. Vergnes, "***Comportement rhéologique et conductivité électrique de polyamides chargés de noir de carbone***", Rhéologie, Vol.11, 35-44, (2007)

[23] T. Divoux, "***Correction montage 17: métaux***", Préparation à l'agrégation, (2007-2008)

[24] A. N. Kepnang, "***Contribution a l'etude des variabilites des proprietes des stratifies fabriques par infusion de resine liquide***", l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2011)

[25] S. Mouton, "***Intégration des contraintes d'industrialisation des pièces en matériaux composites pour l'aide à la décision en conception préliminaire appliquée au procédé rtm***", École Doctorale Des Sciences Physiques Et De L'Ingénieur, (2010)

CHAPITRE III :
Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable

Résumé :

Ce chapitre portera sur l'influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable type vinylester. Le comportement mécanique sera évalué en statique sur des matrices chargées avec différents taux de charge en utilisant les deux procédés de dispersion : mélange sans efforts de cisaillement et brassage à haut cisaillement.

Deux parties seront présentées :

Dans un premier temps, nous montrons l'effet de la dispersion et de la taille des granulés sur le comportement mécanique, en nous appuyant sur des analyses à l'échelle microscopique, dans l'optique de comprendre et de mettre en avant les facteurs d'optimisation des propriétés mécaniques de la résine.

Les résultats obtenus montrent une dégradation des propriétés mécaniques en présence de noir de carbone, celle-ci étant attribuée à la taille des granulés et des fissures préexistantes. D'autre part, l'amélioration de la dispersion a révélé d'autres difficultés qui se rattachent à la sensibilité de la résine chargée au processus de polymérisation. En revanche, les résultats finaux ont montré que la tendance à l'amélioration de la rigidité de la matrice est faible.

Dans un second temps, une investigation des mécanismes d'endommagement est réalisée par émission acoustique in-situ durant les essais mécaniques. Ces essais ayant pour objectif de comprendre l'influence des charges de noir de carbone sur la perte de rigidité mécanique. La méthodologie employée a permis d'identifier des signatures acoustiques liées à différents modes d'endommagement.

L'étude a montré que l'amélioration de la rigidité de la matrice en présence de noir de carbone dépend de la structure finale de la charge et de la nature de la liaison entre les particules. Et les signatures acoustiques sont liées à l'état de dispersion de noir de carbone dans la matrice.

I. Introduction

Dans le présent travail, nous avons mené une étude expérimentale dans le but de comprendre l'impact de l'introduction du noir de carbone dans une résine thermodurcissable. Nous étudierons ainsi l'influence des paramètres de mise en œuvre sur le comportement mécanique.

La démarche adoptée consiste à mettre en évidence l'effet de la dispersion et de la morphologie du noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine vinylester, par l'utilisation des deux procédés de mélangeage (cf. chapitre II), en appuyant sur des analyses fines à l'échelle microscopique.

En complément, pour aider à la compréhension des mécanismes d'endommagement, un suivi par émission acoustique sera réalisé afin d'attribuer à chaque mode, une signature acoustique pour des chargements quasi statiques.

II. Comportement mécanique de la résine chargée avant l'amélioration de la dispersion

Les essais mécaniques sont réalisés avec une configuration de matériaux fabriqués à l'aide d'un simple mélangeage (procédé 1, Chapitre II). Ce procédé conduit à un matériau hétérogène au niveau de la microstructure.

Le comportement mécanique de la résine a été évalué en statique par des essais de traction réalisés sur une machine type INSTRON, équipée d'une cellule de force de 50 KN. Les essais sont réalisés à température ambiante avec une vitesse de 1 mm/min selon la norme ISO 527-4 et la déformation est mesurée par un extensomètre longitudinal.

II.1 Comportement mécanique de la résine vinylester non chargée

La Figure 1 présente le comportement mécanique de la résine non chargée, qui montre un comportement intrinsèque élastique endommageable, suivie par une rupture brutale. Le module élastique mesuré est de l'ordre de 3.27 ± 0.04 GPa et une contrainte à la rupture de 33.6± 1.3 MPa.

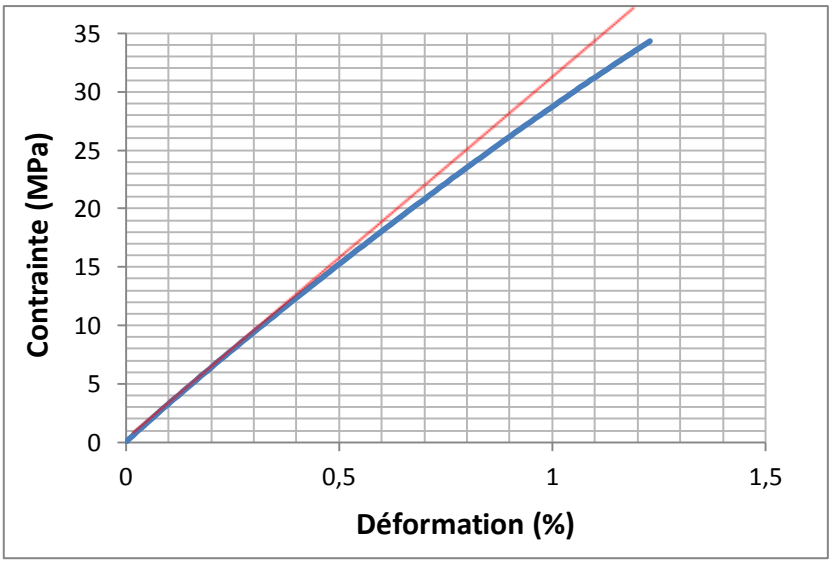


Figure 1 : Comportement mécanique de la résine vinylester

II.2 Comportement mécanique de la résine vinylester chargée

Dans le but de quantifier l'influence de l'introduction de noir de carbone dans la matrice, une étude comparative a été menée avec des essais de traction, et comme référence la résine non chargée. La Figure 2 présente l'évolution du comportement mécanique de la résine chargée en présence du noir de carbone pour différents taux de charge.

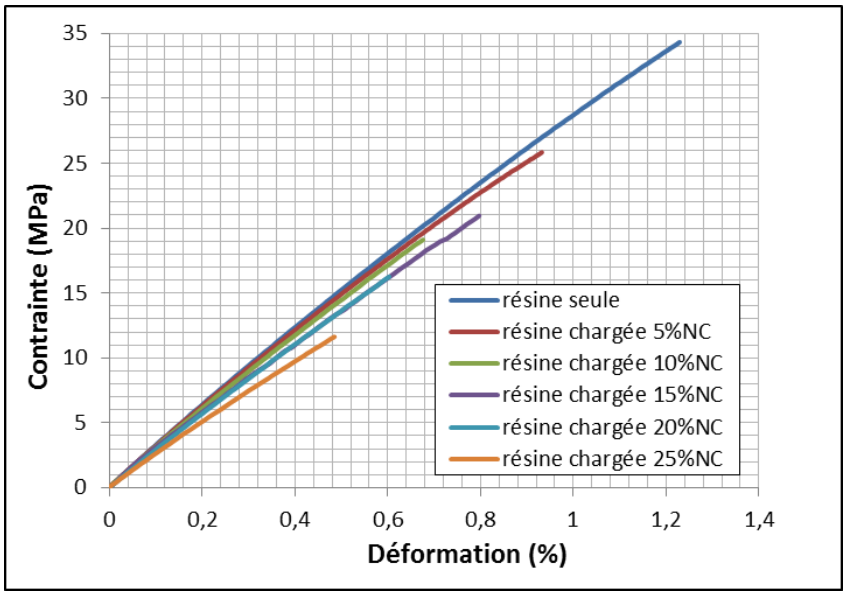


Figure 2 : Comportement mécanique de la résine chargée en fonction de différents taux de charge

Après introduction du noir de carbone, nous distinguons toujours une partie linéaire suivie d'une partie non-linéaire et une rupture brutale. En revanche, nous constatons une modification de la réponse de la résine, aussi bien sur la partie élastique linéaire et la contrainte à rupture que sur la partie non linéaire.

L'augmentation de la quantité de noir de carbone entraine une diminution du module élastique et une rupture prématurée. De même, la limite entre la zone linéaire et non linéaire est de plus en plus précoce en fonction du taux de noir. Cette non-linéarité caractérise l'augmentation de la densité d'endommagement microscopique avant la rupture totale. Le Tableau 1 résume les propriétés mécaniques de la résine en fonction de différents taux de charge.
Les mesures de module élastique sont réalisées sur la partie linéaire entre une déformation de 0.05% à 0.25% pour toutes les courbes suivant la norme ISO 527-4.

% de noir de carbone	0%	5%	10%	15%	20%	25%
E (GPa)	3.27 ± 0.04	3.26 ± 0.03	3.16 ± 0.12	3.21 ± 0.10	2.99 ± 0.12	2.75 ± 0.13
Contrainte à la rupture (MPa)	33.66 ± 1.39	27.52 ± 2.70	20.78 ± 4.03	21.26 ± 2.16	15.95 ± 2.69	12.38 ± 2.29

Tableau 1 : évolution des propriétés mécanique de la résine vinylester en fonction du taux de charges

Les résultats obtenus dans le Tableau 1 mettent en évidence la perte des propriétés intrinsèques de la résine en présence de noir de carbone. Nous constatons une perte de la rigidité à partir de

20% de charges. Et dans le cas de la contrainte à la rupture, la diminution est observée dès 5% de charge. Cette dernière s'accentue, jusqu'à atteindre plus de 50% de perte pour des taux de charge élevés.

II.3 Analyse de la dégradation des propriétés mécaniques

Nous allons nous intéresser dans un premier temps à la dégradation de la contrainte à la rupture, puis dans second temps à celle du module élastique.

II.3.1 Rupture prématurée

Des observations microscopiques (Figure 3) ont été réalisées afin d'analyser les échantillons et de comprendre la dégradation de la résistance de nos matériaux.

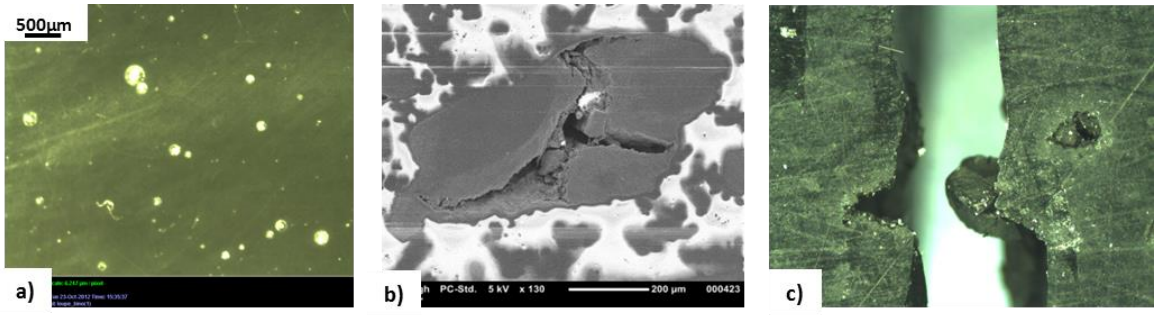


Figure 3 : Images microscopiques de différents défauts observés sur le matériau chargé, a) présence de porosité avant sollicitation, b) image MEB avant sollicitation, c) image après sollicitation

La présence des charges modifie les propriétés à la rupture. L'origine de cette dégradation provient des concentrations de contraintes autour des défauts critiques initialement présents dans le matériau. Ces défauts sont les suivants (Figure 3) :

- La présence de porosités ; (a)
- Des granulés de grande taille ; (b)
- Des fissures au cœur des granulés ; (b)
- Une faible interface charge/résine. (c)

Ces anomalies sont des sources potentielles d'un amorçage de microfissures. Les concentrations des contraintes autour de ces défauts entrainent la propagation des fissures qui donnent lieu à une rupture prématurée. Quelques auteurs [1] ont mis en cause la perturbation de la matrice polymère autour des charges de noir de carbone. Cette perturbation se traduit par une réduction de la mobilité des chaines macromoléculaires, c'est-à-dire une sur-réticulation locale de la matrice, ce qui rend le matériau fragile. Dans notre cas cette rupture prématurée est fortement inhérente à la présence des défauts cités précédemment.

II.3.2 Module élastique

L'explication de ce phénomène est très délicate car elle oblige à prendre en compte des caractéristiques du polymère chargé à différentes échelles, afin d'interpréter les évolutions macroscopiques du matériau. Grâce à des observations microscopiques de la résine chargée (Figure 4), nous distinguons quelques facteurs qui peuvent contribuer à la dégradation du module élastique de la matrice.

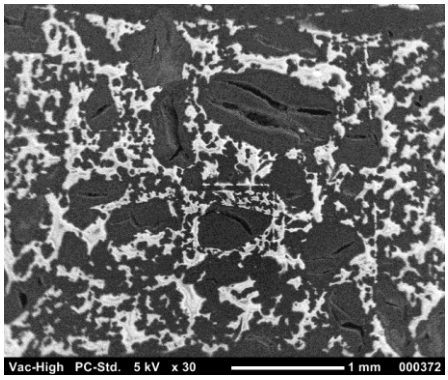


Figure 4 : Etat de dispersion et morphologie des charges de noir de carbone

La Figure 4 montre l'état de la dispersion et la morphologie structurelle des charges introduites dans la matrice. Nous observons une dispersion hétérogène avec des granulés de noir de carbone de l'ordre de quelques millimètres. L'existence des granulés provoque une diminution du volume d'interaction [2-4] et une faiblesse d'énergie de surface entre la charge et la matrice, ce qui dégrade les propriétés mécaniques [5][6].

D'une part, la faible énergie de surface se traduit par des interactions inter faciales très faibles (faible interface), ce qui peut entrainer un mauvais transfert des contraintes entre la matrice et la charge (Figure 5). Dans ce cas, les granulés ne renforcent pas le matériau, mais s'apparentent à des défauts (cavités). En conséquence, le noir de carbone ne contribue pas à la rigidité du matériau.

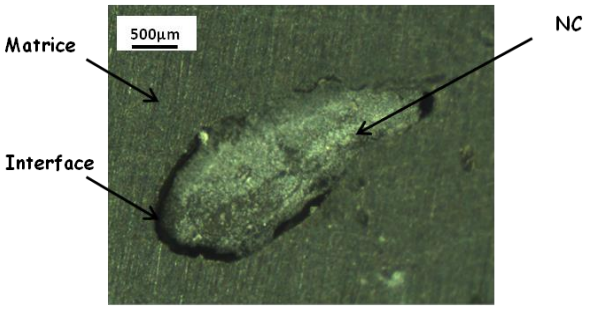


Figure 5 : Faible interface matrice/ charge avant sollicitation

D'autre part, ces cavités auront tendance à réduire la surface de support de charge, cette surface réelle avec la présence des cavités sera plus faible que la surface apparente ce qui peut expliquer la chute du module élastique [7] (Figure 6).

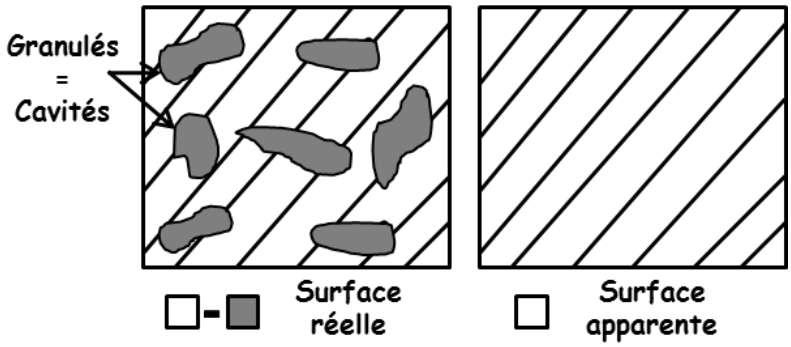


Figure 6 : Illustration de la surface de support de charge

De plus, si nous effectuons un grossissement sur les charges de noir de carbone avant sollicitation, nous constatons l'existence de fissures au sein des granulés, comme illustré sur la Figure 3 : b). Ces défauts vont contribuer fortement à la perte des propriétés mécaniques de la matrice chargée. En effet, l'ouverture de ces fissures pendant la sollicitation dans le domaine élastique rend le matériau compliant et moins rigide. Et à déformation importante, nous avons un passage dans le domaine plastique des zones d'ouverture, ce qui contribué à l'apparition de la non linéarité dans le comportement du matériau.

Donc plus la présence de granulés fissurés est importante, plus la perte de rigidité est conséquente avec un comportement non linéaire précoce.

II.4 Mesure du champ de déformation autour des granulés par corrélation d'image

La technique de quantification des champs de déformation par corrélation d'images permettra une mesure qualitative pour visualiser le champ de déformation autour des granulés de noir de carbone pendant la sollicitation. Ces observations nous permettront de clarifier les hypothèses proposées précédemment, tout en favorisant une compréhension plus fondamentale concernant l'effet de la morphologie de noir de carbone sur le comportement mécanique des polymères thermodurcissables.

II.4.1 Principe

La Corrélation d'Images Numérique (CIN) est une méthode de mesure in situ des champs qui offre l'accès aux gradients de déplacements et déformations sur la surface d'une éprouvette sollicitée mécaniquement. Cette méthode est basée sur la comparaison des images de la surface étudiée avant et après sollicitation. C'est dans les années 70 que les premières applications sont apparues en mécanique des fluides, depuis le développement de la VIP (Vélocimétrie par image de particule), dans le but de remonter à la vitesse d'un fluide simultanément en un grand nombre de points [8-10]. Le besoin d'un complément expérimental d'analyse multi-échelle des matériaux et des structures en mécanique des solides a conduit à l'apparition des premiers développements de ces techniques de mesures au cours des années 80 [11,12]. Elle reste aujourd'hui la technique de mesure de champs par excellence dans le domaine des sciences des matériaux, pour la caractérisation des effets d'hétérogénéité mécanique à une échelle fine.

Le but des techniques de corrélation d'images est d'abord de fournir une description quantitative de la surface d'un objet à travers la prise d'une image (répartition spatiale des niveaux de gris). Le principe consiste à rechercher les correspondances entre deux images saisies. Les images doivent donc être texturées et le motif doit être suffisamment aléatoire afin de distinguer différents motifs dans la région d'étude (Region Of Interest : ROI) (Figure 7). Lorsque le matériau ou la lumière ne le permet pas, un mouchetis est déposé à la surface des échantillons avant l'acquisition des images. Le logiciel définit une zone souvent carrée de surface donnée (imagette ou Zone of Interest : ZOI). Il tente ensuite de retrouver, sur l'image déformée, les ZOIs qui correspondent le mieux aux motifs présents dans l'image initiale. Dans ce cas, la comparaison des images aboutit au calcul du champ de déplacement et de déformation.

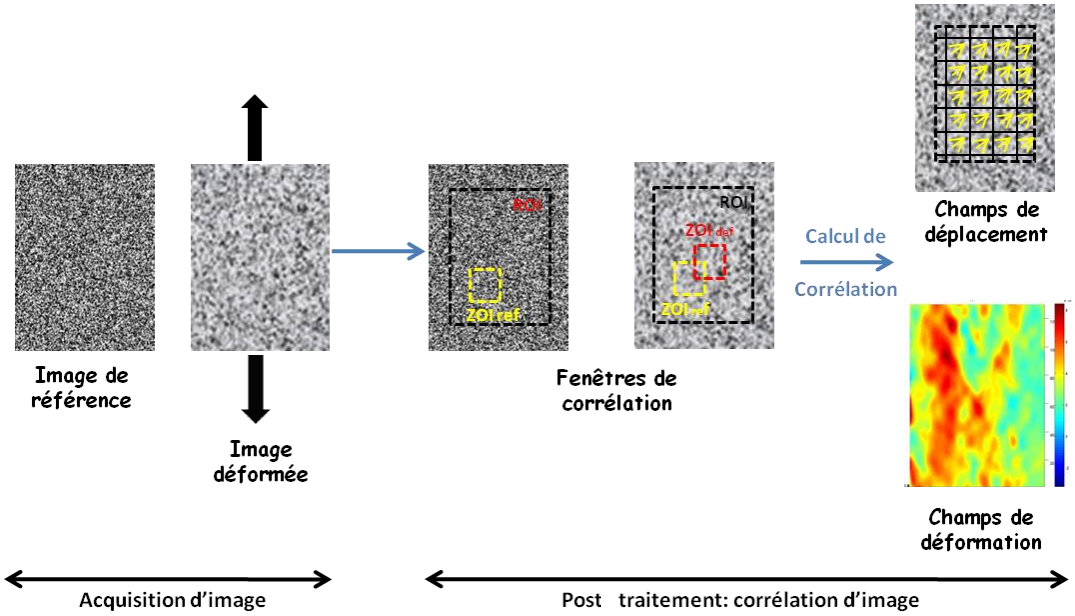


Figure 7 : Schéma du principe de mesure des déformations par corrélation d'images

II.4.2 Protocole expérimental

Les essais ont été effectués sur une machine de traction sur laquelle a été monté un dispositif optique constitué d'un appareil photo numérique (Canon EOS 50D) 8 bits avec une résolution de 3456 x 2304, équipé d'un objectif co-axial réglable et d'un zoom permettant d'observer une zone réduite de la surface utile de l'éprouvette. Le système optique est placé sur un plateau possédant un réglage en translation bidimensionnel. L'acquisition des images est assurée par une carte d'acquisition et un programme MATLAB qui permettent d'établir une corrélation entre les images prises et la charge appliquée. L'éclairage est réalisé par une lumière blanche rasante avec deux lampes halogènes montées en oppositions (Figure 8).

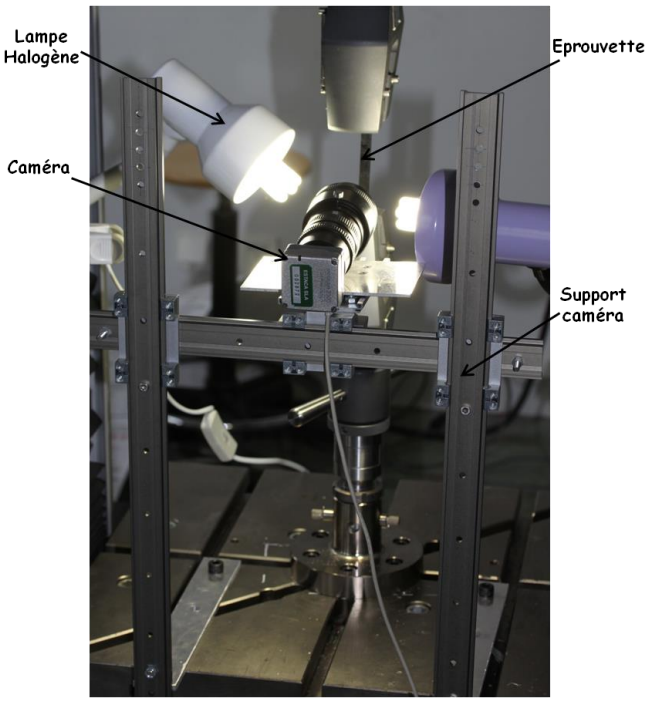


Figure 8 : Protocole expérimental de mesure du champ de déformation par corrélation d'images

La phase de préparation de la surface à observer est nécessaire avant la mise en place sur la machine, cela consiste à appliquer un mouchetis fin et aléatoire par la projection d'une solution préparée avec des fines particules. Deux images ont été prises avec le même grossissement avant et après le dépôt du mouchetis (Figure 9). L'objectif est de comparer la cartographie de déformation avec l'image initiale et de localiser les régions où les concentrations de contrainte sont présentes. Ces images sont post-traitées par un algorithme de corrélation d'images Correlli Q4 [13] développé au LMT-Cachan qui détermine les champs de déplacements et de déformations dans la zone observée. Les essais ont été réalisés avec précaution concernant la position du capteur optique, l'éclairage et la qualité de mouchetis afin de minimiser les incertitudes de mesure via un bon contraste.

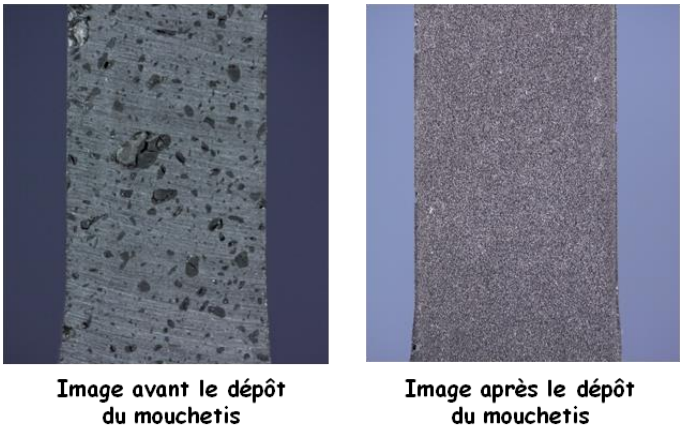


Figure 9 : Dépôt de mouchetis

II.4.3 Résultats

Le post traitement des images a été obtenu en choisissant une taille d'imagette ZOI égale à 32 x 32 pixels. Ces valeurs sont choisies en assurant la meilleure précision de la mesure qui est gérée par la résolution des images analysées. La Figure 10 montre la distribution de la déformation au sein de la partie observée avec une image référence avant la déformation.

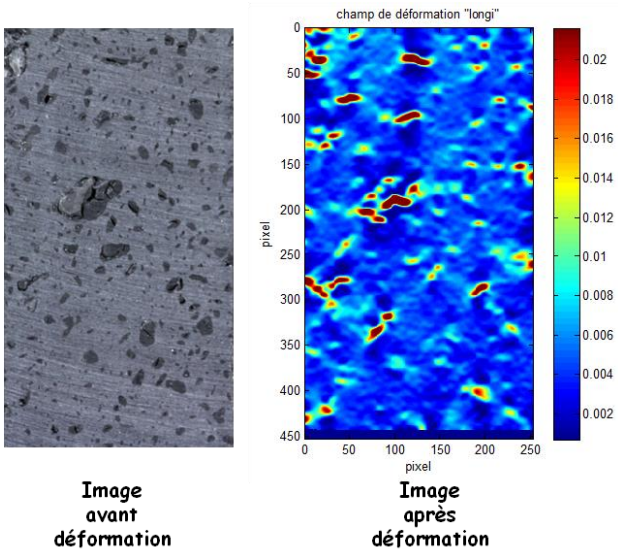


Figure 10 : Cartographie et distribution du champ de déformation dans la zone observée

Les résultats obtenus montrent une distribution hétérogène du champ de déformation dans la zone observée. Nous remarquons que les déformations sont maximales au cœur des granulés et à l'interface, en revanche les déformations de la matrice sont plus faibles. Pour mieux comprendre ce processus, nous avons effectué des observations microscopiques au niveau d'un granulé (Figure 11) après sollicitation. Il apparaît que les fissures présentes initialement (Figure 3 : b) s'ouvrent sous l'action des contraintes appliquées et se propagent jusqu'à l'interface, tout en provoquant une décohésion entre la matrice et le granulé. Un transfert de charge s'opère entre la matrice et les granulés de noir de carbone. Par contre, l'interface matrice/granulé reste faible vis-à-vis de l'énergie de propagation des fissures. Les granulés sont des lieux de concentration de contraintes importantes, et ils ne contribuent pas à l'amélioration de la rigidité de la matrice.

Finalement, la dégradation des propriétés mécaniques de la résine en présence de noir de carbone est inhérente à l'état de dispersion, à la taille des granulés et à la présence des fissures initiales.

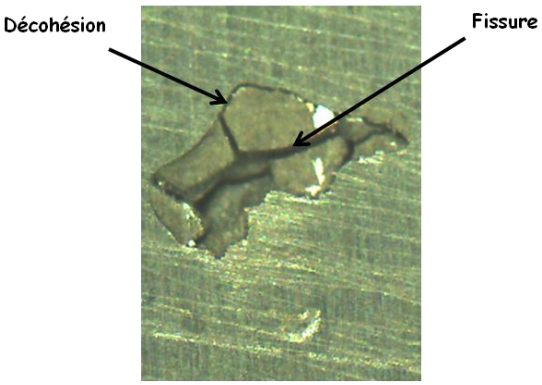


Figure 11 : Image microscopique : grossissement sur un granulé

II.4.4 Conclusion

Cette partie a permis de montrer que l'introduction du noir de carbone dans une matrice vinylester par le procédé à hélice entrainait une dégradation des propriétés mécaniques inhérente à la mauvaise dispersion et la présence des granulés fissurés.

Nous sommes donc amenés à réduire la taille de granulés, afin d'éviter les fissures préexistantes et d'offrir une meilleure dispersion. La dispersion uniforme est un paramètre important pour l'amélioration des propriétés mécaniques. En effet, une meilleure dispersion des charges augmentera les interfaces entre les particules et le polymère. Sachant que les forces d'interactions entre les 2 phases sont proportionnelles à la surface spécifique, une diminution de la taille des granulés pourra se traduire par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques [14,15].

L'étape suivante sera d'évaluer le comportement mécanique suite à une amélioration de la dispersion en utilisant un mélangeur à haut cisaillement (cf. chapitre II). Ce mélangeur permet de distribuer spatialement la charge dans la matrice, mais aussi de réduire la taille des granulés.

III. Comportement mécanique suite à l'amélioration de la dispersion et de la taille des granulés

Nous rappelons que suite à l'utilisation d'un mélangeur à haut cisaillement nous avons obtenu un matériau homogène avec un noir de carbone présent sous forme d'agglomérats qui varient de

5 à 100 µm. Les observations microscopiques (Figure 12) illustrent l'amélioration de la dispersion et la réduction de la taille de granulés après un mélangeage à haut cisaillement.

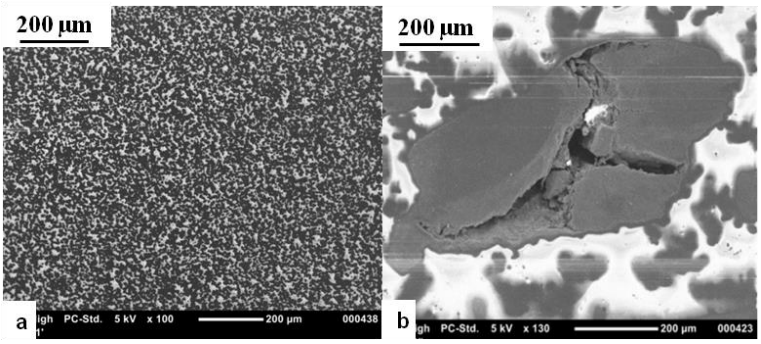


Figure 12 : Image MEB: Etat de dispersion de noir de carbone dans la matrice, a) mélangeur à haut cisaillement, b) mélangeur à hélice

Les matériaux que nous allons étudier sont réalisés avec un mélangeage à haut cisaillement et les paramètres de mise en œuvre tels que la vitesse et la durée sont fixés par rapport à l'optimisation réalisée précédemment (cf. chapitre II).

L'effet de la dispersion et de la réduction de la taille des granulés sur le comportement mécanique, a été évalué en statique sur une machine de traction avec les mêmes conditions d'essais que précédemment (§ II). Le graphe ci-dessous présente l'évolution du module élastique en fonction du taux de charge.

Concernant la résine seul broyée avec les mêmes conditions, nous n'avons pas constaté une différentes de comportement mécanique par rapport la résine non broyée.

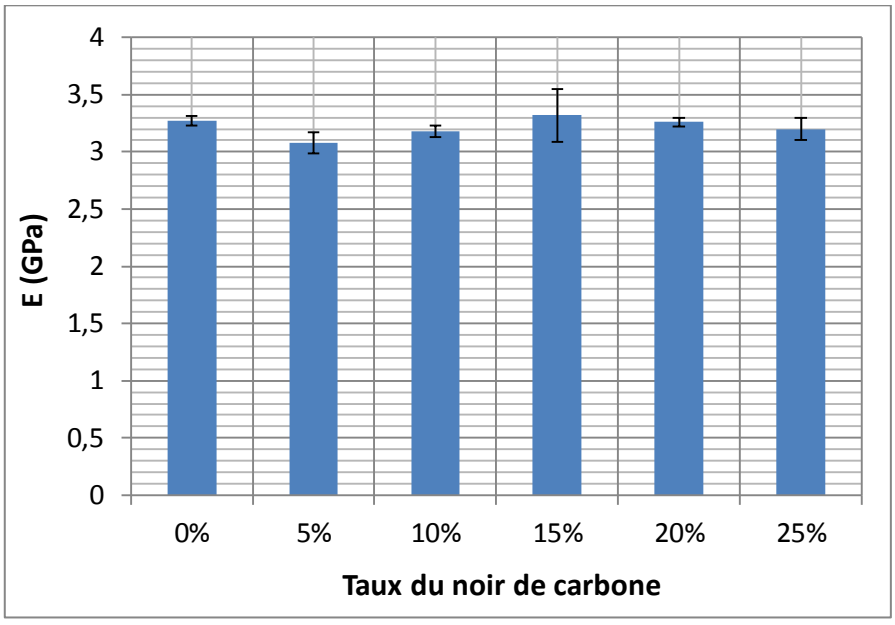


Figure 13 : Evolution du module élastique en fonction du taux de charges

Les résultats obtenus révèlent une variation moins importante du module élastique, mais sans corrélation avec le taux de noir de carbone malgré la réduction de la taille des granulés. En ce qui concerne la contrainte à la rupture (Figure 14), nous avons une chute significative après 10% du taux de noir.

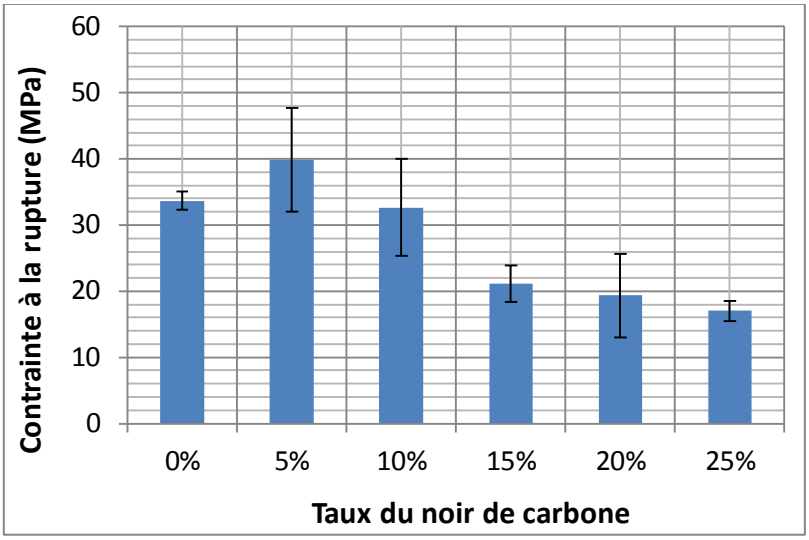


Figure 14 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charge

III.1 Hypothèses

La variation du module élastique et la diminution de la contrainte à rupture semblent être liées aux phénomènes suivants :

- La modification de la microstructure de polymère en présence de noir de carbone, ceci se traduit par la réduction du nombre de liaisons entre les chaines macromoléculaires ;
- La présence de la porosité qui peut agir aussi sur les contraintes à ruptures, en effet des analyses microscopiques de faciès de rupture ont montré que la rupture se déclenche au niveau de pores (Figure 15). Il semble qu'après la réduction de la taille des granulés les pores ont une dimension plus importante que les agglomérats d'où l'amorçage des fissures jusqu'à la rupture ;
- La sensibilité de la résine chargée à la post-cuisson.

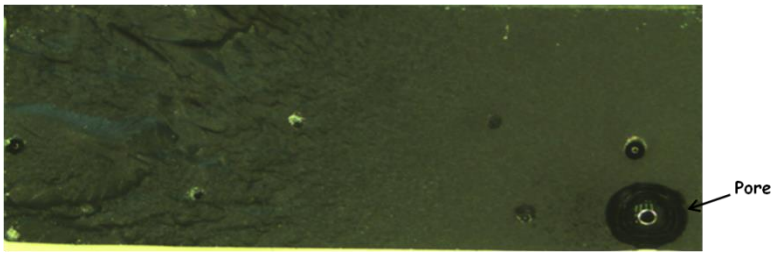


Figure 15 : Faciès de rupture

La suite des travaux consiste à remédier au problème, en vérifiant les trois hypothèses citées précédemment.

III.2 Taux de réticulation

La résine vinylester est constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles. Ces chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalente. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. La formation de ces liaisons peut être sensible à la présence des charges de noir de carbone. Les mesures de taux de réticulation vont permettre de vérifier cette sensibilité.

Les mesures sont réalisées sur une résine chargée, avec différents taux de noir de carbone variant de 5 à 25% en volume, en utilisant une DSC (Differential Scanning Calorimetry) de TA Instrument de type Q20 représentée à la Figure 16. Elle peut imposer des températures allant de l'ambiante jusqu'à 450°C, sous balayage d'azote.

Les échantillons ont une masse de 3 mg environ testés sous les conditions opératoires suivantes:

- Rampe de température à 20°C/min ;
- Gamme de température: 20°C à 200°C ;
- Courant de balayage : Azote (N2).

Un logiciel d'analyse « Universal Analysis » fourni avec l'appareil permet de traiter les données obtenues afin de déterminer les grandeurs thermodynamiques liées aux différentes transitions.

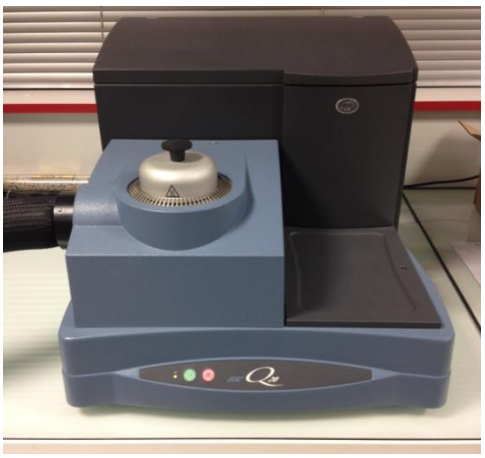


Figure 16 : Dispositif de mesure DSC (machine Q20)

III.2.1 Principe

L'analyse enthalpique différentielle ou calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC) est une technique servant à étudier les transitions thermiques d'un matériau (fusion, transition vitreuse, cristallisation, réticulation…).

La mesure consiste à déterminer la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques.

La caractérisation de la cinétique réactionnelle de la résine consiste tout d'abord à déterminer l'enthalpie totale de polymérisation à l'aide d'un balayage en température. Pour suivre l'avancement de réaction, il suffira alors de mesurer l'évolution de l'enthalpie au cours du temps et de la température [16].

Le taux de réticulation des échantillons est calculé par rapport à l'échantillon non réticulé de même formulation par l'équation suivante :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{\Delta He}{\Delta Hc}\right) \qquad \text{(eq : 1)}$$

Où ΔHc est l'enthalpie par unité de masse de l'échantillon non réticulé (résine non polymérisé) ΔHe est l'enthalpie par unité de masse de l'échantillon ayant subi une réticulation (résine chargée polymérisée).

III.2.2 Résultats

La Figure 17 présente le thermogramme de la résine vinylester obtenu en DSC à 20°C/min. L'étude du thermogramme révèle un seul pic exothermique aux alentours de 92 °C, L'intégration de ce pic exothermique permet de déterminer l'enthalpie totale de réaction de réticulation. Cette enthalpie notée ΔHc calculée par cette méthode, est de l'ordre de 289.8 J/g.

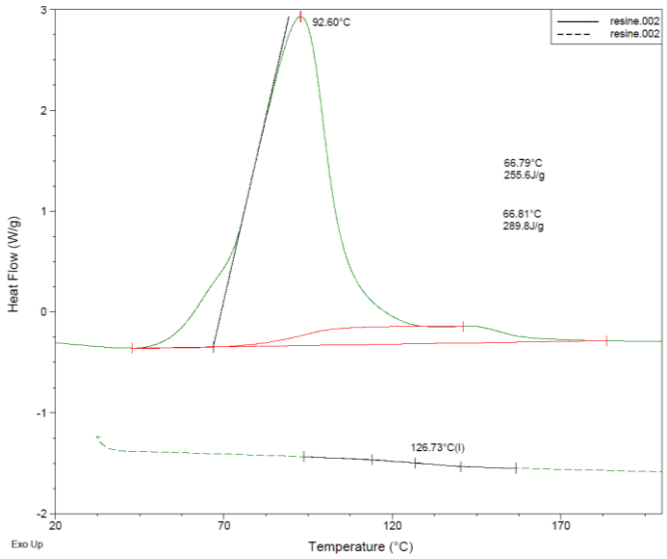


Figure 17 : Thermogramme de la résine vinylester non réticulée.

Le tableau ci-dessous montre l'évolution du taux de réticulation de la résine en fonction de différents taux de charge, avec en référence une résine non chargée réticulée. Le processus de réticulation est similaire pour les différents échantillons.

	Résine non réticulé	Résine réticulé 0%	5%	10%	15%	20%	25%
ΔHc (J/g)	289,8						
ΔHe (J/g)		15.42	12,19	22,33	14,69	14,79	18.09
Taux de réticulation		0.95	0.95	0.93	0,95	0,95	0,94

Tableau 2 : Evolution du taux de réticulation pour la résine chargée

Le résultat obtenu montre que le taux de réticulation de la résine chargée est similaire pour différents taux de charges, et aussi pour la résine non chargée. Ce taux de réticulation est proche de « 1 », cela signifie que le nombre de liaisons entre les chaines macromoléculaires de la résine chargée réticulée est équivalent au nombre de liaisons formées pendant la réticulation de la résine non chargée. En conclusion, ce résultat montre que l'introduction des nano-charges conductrices de noir de carbone ne modifie pas la microstructure du polymère thermodurcissable (vinylester), et ne perturbe pas la formation des liaisons entre les chaines macromoléculaires.

III.3 Taux de porosité

Cette partie consiste à mesurer l'évolution du taux de porosité en fonction du taux de charges incorporées dans la résine. Le résultat obtenu sera comparé avec l'évolution du module élastique et de la contrainte à la rupture dans l'optique de vérifier si la porosité engendre la variation du module constatée dans le paragraphe (§. III). Les échantillons utilisés sont directement prélevés sur les mêmes plaques que nous avons testées en statique (§. III).

III.3.1 Principe de mesure de porosité par poussée d'Archimède

Le principe d'Archimède est décrit comme suit : « un corps immergé dans un liquide en équilibre subit une poussée hydrostatique, de même direction mais de sens opposé à la force de pesanteur et d'intensité égale au poids du volume de liquide qu'il déplace »
Cette méthode permet de caractériser à la fois la masse volumique solide apparente (ρ), ainsi que le taux de porosité fermée (ε_f), par simple déduction de la masse volumique propre de la phase solide ($\rho_{théo}$), la masse volumique théorique est calculée par une loi de mélange entre la densité de la résine et celle de noir de carbone.
Les mesures sont réalisées avec une balance hydrostatique de type SI-234 précise à 10^{-4} g, et un densimètre (Figure 18)

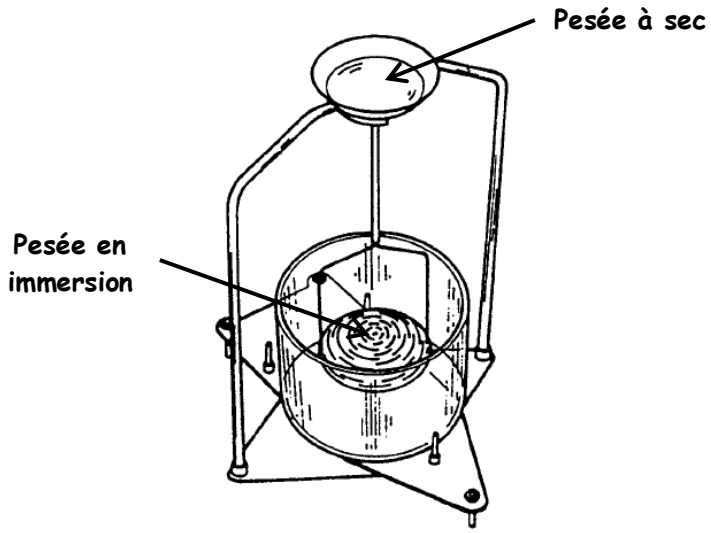


Figure 18 : Dispositif expérimental de mesure [17]

Soit ρ_{eau} la masse volumique de l'eau à la température de mesure, m la masse du corps sec avant immersion et m' la masse du corps humide en immersion, alors il est possible de calculer la masse volumique solide apparente du corps immergé (ρ) par la relation suivante :

$$\rho = \left(\frac{m}{m - m'}\right) \times \rho_{eau} \qquad (eq.\,2)$$

Le taux de porosité fermé (ε_f), peut être calculé par simple différence entre (ρ) et ($\rho_{théo}$) comme suit :

$$\varepsilon_f = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{théo}}\right) \times 100 \qquad (eq.\,3)$$

Les mesures sont réalisées sur une moyenne de trois échantillons prélevés sur la même plaque.

III.3.2 Résultats

La Figure 19 montre l'évolution du taux de porosité fermée en fonction du taux de charge. Le graphe présente une augmentation proportionnelle de la porosité avec la quantité de noir de carbone. La formation de cette porosité est liée probablement aux processus suivant :

- L'augmentation de la température qui favorise l'effet de nucléations des germes initiateurs de bulles [18] ;
- L'emprisonnement de poches d'air dans la résine durant la phase de malaxage de la résine ;
- L'augmentation de la viscosité en fonction du taux de charge. En effet la viscosité favorise l'emprisonnement d'air et empêche son évacuation lors de la polymérisation.

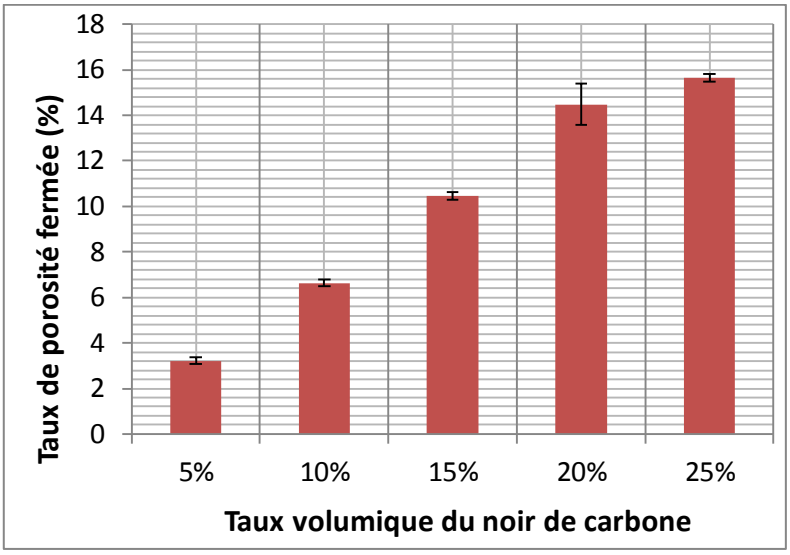


Figure 19 : Taux de porosité en fonction du taux de charge

Si nous revenons sur l'hypothèse posée, nous remarquons que l'évolution de la porosité dans notre cas n'est pas corrélée avec la variation du module élastique (Figure 13). En revanche la dégradation de la contrainte à la rupture est bien cohérente à l'augmentation de la porosité.

Une solution pour diminuer cette porosité est le dégazage sous vide.

III.3.3 Dégazage sous vide

Le principe consiste à mettre sous vide la solution mélangée pendant quelques heures, avant l'ajout du catalyseur, afin d'évacuer les bulles d'air formées pendant le brassage de la solution.
Le dispositif comporte une cloche sous vide branchée directement à une pompe (Figure 20). La dépression appliquée est de 250 mbar. Le vide doit être mené avec attention car une rapide décompression provoque la formation des bulles d'air [19], et la valeur de la dépression appliquée a été optimisée suite une campagne expérimentale et elle est de 250 mbar.

Figure 20 : dégazage sous vide

La deuxième phase de dégazage est réalisée après l'incorporation du catalyseur, car l'ajout de ce dernier provoque aussi des bulles d'air. La durée de dégazage est fixée à la moitié du temps de gel donné par le fournisseur.

La vérification de la diminution de la porosité est effectuée par l'évolution de la contrainte à la rupture des matériaux réalisés après le dégazage (Figure 21).

Nous constatons une amélioration de la contrainte à la rupture pour les différents taux de charge. Seul le taux de charge de 5% apporte une amélioration significative de contrainte à la rupture.

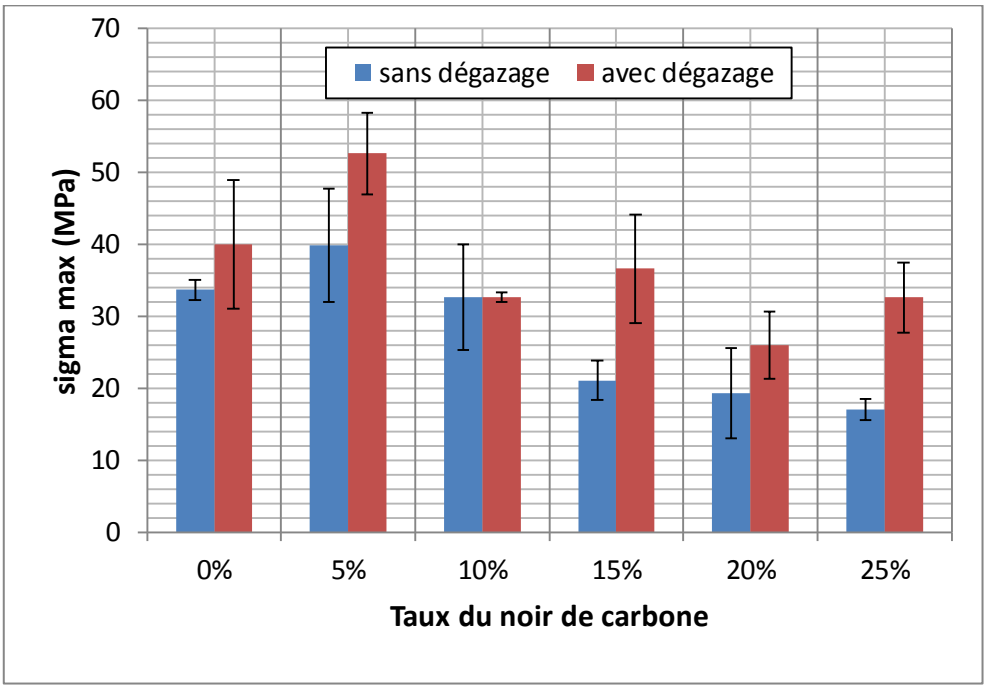


Figure 21 : Evolution de la contrainte à la rupture avec et sans dégazage

Suite à l'amélioration de taux de porosité, nous avons mené une étude comparative entre les mesures du module élastique des matériaux réalisés avec et sans dégazage (Figure 22).

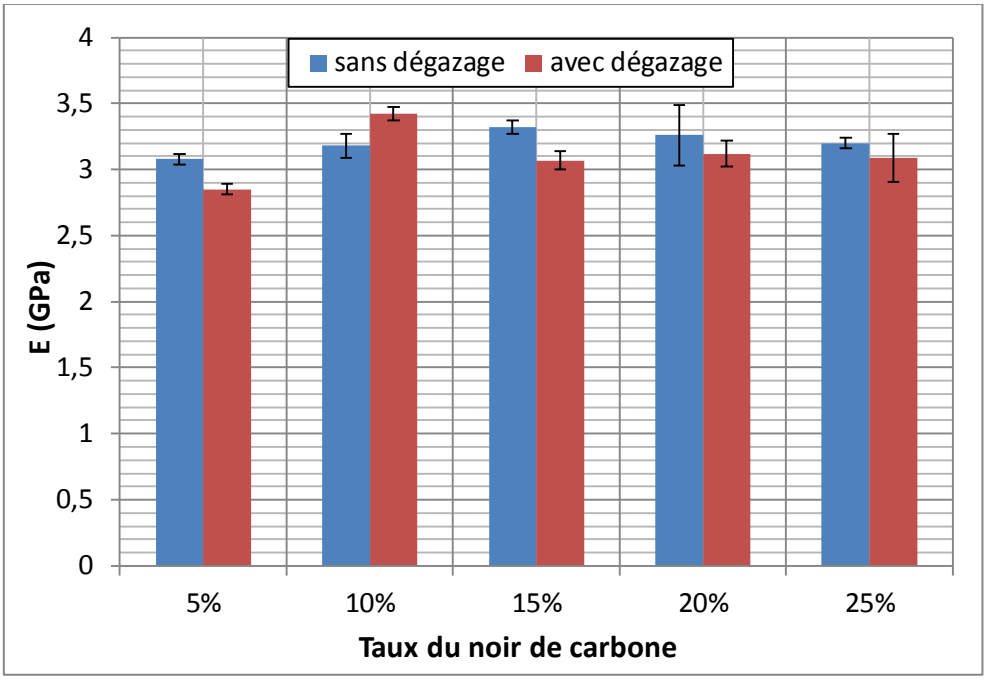


Figure 22 : Evolution du module élastique avec et sans dégazage

Nous remarquons que la variation du module élastique est toujours présente malgré l'utilisation du processus de dégazage. Ce résultat montre que la porosité existante au sein de nos matériaux n'intervient pas sur la variation du module élastique. La dernière piste à vérifier est l'effet de la post cuisson sur la résine chargée.

Nous tenons à préciser que la solution de dégazage reste difficile à maitriser face à la viscosité de la résine chargée et aussi la contribution du catalyseur à la formation des bulles d'air. Par conséquent, les résultats obtenus en terme de contrainte à la rupture restent aléatoires.

III.4 Post cuisson

Le processus de polymérisation de nos matériaux a été fixé pour accélérer la réticulation et éviter le phénomène néfaste de décantation des granulés. Cette contrainte a conduit à réaliser une polymérisation dans une étuve à 40°C pendant quelques heures (cf chapitre II) afin d'assurer une polymérisation complète. En revanche, la post cuisson a été négligée pour ne pas produire une dégradation ou un vieillissement thermique du polymère. En effet, une augmentation de la température et du temps de polymérisation après la fin théorique de la réaction, provoque une élévation de la Tg (la température de transition vitreuse), mais cette fois au détriment des qualités mécaniques à cause des réactions secondaires [20].

Les résultats obtenus après post-cuisson montrent un renforcement du module et une évolution légèrement croissante en fonction du taux de charge. Il apparaît donc que la résine est sensible à la post-cuisson. Suite à ces observations, nous avons intégré au processus de polymérisation la post-cuisson afin d'achever la réticulation et d'obtenir une polymérisation optimale. Cette post-cuisson consiste à garder le matériau pendant 24h à la température ambiante et ensuite 2h à 65°C, et 2h à 120°C.

La Figure 23 illustre l'effet de la post cuisson sur les mesures du module élastique réalisées en traction.

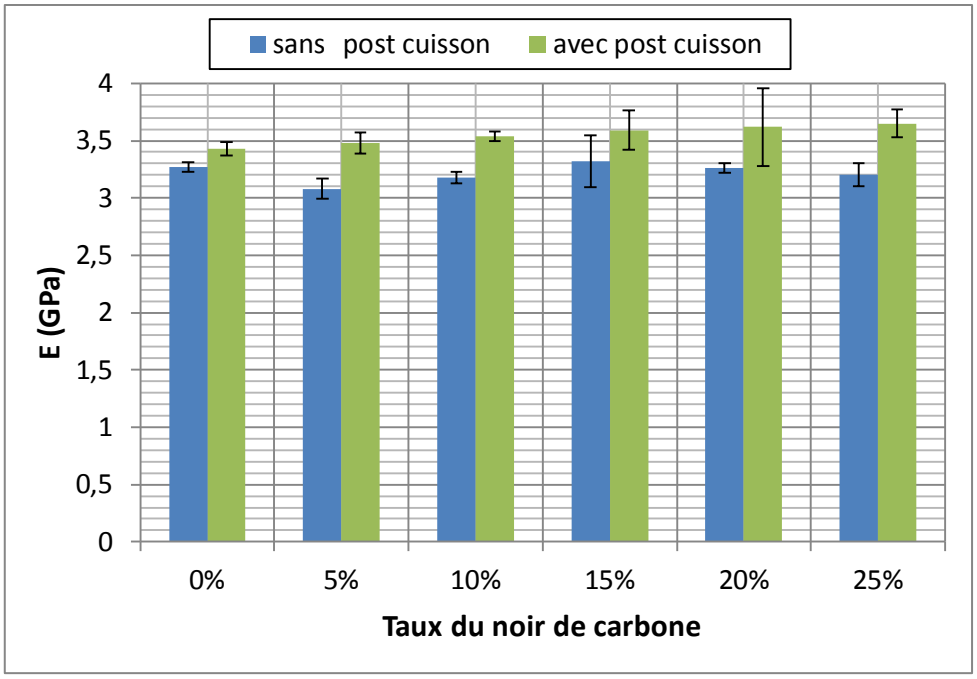


Figure 23 : Mesure du module élastique après post cuisson

La courbe ci-dessus montre une légère tendance au renforcement de la résine vinylester avec l'introduction des nano-charges de noir de carbone, et que l'instabilité du module élastique observée précédemment est liée au processus de polymérisation.

III.5 Conclusion

L'évaluation du comportement mécanique de la résine chargée obtenue en utilisant un mélangeur à haut cisaillement a révélé une chute de la contrainte à la rupture, et une évolution du module élastique qui ne suit pas la tendance de renforcement en fonction du taux de charge. Pour expliquer ces phénomènes, des investigations ont été menées et ont montré que :

- Le noir de carbone ne perturbe pas la formation des liaisons covalentes entre les chaines macromoléculaires pendant la réticulation ;
- La porosité a un impact direct sur la contrainte à la rupture et n'influence pas sur la rigidité du matériau ;
- Le processus de polymérisation a un impact direct sur le module élastique et particulièrement la post-cuisson de la résine chargée qui permet la finalisation de la réticulation.

Le passage par une post cuisson a permis d'avoir une polymérisation optimale et de répondre aux questions posées précédemment sur la variation du module élastique. En revanche, une littérature abondante sur le renforcement des polymères par des nano-particules rigides a montré que l'introduction de ces charges produit un renforcement significatif de la rigidité des polymères thermodurcissables ou thermoplastiques [2,21,22,23], ce qui n'est pas le cas pour notre résine. Dans cette optique, des analyses microscopiques et un suivi par l'émission acoustique seront réalisés dans la deuxième partie afin de comprendre le manque de contribution des charges au

renforcement de la résine et d'identifier les signatures acoustiques des modes d'endommagements.

III.6 Suivi d'endommagement par émission acoustique

III.6.1 Emission acoustique (EA) : Généralités

L'émission acoustique est définie comme un phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à une sollicitation [26]. Cette libération d'énergie est le résultat de modifications microstructurales (réarrangement de matière par des micro-déplacements internes au matériau comme les déformations élastiques ou plastiques voir l'amorçage et la propagation de fissures). L'émission acoustique est une technique sensible à la croissance et la multiplication de défauts dans un matériau soumis à une sollicitation mécanique. Elle ne permet en aucun cas la détection de défauts statiques ou non évolutifs initialement présents dans le matériau. La détection est effectuée à l'aide de capteurs piézoélectriques qui transforment les ondes mécaniques du matériau en signaux électriques. Ce signal est ensuite amplifié avant d'être analysé (Figure 24). L'utilisation de plusieurs capteurs permet de localiser précisément la source d'émission (deux capteurs permettent par exemple une localisation linéaire). Cette localisation dépend des temps d'arrivée des signaux au niveau des capteurs et de la vitesse de propagation des ondes au sein du matériau considéré [24][25].

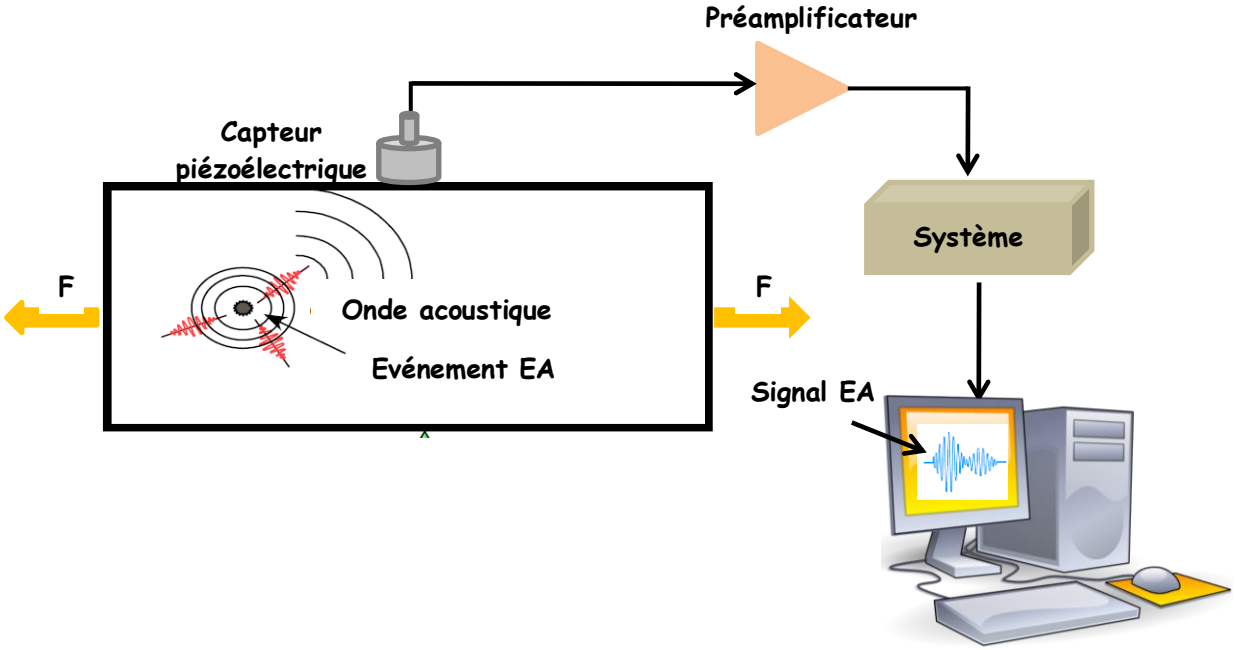


Figure 24 : Synoptique d'un système d'émission acoustique

III.6.2 Paramètres d'émission acoustique discrète

Il existe deux types d'émission acoustique. La première, l'émission continue, correspond à l'augmentation ponctuelle d'un bruit de fond lié à la superposition de nombreuses salves. La seconde, l'émission discrète, se caractérise par des événements de courte durée ayant une forme oscillatoire et une forte énergie. Les endommagements dans les matériaux composites, quelle que soit leur origine (délaminage, décohésion fibre/matrice, fissuration matricielle, rupture de fibres) se manifestent davantage par une émission de type discrète. L'identification des sources émissives, c'est-à-dire la recherche du mécanisme à l'origine de l'émission, est réalisée à partir de

l'analyse des formes d'ondes et des paramètres de salves. Chaque mécanisme est supposé avoir sa propre signature acoustique [27]. Dans un premier temps, un seuil en dB, au-dessous duquel aucune salve n'est enregistrée, est fixé. Ensuite un certain nombre de paramètres sont définis à partir de ce seuil [26] (Figure 25):

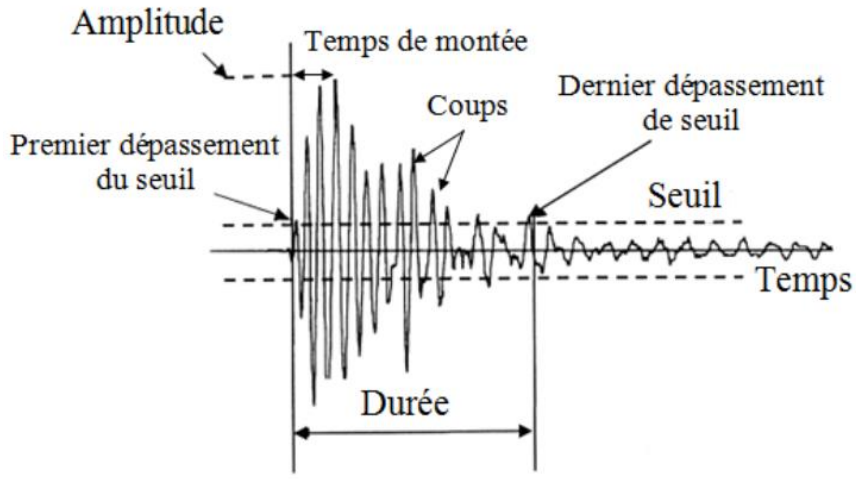


Figure 25 : Principaux paramètres mesurés sur une salve d'émission acoustique [28]

- Durée (µs) : temps écoulé entre le premier et le dernier dépassement de seuil de la salve ;
- Amplitude (dB) : amplitude maximale atteinte sur la durée de la salve ;
- Temps de montée (µs): temps écoulé entre le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale ;
- Nombre de coups: nombre de dépassement de seuil sur la durée de la salve ;
- Nombre de coups au pic: nombre de coups entre le premier dépassement de seuil et le pic d'amplitude maximum;
- Energie (J) : intégrale du signal au carré sur la durée de la salve ;
- Fréquence moyenne: nombre de coups divisé par la durée ;
- Fréquence moyenne : $f_{moy} = \frac{Nbre\ de\ coups}{Durée}$;
- Fréquence d'initiation : $f_{moy} = \frac{Nbre\ de\ coups\ au\ pic}{Temps\ de\ montée}$;
- Fréquence de réverbération : $f_{rév} = \frac{Nbre\ de\ coups - Nbre\ de\ coups\ au\ pic}{Durée - Nbre\ de\ coups\ au\ pic}$.

III.6.3 Traitement des données acoustiques

Différents moyens de traitement permettent d'analyser les données d'EA enregistrées au cours d'un essai. Toutes ces analyses reposent sur l'étude de différentes grandeurs mesurées ou extraites à partir du signal détecté. Pour discriminer les sources d'EA, c'est-à-dire pour établir une corrélation entre les mécanismes physiques à l'origine de l'EA et les caractéristiques des signaux obtenus, deux méthodes de discrimination existent et peuvent être complémentaires :

III.6.3.1 Discrimination mono-variable

C'est une approche qui permet de discriminer les mécanismes d'endommagement et de les associer à des signatures d'EA, à travers une analyse empirique mono-paramètre. C'est une segmentation suivant un seul paramètre choisi comme un descripteur pertinent, par exemple l'amplitude ou la fréquence.

De nombreuses études ont porté sur le traitement des données de l'émission acoustique par l'analyse mono-variable, en utilisant l'amplitude comme descripteur pertinent.

Benzeggagh et al [29], Chen et al [30], Barre et al [31], Karger-Kocsis et al [32] et Ceysson et al [33] se sont intéressés à l'évolution de l'amplitude des signaux d'émission acoustique reçus lors des essais de flexion et de traction monotone sur différents types de matériaux composites. L'application d'une approche expérimentale, basée sur l'analyse des signaux d'EA et combinée aux observations microscopiques, a conduit à la proposition d'un modèle schématique des différents modes d'endommagement, en leur attribuant un intervalle d'amplitude caractéristique (Figure 26).
3 zones d'amplitudes ont été identifiées :

- La fissuration matricielle ;
- La décohésion renfort/matrice ;
- La rupture des renforts.

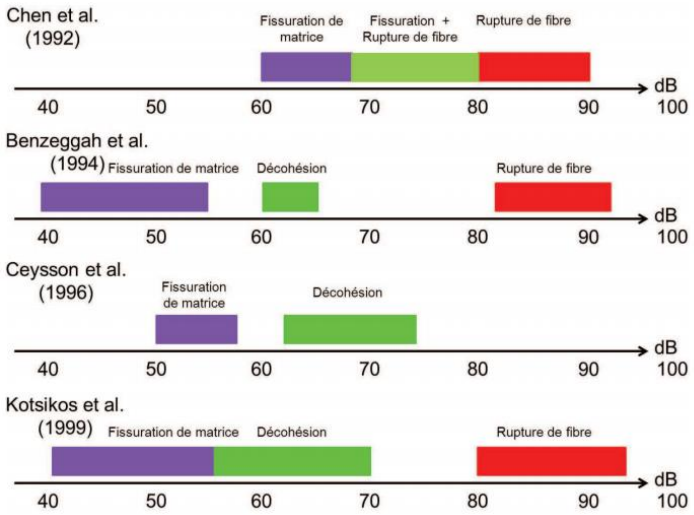


Figure 26: Synthèse des zones d'amplitude associées aux différents modes de rupture [34]

De travaux récents [35,36] ont porté aussi sur la caractérisation d'endommagement par l'EA sur des composites à fibres naturelles. Des domaines d'amplitudes ont été établis pour chaque type d'endommagement avec une analyse mono-variable (Tableau 3).

	Alouer [35]	**Bonnafous** [36]
Fissuration matricielle	40-55 dB	50-57dB
Décohésion fibre/matrice	60-65 dB	54-65dB
Déchaussement des fibres	65-85 dB	----
Rupture des fibres	85-95 dB	64-73dB

Tableau 3 : Synthèse des zones d'amplitude associées aux différents modes de rupture pour des composites à fibres naturelles

Cette revue bibliographique faite sur l'analyse de l'amplitude des salves acoustiques montre la variabilité de l'émission acoustique qui peut être liée, d'une part, à la méthode ou au matériel utilisé, et d'autre part, au matériau. De plus, les salves possédant une amplitude qui se situe à la limite de deux intervalles peuvent être identifiées comme l'un ou l'autre des phénomènes.

Cependant, on remarque que les différents phénomènes sont classés, qu'importe l'expérimentateur, de la même façon par amplitude des salves croissantes :

- Faibles amplitudes : microfissuration matricielle ;
- Amplitudes moyennes : décohésion fibre/matrice ;
- Hautes amplitudes : rupture de fibre.

Ainsi, d'autres paramètres peuvent être pertinents au traitement des signaux d'EA. De Groot et al [37] se sont appuyés sur un calcul de fréquence moyenne durant des essais de traction monotone sur des composites Carbone/époxy. Ils ont ainsi défini les domaines fréquentiels des principaux modes d'endommagement : 90-180 kHz pour la fissuration matricielle, 240-310 kHz pour les décohésions et supérieurs à 300 kHz pour les ruptures de fibres.

Il est également possible de réaliser des analyses multiparamétriques c'est-à-dire considérer l'ensemble des paramètres d'une salve et non un seul. Il existe différentes méthodes complexes d'analyses multi statistiques: l'analyse en composante principale, la méthode de classification par les k-moyennes, les k-plus proches voisins et le réseau de neurones [38,39].

III.6.3.2 Analyse statistique multi-variable

Les méthodes d'analyse statistique multi-variables peuvent être appliquées lorsqu'une représentation à deux dimensions n'est pas suffisante pour dissocier clairement les populations associées aux différentes sources d'EA. Elles reposent sur la définition des ressemblances ou des différences entre les données en prenant en compte plusieurs paramètres, appelés aussi descripteurs. Ces paramètres peuvent être temporels, fréquentiels ou temps-fréquence. Les données sont séparées en classes et chaque classe définit un type d'endommagement [40].

La discrimination des sources d'EA est réalisée par une analyse statistique informatisée. Ce type de traitement fait appel à des algorithmes permettant d'identifier des populations à partir de plusieurs données d'EA. Il existe des logiciels de traitements statistiques tels que NOESIS qui permettent de corréler plusieurs paramètres d'EA à la fois, rendant ainsi possible la discrimination des signaux associés aux différentes sources d'EA.

Cette analyse n'est réalisable qu'en post-traitement. La discrimination par analyse statistique des données se déroule en plusieurs étapes décrites dans les paragraphes suivants.

III.6.3.2.1 Principe et choix des paramètres du traitement statistique

La première étape consiste à choisir les paramètres de la forme d'onde acoustique qui vont être utilisés pour la discrimination. En effet, le système d'EA permet d'acquérir une vingtaine de paramètres (énergie, amplitude, temps de monté…) pour un même événement acoustique. Certains de ces paramètres sont liés entre eux comme l'énergie et le signal strength. L'analyse statistique visant à regrouper des événements présentant des caractéristiques proches, l'utilisation de paramètres dépendants pourrait fausser le traitement.
La corrélation des paramètres peut être évaluée grâce à un dendrogramme (ou arbre hiérarchique) qui facilite le choix des descripteurs pertinents et indépendants.
Il convient également d'éliminer les paramètres n'ayant aucun lien avec la salve (seuil, voie, valeur de l'entrée paramétrique…). Seuls les paramètres indépendants et liés à l'événement acoustique doivent donc être conservés.

Les plages de valeurs des paramètres conservés pour l'analyse étant très différentes les unes des autres, il est nécessaire de normaliser les valeurs de ces paramètres. Sans normalisation, les paramètres de valeurs plus étalées, tel que par exemple la durée des salves (0 à 10 000 µs) auraient un plus grand poids que ceux dont les valeurs sont moins étalées comme l'amplitude comprise entre 28 et 100 dB. Pour cela une méthode de normalisation est nécessaire afin d'attribuer à tous les paramètres de chaque événement des valeurs pondérées comprises entre -1 et 1.
Le passage par ces étapes est primordial avant de procéder à la discrimination des signaux enregistrés. Plusieurs méthodes de classification sont disponibles et le résultat dépend fortement de la connaissance de l'utilisateur et de l'acquisition des données.

III.6.3.2.2Classification non supervisée et classification supervisée

Il existe plusieurs algorithmes de classification multi-variables. Ces classifications peuvent être supervisées ou non supervisées. Elles sont dites non supervisées lorsque l'on ne dispose pas d'expert permettant de dire quelle est la forme des vecteurs qui appartiennent à une classe donnée (cet expert se compose en général d'une base de données où les classes sont formées). Dans le cas de méthodes supervisées, cette base de données est comparée aux données à classer.

Les méthodes non supervisées sont utilisées lorsque l'on n'a aucune connaissance sur la forme des vecteurs appartenant aux différentes classes.

Voici quelques algorithmes employés :

- **Méthode de discrimination par les K-moyennes (K-means)**

Cet algorithme est le plus connu dans la communauté de classification des données. Dans cet algorithme, chaque classe est représentée par la moyenne (mean) ou la moyenne pondérée qui est nommée le centroid. K-means est un algorithme itératif. Il commence avec un ensemble de k points de référence (centroid) choisi par l'utilisateur. Il est seulement nécessaire de préciser le nombre de classes k qu'on désire obtenir au terme du groupement Au début, les points de données sont partitionnés dans k classes : un point appartient à une classe si le point de référence de cette classe est le plus proche de lui. La mise à jour des points de référence et l'affectation des points de données aux classes, sont réalisées pendant les itérations successives [41]. Cette procédure consiste en une succession d'étapes:

1. Initialisation des centres $C_n$des K classes , $n \in [\![1, k]\!]$
2. Affectation des salves S_i à une des k classes :
3.

$$\forall (n, n') \in [\![1, k]\!]^2 \text{ et } n \neq n', S_i \text{ appartient à la classe } n, \text{ si } d(S_i, C_n) < d(S_i, C_{n'})$$

où $d(S_i, C_n)$ représente la distance de la salve S_i au centre C_n.

La métrique employée pour calculer la distance entre le centre C_n et la salve S_i est souvent une distance euclidienne. Elle correspond à la distance la plus courte entre deux points dans la géométrie "classique" euclidienne.

4. Une fois toutes les salves classées, évaluation des nouveaux centres :

$$C_n = \frac{1}{N_n} \sum_{i=1}^{N_n} S_i^n, \qquad \text{(eq.4)}$$

où N_n le nombre de salves de la classe n et S_i^n la salve i de la classe n.

5. Les étapes 2 et 3 sont répétées jusqu'à stabilisation des centres.

Cet algorithme est sensible à l'initiation des centres. Il sera nécessaire de relancer plusieurs fois l'algorithme avec une initialisation des centres aléatoires pour vérifier les résultats.

- **Cartes auto-organisatrices de Kohonen**

Les cartes de Kohonen [42] consistent en un réseau de neurones en une seule couche, représentée en 2D. Chaque neurone est lié de manière unique à ses voisins (Figure 27), les neurones extrêmes de la carte sont liés aux neurones extrêmes opposés [43].

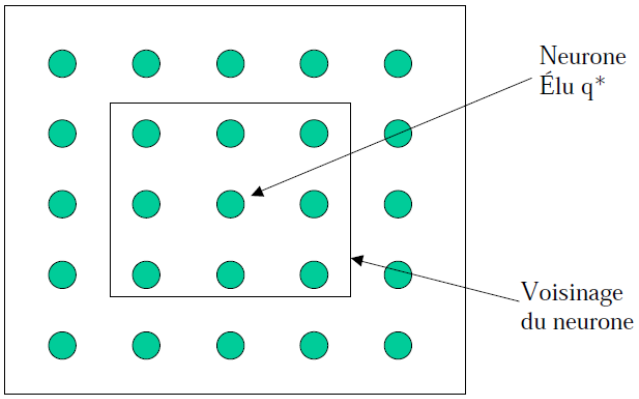


Figure 27 : Réseau de neurones d'une carte

Chaque neurone est représenté par un vecteur de m composantes (m est le nombre de paramètres de salve choisi).

L'algorithme commence par une phase d'apprentissage :

1. Initialisation aléatoire des neurones w_q, où q est le numéro du neurone ;
2. Présentation d'une salve et calcul du neurone le plus proche de la salve (neurone élu) ;
3. Le neurone élu et son voisinage sont corrigés comme suit :

$$w_q(t+1) = w_q(t) + \eta \times \Big(S_i - w_q(t) \Big) \qquad (eq.5)$$

Où $w_q(t)$ est le vecteur corrigé à l'itération t, S_i la salve et η une fonction qui permet de pondérer la correction (en général, il s'agit d'une fonction décroissante qui permet de stabiliser la carte)

4. Répétition des étapes 2 et 3 avec tous les vecteurs du fichier.

Une fois la phase d'apprentissage terminée, la topologie de la carte est révélée en calculant les distances de chaque neurone avec son voisinage, et en la matérialisant soit avec une troisième dimension, soit avec un niveau de gris.

Le risque avec une telle méthode est d'obtenir une carte trop spécialisée. On parle alors de sur-apprentissage.

- **Méthode de discrimination par les K-plus proches voisins**

Parmi les méthodes supervisées, on peut citer la méthode de k plus proches voisins. L'algorithme recherche les k vecteurs du fichier expert les plus proches de la salve à classer. La salve est finalement attribuée à la classe la plus représentée parmi ces k vecteurs. Le nombre k de voisins sera choisi impair de manière à éviter les indécisions pour les salves à la frontière de plusieurs classes.

III.6.3.2.3 Utilisation des classifications supervisées et non supervisées dans la littérature

Berbaoui *et al* [40] ont étudié l'endommagement d'un béton lors du fluage en utilisant une méthode de coalescence floue (dérivée de la méthode des k-moyennes) associée à une Analyse en Composantes Principales. Les paramètres utilisés étaient le temps de montée, l'amplitude, la durée et la fréquence moyenne et ont permis de distinguer les signatures acoustiques des phénomènes d'endommagement.
Huguet [43] a mis en œuvre la méthode des k-moyennes avec comme descripteurs le temps de montée, le nombre de coups, l'énergie, la durée, l'amplitude et le nombre de coups au pic pour créer un fichier d'apprentissage et utiliser la méthode des k plus proches voisins. Cette méthode est simple et apporte des résultats satisfaisants. Cependant, il est nécessaire de donner à l'algorithme le nombre de partitions à réaliser. Par la suite, il a mis en place une méthode basée sur les cartes de Kohonen qui ne pose pas d'à priori sur le nombre de classes.

Carmona [44], qui travaillait sur l'endommagement de composites à matrice métallique, s'est basé sur une méthode des k-moyennes avec comme descripteurs l'amplitude, la durée, l'énergie, le nombre de coups et le temps de montée. Ce dernier a également réussi à corréler le nombre d'évènements acoustiques et le nombre de fissures créées ainsi que l'énergie acoustique et la surface de fissures créées.

M. Kharoubi et al [45] a traité ses essais d'émission acoustique avec l'algorithme des k-moyennes. Les salves acoustiques sont décrites via 5 descripteurs : temps de montée, nombre de coups, énergie absolue, durée, amplitude. Le choix du nombre de classes s'est fait avec la minimisation du critère de Davies & Bouldin par balayage du nombre de classes entre 2 et 5.

Pour résumer, il semble que l'algorithme des k-moyennes soit le plus utilisé dans la classification non supervisée et les descripteurs discriminants sont le temps de montée, la durée, l'amplitude, l'énergie absolue et le nombre de coups.

III.6.3.2.4 Critères d'évaluation

L'évaluation des classifications automatiques permet de juger du bon partitionnement ou non, fait par l'algorithme choisi. Elle se fait via divers indices :

- L'indice de Davies & Bouldin (aussi appelé Rij), qui révèle un bon partitionnement par une valeur minimum et est défini comme suit :

$$D\&B = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} max_i \left[\frac{\delta_i+\delta_j}{\delta_{ij}}\right] \qquad \text{(eq.6)}$$

Où δ_i et δ_j sont les distances moyennes signaux-centre des classes i et j, δ_{ij} la distance entre les centres des classes i et j et k le nombre de classes.

- L'indice de Dunn qui est maximum lorsque le partitionnement est bon, est défini comme suit :

$$D = \min_{1\leq i\leq k}\left\{\min_{1\leq j\leq k, i\neq j}\left(\frac{\delta_{ij}}{\max_{1\leq l\leq k}(\delta_l)}\right)\right\} \quad \text{(eq.7)}$$

Où δ_{ij} représente la distance entre les centres des classes i et j, δ_l la distance moyenne signaux-centre de la classe l, et k le nombre de classes.

Ces indices, purement mathématique, informent sur les deux aspects du partitionnement qui sont la séparation interclasse et la condensation intraclasse. Ceci permettra de comparer deux partitions, en se basant sur ces deux aspects. Mais il sera également nécessaire de les mettre en relation avec les phénomènes physiques entrant en compte.

III.6.3.2.5Classification manuelle (Analyse directe des données)

C'est une méthode basée sur une étude de corrélations entre deux paramètres acoustiques. Cette étude peut permettre d'associer des populations de signaux à différents phénomènes physiques conduisant à l'EA. Cette analyse peut également être réalisée en temps réel au cours de l'acquisition des données. Ensuite, l'ensemble des signaux est représenté dans différents diagrammes de corrélation chacun en fonction de deux paramètres. Ces diagrammes sont ensuite analysés et comparés, afin de déterminer si certains permettent de mettre en évidence différentes populations et l'évolution des mécanismes sources d'EA.
L'autre avantage de l'analyse directe est qu'elle permet d'identifier aussi la présence des anomalies pendant l'acquisition, par exemple la présence des frottements ou du bruit électromagnétique par une corrélation entre l'amplitude et le nombre des coups.

Nous citerons quelques exemples de diagramme de corrélation :

III.6.3.2.5.1 Pente de Pollock

Le graphe de corrélation appelé « Pollock » présente une fonction de distribution des salves selon leurs amplitudes, et permet principalement de mettre en évidence les différents mécanismes physiques apparus au cours de l'essai grâce à des ruptures de pentes (droite de Henry) Figure 28. Chaque changement de la pente de la droite de distribution correspond à l'apparition d'un nouveau mécanisme sources d'EA. Ce graphe apporte aussi la facilité d'analyser et de visualiser les évolutions physiques pendant l'essai.

Cette approche sera utilisée par la suite dans le traitement de nos données d'émission acoustique dans la partie expérimentale.

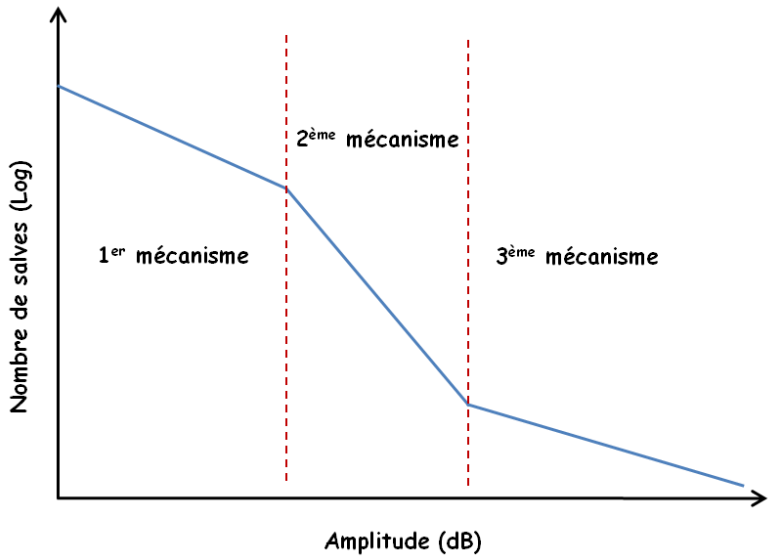


Figure 28: Graphe de corrélation A. Pollock

III.6.3.2.5.2 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une analyse quantitative qui aide à la séparation des classes utilisées pour avoir une vision globale et répartie des données acoustiques. La représentation en plus de 3 dimensions n'est pas possible. L'ACP a cet intérêt qu'elle réduit le nombre de dimensions du problème, tout en étalant au mieux ces données. Elle consiste en une diagonalisation de la matrice de covariance. Les deux vecteurs propres associés aux deux valeurs propres les plus élevées sont utilisées comme axes de projection et représentent les deux directions. Cette approche conduit à une projection linéaire sur un plan 2D de paramètres non corrélés, de telle façon à maximiser la dispersion des vecteurs.

III.6.4 Dispositif expérimental et acquisition des signaux

L'acquisition des données d'émission acoustique est réalisée à l'aide d'un système MISTRAS à quatre voies (Euro Physical Acoustic). La chaine de mesure inclut quatre cartes d'acquisition numérique, deux préamplificateurs de 40dB et deux capteurs piézoélectriques larges bandes (PAC micro 80) ayant une fréquence de résonance de 322 KHz et une plage d'utilisation entre 20 KHz et 1MHz. L'acquisition des signaux est effectuée à l'aide du logiciel AEwin for PCI2 E3.52. Les deux capteurs sont fixés à la surface du matériau et maintenus avec des pinces (Figure 29). Le couplage entre la surface et le capteur est assuré par un gel silicone.

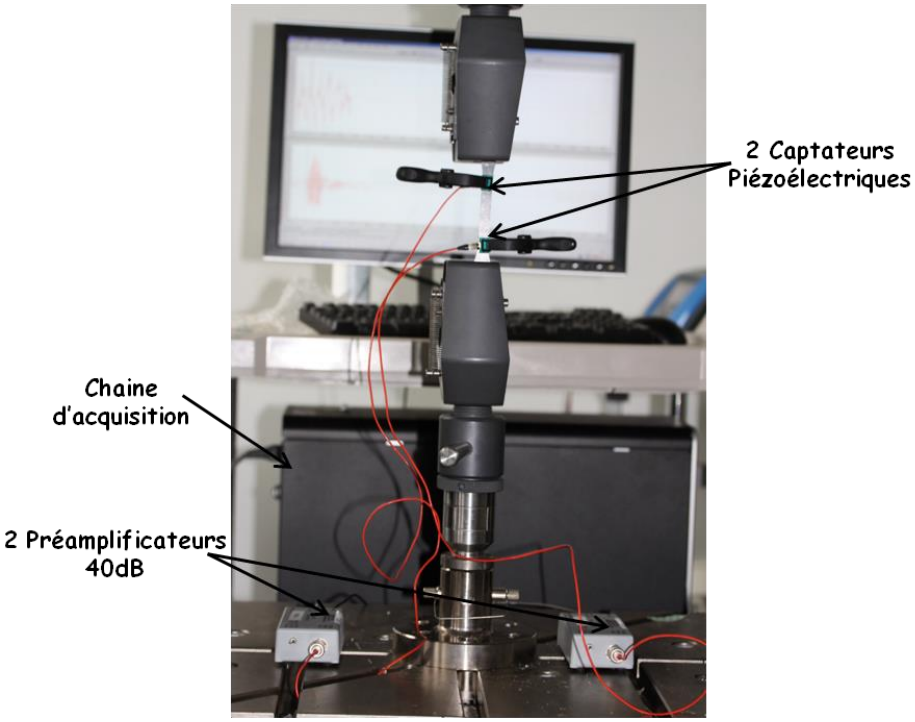


Figure 29 : Dispositif expérimental

De manière à contrôler le bon couplage, il est possible de réaliser un test automatique des capteurs (AST-Auto Sensor Test). Lors de ce test, les capteurs fonctionnent tour à tour en émetteur et récepteur. Tandis que l'un envoie une salve de 99dB, l'autre reçoit et vice versa. L'analyse de l'amplitude reçue par les deux capteurs donne une idée sur la qualité du couplage et aussi l'atténuation d'amplitude en fonction de la distance parcourue.

Le seuil est fixé le plus bas possible mais suffisamment haut pour filtrer le bruit de fond (aucune salve ne doit être enregistrée par les capteurs sur l'éprouvette au repos dans son environnement d'essai).

Certains paramètres doivent être fixés avant d'effectuer les enregistrements. Il faut s'assurer que les émissions proviennent bien des endommagements et non de bruits parasites. L'onde vibratoire doit remplir un certain nombre de critères de sélection. Pour sélectionner une onde, des fenêtres temporelles glissantes peuvent être fixées. Elles sont au nombre de trois :

- Peak Définition Time (PDT) : cette fenêtre sert à mesurer le temps de montée à l'amplitude maximum. Elle est activée dès le dépassement du seuil de détection fixe et permet d'éviter de prendre en compte des mesures faites sur des propagations rapides de faibles amplitudes, non représentatives d'un événement,
- Hit Définition Time (HDT) : cette fenêtre permet d'individualiser et séparer les échos des salves.
- Hit Lockout Time (HLT) : cette fenêtre détermine la durée d'inhibition de l'acquisition afin de ne pas détecter d'éventuels échos. Elle est déclenchée lorsque la condition remplie par le HDT est remplie.

Le Tableau 4 présente les valeurs couramment utilisées pour les matériaux composites et les paramètres d'acquisition.

Seuil (dB)	PDT (µs)	HDT (µs)	HLT (µs)	Gain Préampli (dB)	Filtres (KHz)		Fréquence d'échantillonnage (MHz)	Pré-Enregistrement (µs)	Taille de la Salve (Ko)
					Bas	Haut			
35	30	100	300	40	20	1000	2	50	2

Tableau 4 : Fenêtres temporelles utilisées pour l'acquisition des événements acoustiques

Le système d'acquisition est calibré avant chaque essai en utilisant la procédure du cassé de mine (technique développée par Hsu-Nielsen pour générer une source étalon artificielle d'ondes vibratoires élastiques simulant l'émission acoustique)[46]. Ce test permet d'estimer la vitesse de propagation et l'atténuation des ondes acoustiques dans le matériau.

Il est également nécessaire de procéder à un filtrage des salves qui proviennent de l'extérieur des capteurs (par exemple l'écrasement des talons dans les mors, bruits mécaniques venant de la traverse de la machine.....etc.). Ce filtrage est réalisé par comparaison de la différence des instants de détection de la salve au temps de propagation entre capteurs Δt. Si cette différence est supérieure à Δt, c'est que la source de la salve se trouve hors de la zone d'intérêt. Dans ce cas, elle n'est pas prise en compte.

Ce réglage est effectué en déterminant la célérité des ondes dans le matériau (Figure 30). Une onde acoustique est simulée hors zone entre capteurs avec un cassé de mine. Le temps de propagation, Δt, entre les capteurs est calculé (l'instant de détection de l'onde acoustique des capteurs est accessible via la fenêtre "Line Display" dans AEWin). Connaissant la distance Δd entre les capteurs, la célérité est calculée comme suit :

$$c = \frac{\Delta d}{\Delta t} \qquad \text{(eq.7)}$$

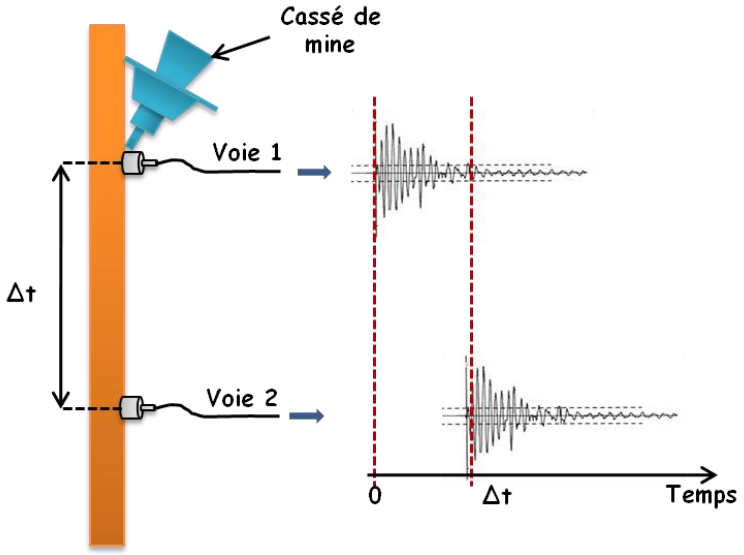


Figure 30 : Méthode de mesure du temps de propagation et la célérité

Par la suite, le filtrage sera effectué en entrant dans le logiciel AEWin le temps de propagation et la célérité calculée.
Il est possible de vérifier ce filtrage avec la fonction "localisation" qui fonctionne sur le même principe. Cette fonction filtre les différentes salves suivant leur forme, pour s'assurer qu'elles

soient représentatives d'un évènement acoustique et donc associées à un phénomène d'endommagement.

III.6.5 Identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement de la résine non chargée

La première étape consiste à réaliser une étude préliminaire sur la résine non chargée sous sollicitation statique, dans le but d'identifier les modes d'endommagement et leurs signatures acoustiques.

III.6.5.1 Les mécanismes d'endommagements de la résine non chargée

Des observations microscopiques avec le MEB ont été réalisées pour définir les différents modes d'endommagement de la résine vinylester sous sollicitation statique. La Figure 31 présente les clichés des différents modes observés.
La figure ci-dessous montre deux modes d'endommagement dans la résine seule après sollicitation, le premier est caractérisé par la microfissuration de la matrice (Figure 31 : a), et le deuxième mode par la coalescence de ces microfissures (Figure 31 : b).

Nos observations microscopiques sont en corrélation avec la littérature car plusieurs auteurs ont défini la présence de ces deux modes. En revanche, d'autres considèrent que la fissuration matricielle et la coalescence forment un seul mécanisme d'endommagement.

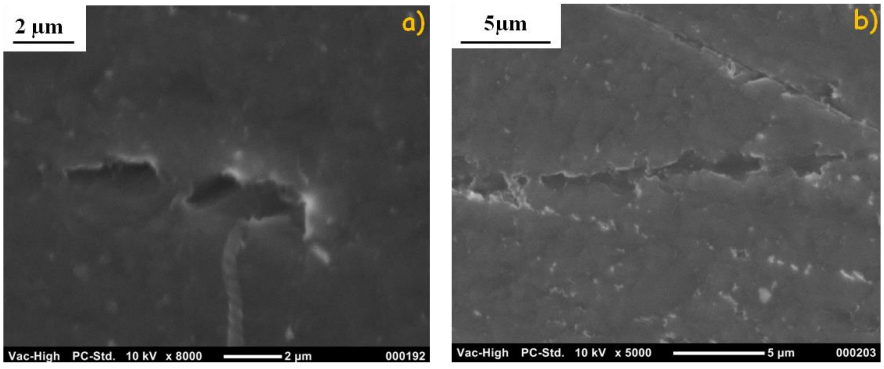


Figure 31 : Image MEB des mécanismes d'endommagement de la résine non chargée, a) 1er mode : microfissuration, b) 2ème mode : coalescence des microfissures

III.6.5.2 Suivi de l'activité acoustique

Nous avons réalisé des essais de traction effectués sur la résine seule avec une vitesse de déplacement de 0.5 mm/min à une température ambiante, en simultanée avec le suivi d'activité acoustique. Les paramètres d'acquisition utilisés sont décrits dans le paragraphe (§ III.6.4). Le but est d'analyser et d'identifier les signatures acoustiques des mécanismes sources de l'endommagement dans les matériaux.

La Figure 32 présente l'évolution des salves enregistrées pendant l'essai en phase avec la sollicitation. Le nombre des salves enregistrées reste faible en regard du caractère fragile de la résine thermodurcissable, il est de l'ordre de 250 salves.

Nous remarquons que les premières salves apparaissent après 1000 N et avant nous avons la mise en place des mors et la déformation élastique où les sources d'émission acoustique sont absentes.

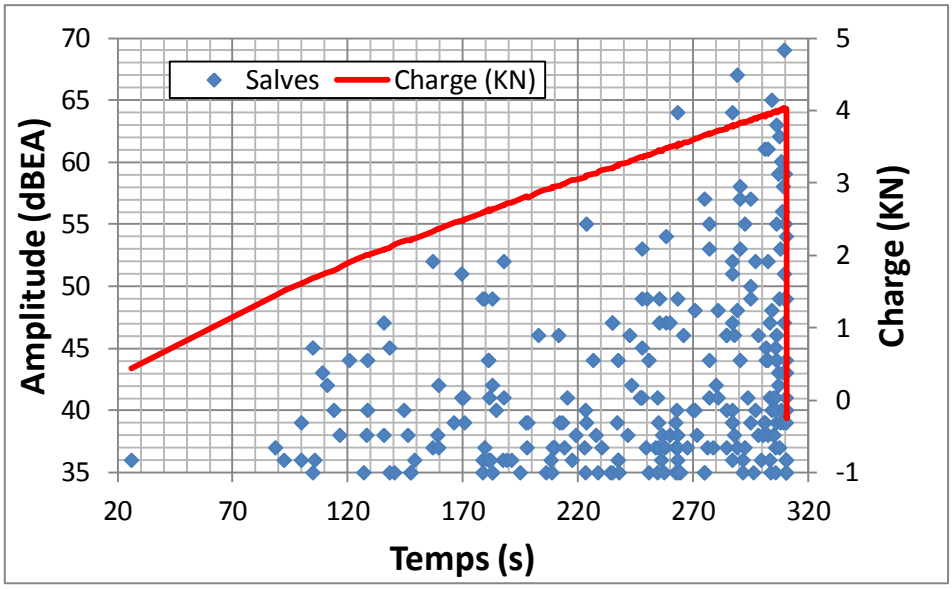


Figure 32 : Evolution des salves enregistrées pendant la sollicitation

Une analyse directe des données est appliquée avant la prise en compte d'une analyse automatique, dans le but de mettre en évidence les différents modes d'endommagement et d'apercevoir le nombre de classes existantes. Pour cela, nous analysons la courbe appelé « A. Pollock » et qui présente la distribution du nombre de salves en fonction de leur amplitude (Figure 33).

Nous remarquons la présence de deux pentes différentes, suivant « A. Pollock » chaque changement de pente correspond à l'apparition d'un nouveau mode d'endommagement, ce qui confirme la présence des deux modes observés. Nous avons deux classes confirmés.

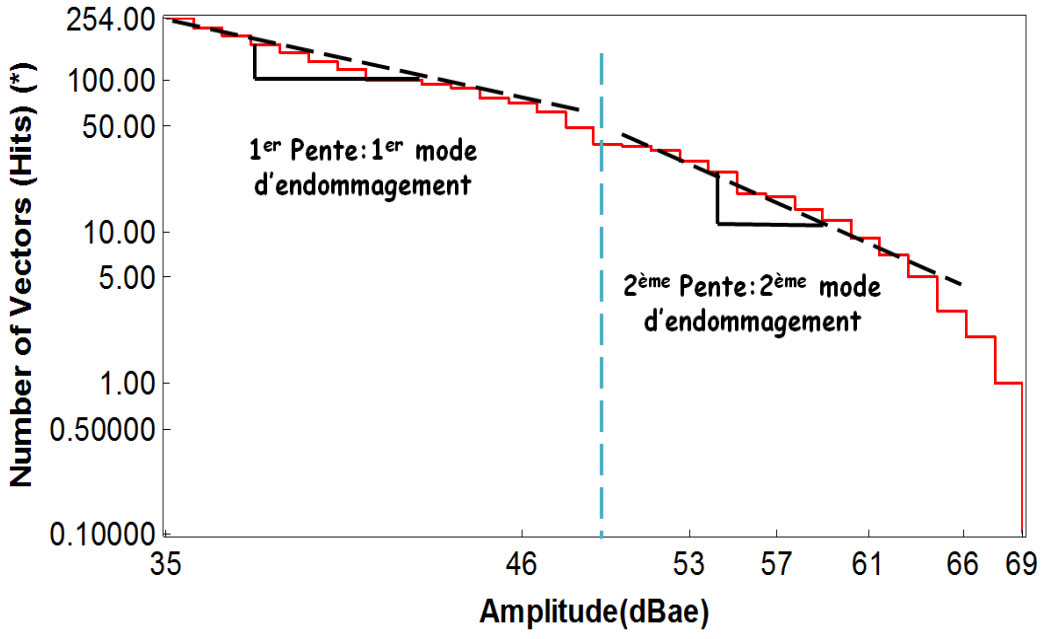


Figure 33 : Distribution du nombre des salves en fonction de leurs amplitudes

La discrimination des deux classes sera réalisée sur le logiciel de traitement statistique des données (Noesis 5.5) avec une classification non supervisée, en utilisant l'algorithme K-moyennes et un nombre de classe de 2 qui correspond au nombre des modes d'endommagements observés. Les descripteurs pertinents ont été choisis en analysant le dendrogramme de corrélation afin d'extraire les descripteurs non corrélés. Le tableau ci-dessous présente les différents descripteurs choisis de l'émission acoustique.

Numérotation	Descripteurs d'EA
0	**Temps de montée**
1	**nombre de coups au pic**
2	**énergie**
3	**durée**
4	**amplitude**
5	**fréquence moyenne**

Tableau 5 : Les descripteurs d'EA

L'algorithme K-moyennes a permis de dissocier deux populations, une à basse amplitude et l'autre à haute amplitude comme illustrée sur la Figure 34. L'attribution de ces populations à leurs mécanismes sources nécessite l'analyse de la chronologie d'endommagement dans le matériau. Logiquement et suivant la littérature, nous avons l'apparition des microfissures après le dépassement de la zone élastique qui est suivie par la coalescence de ces microfissures jusqu'à la rupture du matériau. Pour confirmer cette chronologie avec les données d'émission acoustique, une courbe de corrélation présente la distribution du nombre de salves cumulées en fonction du temps (Figure 35). Nous remarquons que la classe bleue apparaît en premier, et ensuite la deuxième classe rouge. Suite à ces analyses, nous attribuons la classe bleue à la microfissuration matricielle et la classe rouge à la coalescence des microfissures.

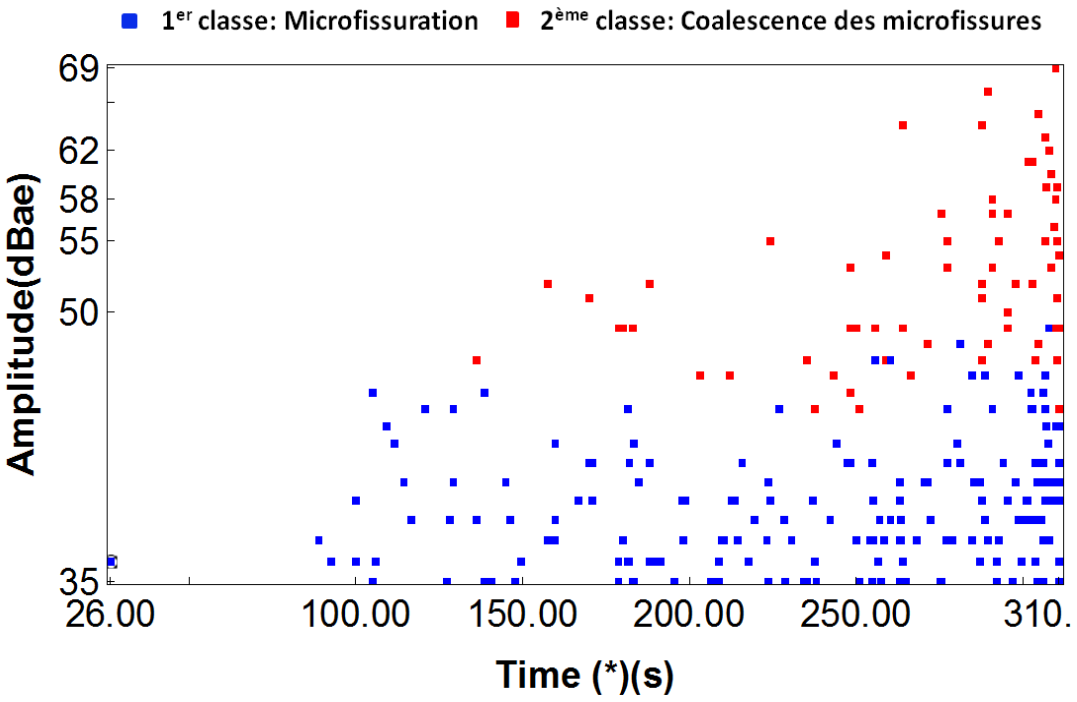


Figure 34 : Discrimination des différentes classes : Evolution de l'amplitude en fonction du temps

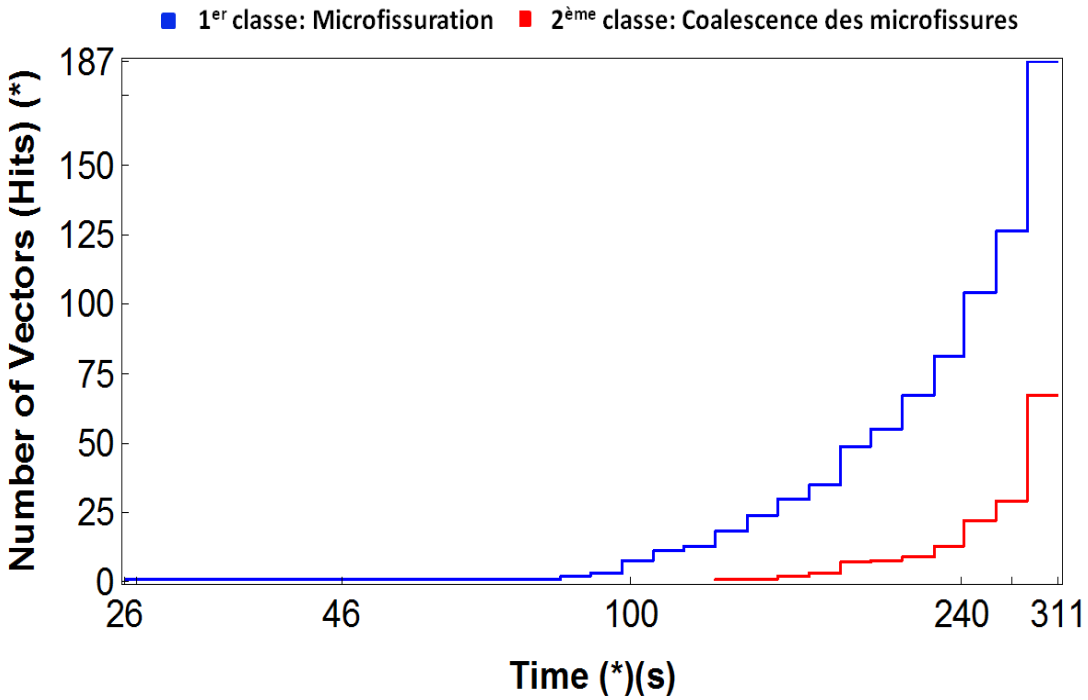


Figure 35 : Chronologie d'apparition des deux modes d'endommagement en fonction du temps

III.6.5.3 Synthèse

L'analyse statistique des données d'émission acoustique en corrélation avec les observations microscopiques a permis d'identifier les différents modes d'endommagement de la résine vinylester en statique et leurs signatures acoustiques. Le Tableau 6 représente les valeurs des paramètres temporels acoustiques pour chaque mode d'endommagement.

Mode d'endommagement	Amplitude (dB)			Energie absolue (aJ)			Durée (µs)			Temps de montée (µs)		
	Min	Max	moyenne	Min	Max	moyenne	Min	Max	moyenne	Min	Max	moyenne
Microfissuration matricielle	35	49	**≈ 39**	11	622	**≈ 124**	0	134	**≈ 22**	0	115	**≈ 9**
Coalescence des microfissures	43	69	**≈ 53**	400	43422	**≈ 4035**	31	230	≈ 83	2	41	**≈ 15**

Tableau 6 : Les paramètres temporels de signatures acoustiques de chaque mode d'endommagement

Pour chaque mécanisme d'endommagement, nous avons prélevé la forme d'onde correspondante (Figure 36 et Figure 37). Nous constatons que la microfissuration est caractérisée par une onde à faible durée et amplitude, contrairement à la coalescence des microfissures où nous trouverons une durée plus grande et une forte amplitude.

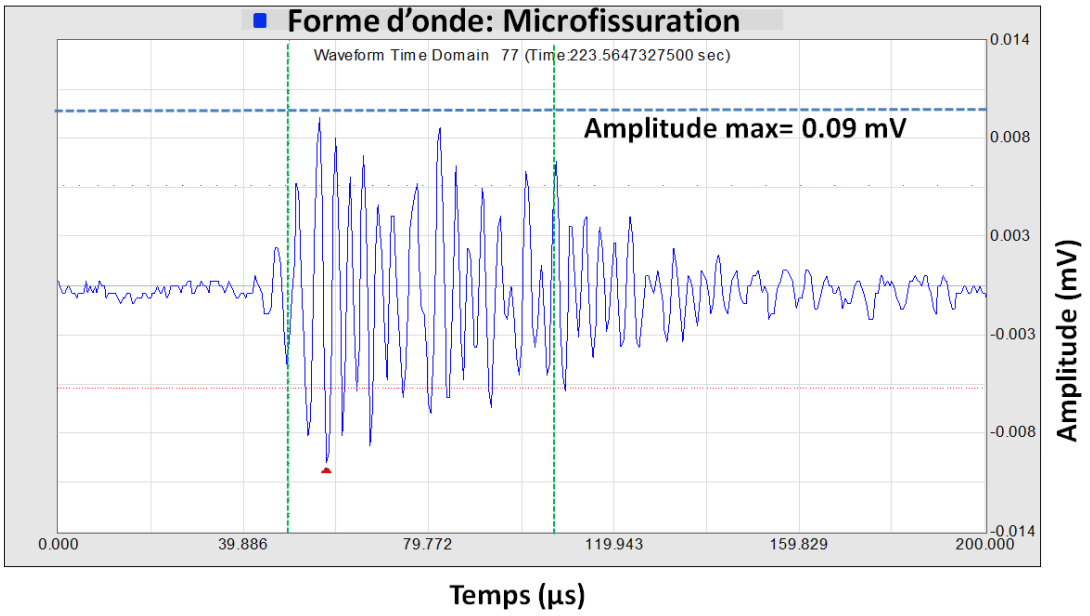


Figure 36 : La forme d'onde de la signature de la microfissuration matricielle

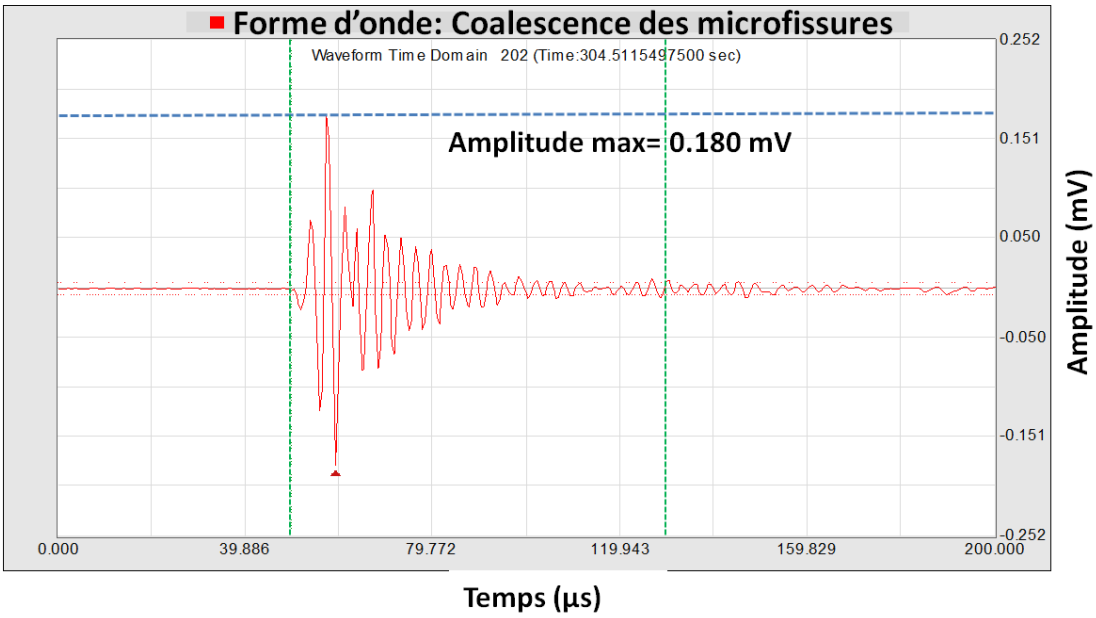


Figure 37: La forme d'onde de la signature de la coalescence des microfissures

III.6.6 Identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée

Cette partie portera sur l'analyse des mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée et l'identification des signatures acoustiques propres à chaque mode d'endommagement source.

Dans un premier temps, un suivi d'émission acoustique sera réalisé sur un matériau hétérogène nano-chargé réalisé par un mélangeage sans efforts de cisaillement (procédé 1). La comparaison avec le matériau homogène permettra de montrer la dépendance des mécanismes d'endommagement et de leurs signatures acoustiques à la qualité de la dispersion et la taille des charges dans la matrice.

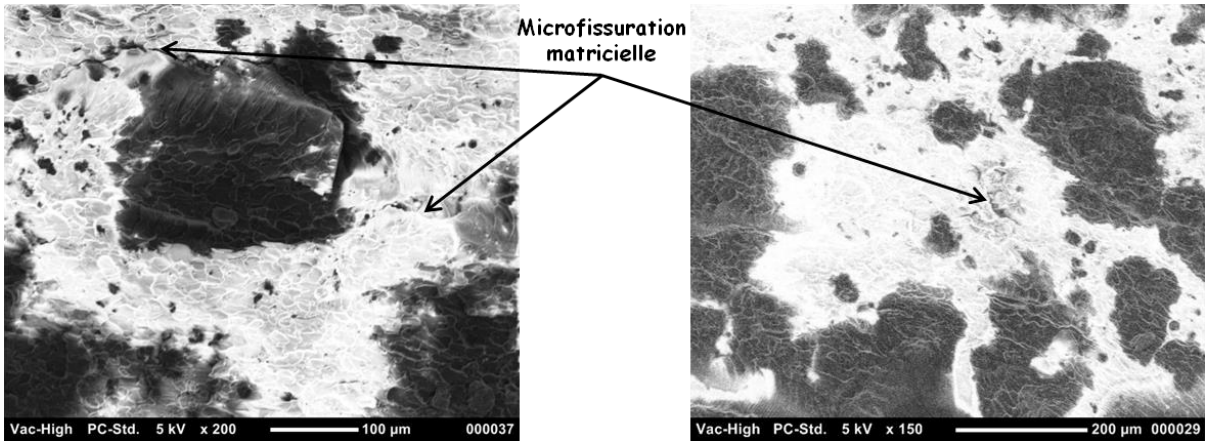
Nous chercherons également à expliquer l'absence de rigidification de la résine par les charges de noir de carbone à travers une analyse des paramètres acoustiques des différents modes de rupture.

III.6.6.1 Matériau hétérogène : mélange sans effets de cisaillement

Le matériau étudié est une résine vinylester chargée à 20% de noir de carbone, la dispersion des charges est réalisée par un simple mélange sans effort de cisaillement (procédé : 1) d'où le caractère hétérogène du matériau. Les conditions expérimentales de mesure sont les mêmes que précédemment.

III.6.6.1.1 Mécanisme d'endommagement

L'analyse de la microstructure des échantillons de la résine nano-chargée après sollicitation par le MEB a permis d'observer les différents modes d'endommagement (Figure 38). Nous constatons la présence de trois modes : le premier mode se traduit par la microfissuration matricielle, le deuxième mode par la coalescence des microfissures et le troisième mode par la libération des fissures préexistantes jusqu'à la rupture des granulés (Figure 38).



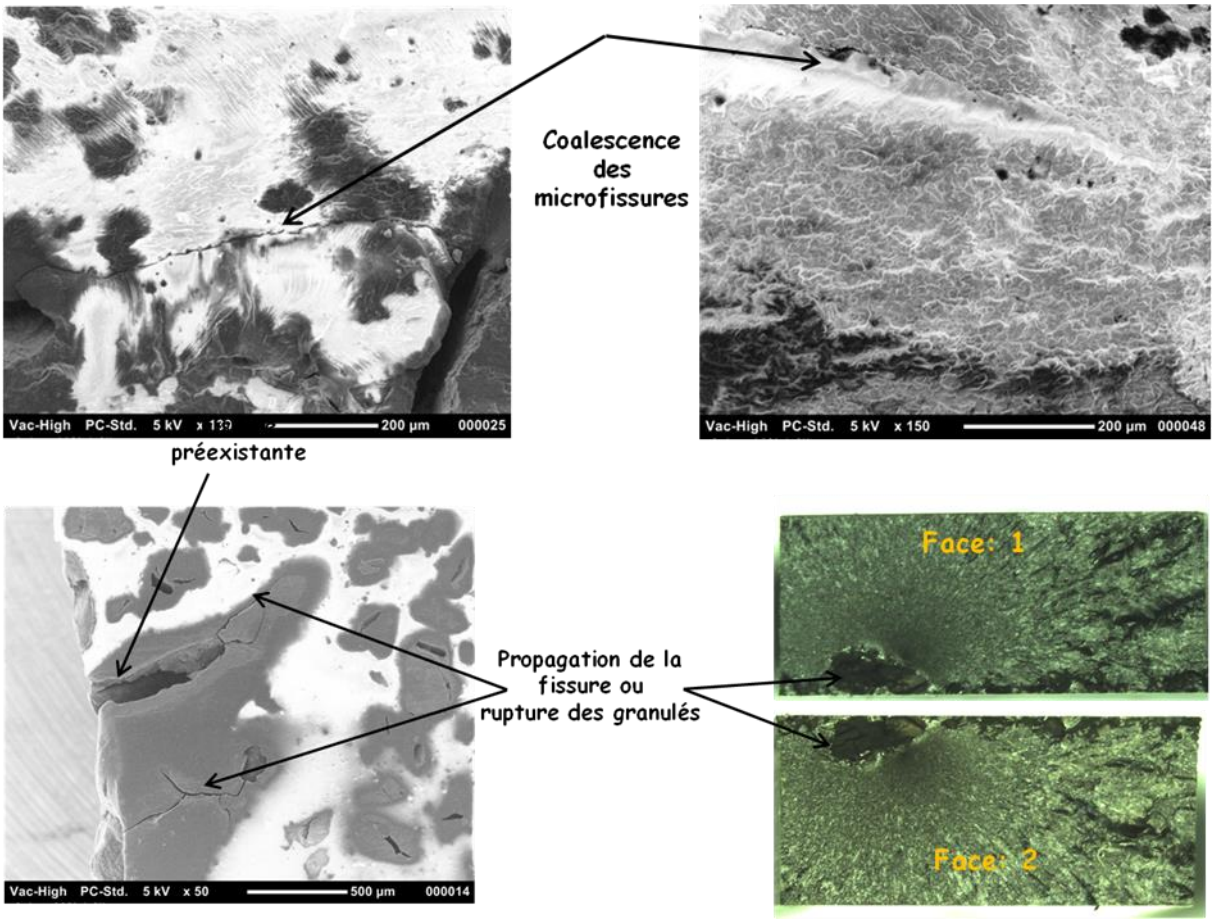


Figure 38 : Image microscopique des différents mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée (Procédé 1)

III.6.6.1.2Suivi de l'activité acoustique

La Figure 39 présente l'évolution des salves enregistrées pendant l'essai. Le matériau est faiblement émissif en terme de sources acoustiques. Le nombre des salves enregistré est très faible, en raison du caractère fragile de la résine et la présence des granulés qui provoque une rupture prématurée.

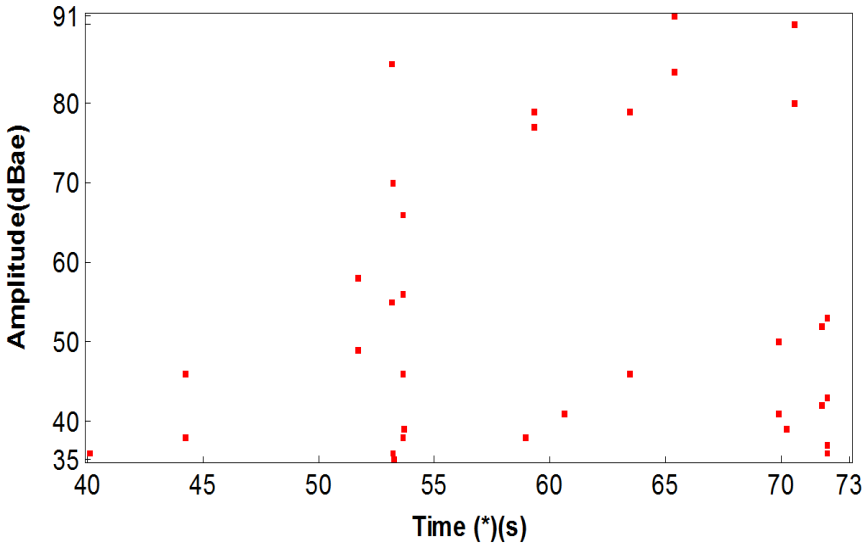


Figure 39 : Evolution des salves enregistrées pendant la sollicitation

Une analyse directe a été réalisée avec le graphe de corrélation (Figure 40) (A. Pollock) pour extraire le nombre de classes correspondantes aux mécanismes d'endommagements observés.
Nous observons trois pentes différentes qui peuvent être attribuées aux mécanismes suivants :

- 1er pente : Microfissuration ;
- 2ème pente : Coalescence des microfissures ;
- 3ème pente : Propagation et libération des fissures préexistantes.

Il y a donc bien une cohérence entre le nombre de mode d'endommagement observé et le nombre de classes issu du graphe de corrélation.

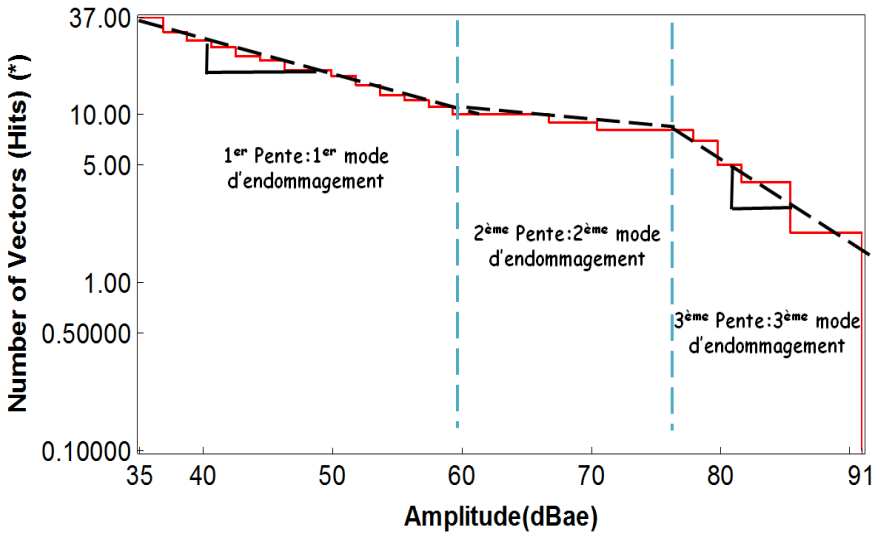


Figure 40 : Distribution du nombre des salves en fonction de leurs amplitudes

Dans un premier temps, la discrimination des différentes classes est réalisée manuellement en s'appuyant sur différents graphes de corrélation et la connaissance des caractéristiques acoustiques des modes identifiés pour la résine non chargée. Par la suite, le résultat obtenu est comparé à une discrimination non supervisée en utilisant l'algorithme K-moyennes et les descripteurs les moins corrélés comme : le temps de montée, le nombre de coups au pic, coups au pic, l'amplitude, la fréquence de réverbération, l'énergie absolue, et la durée.
Le graphe ci-dessous (Figure 41) illustre la discrimination finale des différentes classes et leurs modes d'endommagements sources.
Nous constatons une chronologie d'endommagement similaire à celle de la résine non chargée, où nous avons l'apparition de la microfissuration matricielle suivie de la coalescence des microfissures. Il y a également la manifestation d'une troisième classe à haute amplitude, et qui est attribuée à la propagation des fissures préexistantes jusqu'à la rupture des granulés (Figure 38).

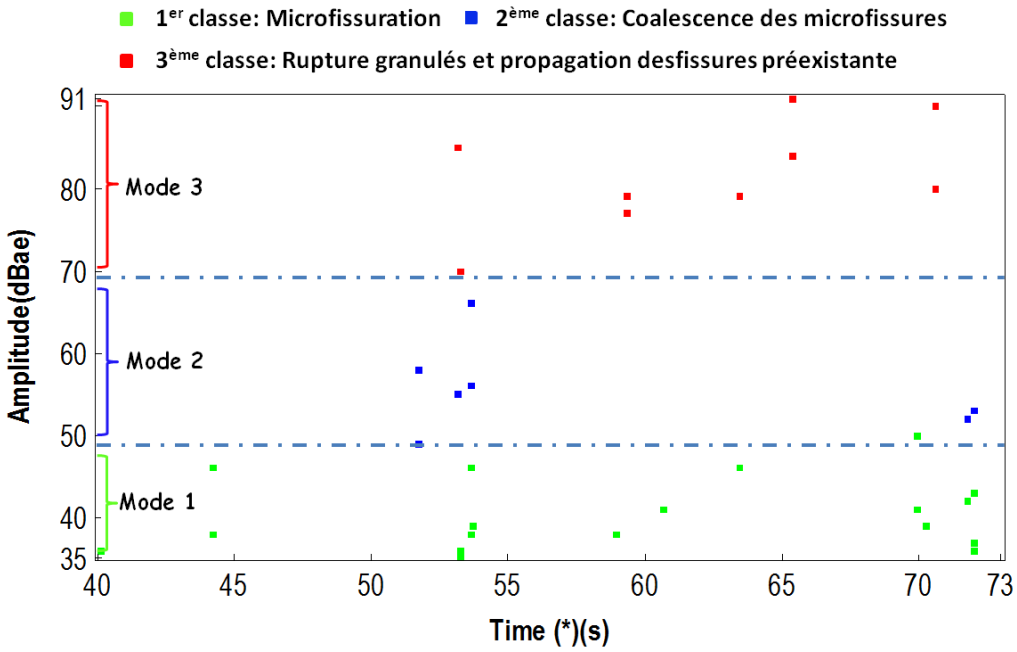


Figure 41 : Discrimination manuelle et non supervisée des différentes classes

III.6.6.1.3 Synthèse

L'analyse statistique des données d'émission acoustique en corrélation avec les observations microscopiques a permis d'identifier les différents modes d'endommagement de la résine nano-chargée sans efforts de cisaillement. Le Tableau 7 présente les valeurs des paramètres temporels acoustiques pour chaque mode d'endommagement.

		Mode d'endommagement		
		Microfissuration matricielle	**Coalescence des microfissures**	**Propagation des fissures préexistantes**
Amplitude (dB)	**Min**	35	49	70
	Max	50	66	91
	Moyenne	**40**	**56**	**82**
Energie absolue (aJ)	**Min**	17	1057	39760
	Max	638	14277	788303
	Moyenne	**153**	**6063**	**316131**
Durée (µs)	**Min**	0	79	120
	Max	192	326	765
	Moyenne	**30**	**148**	**481**
Temps de montée (µs)	**Min**	0	3	5
	Max	71	38	48
	Moyenne	**9**	**16**	**21**

Tableau 7 : Les paramètres temporels de signatures acoustiques de chaque mode d'endommagement

Le matériau nommé hétérogène est caractérisé par la présence de trois modes d'endommagement. L'existence du troisième mode est inhérente à la présence des granulés de grande taille fissurés. Il est caractérisé par des valeurs extrêmes des paramètres de la signature acoustique. Nous avons en effet une ouverture de la fissure en mode I jusqu'au dépassement de la contrainte maximale pour laquelle la fissure devient instable et se libère brutalement dans la matrice.

III.6.6.2 Matériau homogène : mélangeage à haut cisaillement

Le matériau étudié est une résine vinylester chargée à 20% de noir de carbone, la dispersion des charges est réalisée par un mélange à haut cisaillement (procédé 3), avec un processus de mise en œuvre optimisé (post cuisson et dégazage sous vide). Les conditions expérimentales de mesure sont les mêmes que précédemment.

Nous rappelons que le processus de dégazage n'est pas maîtrisé, donc pour cette raison le suivi par émission acoustique est réalisé sur cinq éprouvettes de plaques différentes et l'analyse des données est effectuée sur celle qui a moins de porosité.

III.6.6.2.1 Les mécanismes d'endommagements

L'analyse de la microstructure des échantillons de la résine nano-chargée par le MEB après sollicitation a permis d'observer les différents modes d'endommagement (Figure 42). Nous constatons la présence de deux modes : le premier traduit la fissuration ou la rupture des agglomérats de noir de carbone, et le deuxième est attribué à la fissuration matricielle, et la propagation des fissures des agglomérats vers la matrice. En revanche, nous constatons qu'après réduction de la taille des granulés, nous avons une meilleure interface matrice/charge qui est montrée par l'absence de la décohésion de cette interface.

Les observations microscopiques réalisées sur l'échantillon choisi confirment l'absence de la porosité.

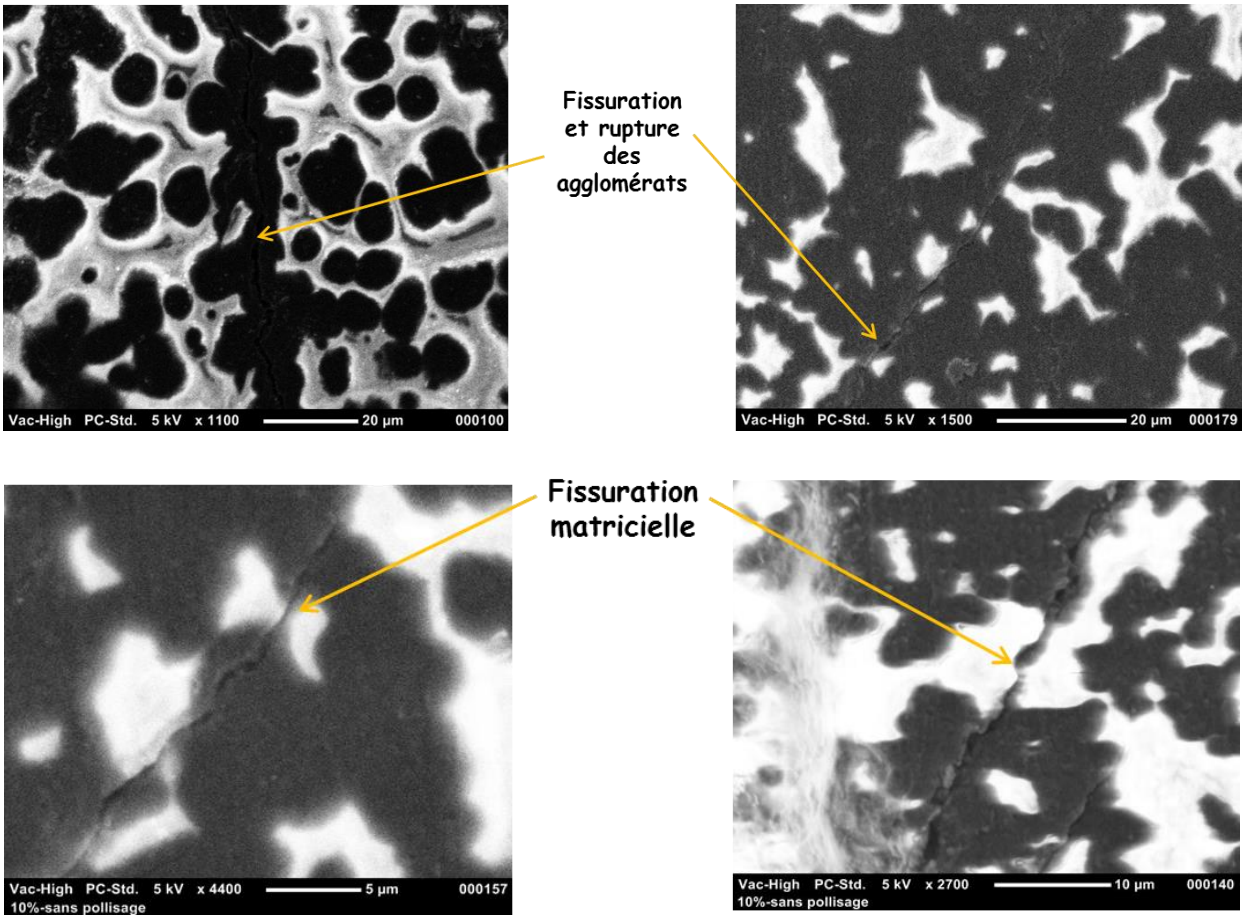


Figure 42 : Image microscopique des différents mécanismes d'endommagement de la résine nano-chargée (Procédé 3)

III.6.6.2.2 Suivi de l'activité acoustique

La Figure 43 présente l'évolution des salves enregistrées pendant l'essai en fonction de la charge appliquée. Nous remarquons que, cette fois, les salves apparaissent à faible charge contrairement à la résine non chargée. Ce phénomène a été observé précédemment (§.II.2) car la dégradation de la résine chargée est plus précoce en raison des charges, d'où l'influence des charges sur le déclenchement des mécanismes d'endommagements.

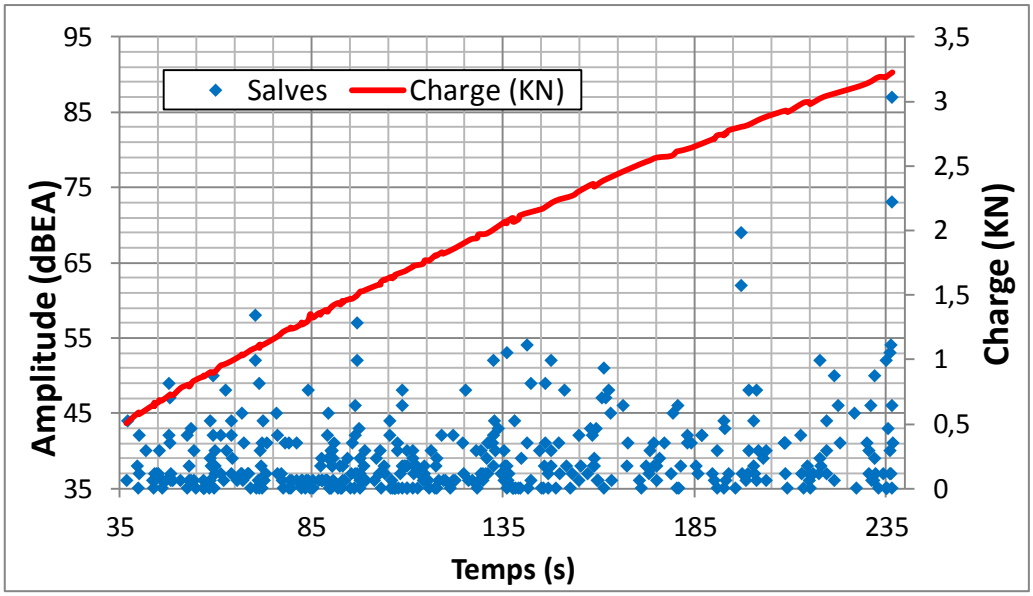


Figure 43 : Evolution des salves enregistrées pendant la sollicitation

Une analyse en composant principale (ACP) est réalisée afin de maximiser la dispersion des populations et d'extraire le nombre de classes existant en corrélation avec les observations microscopiques. Cette projection est effectuée sur des descripteurs qui ont été choisis en analysant la courbe de corrélation. Ces descripteurs sont : le temps de montée, le nombre de coups au pic, l'amplitude, la fréquence de réverbération et l'énergie absolue.
La courbe (Figure 44) présente la projection des données d'EA en 2D, nous distinguons deux populations permettant de confirmer la présence de deux classes.

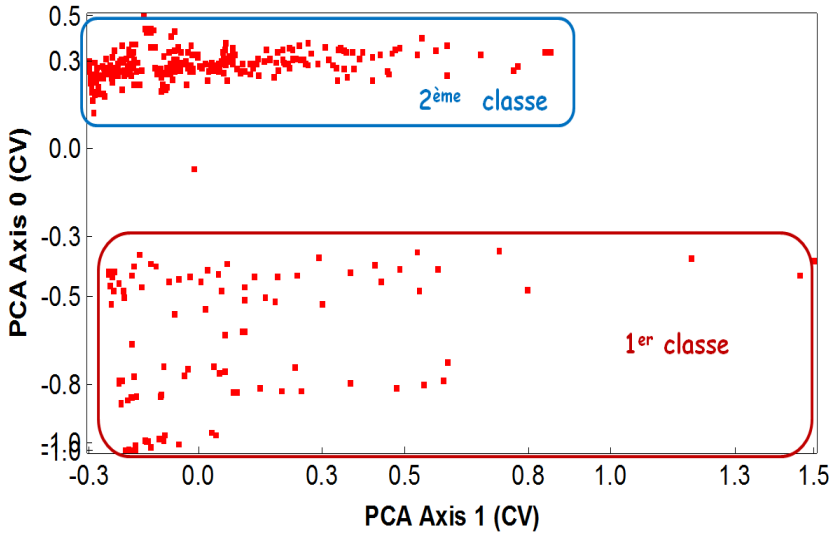


Figure 44 : Projection linéaire sur un plan 2D de paramètres non corrélés

La discrimination des différentes classes s'est avérée très difficile malgré la connaissance des mécanismes d'endommagement et du nombre de classes. Une forte dépendance des paramètres peuvent engendrer de la confusion dans l'analyse des graphes de corrélation. Une analyse multi-variable se révèle nécessaire.

Cette analyse est réalisée par la méthode des k-moyennes avec une mesure de distance euclidienne et un nombre de classes k qui est égale 2. Par conséquent, nous nous sommes basés sur une évaluation de la discrimination par le calcul de l'indice Davies & Bouldin. Le Tableau 8 présente la variation d'indice Rij en fonction du nombre de classes choisies.
Au vu du résultat trouvé, nous constatons que le choix de 2 classes s'harmonise parfaitement avec les mécanismes observés et les analyses directes réalisées. De plus, ce choix présente un indice Rij minimum.

Nombre de classe	Indice Rij
2	3.86
3	6.96
4	6.00

Tableau 8 : Variation d'indice Davies & Bouldin en fonction du nombre de classes

La discrimination des classes par l'algorithme k-moyennes est illustrée dans la Figure 45. Nous distinguons deux classes, une classe schématisée par une faible énergie, et l'autre par une forte énergie. Une classe sera attribuée à la fissuration et à la rupture des agglomérats de noir de carbone. Et la deuxième à la fissuration matricielle, et la propagation des fissures des agglomérats vers la matrice.

D'après la littérature, les agglomérats sont des agrégats liés avec des liaisons à faible énergie [47,48] type hydrogènes et Van der waals. Par conséquent, la rupture des agglomérats sera la source des salves présentant une faible énergie. La classe bleue est donc attribuée à la rupture et à la fissuration des agglomérats.

La classe rouge contient deux modes avec des signatures acoustiques proches : la fissuration matricielle, et la propagation des fissures des agglomérats vers la matrice. Cette classe sera nommée : fissuration matricielle

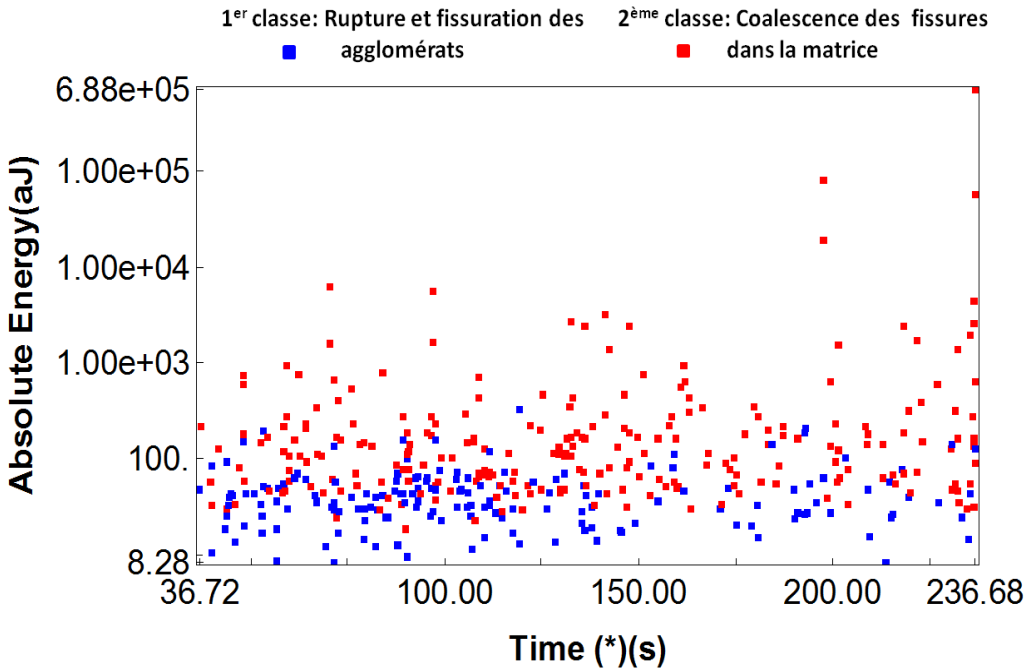


Figure 45 : Discrimination non supervisée des différentes classes

L'analyse de la courbe de corrélation ci-dessous qui présente la distribution du nombre de salves cumulées en fonction du temps (Figure 46), a pour objectif de comprendre la chronologie d'endommagement entre les deux modes.

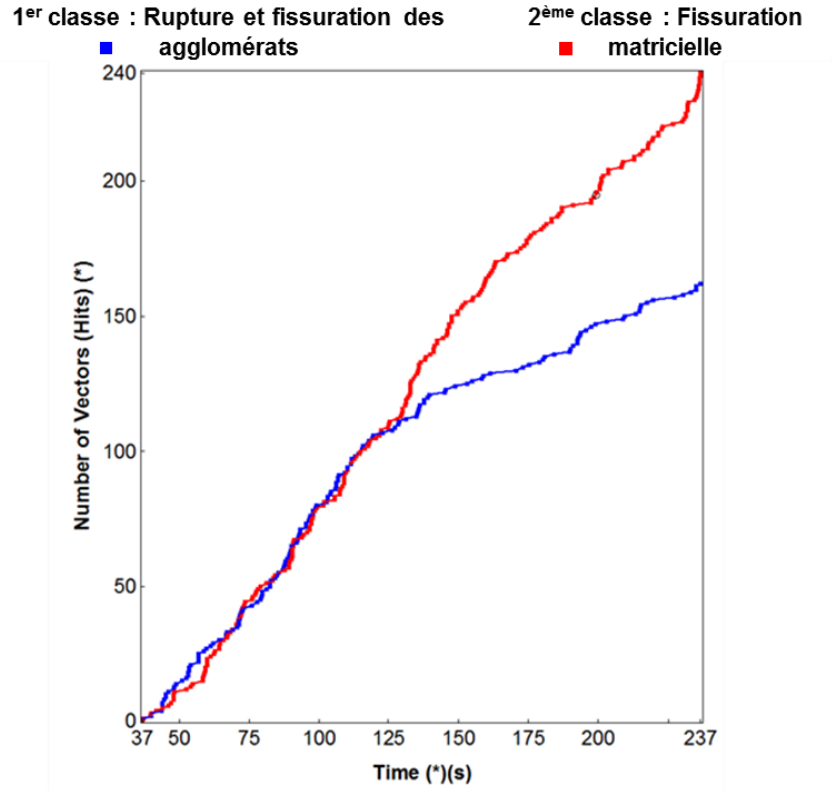


Figure 46 : Chronologie d'apparition des deux modes d'endommagement en fonction du temps

Nous remarquons que les deux phénomènes coexistent depuis le début de la sollicitation, ensuite la densité de dégradation d'agglomérats diminue à partir de 150 ms, en revanche, les évènements due à la fissuration matricielle continue à évoluer constamment dans le temps.

La diminution de la densité de dégradation des agglomérats peut être liée aux phénomènes suivants :

- L'état de dégradation de la résine qui ne permet plus le transfert de contraintes vers l'agglomérat ;
- La densité de fissuration dans les agglomérats devient importante, ce qui engendre un changement de régime d'endommagement (coalescence des fissures des agglomérats dans la matrice).

III.6.6.2.3 Synthèse

L'analyse statistique des données d'émission acoustique en corrélation avec les observations microscopiques a permis d'identifier les différents modes d'endommagement de la résine nano-chargée en statique, et leurs signatures acoustiques. Le Tableau 9 présente les valeurs des paramètres temporels acoustiques pour chaque mode d'endommagement.

		Mode d'endommagement	
		Rupture agglomérats	**Fissuration matricielle**
Amplitude (dB)	**Min**	35	35
	Max	45	87
	Moyenne	**37**	**41**
Energie absolue (aJ)	**Min**	8	18
	Max	326	687713
	Moyenne	**49**	**3816**
Durée (µs)	**Min**	0	3
	Max	67	1440
	Moyenne	**9**	**43**
Temps de montée (µs)	**Min**	0	2
	Max	3	57
	Moyenne	**0.4**	**12**

Tableau 9 : Les paramètres temporels de signatures acoustiques de chaque mode d'endommagement

Nous constatons que les caractéristiques acoustiques de la fissuration matricielle pour le matériau homogène sont proches de celles trouvées pour la résine seule (§ :III.6.5.3). Par ailleurs, quelques salves de cette classe sont caractérisées par une forte amplitude et une énergie importante. Ces salves sont probablement les sources de propagation de fissures des agglomérats vers la matrice. Ces valeurs extrêmes expliquent que l'énergie de propagation des fissures en présence des agglomérats est plus importante que celle de la résine seule. En effet, cette propagation dépend des concentrations de contrainte présentes au niveau de l'interface et de la forme des agglomérats. La libération de la fissure de l'agglomérat vers la matrice engendrant des événements acoustiques à haute énergie (Figure 47).

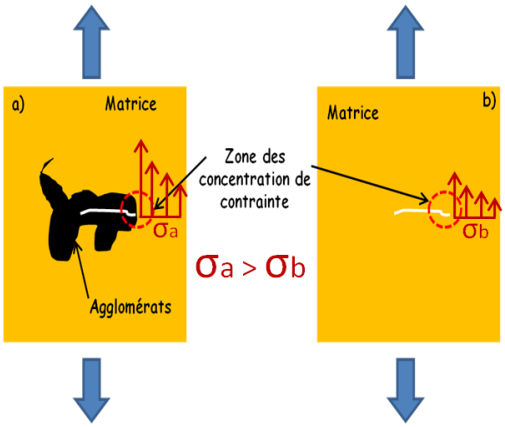


Figure 47 : Schématisation des concentrations de contrainte autour des fissures

En revanche, la rupture des agglomérats est caractérisée par une faible énergie et une faible amplitude étant donné que l'agglomérat possède des liaisons à faible énergie. En effet, la sollicitation de la résine chargée provoque directement la dégradation des agglomérats de noir de carbone, que ne contribuent pas à l'amélioration significative de la rigidité de la matrice.

Pour améliorer cette situation, il faut réduire la taille des agglomérats jusqu'à l'obtention d'agrégats qui sont des particules rassemblées par de fortes liaisons, et qui contribuent au renforcement des polymères. Dans notre cas, la température a été l'obstacle contraignant pour la réduction de la taille des charges pendant la phase de dispersion et de mise en œuvre (cf chapitre II).

IV. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était l'étude de l'impact des nano-charges conductrices de noir de carbone sur le comportement mécanique de la résine vinylester.

La dispersion de noir de carbone par un simple mélangeage a conduit à une dégradation du comportement mécanique de la résine, cela s'est traduit par une baisse de rigidité et une rupture prématurée. Les analyses qui ont été menées à l'échelle microscopique, ont permis de comprendre que cette dégradation est liée à la mauvaise dispersion et à la présence des granulés fissurés.

Pour remédier à ce problème, une dispersion par mélangeur à haut cisaillement a été proposée pour réduire la taille des granulés et offrir une meilleure dispersion sans défaut initial dans le matériau. Malgré cette amélioration, nous avons constaté une perturbation du comportement mécanique en présence de noir de carbone. L'analyse des différentes hypothèses a montrée que cette perturbation est inhérente au processus de polymérisation et que la résine chargée est fortement sensible à la post cuisson.

Nous avons aussi montré que le noir de carbone ne perturbe pas la formation des liaisons covalentes entre les chaines macromolécules pendant la réticulation. De plus, la porosité formée pendant le brassage n'a aucun impact sur la variation du module élastique. En revanche cette porosité est la source principale provoquant l'amorçage qui conduit à la rupture prématurée.

Le résultat final sur l'effet de la rigidification de la matrice en présence des charges de noir de carbone, a montré une tendance à l'amélioration de la rigidité sans renforcement remarquable. Pour comprendre ce phénomène, une analyse des mécanismes d'endommagement et un suivi par émission acoustique a été réalisé.

Le suivi d'endommagement par émission acoustique en corrélation avec des observations microscopiques des différents mécanismes d'endommagements a été réalisé sur deux matériaux différents :

- *Matériau homogène où les charges de noir de carbone sont dispersées avec un mélangeur à haut cisaillement ;*
- *Matériau hétérogène où les charges de noir de carbone sont dispersées avec un simple mélangeage sans efforts de cisaillement.*

La discrimination des données d'émission acoustique sur les deux matériaux a permis de distinguer les signatures acoustiques suivantes :

Matériau hétérogène : trois modes d'endommagements

- *Fissuration matricielle est caractérisée par une faible amplitude*
- *Coalescence des microfissures est caractérisée par une amplitude moyenne ;*
- *Libération des fissures préexistantes est caractérisée par une forte amplitude*

Matériau homogène : deux modes d'endommagement

- *Fissuration des agglomérats est caractérisée par une faible énergie ;*
- *Fissuration matricielle et propagation des fissures des agglomérats vers la matrice sont caractérisées respectivement par une moyenne et forte énergie.*

Cette étude nous a permis aussi de conclure que le procédé de mise en œuvre, au travers de l'état de dispersion est un paramètre essentiel qui influe directement sur le nombre et la diversité des mécanismes d'endommagement, et leurs signatures acoustiques. De même, l'amélioration de la rigidité de la matrice dépend de l'énergie caractérisant la liaison entre les particules de noir de carbone.

Références bibliographique

[1] J. Berriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, P. Sotta, "***Filler-□"elastomer interaction in model filled rubbers, a 1h nmr study***", Journal of Non-Crystalline Solids, 719-724, (2002)

[2] B. Fiedler, F. H. Gojny, M.H. Wichmann, M. C. Nolte, K. Schulte, "***Fundamental aspects of nano-reinforced composites***", Composites Science and Technology, 3115-3125, (2006)

[3] E.Chabert, L.Chazeau, C. Gauthier, R. Dendievel, J.Y. Cavaillé, "***Nanocomposites base polymère, renforcés par des particules rigides***", Mechanics & Industry, 489-496, (2004)

[4] H.S. Khare, D.L. Burris, "***A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion***", Polymer, 719-729, (2010)

[5] S. H. Kim, J. W. Jung, S. H. Yum, J. M. Park, J. K. Park, W. I. Lee, "***Effect of dispersion state on mechanical properties of cnt/epoxy nanocomposite***", 14TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, (2010)

[6] Y. Breton, J.P. Salvetat, G. Désarmot, S. Delpeux, C. Sinturel, F. Béguin, S. Bonnamy, "***Fonctionnalisation de nanotubes de carbone multiparois fonctionnalisation de nanotubes de carbone multiparois: proprietes mecaniques de matrices epoxy renforcees par les nanotubes***", Matériaux , (2002)

[7] Tekmen, C;Ozdemir, I;Cocen, U;Onel, K, "***The mechanical response of alâ€ -si-€ "mg/sicp composite: influence of porosity***", Materials Science and Engineering: A, 365-371, (2003)

[8] T. D. Dudderar, P. G. Simpkins, "***Laser speckle photography in a fluid medium***", nature, 45-47, (1977)

[9] R. Grousson, S. Mallick, "***Study of flow pattern in a fluid by scattered laser light***", Applied Optics, 2334-2336, (1977)

[10] D. B. Barker, M. E. Fourney, "***Measuring fluid velocities with speckle patterns***", Optics Letters, 135-137, (1977)

[11] M.A. Sutton, W.J. Wolters , W.H. Peters , W.F. Ranson , S.R. McNeill , "***Determination of displacements using an improved digital correlation method***", Image Vision and Computing, 133-139, (1983)

[12] P. J. Burt, C. Yen, X. Xu, "***Local correlation measures for motion analysis: a comparitive study***", proceeding conf. on Pattern Recognition and Image Processing, (1984)

[13] H. François, S. Roux, "***Correli q4: a software for "finite-element" displacement field measurements by digital image correlation***", internal report No. 269, (2008)

[14] T. J. Lewis, "***Interfaces: nanometric dielectrics***", Journal of Physics D : Applied, 202–212, (2005)

[15] R. W. Siegel, "***Physics of new materials***", Materials Science, , (1994)

[16] C. PARIS, G. BERNHART, P.A. OLIVIER , O.De ALMEIDA, "***Influence de cycles de cuisson rapides sur le préimprégné aéronautique m21/t700 : suivi de polymérisation et propriétés mécaniques***", Comptes Rendus des JNC 17, (poitiers 2011)

[17] Q. L. Thuy , "***Qualification mécanique de composites à base de polymères recyclés et de fibres végétales. caractérisation des mécanismes de rupture par imagerie numérique***", ECOLE NATIONALE SUPERIEURE de MECANIQUE et d'AEROTECHNIQUE, Université de Poitiers, (2004)

[18] N. Divinis, M. Kostoglou, T.D. Karapantsios, V. Bontozoglou, "***Self-similar growth of a gas bubble induced by localized heating: the effect of temperature-dependent transport properties***", Chemical Engineering Science, 1673-1683, (2005)

[19] Y. Lerdu, "***Etude de la porosite dans les materiaux composites stratifies aeronautiques***", DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, Génie Mécanique, Mécanique et matériaux, (2009)

[20] A. Sabra, "***Chimie de resines epoxydes et polyurethanne***", INTERDESCO, (2003)

[21] Kim, Byung Chul;Park, Sang Wook;Lee, Dai Gil, "***Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite***", Composite Structures, 69-77, (2008)

[22] D. Zhang, L. Ye, S. Deng, J. Zhang, Y. Tang, Y. Chen, "***Cf/ep composite laminates with carbon black and copper chloride for improved electrical conductivity and interlaminar fracture toughness***", Composites Science and Technology, 412-420, (2012)

[23] F. H . Gojny, M. H. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, "***Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1525-1535, (2005)

[24] C. Thomas, "***Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone/matrice polyamide: application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type iv***", École doctorale ParisTech : Science des Métiers de l'Ingénieur, (2011)

[25] S. Blassiau, "***Modelisation des phenomenes microstructuraux au sein d'un composite unidirectionnelcarbone/epoxy et prediction de duree de vie : controle et qualification de reservoirs bobines***", Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2005)

[26] NF A 09-350 07-84, "***Vocabulaire utilisé en émission acoustique***", Association française de normalisation, (AFNOR)

[27] T. M. ELY, E. V. K. HILL, "***Longitudinal splitting and fiber breakage characterization in graphite epoxy using acoustic emission data***", Materials evaluation, 288-294, (1995)

[28] R. Berbaoui, A. El Mahi, R. El Guerjouma, "***Analyse par émission acoustique de l'endommagement et de la rupture du béton polymère en fluage***", Comptes Rendus des JNC 16, (Toulouse 2009)

[29] M.L. Benzeggagh, S.Barre , B.Echalier , R. Jacquemet , "***Etude de l'endommagement de matériaux composites à fibres courtes et à matrice thermoplastique***", JNC Journées Nationales de Composites, 703-, (1992)

[30] Chen O., Karandikar P., Takeda N., Kishi T., "***Characterization of a glass-matrix composite: non destructive testing and evaluation***", Acoustic emission, 869-878, (1992)

[31] S. Barre , M.L. Benzeggagh , "***On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene***", Composites, 369-376, (1994)

[32] J. Karger-kocsis, T. Harmia,T. Cziganty , "***Comparison of the fracture and failure behavior of polypropylene composites reinforced by long glass fibers and by glass mats***", Composites Science and Technology, 287-298, (1995)

[33] O. Ceysson , M. Salvia, L. Vincent, "***Damage mechanisms characterisation of carbon fibre/epoxy composite laminates by both electrical resistance measurements and acoustic emission analysis***", Scripta Materialia, 1273-1280, (1996)

[34] S. E. Hamdi, "***Contribution au traitement du signal pour le contrôle de santé in situ de structures composites : application au suivi de température et à l'analyse des signaux d'émission acoustique***", Ecole doctorale de l'université du Maine, (2012)

[35] A. Alouaer, "***Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales***", Ecole doctorale Sciences, technologies, santé (Reims, Marne)., (2011)

[36] C. Bonnafous, "***Analyse multi échelle des mécanismes d'endommagement de composites chanvre/époxy à renforts tissés:caractérisation de l'interface fibre/matrice***", Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA) , (2006)

[37] P.J De Groot, P.A.M. Wijnen, R.B.F. Janssen, "***Real-time frequency determination of acoustic emission for different fracture mechanisms in carbon/epoxy composites***", Composites Science and Technology, 405-412, (1995)

[38] N. Godin, S. Huguet, R. Gaertner, L. Salmon, "***Clustering of acoustic emission signals collected during tensile tests on unidirectional glass/polyester composite using supervised and unsupervised classifiers***", NDT & E International, 253-264, (2004)

[39] S. Huguet, N. Godin, R. Gaertner, L. Salmon, D. Villard, "***Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester***", Composites Science and Technology, 1433-1444, (2002)

[40] R. BERBAOUI, "***Identification et analyse de l'endommagement par fatigue des matériaux granulaires à base polymère***", Ecole Doctorale de l'Université du Maine, spécialité génie mécanique, (2010)

[41] A. T. Le, H. Ifi, "***Reduction de base de donnees par la classification automatique***", INSTITUT DE LA FRANCOPHONIE POUR L'INFORMATIQUE (2004)

[42] T.Kohonen, M.R. Schroeder, T.S. Huang, "***Self-organizing maps***", (Spring-Verlag New York,INC, 2001).

[43] S. HUGUET, "***Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère***", École doctorale : Matériaux de Lyon, (2002)

[44] V. Carmona, "***Etude de l'endommagement de matériaux composites par tomographie x et émission acoustique***", Ecole Doctorale: Matériaux de lyon, Spécialité: Génie des Matériaux, (2009)

[45] M. Kharoubi, L. Fatmi, A. El Mahi, R. EL Guerjouma, R. Berbaoui, "***Identification du dommage par émission acoustique de stratifiés composites chargés en statique et cyclique***", 10ème congrès Français d'Acoustique, Lyon, 12-16 avril , (2010)

[46] A. Nielsen, "***Acoustic emission source based on pencil lead breaking***", The Danish Welding Institute, 15, (1980)

[47] Environnement canada santé canada, "***Ebauche d'évaluation préalable pour le défi concernant le noir de carbone***", numéro de registre du chemical abstracts service 1333-86-4, (2011)

[48] M. ASTRUC, "***Étude rheo-optique des mecanismes de dispersion de melanges sous cisaillement simple : 1. melanges concentres de polymeres immiscibles, 2. melanges polymeres-charges poreuses***", École des Mines de Paris, spécialité: Science et génie des matériaux, (2001)

CHAPITRE IV :
Evaluation de l'efficacité du blindage électromagnétique des composites à résine nano-chargée

Résumé :

Cette étude est consacrée à la caractérisation de composite à résine nano-chargée en terme d'efficacité de blindage électromagnétique. Les mesures sont réalisées avec un dispositif dérivé de la norme ASTM D4935-99 qui permet d'évaluer la capacité d'atténuation du champ électromagnétique en transmission.

Une campagne d'essai a été réalisée pour vérifier la fiabilité de mesure et l'adaptation du dispositif à nos matériaux. Le résultat obtenu montre que l'efficacité des matériaux composites à base de fibres de verres est faible malgré l'intégration des charges conductrices. L'atténuation de ce matériau avec un taux de charge maximal ne dépasse pas les 69%.

Suite à ce résultat, une réflexion, a été menée sur l'utilisation des fibres de carbone à la place des fibres de verre dans l'optique d'atteindre une meilleur efficacité. En effet, la contribution à l'amélioration de l'efficacité de blindage de ce matériau est prometteuse puisque nous avons obtenu une amélioration significative avec une atténuation de 90% jusqu'à 99% pour les bases fréquences.

I. Introduction

Ce chapitre, comporte deux parties :

- Une approche théorique et une définition générale sur l'efficacité du blindage électromagnétique avec les différents mécanismes et les paramètres à prendre en compte pour la détermination de l'efficacité de blindage électromagnétique ;
- Une deuxième partie sur l'évaluation de l'efficacité de blindage des différents matériaux étudiés, en passant par une étude sur la fiabilité de la mesure et le dispositif employé.

II. Efficacité blindage électromagnétique

II.1 Définition

L'efficacité du blindage SE (shielding effectiveness) est une capacité de protection des ondes électromagnétiques, d'une barrière interposée entre la source du champ et l'objet à protéger. Elle permet d'atténuer dans un volume défini les effets nocifs [1] de certaines interférences électromagnétiques.
Face aux phénomènes de perturbations électromagnétiques, le blindage réagit comme une frontière physique, isolant les systèmes sensibles aux désordres électromagnétiques qui entraînent, directement ou indirectement, un dysfonctionnement ou une dégradation dans la performance d'un système.

L'efficacité de blindage électromagnétique est définie comme étant le rapport entre la puissance de l'onde électromagnétique transmise à travers le matériau et la puissance incidente, elle est donnée en décibel par l'équation suivante [2]:

$$SE = 10log\frac{P_I}{P_T} = 20log\frac{E_I}{E_T} = 20log\frac{H_I}{H_T} \qquad (eq.1)$$

Où E, H, P représentent respectivement la puissance du champ électrique, la puissance du champ magnétique et la puissance électrique ; les indices I et T concernent les ondes incidentes et transmises.

II.2 Approche théorique

L'atténuation du champ électromagnétique par le blindage dépend fortement de la source qui génère les champs parasites. Deux différents domaines de radiation sont distingués pour mieux comprendre le phénomène d'interaction onde-matière : celui du champ proche et celui du champ lointain.
Quand la distance source-matériau dans l'air est inférieur à environ un sixième de la longueur d'onde ($\lambda/2\pi$), le rayonnement est dominé par les composantes multipolaires des champs de la source. Dans ce cas, nous sommes dans le champ proche (Figure 1). Dans cette zone, le découplage apparaît pour les champs électriques et magnétiques (champ haute impédance et champ basse impédance). Lorsque la distance source matériau est supérieure à $\lambda/2\pi$, nous sommes dans le champ lointain. Dans cette zone, le rayonnement est considéré comme une onde plane ou sphérique et l'impédance est donnée par impédance de l'air [3]:

$$Z_0 = \left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = 377\Omega \qquad (eq.2)$$

Où $\mu_0 = 4.\pi.10^{-7}$ H/m est la perméabilité de l'air,

Et $\varepsilon_0 = 107/(4.\pi.c^2)$ F/m est la permittivité de l'air avec c la vitesse de la lumière en m/s.

Dans ce travail, nous étudierons l'interaction onde-matière dans le domaine du champ lointain en référence avec notre dispositif de mesure.

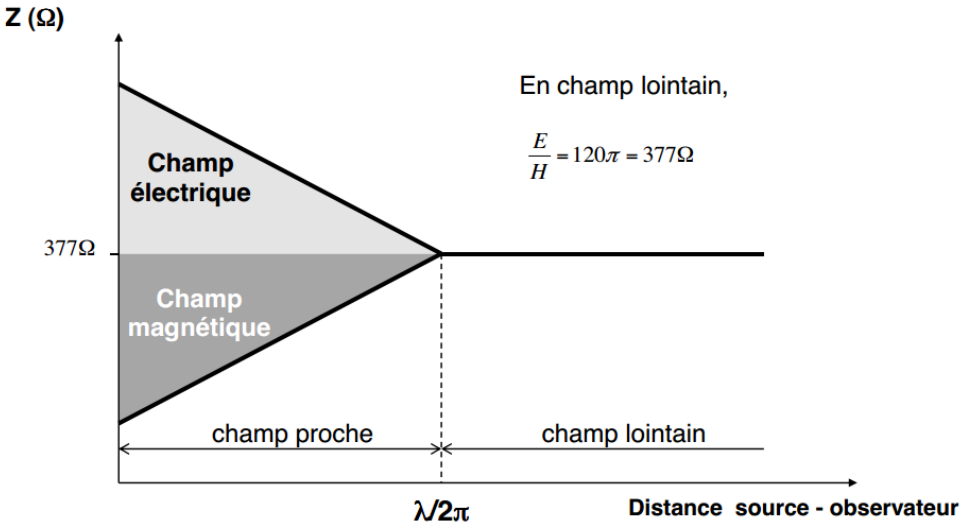


Figure 1 : Nature du champ électromagnétique [4]

L'atténuation d'une onde électromagnétique au moyen d'un écran peut se produire sous l'effet de trois mécanismes différents [5]: réflexion (R), adsorption (A) et réflexion multiples (M) comme le montre la Figure 2.

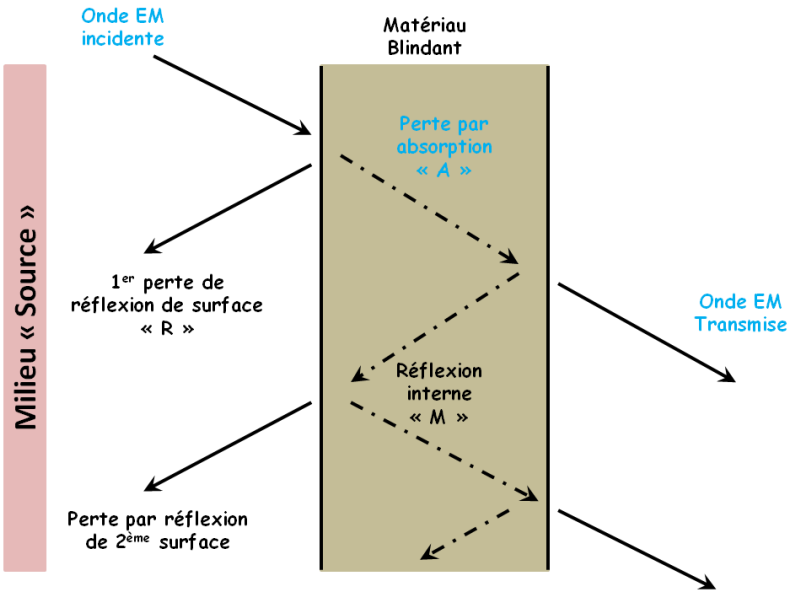


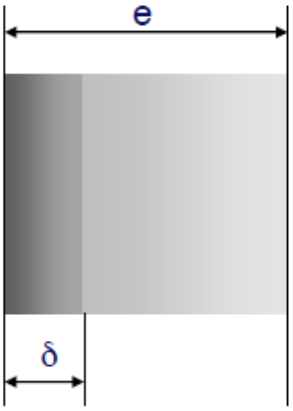
Figure 2 : Représentation du phénomène de blindage à travers une barrière homogène.

L'efficacité du blindage est exprimée par l'équation suivante :

$$SE(dB) = SE_R(dB) + SE_A(dB) + SE_M(dB) \qquad (eq.3)$$

Où

- SE_R représente les pertes dues à la réflexion sur la surface de la barrière. La portion du champ électrique incident qui est réfléchie par la surface, est déterminée par le coefficient de réflexion de la surface ;
- SE_A représente les pertes dues à l'absorption du champ à l'intérieur de la barrière conductrice ;
- SE_M représente la contribution des réflexions et transmissions multiples à l'intérieur de la barrière. Cette atténuation est négligée pour des matériaux de blindage bons conducteurs, dont l'épaisseur est beaucoup plus grande que la profondeur de pénétration de l'onde électromagnétique e >> δ [6]. Néanmoins, pour des épaisseurs telles que e << δ, le facteur SE_M devient négatif et réduit l'efficacité de blindage de la barrière.



e = épaisseur de la paroi

δ = épaisseur de peau ou profondeur de pénétration

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu.\sigma.\omega}} \quad ou\ encore\ \ \delta = \frac{66}{\sqrt{\sigma_r.\mu_r.f(Hz)}} \qquad (eq.4)$$

f = fréquence en Hz
μ = perméabilité absolue du matériau = $\mu_o.\mu_r$
μ_r = perméabilité relative du matériau
μ_o=perméabilité de l'air
σ = conductivité du matériau = $\sigma_r.\ \sigma_{cu}$
σ_{cu} = conductivité du cuivre = $5{,}82.10^7$ siemens/m

La relation générale s'écrit :

$$SE = SE_R(dB) + SE_A(dB) = 20log\frac{|\eta_0|}{|4.\eta|} + 20\log(e)^{\frac{e}{\delta}} \qquad (eq.5)$$

Avec $$\eta \cong \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma}} \qquad (eq.6)$$

En introduisant les équations 6 et 4 dans l'équation 5, on obtient :

$$SE\ (dB) = 168 + 10log\left(\frac{\sigma_r}{\mu_r.f}\right) + 131.4 * e\sqrt{f.\mu_r.\sigma_r} \qquad (eq.7)$$

- L'Atténuation par réflexion dépend du rapport σ_r/μ_r ; il représente le mécanisme de blindage prédominant à basse fréquence ;
- L'Atténuation par absorption dépend du produit $\sigma_r .\mu_r$; il représente le mécanisme de blindage prédominant à plus haute fréquence [7].

III. Efficacité du blindage des composites à résine nano-chargée

III.1 Protocole expérimental

Diverses techniques sont employées pour déterminer la performance des matériaux en terme de blindage électromagnétique. Ces techniques permettent de mesurer l'efficacité de blindage contre les interférences électromagnétiques indésirables. Le principe de base de la mesure est la détermination des propriétés de réflexion ou d'absorption à partir du matériau testé. Ces techniques sont labélisées par plusieurs normes telles que l'ASTM D4935-99, ASTM ES7-83, MIL-STD-285, IEEE-STD-299, MIL-STD-461C, et MIL-STD-462 [8].

A travers différents travaux de recherche [9][10] la norme ASTM D4935-99 standard de ligne de transmission coaxiale a été privilégiée par rapport aux autres normes, pour les raisons suivantes :

- La taille de l'échantillon à tester est relativement petite et l'épaisseur mince en comparaison avec les normes militaires, qui exigent de grands échantillons [8][11] ;
- Cette norme est largement utilisée dans le domaine des matériaux plastiques conducteurs [12][13][14] ;
- La procédure de test est simple à installer et ne nécessite pas l'utilisation d'une chambre anéchoïque ;
- La présente norme propose un balayage avec une large gamme de fréquence qui varie de 30 MHz à 1 GHz. Une extension de la plage fréquentielle de mesure est possible en modifiant la géométrie du gabarit de transmission coaxiale. La majorité des autres normes présentent une gamme dynamique fréquentielle limitée et elles ne dépassent pas quelques MHz. De plus, l'utilisation d'antennes émettrices et réceptrices nécessite une séparation minimale supérieure à 2 m dans certains cas [15].

En revanche, la cellule de mesure de la norme ASTM4935-99 n'est pas satisfaisante vis-à-vis de sa limite en fréquence (50 MHz - 1.5 GHz)[16], de sa forme complexe [2] et de son poids de 18 kg. La taille de l'échantillon (diamètre 133 mm) reste également importante à l'échelle du laboratoire [11] (Figure 3).

Ces points sensibles ont été récemment abordés par plusieurs auteurs tels que H.Vasquez et al [17] et Y.K.Hong et al [18] qui ont développé des cellules de mesure avec une plage de fréquence variant de 50MHz à 18GHz. Ils ont également montré qu'en réduisant les diamètres des connecteurs, la bande de fréquence pourrait être prolongée dans la théorie et l'ont confirmé expérimentalement. Cette modification permet de tester des échantillons d'une taille réduite à 30 mm de diamètre au lieu de 133 mm.

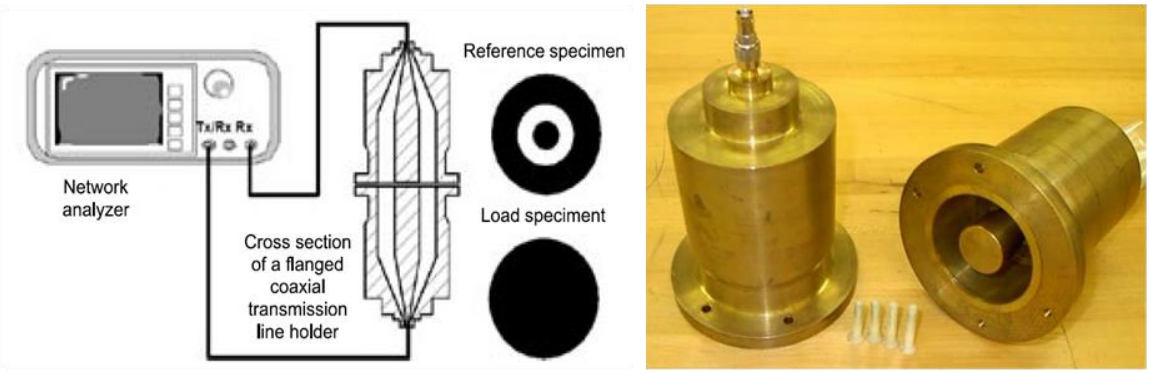


Figure 3 : Cellule de mesure d'efficacité de blindage norme ASTM D4935-99 [11][2]

La Figure 4 montre un schéma et une photographie du dispositif complet. La mesure s'effectue en transmission normale au plan du matériau qui est placé entre la source et l'analyseur de signal. L'onde rayonnée au niveau de l'échantillon est considérée comme plane, car la distance source-échantillon est supérieure à $\lambda/2\pi$ pour toute la gamme de fréquence. La bande de fréquence s'étend de 10MHz à 6GHz.

2 échantillons par matériau à tester sont nécessaires afin de réaliser une mesure objective indépendante de l'épaisseur. Les échantillons sont successivement placés entre deux demi-cellules reliées à un analyseur de réseau vectoriel qui mesure directement les coefficients de transmission (S12, S21) et de réflexion (S22, S11) des ondes sur chacun des accès (ou "ports").

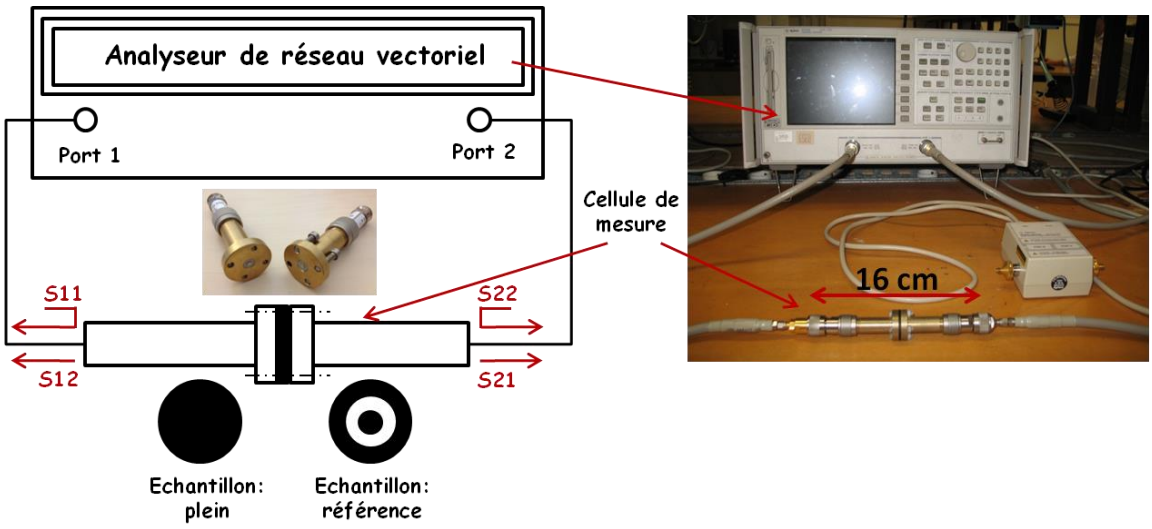


Figure 4 : Dispositif de mesure d'efficacité de blindage

Selon les paramètres S11 (ou S22) et S12 (ou S21) mesurés entre deux ports d'un analyseur de réseau vectoriel, la transmission (T), la réfection (R), et l'absorption (A) dans un matériau peuvent être décrites de la manière suivante [19]:

$$T = \left|\frac{E_t}{E_I}\right|^2 = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \qquad (eq.8)$$

$$R = \left|\frac{E_R}{E_I}\right|^2 = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \qquad (eq.9)$$

$$A = 1 - R - T \qquad (eq.10)$$

Où E_t, E_I, E_R représentent respectivement la puissance du champ électrique transmise, incidente et réfléchie.

D'autre part, l'atténuation de la puissance en décibel d'une onde incidente par réflexion et absorption dans un matériau peut être exprimée comme les équations (11) et (12).

$$SE_R = -10\log(1 - R) \qquad (eq.11)$$

$$SE_A = -10\log\left(\frac{T}{1 - R}\right) \qquad (eq.12)$$

Le rapport entre les coefficients de transmission S_{21} mesurés avec l'échantillon de référence troué (1) et l'échantillon à mesurer plein (2) exprimé en décibels donne directement l'efficacité de blindage en transmission en appliquant la relation suivante :

$$\mathrm{SE} = 10log\frac{P_1}{P_2} = 20log\frac{E_1}{E_2} = \mathrm{S21(1)_{dB}} - \mathrm{S21(2)_{dB}} \qquad (eq.13)$$

Les deux échantillons étant de la même matière et ayant la même épaisseur.

III.2 Résultats expérimentaux

III.2.1 Efficacité du blindage de la résine nano-chargée

Les premières mesures sont réalisées en transmission sur une résine chargée à 20% et 25% en noir de carbone, dans une bande de fréquence de 10 MHz à 6 GHz (Figure 5). Cette plage correspond à la sensibilité de notre analyseur de réseau vectoriel, sachant que le dispositif peut être exploité jusqu'à 18 GHz.

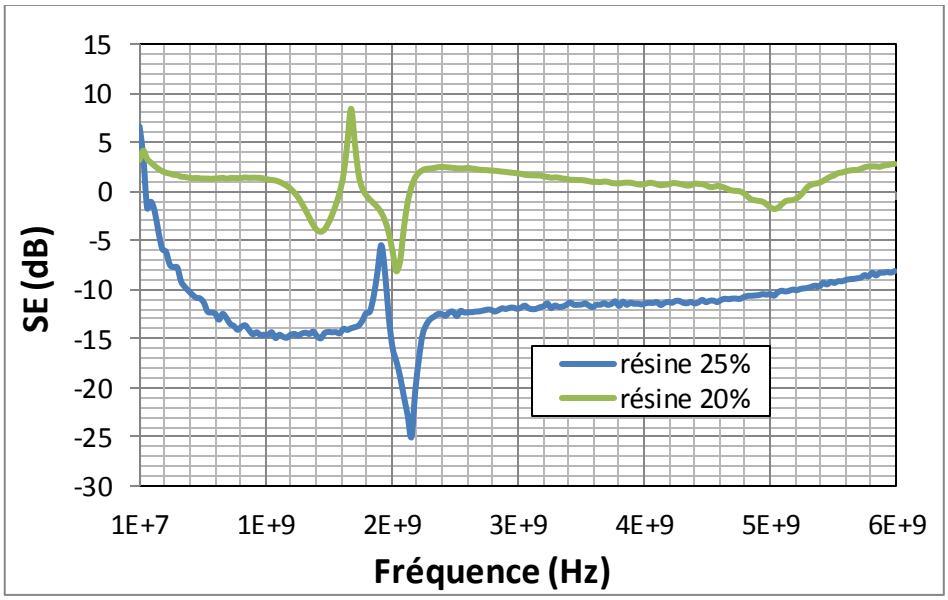


Figure 5 : Atténuation du blindage en transmission de la résine nano-chargée

Le résultat obtenu correspond à l'efficacité du blindage en transmission des deux matériaux testés. Nous constatons que l'efficacité de la résine chargée à 20% est de l'ordre de 0dB et celle de la résine chargée à 25% présente une efficacité négative. Habituellement, l'efficacité est supérieure à o dB si le matériau blinde, ou égale 0dB si le matériau ne blinde pas.

D'autre part, la résine chargée à 25% dispose d'une conductivité supérieure à la résine chargée 20%, donc nous devrions trouver une efficacité positive.
Ce résultat met en évidence un disfonctionnement de la mesure réalisée, cette anomalie provient soit du dispositif de mesure ou du matériau. Avant de commencer à analyser les sources d'erreurs de mesures nous avons effectué une campagne d'essai sur des matériaux composites à base de fibre de verre à résine nano-chargée à différents taux de charges de 0 à 25%.

III.2.2 Efficacité du blindage des composites à résine nano-chargée

Les mesures d'efficacité de blindage en transmission sont effectuées sur des matériaux composites à base de trois couches de fibres de verre réalisés par l'injection de la résine nano-chargée à différents taux de charge (Figure 6).

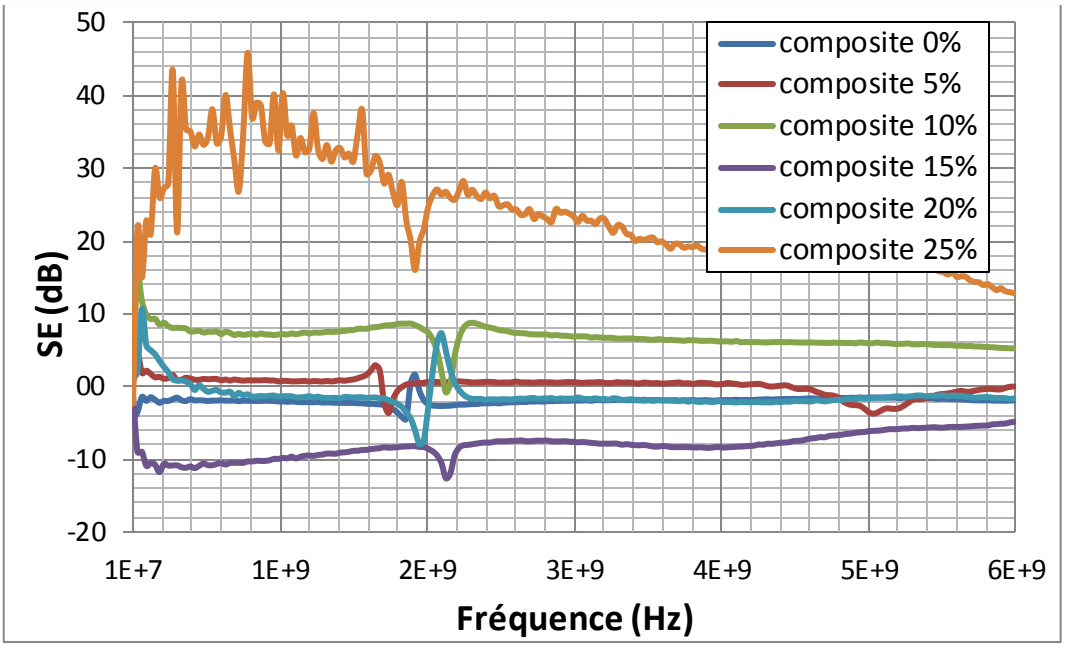


Figure 6 : Efficacité du blindage en transmission de composite à résine nano-chargée

L'efficacité du blindage mesurée pour différents matériaux ne semble pas cohérente, car nous avons toujours une efficacité négative qui ne suit pas la tendance de progression avec le taux de charge.

A titre d'exemple, le matériau chargé à 15% de noir de carbone présente une efficacité négative de l'ordre de -10 dB malgré qu'il ait une conductivité électrique entre le matériau chargé à 10% et 20% (Tableau 1).

Composite à base de 3 couches de fibres de verre	5%	10%	15%	20%	25%
Conductivité électrique (S/m)	6.10^{-6}	0.01	0.05	0.14	0.73

Tableau 1 : Les valeurs de la conductivité électrique pour les composites nano-chargées

Le tableau ci-dessus montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction du taux de charge, cette évolution n'est pas corrélée avec les mesures de l'efficacité du blindage. Ce résultat conduit à reconsidérer la certitude de mesure et la fiabilité de dispositif.

Les hypothèses expliquant ces incertitudes sont :

- La mise en place des échantillons qui conduit à la dispersion (jeux, serrage, positionnement échantillon, ...) ;
- La fuite du champ électromagnétique due à l'état de surface de l'échantillon aux interfaces ;
- L'épaisseur importante de nos matériaux (1,5 → 4 mm), sachant que le dispositif est adapté initialement pour les échantillons minces de quelques centaines de micromètres.

Finalement, avec ce montage nous ne pouvons pas conclure sur l'amélioration de l'efficacité du blindage par l'introduction des nano-charges de noir de carbone. Nous avons donc réalisé un nouveau montage avec quelques modifications afin d'améliorer le résultat. Donc, quatre pistes vont être vérifiées :

- La fiabilité du montage ;
- L'adaptation de notre dispositif à des échantillons épais ;
- L'effet de l'état de surface de l'échantillon sur la mesure ;
- La répétabilité des mesures.

III.3 Analyse des facteurs influençant les mesures

Un nouveau dispositif a été réalisé avec une bague en polypropylène comme guidage du connecteur interne et qui permet de faciliter la mise en place de l'échantillon percé sans perdre la partie intérieure de l'échantillon pendant le serrage (Figure 7). Pour éviter la fuite du champ électromagnétique et assurer un parfait serrage. nous avons remplacé les vis en nylon par des vis en acier, tout en vérifiant l'influence de l'utilisation de vis conductrices sur les mesures.

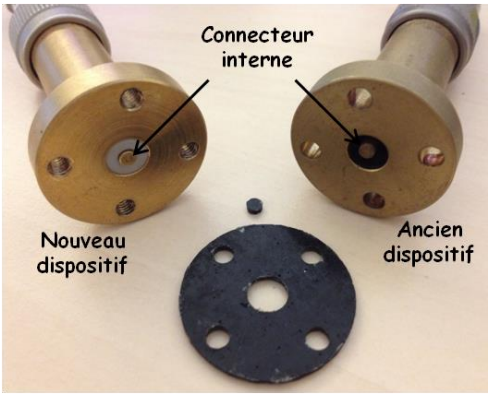


Figure 7 : Nouveau dispositif de mesure

III.3.1 Fiabilité de mesure

La première étape consiste à vérifier la fiabilité du montage par une mesure réalisée à vide sans échantillons. La Figure 8 présente une comparaison de deux courbes obtenues en

montant les demies cellules par des vis en acier et en nylon en présence des deux atténuateurs de -10dB.

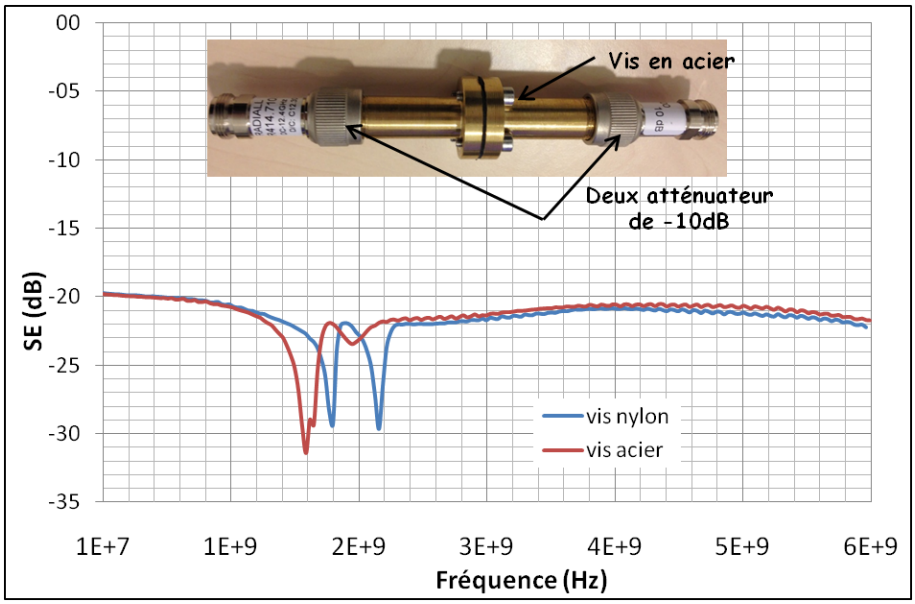


Figure 8 : Atténuation de dispositif sans échantillons

Nous constatons que l'atténuation sans échantillon est de l'ordre de -20dB, cette valeur correspond à l'atténuation qui est engendrée par les deux atténuateurs. En revanche, nous avons une résonnance vers 2 GHz et qui se décale vers la gauche en utilisant des vis en acier. Cette résonance est attribuée à la discontinuité de l'impédance entre les atténuateurs et la cellule de mesure [17]. Le mouvement de cette résonance vers la gauche est lié à la qualité du serrage. Finalement, nous pouvons :

- Valider l'utilisation de vis en acier pour permettre d'assurer un meilleur serrage ;
- Conclure que la cellule de mesure est fiable à vide.

D'autre part, la fiabilité de la mesure est vérifiée par un test réalisé sur un ruban de blindage en cuivre d'une épaisseur de 0,2 mm. Suivant les données du fournisseur, ce ruban possède une efficacité de blindage de 70dB dans une gamme de fréquence de 10 MHz à 10 GHz. La Figure 9 présente l'efficacité de blindage du ruban de cuivre mesurée avec notre dispositif.

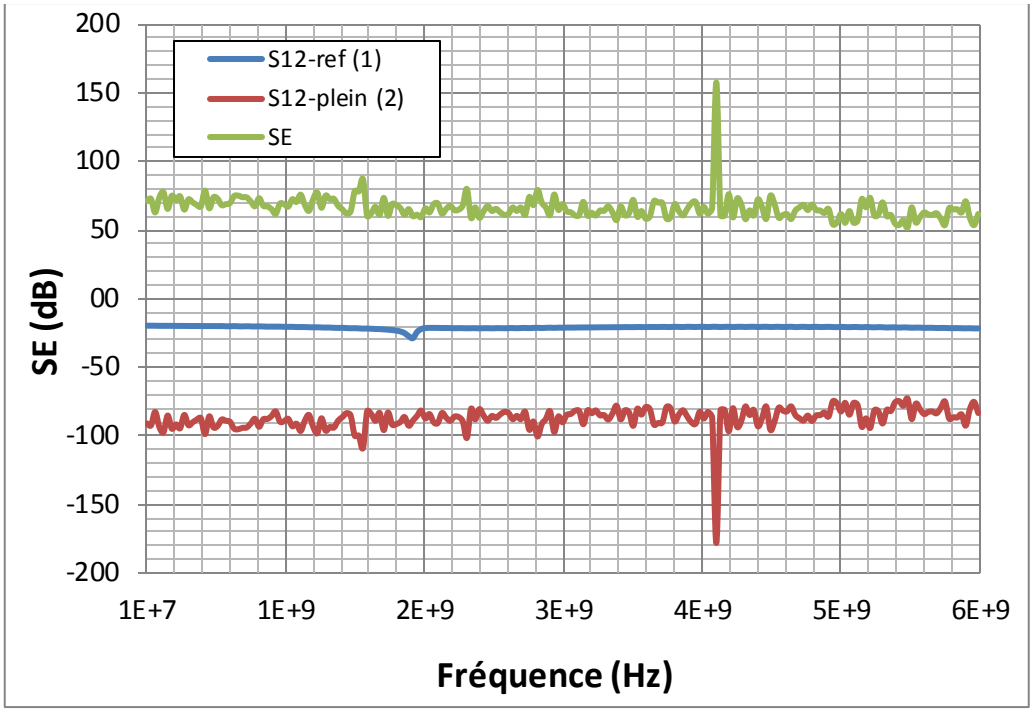


Figure 9 : Efficacité du blindage du ruban de cuivre

La courbe S12-ref (1) présente l'atténuation en transmission de l'échantillon percé, cette atténuation est de l'ordre de -20 dB et correspond à l'atténuation des deux atténuateurs. La deuxième courbe S12-plein (2) schématise l'atténuation de l'échantillon plein et la soustraction des deux courbes donne directement l'efficacité du blindage électromagnétique en transmission.

Nous constatons que l'efficacité mesurée correspond parfaitement aux données fournisseur, ou nous avons une atténuation régulière de 70 dB dans la gamme de fréquence de 10MHz jusqu'au 6GHz. Ce test confirme la fiabilité de la mesure.

III.3.2 Effet de l'épaisseur d'échantillon sur la mesure

La cellule de mesure dérivée de la norme ASTM4935-99 est largement employée pour la mesure d'efficacité des films minces de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Nos échantillons ont une épaisseur qui variée de 1,5 à 4 mm. Pour vérifier que la cellule de mesure est adaptée à des échantillons épais, nous avons testé deux échantillons de cuivre avec deux épaisseurs différentes 100 µm et 2 mm.

La Figure 10 présente l'efficacité du blindage en transmission pour les deux échantillons. L'efficacité mesurée est similaire pour les deux échantillons, et elle est de l'ordre de 70dB. Nous trouverons la même valeur d'efficacité que le ruban de cuivre spéciale blindage.

En conclusion, la cellule de mesure est bien apte pour effectuer des tests sur des matériaux épais.

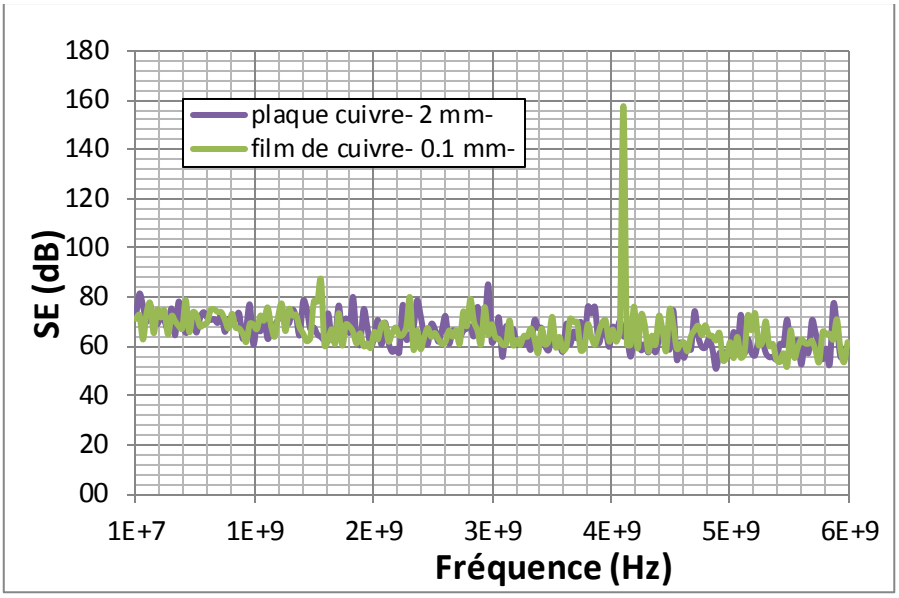


Figure 10 : Effet de l'épaisseur sur l'efficacité de blindage

III.3.3 Etat de surface

Rappelons que la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée a été effectuée en infusion en utilisant un drainant auto-démoulant (cf. chapitre II), ce dernier provoque des irrégularités surfaciques et offre un état de surface médiocre (Figure 11 : a) ce qui peut expliquer la possibilité de fuite du champ électromagnétique. Pour remédier à ce problème, nous avons amélioré cet état de surface par un dépôt du gel coat de la résine nano-chargée avec le même taux de charges que le composite après la polymérisation des plaques (Figure 11 : b).

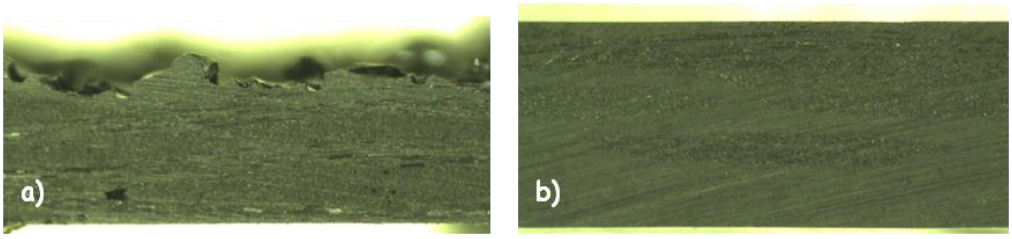


Figure 11 : Etat de surface des échantillons de composite à résine nano-chargé, a) état de surface initiale, b) état de surface après application d'un gel coat

Des mesures d'efficacité de blindage ont été réalisées sur deux matériaux de composites nano-chargé à 25% de noir de carbone avec et sans gel coat (Figure 12).

Nous avons une efficacité positive pour les deux échantillons qui varie entre 0 et 5 dB pour le composite sans gel coat et entre 5 et 7 dB avec gel coat. Ce résultat montre que l'efficacité négative obtenue précédemment (§ : III.2) ne dépend pas de l'état de surface mais plutôt de la fiabilité du montage. Nous constatons également que l'intégration d'un gel coat améliore l'efficacité de blindage de 5 dB par rapport le matériau sans gel coat. Cette amélioration est probablement liée à la prise en compte du gel coat comme un deuxième écran blindant et qui est placé en parallèle par rapport au premier.

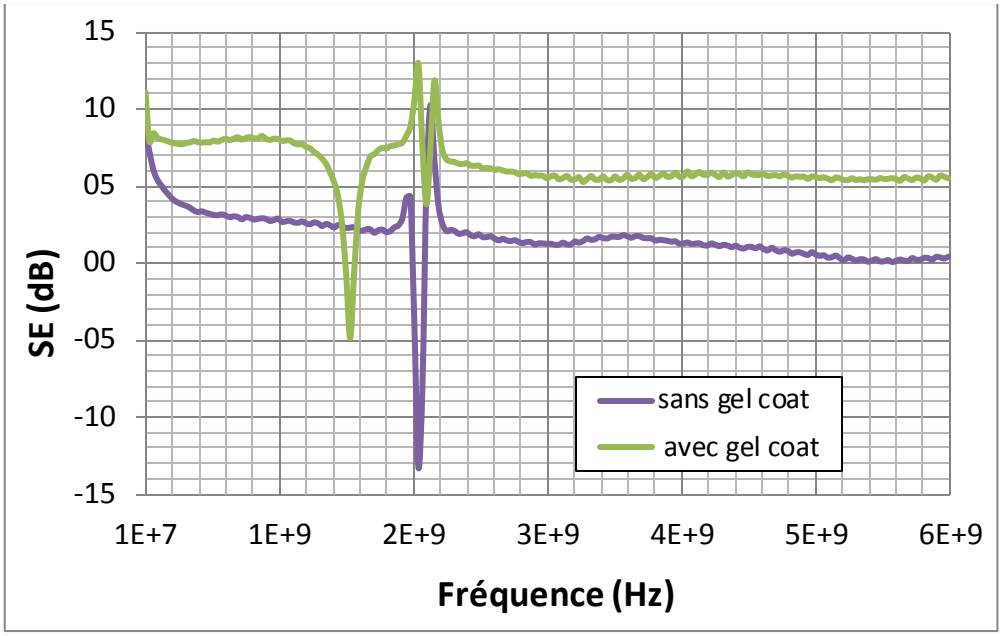


Figure 12 : Effet de gel coat sur l'efficacité du blindage

III.3.4 Répétabilité de mesure

La répétabilité de mesure a été réalisée sur le même matériau par quatre mesures d'efficacité dans les mêmes conditions (Figure 13). Le matériau est un composite à trois couches de fibres de carbone chargée à 25% de noir de carbone et avec un gel coat.

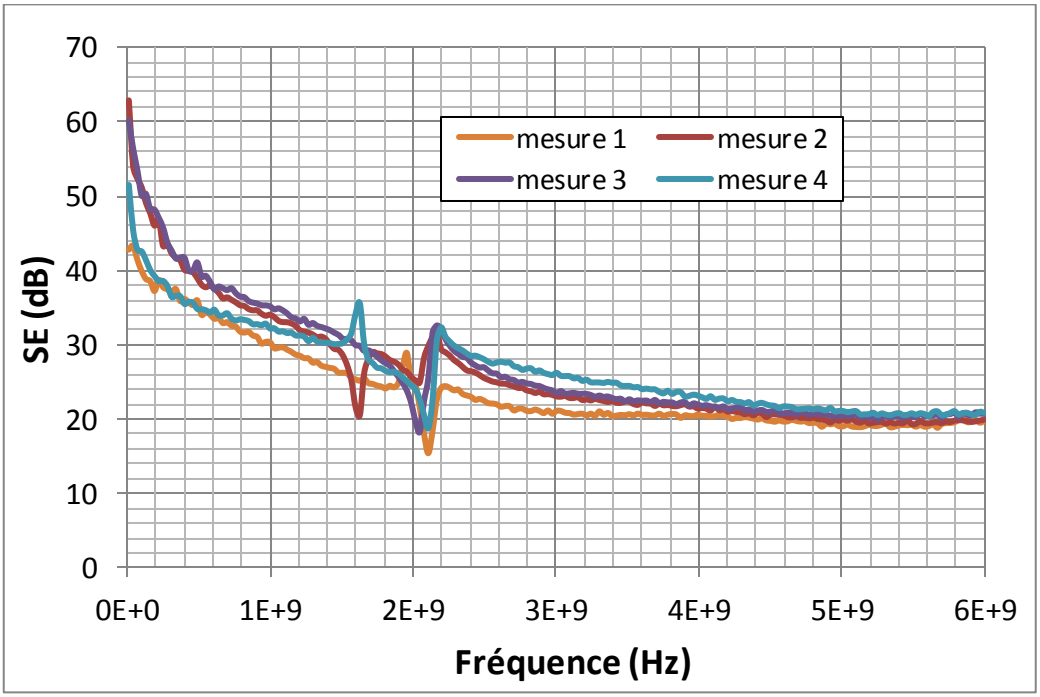


Figure 13 : Répétabilité de mesure

Nous remarquons que l'allure des courbes est similaire pour toutes les mesures, avec une dispersion satisfaisante qui s'atténue à haute fréquence.

III.3.5 Synthèse

L'amélioration de la cellule de mesure a facilité le positionnement des échantillons de la résine et de composite par rapport au concept précédent, ce qui a permis d'obtenir des valeurs positives d'efficacité quelle que soit la nature de l'échantillon.

Les différentes mesures qui ont été menées pour vérifier la fiabilité de résultat ont montré que le nouveau montage est fiable pour des échantillons minces et épais, et que la répétabilité est satisfaisante.

Nous avons aussi montré que l'état de surface joue un rôle non négligeable, et que l'ajout d'un gel coat favorise l'amélioration de l'efficacité du blindage.

III.4 Efficacité du blindage de la résine nano-chargée

L'évaluation de l'efficacité du blindage après amélioration du dispositif a été réalisée en premier temps sur un échantillon de résine chargée à 25% de noir de carbone en comparaison avec une résine non chargée. Cette quantité du noir de carbone correspond à la configuration extrême pour la réalisation des composites, et offre une conductivité maximale. La Figure 14 présente l'efficacité du blindage en transmission de la résine nano-chargée et non chargée.

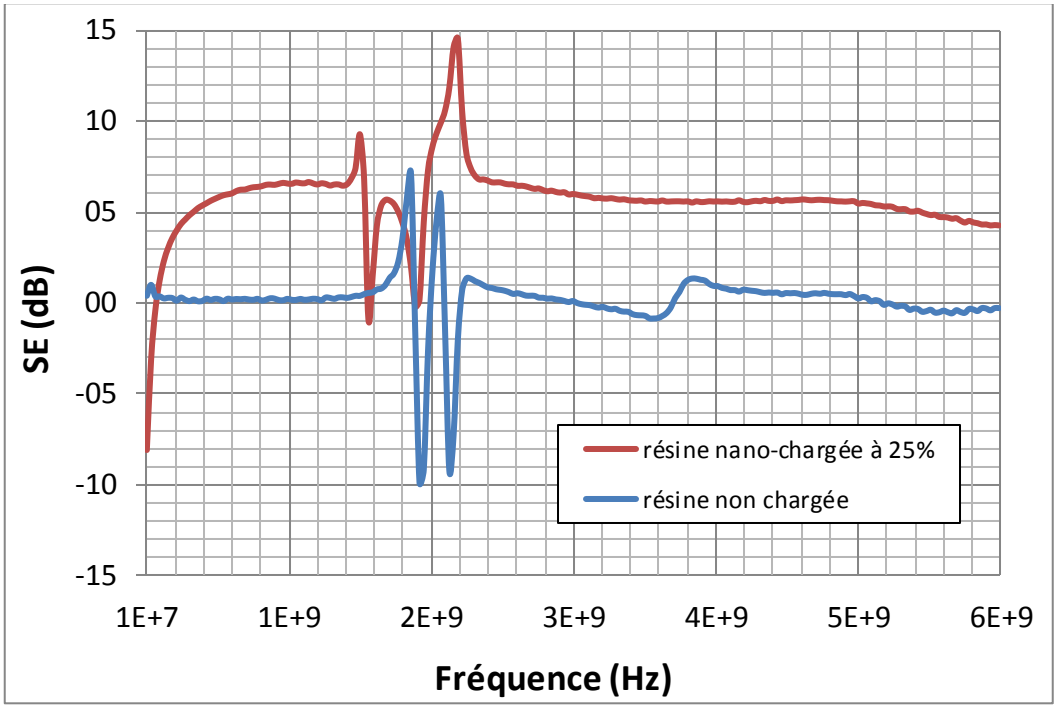


Figure 14 : Efficacité du blindage en transmission de la résine nano-chargée à 25% en noir de carbone

Les résultats de la Figure 14 montrent que l'introduction des particules conductrices de noir de carbone augmente légèrement l'efficacité SE. Cette augmentation est de l'ordre de 5 à 6 dB ce qui correspond une atténuation inférieure à 69% du champ incident (Tableau 2)[20,21]. On note aussi que la résine non chargée présente un écran transparent face au champ électromagnétique avec une efficacité de 0 dB.

SE (dB)	Champ transmis (%)	Champ non transmis (%)
0	100	0
10	31	69
20	10	90
40	1	99
60	0.1	99.9

Tableau 2 : valeurs d'atténuation en pourcent [20]

III.5 Efficacité du blindage de composite à résine nano-chargée

Un composite à base de 3 couches de fibres de verre réalisée par l'injection d'une résine nano-chargée à 25% en noir de carbone avec l'ajout d'un gel coat de même taux de charge. La Figure 15 présente l'efficacité du blindage de ce composite à résine nano-chargée avec gel coat.

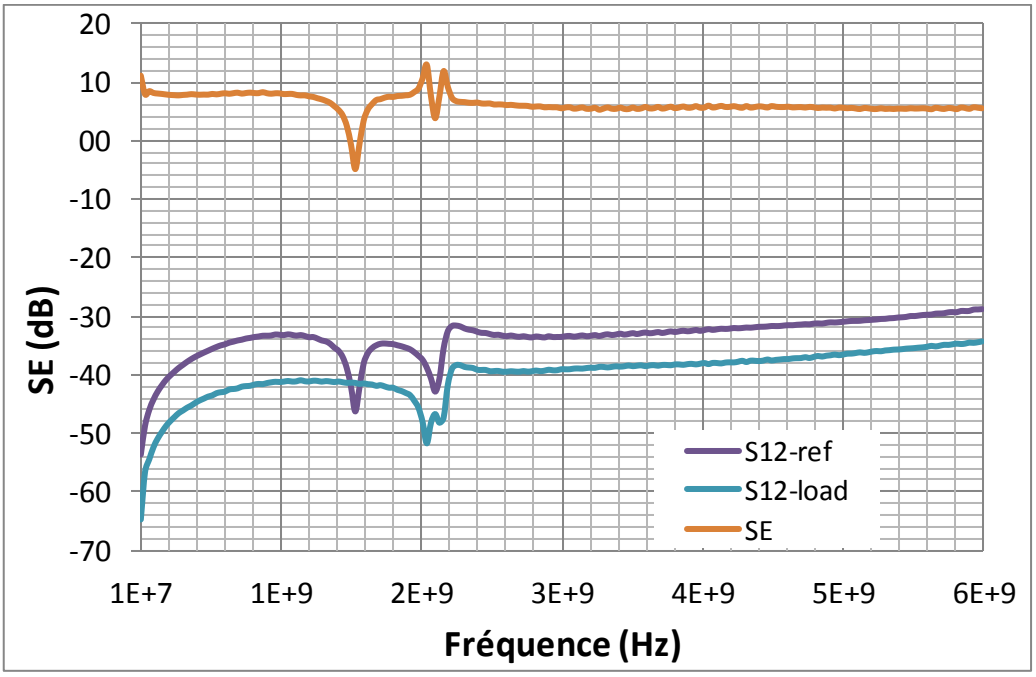


Figure 15 : Efficacité du blindage des composite à résine nano-chargée

Le résultat obtenu montre une efficacité de l'ordre de 6 à 8 dB, ce qui correspond à une atténuation inférieure à 69% du champ incident. Nous constatons une atténuation proches de la résine nano-chargée malgré le fait que le composite à résine nano-chargée possède une conductivité largement plus faible (0.85 S/m) que la résine nano-chargée (1.9 S/m) à 25% (cf. chapitre II). Donc, il est possible d'attribuer cette amélioration en terme de blindage électromagnétique à l'ajout du gel coat au composite.

Cette atténuation reste faible et insuffisante pour assurer un bon blindage malgré l'intégration des nano-charges conductrices dans le composite. Il est noté que le caractère isolant des fibres de verres n'est pas favorable au blindage électromagnétique.

Une réflexion a été menée sur l'amélioration de l'efficacité du blindage électromagnétique en remplaçant les fibres de verre par des fibres de carbone. Cette solution peut être prometteuse si nous améliorons la conductivité de composite par l'introduction de la résine nano- chargée à la place du liant isolant (résine non chargée).

III.6 Amélioration de l'efficacité par des fibres de carbone

Une étude comparative a été effectuée sur trois matériaux différents :

- Composite à base de fibres de verre nano-chargé à 25% de noir de carbone avec gel coat ;
- Composite à base de fibres de carbone nano-chargé à 25% de noir de carbone avec gel coat ;
- Composite à base de fibres de carbone non chargé et sans gel coat.

Les matériaux sont réalisés avec le même procédé de fabrication (dispersion des charges par mélangeur à haut cisaillement et injection de la résine chargée en infusion) en utilisant trois couches de fibres de même grammage de 195 g/m². L'utilisation du même grammage permet d'avoir des interfaces identiques au niveau des couches pour éviter la prise en compte de la nature d'interface sur l'efficacité du blindage. La Figure 16 présente l'efficacité du blindage pour les trois matériaux.

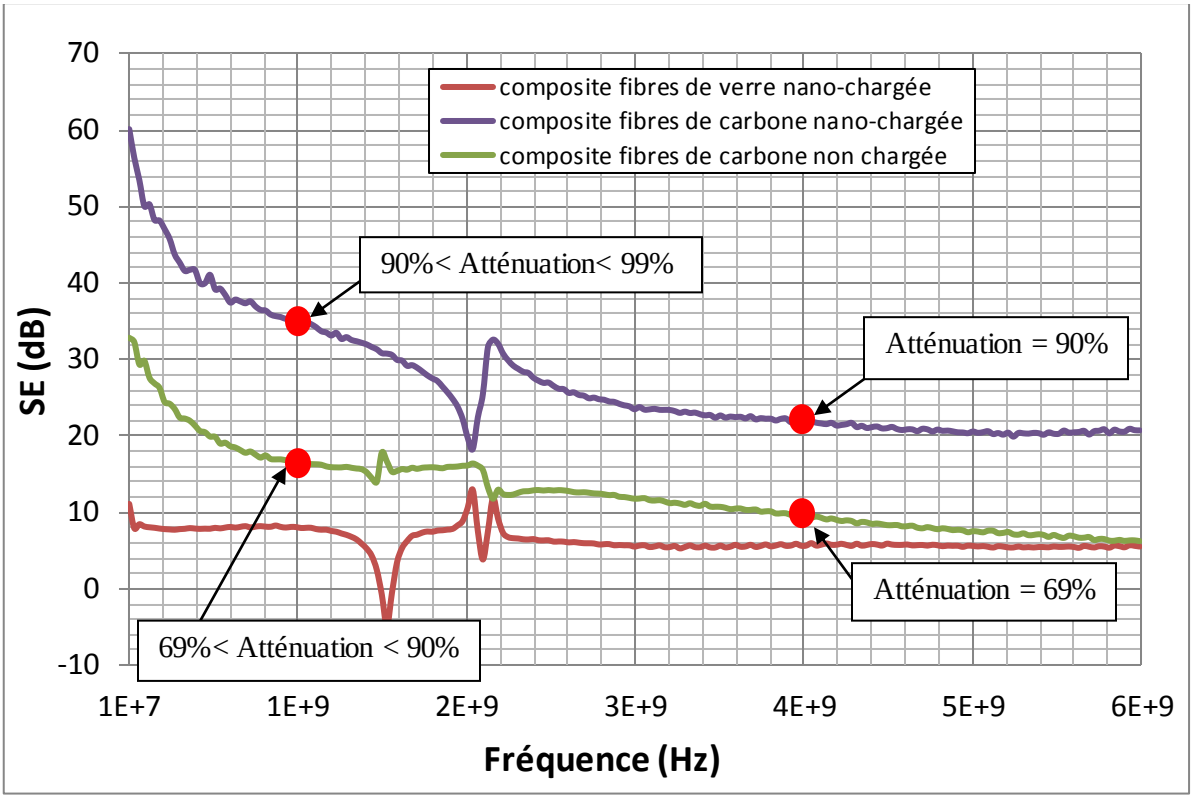


Figure 16 : Efficacité du blindage des différents composites

Le résultat obtenu montre que le composite à base de fibre de carbone non chargé possède une efficacité de blindage qui varie entre 30 et 8 dB. A 1GHz par exemple cette efficacité permet de filtrer entre 69% et 90% du champ électromagnétique. Celle-ci a tendance à décroitre à haute fréquence, et elle présente une atténuation de 69% du champ incident.

Nous constatons que le composite à base de fibre de carbone non chargé offre une meilleure efficacité de blindage que le composite à base de fibres de verre nano-chargé, malgré l'introduction des nano-charges conductrices de noir de carbone.

Ce bilan a conduit à l'ajout des nano-charges dans le composite à base de fibre de carbone afin d'offrir une meilleur efficacité. Le résultat obtenu sur ce type de matériau montre une amélioration significative de l'efficacité par rapport au matériau non chargé. A 1GHz, l'efficacité du composite est de l'ordre de 36 dB ce qui correspond à une atténuation proche à 99% du champ électromagnétique. Et à haute fréquence, nous avons une efficacité de 20dB qui permet de filtrer 90% du champ.

Finalement, l'introduction du noir de carbone dans les matériaux composites à base de fibres de carbone permet de doubler l'efficacité du blindage électromagnétique dans une plage fréquentielle de 10 MHz à 6 GHz.

IV. Conclusion

Les premiers résultats se sont avérés douteux du fait d'une efficacité négative et ne présentaient aucune corrélation avec le taux de charge et l'amélioration de la conductivité. Ces résultats ont motivé la vérification du dispositif de mesure et de sa fiabilité.

Les modifications apportées au montage (dispositif de serrage, guidage et la mise en place des échantillons) ont permis de le fiabiliser.

Nous avons pu ensuite montrer que le dispositif de mesure dérivé de la norme ASTM D4935-99 est fiable pour des échantillons minces et épais, avec une répétabilité satisfaisante.

Nous avons de plus, constaté que l'ajout d'un gel coat pour éviter les fuites du champ électromagnétique a contribué à l'amélioration d'efficacité de blindage, autant qu'un écran blindant positionné en parallèle au plan du composite.

L'intégration du noir de carbone dans la résine a permis d'améliorer l'efficacité de 5 à 6 dB pour un taux de charge maximal de 25% en volume. Cette efficacité correspond à une atténuation inférieure à 69% du champ électromagnétique. Le composite à base de fibres de verre chargé à 25% en noir de carbone avec un gel coat de même taux de charge, possède une efficacité légèrement supérieure que la résine nano-chargée, elle est de 6 à 8 dB, mais qui correspond toujours à une atténuation inférieure à 69%.

L'efficacité du blindage de composite à base de fibres de verre chargé de noir de carbone reste faible et insuffisante pour assurer la fonction du blindage électromagnétique. Suite à ce bilan, nous avons contribué à l'amélioration de l'efficacité du composite à base de fibre de carbone par l'ajout d'une résine nano-chargée. Les mesures montrent que nous avons une efficacité largement supérieure au composite à base de fibres de verre. Finalement, l'introduction de noir de carbone donne lieu à une amélioration significative de l'efficacité de blindage du composite à base de fibre de carbone. Cette efficacité double offre une atténuation proche de 99% du champ électromagnétique à base fréquence, et de 90% à haute fréquence.

Références bibliographiques

[1] K. El Fellous, "***Contribution à l'élaboration d'une méthode d'analyse reposant sur une approche « équivalent circuit » pour l'étude de la pénétration d'ondes électromagnétiques dans une cavité***", Université de Limoges, Discipline : Electroniques des Hautes fréquences, Optoélectronique, (2010)

[2] W. Więckowski, M. Janukiewicz, "***Methods for evaluating the shielding effectiveness of textiles***", FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 59, (2006)

[3] N. N. HOANG, "***Realisation et caracterisation de structure composite polyaniline-polyurethane dans le domaine micro-ondes: modelisation et optimisation de blindage electromagnetique multicouche en utilisant un algorithme genetique***", ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR, Spécialité électronique, (2005)

[4] GERAC ELCTROMAGNETIQUE, "***Protection des equipements par blindage***", THALES LAND & JOINT SYSTEMS, (2007)

[5] M. Al-Saleh, U. Sundararaj, "***Electromagnetic interference shielding mechanisms of cnt/polymer composites***", Carbon, 1738-1746, (2009)

[6] C. S. Zhang, Q. Q. Ni, S. Y. Fu, K. Kurashiki, "***Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer***", Composites Science and Technology, 2973-2980, (2007)

[7] F. Rachidi, "***Compatibilité électromagnétique, notes de cours***", École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2004)

[8] N. E. Katalini, G.Tibor , "***Development of measurement method for testing the shielding properties of textiles and analysis of avialibity of the measurment system***", Óbuda University eBulletin, 201-215, ()

[9] C. M. Chang, J. C. Chiu, W. S. hiang Jou, T.L. Wu, "***New package scheme of a 2.5-gb/s plastic transceiver module employing multiwall nanotubes for low electromagnetic interference***", IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, (2006)

[10] S. Wen, D. D. L. Chung, "***Electromagnetic interference shielding reaching 70 db in steel fiber cement***", Cement and Concrete Research, 329-332, (2004)

[11] S. Yang, K. Lozano, A. Lomeli, H. Foltz, R. Jones, "***Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/lcp composites***", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 691-697, (2005)

[12] N. B. Janda, "***Development of a predictive shielding effectiveness model for carbon fiber/nylon based composites***", Michigan Technological University, (2004)

[13] C. S. Chen, W. R. Chen, S. C. Chen, R. D. Chien, "***Optimum injection molding processing condition on emi shielding effectiveness of stainless steel fiber filled polycarbonate composite***", International Communications in Heat and Mass Transfer, 744-749, (2008)

[14] B. R. Kim, H. K. Lee, S. H. Park,H. K. Kim, "***Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films***", Thin Solid Films, 3492-3496, (2011)

[15] A. Ogunsola, "***Harmonization of shielding-effectiveness standards for enclosures***", CE Compliance Enginnering, ()

[16] S. Celozzi, R. Araneo, G. Lovat, "***Standards and measurement methods***", Electromagnetic shielding, 317-352, (2008)

[17] H. Vasquez, L. EAspinoza, K. Lozano, H. Folz and S.Yang, "***Simple device for electromagnetic interference shielding effectiveness measurement***", IEEE, (2009)

[18] Y. K. Hong, C. Y. Lee, C. K. Jeong, D. E. Lee, K. Kim, J. Joo, "***Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges***", Review of scientific instruments, 2, (2003)

[19] M. Jalali, S. Dauterstedt, A. Michaud, R. Wuthrich, "***Electromagnetic shielding of polymerâ€ "matrix composites with metallic nanoparticles***", Composites Part B: Engineering, 1420-1426, (2011)

[20] Jacques Dubois, "***Solutions de blindage électromagnétique et management thermique***", 6ème edition, (2009)

[21] F. MONFORT-WINDELS, E. BEECKMAN, "***Rendre les polymères conducteurs : état de l'art***", CETIM, (1999)

Conclusion Générale
Et Perspectives

Afin de contribuer à l'amélioration de l'efficacité du blindage électromagnétique des matériaux composites dans le domaine des transports, ce travail s'est intéressé à l'influence des nano-charges conductrices de noir de carbone sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. Trois actions ont été menées pour la réalisation de ce travail :

- *Les problématiques de dispersion du noir de carbone dans la matrice vinylester et la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée, avec en particulier le problème d'homogénéisation ;*
- *L'influence des nano-charges et du processus d'élaboration sur le comportement mécanique de la résine thermodurcissable ;*
- *L'évaluation de l'efficacité du blindage électromagnétique des composites à résine nano-chargée et son optimisation par le processus d'élaboration.*

Pour commencer, nous nous sommes intéressés à la mise en œuvre des composites à résine nano-chargée, par l'injection d'une résine contenant des nano-charges conductrices de noir de carbone. Des procédés classiques de mise en œuvre de composite par voie liquide (infusion et RTM-Eco) ont été utilisés. La réalisation de ce composite nécessite la maîtrise de la dispersion des charges dans la résine avant l'injection de celle-ci dans la préforme.

Deux procédés de dispersion ont été utilisés :

- *Un mélangeage sans efforts de cisaillement (mélangeur à hélice) ;*
- *Un brassage à haut cisaillement (mélangeur à haut cisaillement).*

L'utilisation du procédé de mélangeage sans effort de cisaillement (mélangeur à hélice) pour disperser les charges, donne lieu à un matériau hétérogène, avec la présence de granulés de quelques millimètres fissurés. L'état de dispersion obtenu conduit à des propriétés électriques médiocres, une faible conductivité électrique et un seuil de percolation très élevé. Nous avons montré également que l'ajout d'un dispersant, en parallèle avec le mélangeage sans effort de cisaillement, n'apporte pas d'amélioration, puisque le dispersant ne contribue pas à la fragmentation des granulés.

Nous avons ensuite procédé à un brassage à haut cisaillement qui permet d'avoir une dispersion homogène sans granulés. Les analyses microscopiques ont montré que les charges sont sous forme d'agglomérats dont la taille varie de 5 µm à 100 µm. Cette morphologie des charges a permis une amélioration significative de la conductivité électrique et l'obtention d'un matériau homogène.

Pendant l'optimisation des paramètres de mise en œuvre, nous avons mis en évidence l'insensibilité du seuil de percolation et de la conductivité électrique à la vitesse et à la durée de brassage. En revanche, l'utilisation d'une grande vitesse de brassage et d'une longue durée favorise l'état de dispersion mais en provoquant une augmentation de la température.

Les mesures de conductivité électrique et les observations microscopiques, réalisées sur les 2 matériaux, ont montré l'influence de la morphologie du noir de carbone sur le seuil de percolation et la conductivité électrique. Nous avons pu multiplier la conductivité électrique par dix et diminuer le seuil de percolation de 10% à 5%, en réduisant la taille des granulés.

Avec le procédé 1 (mélangeage à hélice), l'injection de la résine chargée dans la préforme pour la mise en œuvre des composites par voie liquide s'est avérée très difficile en raison de la présence des granulés. En infusion, les granulés de noir de carbone forment un obstacle qui freine la migration de la résine. En revanche, avec le procédé RTM-Eco, nous avons une plaque totalement imprégnée mais avec un effet d'essorage très important.

Par ailleurs, l'utilisation du mélangeur à haut cisaillement a permis de fragmenter les granulés et d'obtenir une migration progressive de la résine injectée pour les deux procédés. Mais nous avons montré avec des mesures de conductivité électrique que l'effet d'essorage de la résine par la préforme est toujours présent, ce phénomène étant plus prononcé en RTM-éco qu'en infusion. La modification du procédé d'infusion en intégrant un second point d'injection a permis, en minimisant la distance parcourue par la résine chargée, d'améliorer les propriétés électriques et l'homogénéité du composite

Dans un second temps, l'influence des nano-charges conductrices de noir de carbone et l'effet de la dispersion sur le comportement mécanique de la résine vinylester ont été analysés.

Nous avons montré qu'une dispersion hétérogène conduit à une dégradation du comportement mécanique de la résine, en abaissant la rigidité et la contrainte à la rupture avec la présence de noir de carbone. Les analyses qui ont été menées à l'échelle microscopique, ont permis de comprendre que cette dégradation est liée à la mauvaise dispersion et à la présence des granulés fissurés.

Sur le matériau obtenu par le mélangeur à haut cisaillement, nous avons constaté une perturbation du comportement mécanique avec la présence du noir de carbone.

Des mesures de DSC ont montré que le noir de carbone ne perturbe pas la formation des liaisons covalentes entre les chaines macromolécules pendant la réticulation. La porosité formée pendant le brassage n'a aucun impact sur la variation du module élastique, en revanche cette porosité est la source principale provoquant l'amorçage qui conduit à la rupture prématurée. Nous nous sommes également apercu que le module élastique de la résine chargée est sensible à la post cuisson.

Après l'optimisation du processus de mise en œuvre (post cuisson, dégazage), nous avons constaté une tendance à l'amélioration de la rigidité sans renforcement remarquable. Pour comprendre ce phénomène, une analyse des mécanismes d'endommagement et un suivi par émission acoustique ont été réalisés.

Le suivi d'endommagement par émission acoustique en corrélation avec des observations microscopiques des différents mécanismes d'endommagements a été réalisé sur deux matériaux différents :

- *Matériau homogène où les charges de noir de carbone sont dispersées avec un mélangeur à haut cisaillement*
- *Matériau hétérogène où les charges de noir de carbone sont dispersées avec un simple mélangeage sans efforts de cisaillement*

La discrimination des données d'émission acoustique sur le matériau hétérogène a permis de distinguer trois signatures acoustiques principales : microfissuration matricielle, coalescence des microfissures et libération des fissures préexistantes. En revanche, l'endommagement du matériau homogène est caractérisé uniquement par deux signatures acoustiques, qui correspondent à la fissuration matricielle et la fissuration d'agglomérats.

Cette étude nous a permis de conclure que le procédé de mise en œuvre, et notamment l'état de dispersion, est un paramètre essentiel qui influe directement sur le nombre et la diversité des mécanismes d'endommagement et leurs signatures acoustiques. Dans notre cas, nous avons une atténuation d'un mode d'endommagement lié à la présence d'agglomérats de grande taille, en améliorant la dispersion. Finalement, nous avons montré que la rupture des agglomérats est caractérisée par une faible énergie. C'est la raison pour laquelle ces agglomérats ne dissipent pas l'énergie transmise par la matrice et qu'ils ne contribuent pas à la rigidification de la résine.

Après l'optimisation des paramètres d'élaboration face aux performances mécaniques, la dernière partie était consacrée à l'évaluation de la performance de nos matériaux en terme d'efficacité du blindage électromagnétique.

Une phase d'optimisation du système de mesure s'est avérée nécessaire pour les échantillons épais avec une fiabilité de mesure et une bonne répétabilité. L'ajout d'un gel coat pour éviter les fuites du champ électromagnétique a contribué à l'amélioration d'efficacité de blindage, autant qu'un écran blindant positionné en parallèle au plan du composite.

L'intégration du noir de carbone dans la résine a permis d'améliorer l'efficacité de 5 à 6 dB pour un taux de charge maximal de 25% en volume. Cette efficacité correspond à une atténuation inférieure à 69% du champ électromagnétique. Le composite à base de fibres de verre chargé à 25% en noir de carbone avec un gel coat de même taux de charge possède une efficacité légèrement supérieure que la résine nano-chargée, elle est de 6 à 8 dB, mais elle correspond toujours à une atténuation inférieure à 69%.

L'efficacité de blindage du composite à base de fibres de verre chargé en noir de carbone reste faible et insuffisante pour assurer la fonction du blindage électromagnétique. Suite à ce bilan, nous avons remplacé les fibres de verre par des fibres de carbone. Les mesures qui ont été réalisées montrent que nous avons une efficacité largement supérieure au composite à base de fibres de verre. Et finalement, l'introduction de noir de carbone dans la matrice donne lieu à une amélioration significative de l'efficacité de blindage du composite à base de fibre de carbone, cette efficacité double en offrant une atténuation proche de 99% du champ électromagnétique en basse fréquence et de 90% en haute fréquence.

A l'issue de ce travail, de nombreuses perspectives sont envisageables et peuvent s'orienter selon trois axes principaux.

Le premier concerne la mise en œuvre avec tout d'abord l'amélioration du système de refroidissement, afin de réduire la taille des agglomérats et d'obtenir des agrégats formés par des fortes liaisons. L'adaptation du procédé d'infusion, notamment pour l'infiltration de la résine nano-chargée dans la mise en œuvre des pièces complexes et la migration des charges dans des zones de courbures.

Le second axe à étudier concerne l'influence du noir de carbone sur le comportement mécanique des matériaux composites en statique, par corrélation avec l'émission acoustique, afin de comprendre si l'introduction des charges permet d'améliorer la ténacité du matériau.
Ensuite, une étude du comportement mécanique en fatigue nous semble nécessaire, pour déterminer la durée de vie de ce matériau, et notamment un scénario de ruine qui pourra être réalisé par une corrélation entre la dégradation des propriétés mécaniques, les modes d'endommagement et leurs signatures acoustiques.

Finalement, pour mieux comprendre la contribution apportée par l'introduction du noir de carbone sur l'efficacité du blindage électromagnétique des matériaux composites à base de fibres de carbone, il nous semble intéressant de :

- *Réaliser un balayage avec différents taux de charge de 5% à 25% avec un gel coat pour déterminer un seuil de percolation et établir un lien expérimental entre la conductivité électrique et l'efficacité du blindage ;*
- *Comprendre les phénomènes mis en jeu lorsqu'on associe de la résine chargée avec les fibres de carbone.*