



HAL
open science

Etude mécanique et physique de l'usure par frottement de renforts textiles de matériaux composites après croissance de nanotubes de carbone

Claire Guignier

► **To cite this version:**

Claire Guignier. Etude mécanique et physique de l'usure par frottement de renforts textiles de matériaux composites après croissance de nanotubes de carbone. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2017. Français. NNT : 2017MULH9233 . tel-01736238v3

HAL Id: tel-01736238

<https://theses.hal.science/tel-01736238v3>

Submitted on 21 Mar 2018

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.

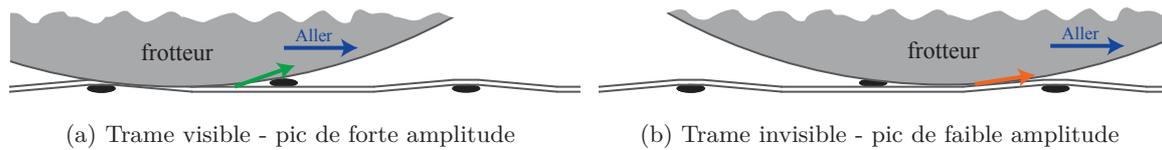


Figure 3.8 – Différents cas de figures de franchissement des rugosités liées à la visibilité des trames par le frotteur.

le frottement va diminuer jusqu'au contact du frotteur avec le fils de chaîne. Si on considère le retour du frotteur, en partant de la même position, c'est alors la partie gauche du frotteur qui va engendrer la force de frottement, et celui-ci va augmenter, du au contact avec la chaîne.

Dans le deuxième cas, le frotteur se situe au niveau d'un creux entre un pic dû au passage d'une trame visible et d'une trame invisible, ainsi le frotteur est à la position schématisée sur la Figure 3.9c Cas (2). À l'aller, l'avant du frotteur va commencer une montée sur une rugosité due à une trame invisible et au retour, l'arrière du frotteur va causer une diminution de la force de frottement jusqu'à ce que le contact se fasse entre le frotteur et le fil de chaîne.

Sur le signal obtenu pour la surface après la croissance de NTC, la présence des pics est moins visible étant donné qu'elle est brouillée par le bruit dû à la présence des NTC à la surface. En effet, les NTC modifient l'aspect de la surface, en particulier en rajoutant une épaisseur à la surface, ce qui va noyer les trames dans la surface. Ainsi, ce sont bien les NTC qui sont frottés lors de ces essais.

3.4.1.2 Détermination du COF moyen par cycle

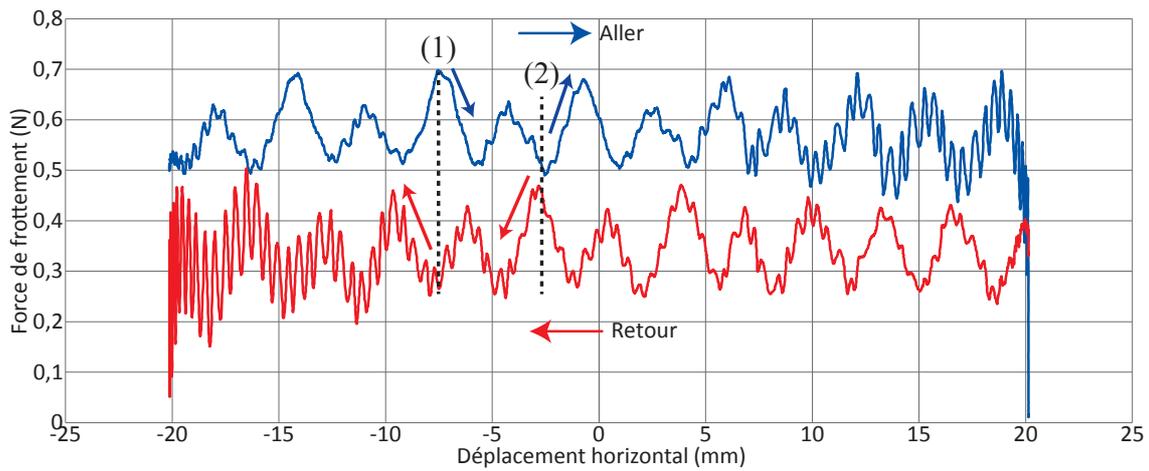
La Figure 3.10 présente l'allure du premier et du 100^{ème} cycle de frottement pour la surface après croissance de NTC. Lorsque le nombre de cycles augmente, la force de frottement tend à diminuer, et le signal tend à se stabiliser, il présente moins d'oscillations.

C'est pourquoi, nous avons décidé de calculer un coefficient de frottement moyen par cycle, ce qui permet alors d'étudier l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour chaque surface étudiée. Pour cela, il est essentiel de ne considérer qu'une certaine zone du signal de la force de frottement, centrale, afin d'éviter les valeurs de force de frottement lors des phases d'accélération et de décélération du frotteur.

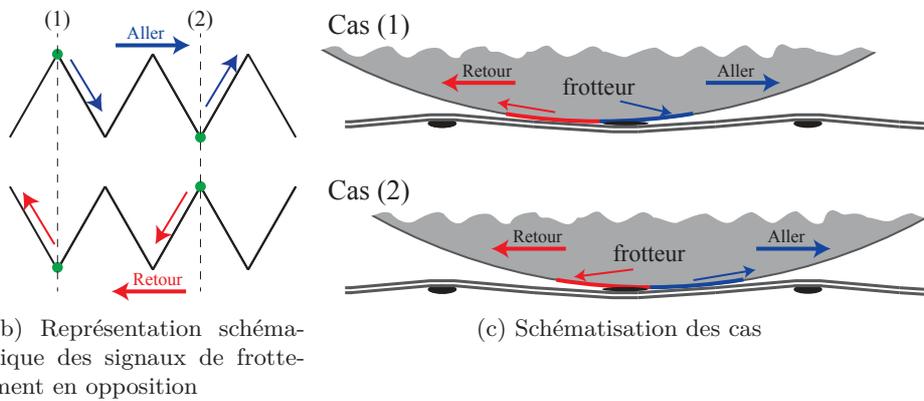
En théorie, le frotteur allant à une vitesse de $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et avec une accélération de $50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$, une phase d'accélération ou de décélération dure $0,4 \text{ s}$. Pendant ce temps, la distance parcourue est de $\text{Accélération}\cdot\text{Temps}^2/2$, soit 4 mm , ainsi, il faut considérer un intervalle de mesure de $[-6 \text{ mm}, 6 \text{ mm}]$. L'intervalle peut être déterminé graphiquement, en superposant les évolutions du déplacement ainsi que de la vitesse de translation de la table, comme représenté à la Figure 3.11. En vert est déterminé la zone de vitesse constante lors de l'aller du frotteur, et en orange la zone de vitesse constante lors du retour du frotteur. Les deux zones s'entrecroisent sur l'intervalle $[-5 \text{ mm}, 5 \text{ mm}]$, correspondant à l'intervalle théorique. Ainsi, nous avons choisi de considérer l'intervalle de mesure $[-5 \text{ mm}, 5 \text{ mm}]$ afin de déterminer les COF.

3.4.1.3 Évolution en fonction du nombre de cycles

La Figure 3.12 présente l'évolution du coefficient de frottement (COF) des surfaces avec et sans NTC sur les 100 cycles de frottement réalisés. Tout d'abord, concernant l'évolution pour la surface en carbone, sans NTC, le COF initial est de $0,24$ et celui-ci diminue lors des premiers cycles pour atteindre, dès le 10^{ème} cycle, une valeur stable aux alentours de $0,22$. Cette diminution est attribuée à la réorganisation de la surface textile, du fait de la mobilité des fibres, lorsqu'elle est soumise à des sollicitations extérieures. Les filaments se déplacent au sein du fil,



(a) Évolution des signaux de frottement à l'aller (bleu) et au retour (rouge). Le signal de retour a été décalé pour une meilleure visibilité



(b) Représentation schématique des signaux de frottement en opposition

(c) Schématisation des cas

Figure 3.9 – Schématisation de l'opposition du signal de frottement entre le passage aller et le passage retour. Les points verts correspondent aux points de départ du frotteur dans les cas (1) et (2).

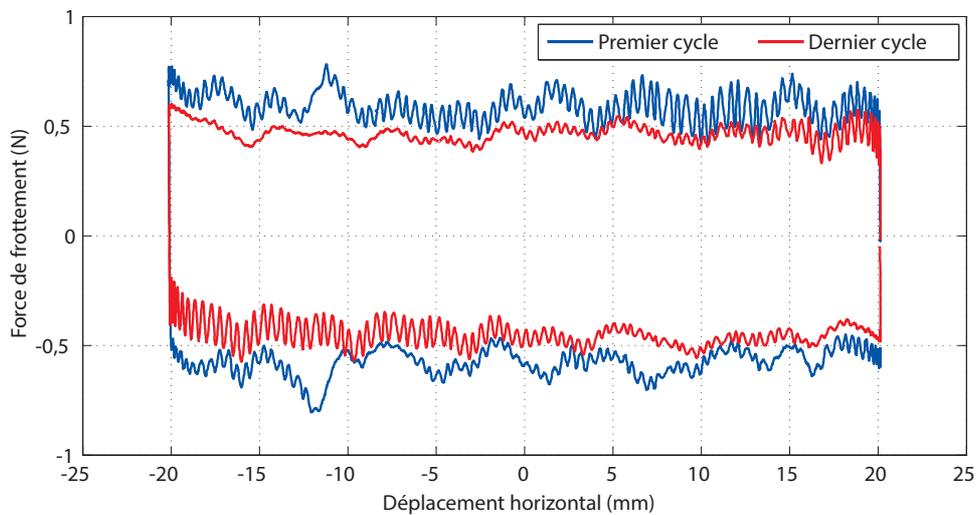


Figure 3.10 – Évolution des cycles de frottement fonction du nombre de cycles, pour la surface en carbone UD avec NTC.

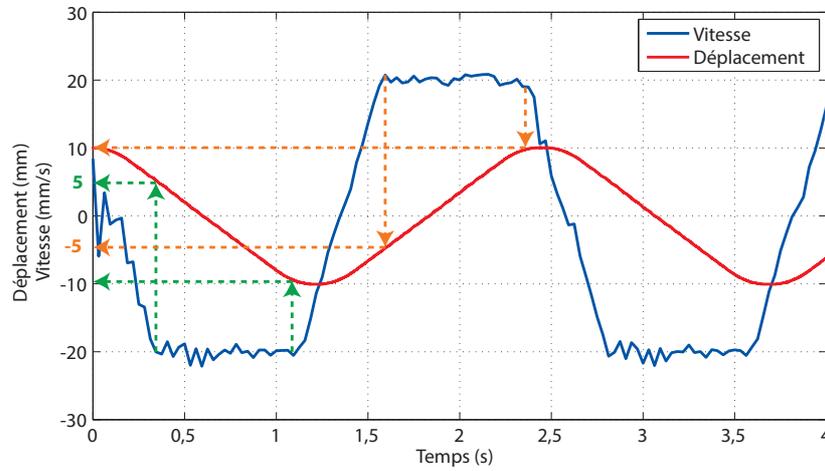


Figure 3.11 – Détermination de la zone de calcul du COF moyen par cycle.

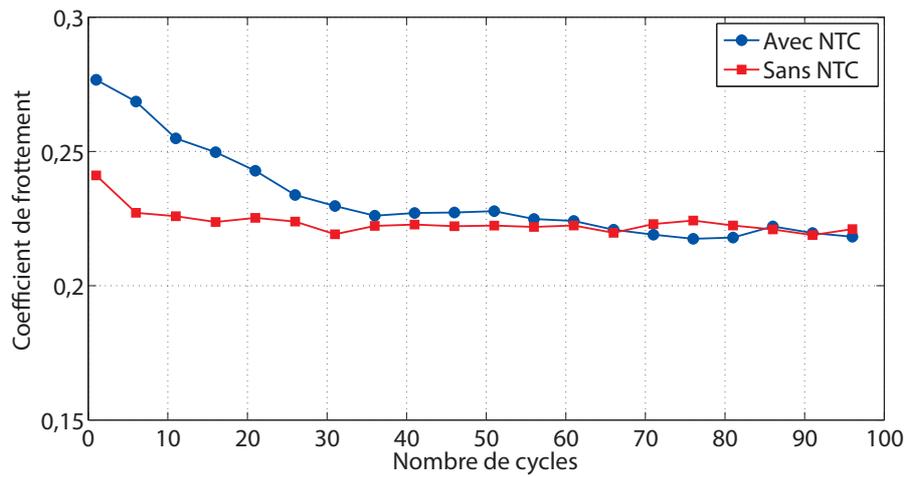


Figure 3.12 – Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les surfaces en carbone UD avec et sans NTC.

afin de minimiser les contraintes et ensuite la structure ne bouge plus, ce qui explique que le coefficient reste stable par la suite.

Le COF initial de la surface en carbone après la croissance des NTC est d'environ 0,28, soit supérieur à celui de la surface sans NTC. Ainsi la présence des NTC augmente le coefficient de frottement, ce qui signifie que les NTC apportent une certaine résistance au frottement. Au cours des essais de frottement, la valeur du COF diminue aussi, mais beaucoup plus lentement, le COF ne se stabilise qu'à partir du cycle 40, et il se stabilise à la même valeur que le COF pour la surface sans NTC. Comme cette diminution est beaucoup plus lente que celle pour la surface sans NTC, elle n'est clairement pas due à la réorganisation de la structure textile, mais bien à la présence des NTC à la surface de celle-ci. Ainsi, des observations au MEB ont été réalisées afin de déterminer l'état des surfaces, au cours des essais de frottement, aussi bien pour les surfaces avec NTC que les surfaces sans NTC.

3.4.1.4 Usure de la surface

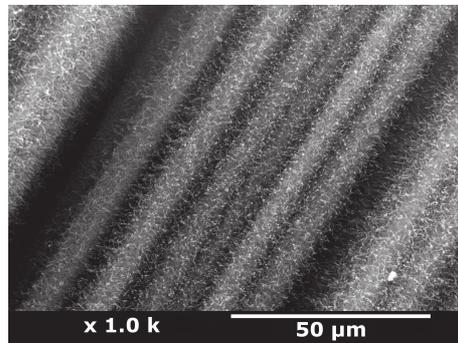
Au cours des essais de frottement, une usure de la surface peut apparaître et il est important de déterminer si les NTC subissent une quelconque dégradation. Tout au long des essais de frottement, des observations MEB ont été réalisées en plusieurs endroits de la surface. La Figure 3.13 présente les différentes étapes qui ont été mises en évidence au cours des essais de frottement. Tout d'abord, la Figure 3.13a présente les fibres de carbone initiales, avant tout frottement, et montre la présence des NTC à la surface des fibres de carbone, plus ou moins longs. Lorsque le frottement commence, l'état de surface devient très rapidement comme présenté à la Figure 3.13b, les NTC sont écrasés à la surface des fibres de carbone, ils ne sont plus enchevêtrés. Lorsque le frottement continue, les NTC s'écrasent encore et forment un film de transfert, présenté à la Figure 3.13c, compact, à la surface des fibres. Par la suite, le film de transfert se rompt, voir Figure 3.13d, et finalement, après rupture du film de transfert, les fibres de carbone ne présentent que quelques débris de NTC à leur surface, voir Figure 3.13e.

L'étude réalisée par Hirata *et al.* [92] a permis de mettre en évidence que la nature du substrat a une grande influence sur l'adhésion des NTC. En effet, cette étude montre que les NTC ne possèdent aucune adhésion sur une surface en silice lisse, alors que l'utilisation d'un substrat en silice poreuse permet d'avoir une bonne tenue au frottement. Dans notre étude, le substrat utilisé est composé de fibres de carbone, et les observations effectuées montrent que l'adhésion des NTC doit être améliorée pour notre application car les NTC ont totalement disparu après 50 cycles de frottement. Il est à noter que l'usure apparaît progressivement par le biais d'une usure abrasive formant un film de transfert à la surface des fibres de carbone.

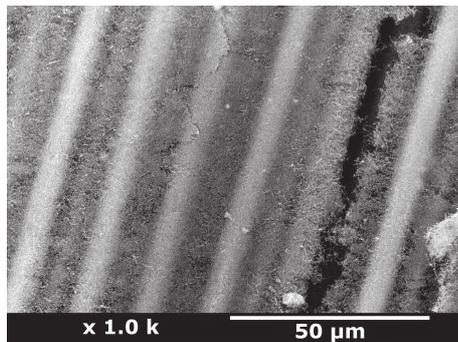
L'usure de la surface apparaît plus ou moins rapidement selon les zones qui sont touchées par le frottement. En effet, le contact entre le tissu et le frotteur n'aura pas lieu sur la totalité de la surface apparente, à cause de l'armure de la structure, qui crée une rugosité et donc un contact partiel. Les contraintes de pressions appliquées à la surface ne sont donc pas exactement les mêmes en différents points de la surface, et donc le phénomène d'usure va se mettre en place plus ou moins rapidement selon les endroits. Cependant, au cours de ces essais préliminaires et des observations MEB, il a été évident que l'usure de la surface a eu lieu très rapidement, dans les 50 premiers cycles de frottement. C'est pourquoi un modèle phénoménologique d'usure a pu être développé, présenté à la Figure 3.14.

3.4.1.5 Influence de la charge sur le frottement

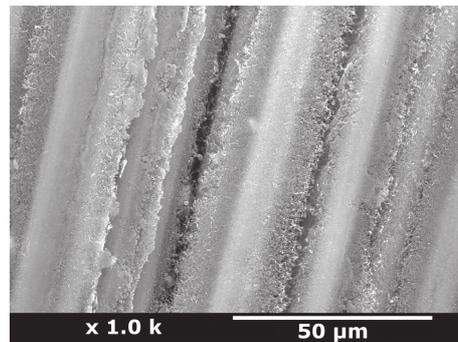
Précédemment, il a été montré que la charge normale influence la pression de contact appliquée lors du frottement, c'est pourquoi des essais ont été réalisés afin de déterminer l'influence de la charge normale, et donc de la pression sur le frottement. Pour la surface en carbone UD, et avec la gamme de charge normale allant de 0,5 à 2,5 N, les pressions moyennes de contact sont comprises entre 38 et 84 kPa (voir Tableau 3.1). De la même manière, à cause de la difficulté de



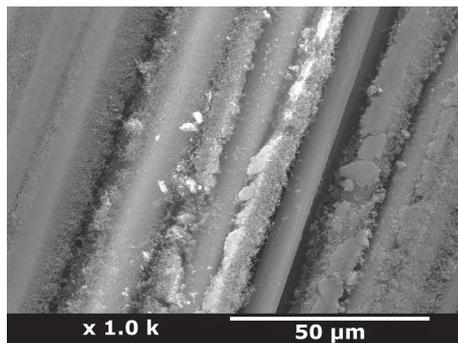
(a) Fibres de carbone avec NTC avant frottement



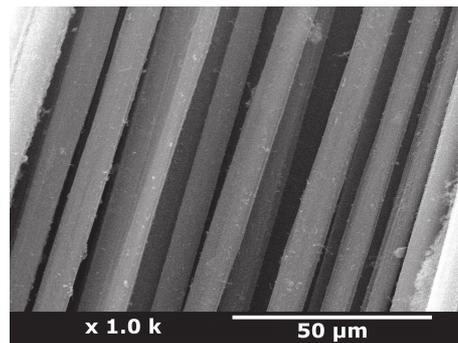
(b) Formation du film de transfert



(c) Film de transfert



(d) Rupture du film de transfert



(e) Fibres de carbone après rupture totale du film

Figure 3.13 – Mécanisme d'usure de la surface après croissance des NTC.

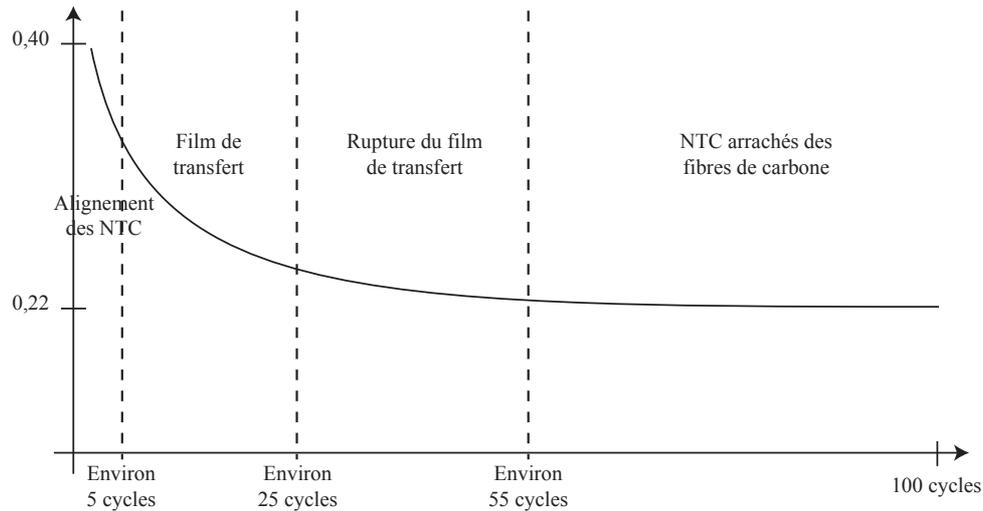


Figure 3.14 – Modèle phénoménologique de l'usure de la surface après croissance des NTC, en fonction du nombre de cycles.

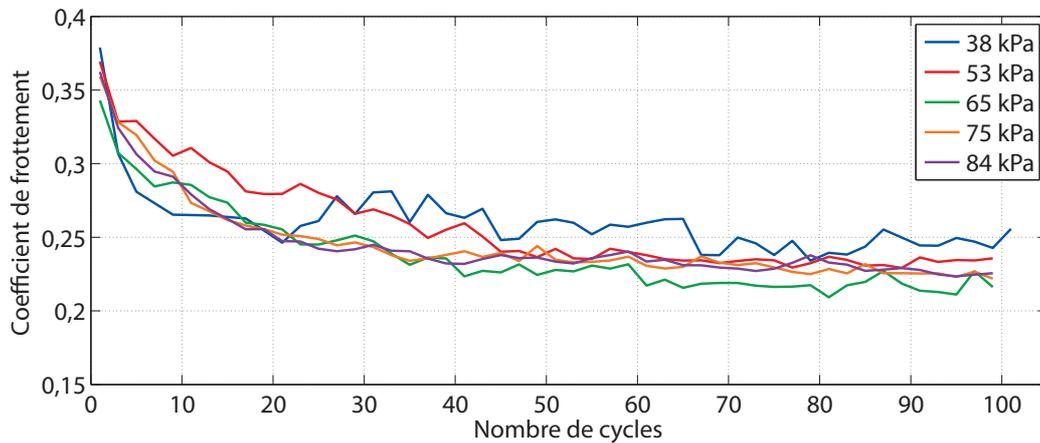


Figure 3.15 – Évolution du coefficient de frottement pour les surfaces en carbone UD après croissance de NTC et sous différentes pressions.

fabrication des échantillons, ces essais n'ont été réalisés que sur un seul échantillon pour chaque condition.

La Figure 3.15 présente les évolutions des COF pour les surfaces en carbone après croissance de NTC sous différentes charges, et donc différentes pressions moyennes de contact.

Les évolutions sont similaires, présentant une diminution du coefficient de frottement lorsque le nombre de cycles augmente, pour atteindre des valeurs comprises entre 0,22 et 0,25, se rapprochant fortement des valeurs de COF pour les surfaces sans NTC. Les valeurs initiales de COF sont très proches, comprises entre 0,34 et 0,37.

Les observations MEB réalisées lors de ces essais ont montré que quelle que soit la charge normale appliquée, les NTC avaient tous disparus du contact. Ainsi, dans un premier temps, la charge normale n'a aucune influence sur la résistance au frottement des NTC.

Dans le cas d'un matériau textile, l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la charge normale suit la loi de Bowden et Young (voir Équation 3.4). Afin de déterminer si les surfaces après croissance des NTC suivent cette loi, le COF moyen des cycles du 30^{ème} au 100^{ème} cycles a été calculé pour chaque charge normale et la courbe présentée à la Figure 3.16 est obtenue.

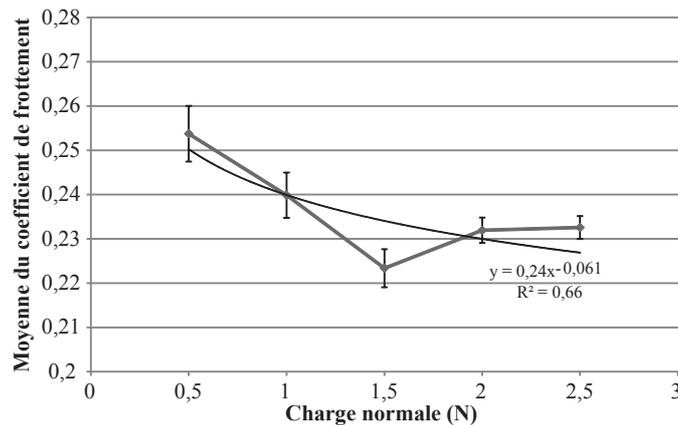


Figure 3.16 – Évolution du coefficient de frottement moyen en fonction de la charge normale pour les surfaces en carbone UD après croissance de NTC.

La courbe obtenue est décroissante, suivant une loi puissance, avec un exposant négatif de $-0,061$ ce qui correspond à la loi de Bowden et Young, car $n - 1$ est négatif. L'évolution du coefficient de frottement peut donc être écrit sous la forme :

$$\mu = 0,24.W^{-0,061} \quad (3.13)$$

En conclusion, les essais préliminaires réalisés avec la surface en carbone avec une armure UD a permis de réaliser les premiers essais de frottement sur les textiles après croissance de NTC, en mettant en évidence un phénomène d'usure abrasive des NTC. Ces essais ont montré une résistance relativement faible des NTC au frottement. De plus, ils ont permis de montrer que les surfaces, après croissance de NTC, ont un comportement au frottement, en fonction de la charge normale, qui se rapproche de la loi de Bowden et Young. Il semblerait donc que la composante adhésive du frottement domine. Cependant, tous ces résultats doivent être confirmés par de plus amples études.

Cependant, les études suivantes n'ont pas pu être menées sur les mêmes surfaces en carbone-UD, elles l'ont été sur les surfaces en carbone Toile-UD, ainsi l'influence de la présence des NTC ainsi que de la charge normale sur le COF ont été recommencées afin de confirmer les tendances observées.

3.4.2 Influence de la charge sur le frottement

Les études suivantes ont été menées sur les surfaces en Carbone Toile-UD et les pressions moyennes sont comprises entre 59 et 131 kPa pour des charges normales allant de 0,5 à 2,5 N (cf Tableau 3.2).

Dans le but de réaliser une étude purement tribologique, et non uniquement lié aux conditions de sollicitations industrielles, les essais de frottement ont été réalisés sur différentes surfaces, et non pas uniquement les surfaces après la croissance de NTC. En effet, il est essentiel de comparer le comportement au frottement des surfaces avant la croissance des NTC, et ce avec différents états de surfaces, en particulier lorsque la surface est ensimée, après le désensimage et après la croissance des NTC. De plus, afin de déterminer l'influence du passage à la flamme sur la surface, des essais ont été réalisés sur des surfaces en carbone, passées à la flamme sans catalyseur. Ainsi ces surfaces ont subi un traitement très rapide à des températures comprises entre 850 et 900 °C. Les essais ont été réalisés pendant 2000 cycles de frottement, afin de mettre en évidence un comportement sur le long terme. Initialement, les essais ont été réalisés sur un seul échantillon, par manque de matière.

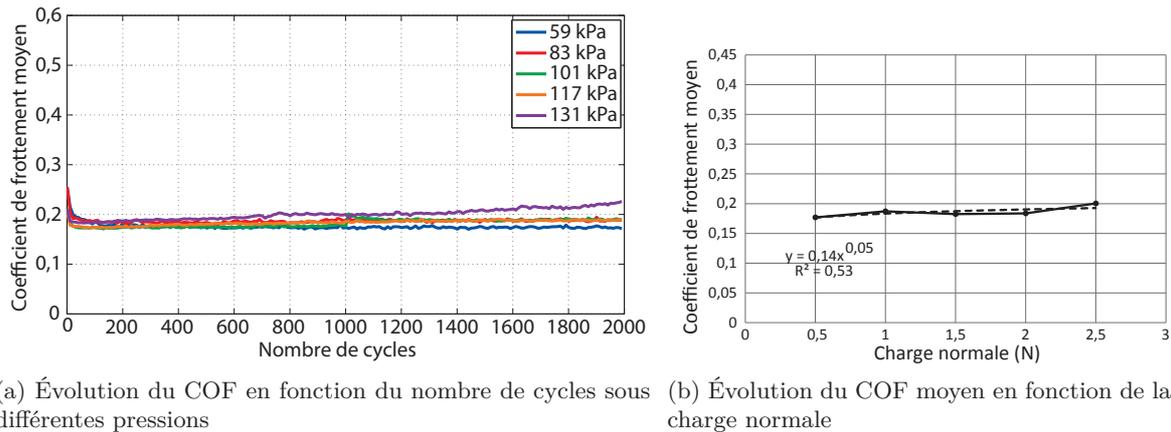


Figure 3.17 – Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone ensimé.

3.4.2.1 Résultats pour le carbone ensimé

La Figure 3.17a présente les évolutions des coefficients de frottement en fonction du nombre de cycles de frottement pour la surface en carbone ensimée sous différentes pressions moyennes.

Ces courbes montrent que la charge n'a que très peu d'influence sur le comportement au frottement des fibres ensimées, en effet, les cinq courbes présentent des évolutions similaires, avec un coefficient de frottement initial d'environ 0,22 puis une diminution rapide du COF dans les 50 premiers cycles de frottement, caractéristique de la réorganisation de la structure textile, puis le COF est stable, tout au long des 2000 cycles de frottement, à environ 0,18. C'est uniquement pour la pression de contact la plus élevée que le COF a tendance à augmenter de nouveau à partir de 800 cycles. Cette augmentation est due à la rupture des trames en verre, qui vont venir créer une faible pilosité à la surface du textile, mais suffisante pour venir augmenter la force de frottement et ainsi augmenter le COF à environ 0,21.

Comme précédemment, l'évolution du COF en fonction de la charge normale a été étudiée, et la courbe obtenue est présentée à la Figure 3.17b. Celui-ci est stable en fonction de la charge et ne suit pas vraiment la loi puissance de Bowden et Young mais est du type Coulomb.

3.4.2.2 Résultats pour le carbone désensimé

La Figure 3.18a présente les évolutions des COF en fonction du nombre de cycles effectué et sous cinq pressions de contact différentes pour la surface en carbone désensimée.

Les allures de courbes sont totalement différentes de celles pour les surfaces ensimées. En effet, les COF initiaux varient de 0,17 à 0,33. De plus, les courbes de COF présentent toutes une légère diminution dans les premiers cycles de frottement, qui est due à la réorganisation textile, cependant pour toutes les surfaces, le COF augmente par la suite. Les observations réalisées lors des essais de frottement ont mis en évidence la rupture des fils de trames, dès que la pression dépasse 60 kPa, qui est un facteur augmentant le coefficient de frottement. De plus, les essais avec les pressions maximales ont conduit à la rupture des fils de chaîne, augmentant la pilosité de la surface. L'ensimage a pour rôle de protéger les fils, en particulier des sollicitations de frottement, ainsi l'usure prématurée de la surface et les COF plus élevés montrent bien que la surface désensimée est moins résistante au frottement et que l'ensimage remplit bien son rôle. Les traitements de désensimage peuvent être difficiles à mettre en œuvre, et il s'avère que celui-ci semble être inégal sur toute la surface du tissu traité, donnant ainsi des comportements au frottement très différents selon la zone étudiée.

L'évolution du COF en fonction de la charge normale est présentée à la Figure 3.18b, et

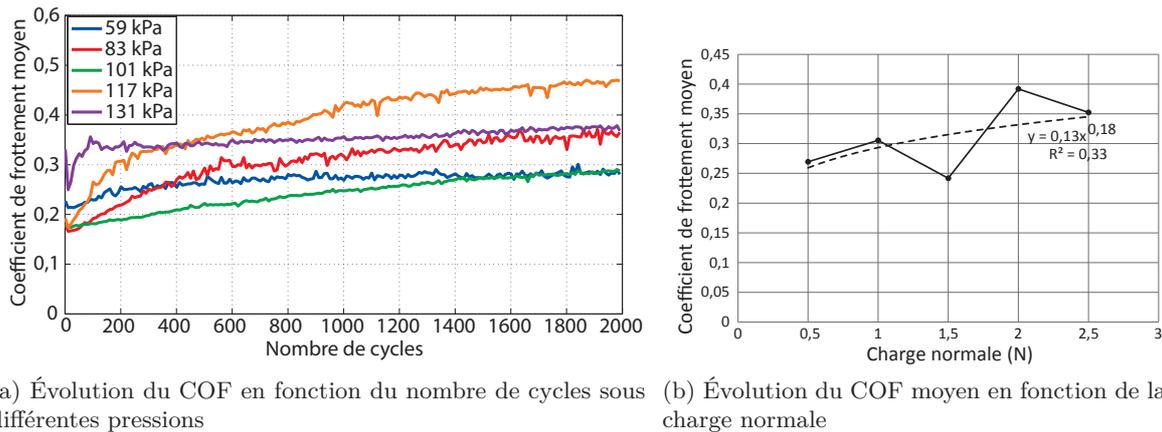


Figure 3.18 – Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone désensimé.

montre là aussi une évolution qui ne suit ni la loi de Bowden et Young, ni celle de Coulomb, le mécanisme fondamental ici étant la rupture des certaines fibres. La composante de déformation du frottement est donc dominante.

3.4.2.3 Résultats pour le carbone passé à la flamme

La Figure 3.19a présente les évolutions du COF en fonction du nombre de cycles et sous différentes pressions de contact pour la surface en carbone passée à la flamme. Les COF initiaux sont de l'ordre de 0,22 pour toutes les pressions, sauf pour 59 kPa où le COF initial est beaucoup plus élevé, voisin de 0,3. Celui-ci diminue légèrement dans les premiers cycles de frottement, et finalement les COF se stabilisent aux alentours de 0,2-0,22 pour toutes les pressions. Lors des essais, les observations ont montré, à toutes les pressions, la rupture complète de toutes les trames et leur disparition complète rapidement, soit dans les 50 premiers cycles pour des pressions inférieures à 100 kPa et dans les 20 premiers cycles de frottement pour des pressions supérieures. Ainsi, de la pilosité est créée, mais celle-ci est directement usée, ce qui n'augmente pas le COF. Les trames étant en verre, sachant qu'elles ont subi un passage à la flamme à des températures de 800 °C, elles sont dégradées. Ainsi la rupture a lieu dès la moindre sollicitation. Une fois les trames rompues, différents phénomènes sont observés à la surface des textiles. En effet, les fils de chaîne en carbone, qui ne sont plus maintenus par les fils de trame, vont être rompus aux points de rebroussement, et vont se déplacer sur la surface, sans créer de pilosité, mais vont se mettre en travers du frottement et rouler à chaque passage du frotteur. Puis ils vont être éjectés du contact, et d'autres fils vont les remplacer. Ce phénomène est la cause des variations du COF qui sont observées tout au long des essais.

La Figure 3.19b présente l'évolution du COF moyen sur tous les cycles en fonction de la charge normale appliquée. La charge normale influence peu le COF mais la loi puissance de Bowden et Young peut être appliquée à cette surface, selon la relation suivante :

$$\mu = 0,36.W^{-0,11} \quad (3.14)$$

3.4.2.4 Résultats pour le carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4

La Figure 3.20a présente les évolutions du COF en fonction du nombre de cycles de frottement pour la surface en carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 sous différentes

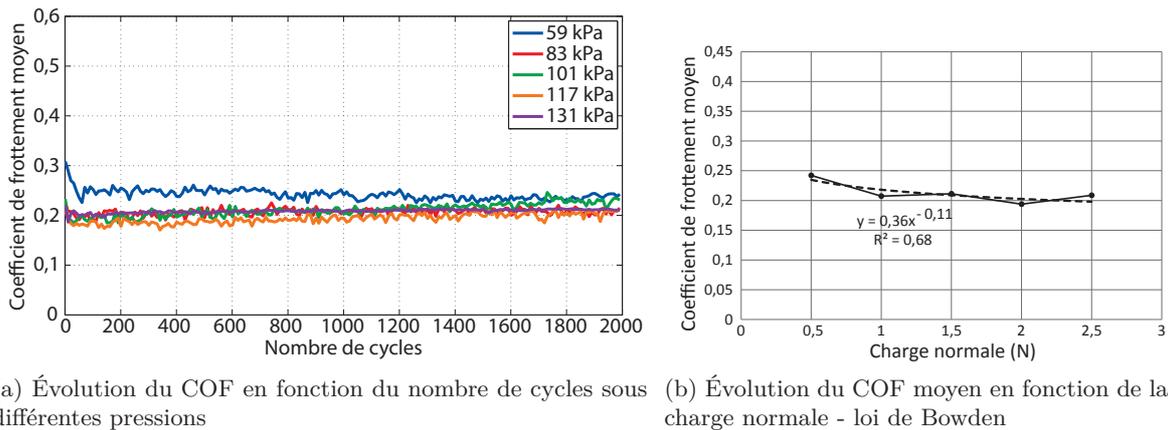


Figure 3.19 – Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone passé à la flamme.

pressions de contact. Les allures de courbes sont similaires à celles des essais préliminaires, cependant une nette différence de comportement est observable selon la pression de contact. Initialement les COF sont tous compris entre 0,3 et 0,4. Pour une pression de 59 kPa, le COF diminue légèrement tout au long des 2000 cycles de frottement, jusqu'à atteindre la valeur de 0,3 à la fin de l'essai. Pour des pressions élevées, supérieures à 100 kPa, le COF diminue assez rapidement, dans les 200 premiers cycles de frottement jusqu'à atteindre une valeur stable d'environ 0,2-0,22. La courbe sous une pression moyenne de 83 kPa présente un COF élevé lors des premiers cycles de frottement, aux environs de 0,3, puis vers 600 cycles, celui-ci subit une diminution brutale, puis un palier aux environs de 0,25 et vers 1500 cycles, le COF rejoint les valeurs de COF des pressions plus élevées, soit 0,22.

Les évolutions de COF différentes selon les pressions appliquées montrent clairement que différents phénomènes ont lieu sur les surfaces au cours du frottement. Pour cela, des observations MEB ont été réalisées sur les échantillons, après 2000 cycles de frottement. Celles-ci ont montré, la présence de NTC, à une pression de 59 kPa, après 2000 cycles de frottement, alors qu'ils ont disparu pour les autres charges. Ainsi, il est clair que la résistance des NTC a fortement augmenté par rapport aux premières surfaces dont nous disposons. L'optimisation des conditions de croissance des NTC leur confère une plus grande résistance au frottement.

La Figure 3.20b présente l'évolution du COF en fonction de la charge normale appliquée, et la loi de Bowden et Young est applicable à cette surface en carbone recouverte de NTC, selon la relation suivante :

$$\mu = 1,03.W^{-0,30} \quad (3.15)$$

3.4.2.5 Résultats pour le carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide

La Figure 3.21a présente les évolutions du COF en fonction du nombre de cycles de frottement pour les surfaces en carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide sous différentes pressions de contact.

Là aussi, les allures de courbes ressemblent à celles des essais préliminaires, mais avec une grande différence entre les faibles pressions et les fortes pressions. Sous de faibles pressions, le COF initial est de 0,45 et celui-ci diminue progressivement, jusqu'à atteindre 0,32 au bout de 800 cycles de frottement, puis il a tendance à se stabiliser vers 0,31-0,32 jusqu'à 2000 cycles. Pour des pressions de contact plus élevées, le COF initial est aussi de l'ordre de 0,45, mais il

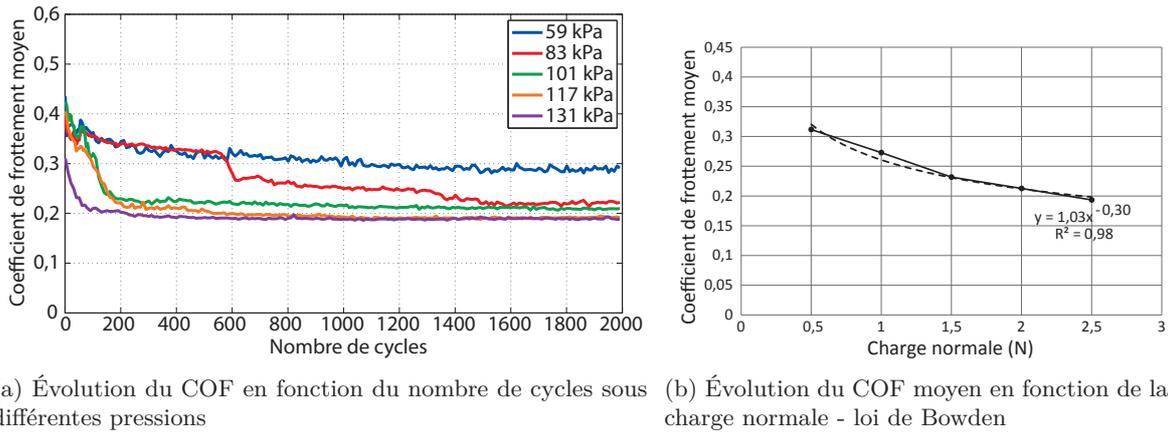


Figure 3.20 – Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 .

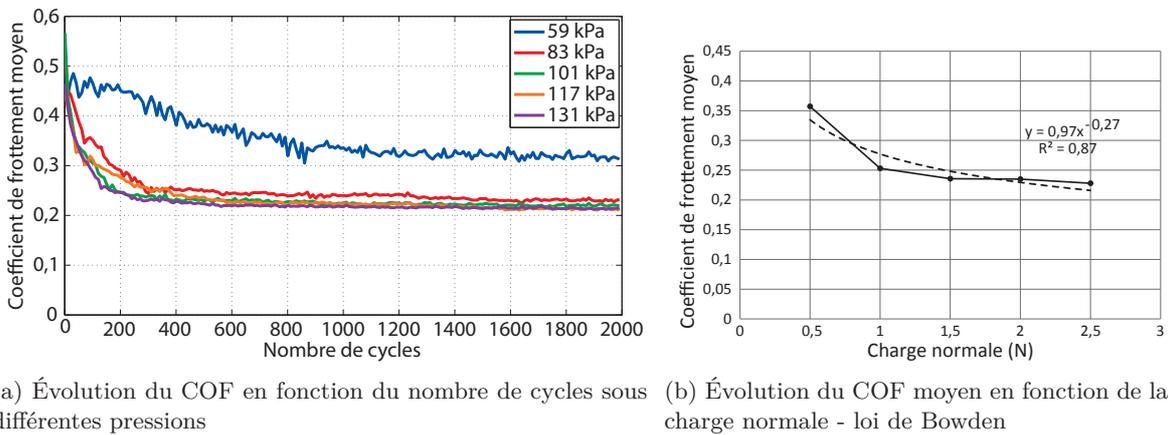


Figure 3.21 – Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide.

diminue rapidement, jusqu'à atteindre la valeur de 0,22 au bout de 400 cycles de frottement. Par la suite, la valeur se stabilise jusqu'à la fin des essais.

Ces évolutions de COF différentes selon les pressions montrent elles aussi que différents phénomènes ont lieu sur la surface. Les observations MEB ont montré qu'après 2000 cycles, les NTC étaient toujours présents à la surface des fibres sous une pression de 59 kPa et qu'ils avaient complètement disparus pour des pressions supérieures. Ainsi, la résistance des NTC est là aussi augmentée par rapport aux premiers échantillons testés. De plus amples études concernant l'usure de la surface avec des NTC vont être menées par la suite.

La Figure 3.21b présente l'évolution du COF en fonction de la charge normale appliquée. L'évolution présente une allure en fonction puissance, ce qui correspond à une loi de Bowden et Young, selon la relation suivante :

$$\mu = 0,97.W^{-0.27} \tag{3.16}$$

De manière générale, quel que soit le catalyseur utilisé, plus la charge normale appliquée est importante, plus le COF est faible, et plus sa stabilisation apparaît rapidement. L'étude réalisée par Abad *et al.* en 2008 [1] a aussi montré que la charge normale influençait le coefficient de

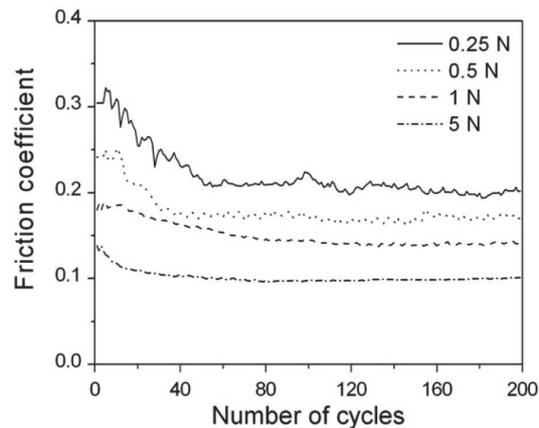


Figure 3.22 – Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des NTC alignés verticalement sur une surface en acier sous différentes charges normales [1].

frottement et le diminuait, voir Figure 3.22, et se stabilisait à des valeurs différentes pour chaque charge normale. Ces résultats ont été obtenus sur des NTC fabriqués par CVD avec la présence de nanoparticules métalliques. De plus, l'étude a montré que si les nanoparticules n'étaient pas présentes, le coefficient de frottement augmentait progressivement durant les 200 cycles de frottement. Ainsi la présence des nanoparticules de catalyseur à la surface des NTC a une importance majeure dans le comportement au frottement des NTC. Dans la méthode flamme, les particules de catalyseurs restent présentes sur les NTC produits, ainsi, il est possible qu'elles influencent le comportement au frottement des NTC, en particulier de par leur nature chimique.

3.4.3 Mise en évidence de l'usure des NTC

Lors des essais préliminaires, l'usure des NTC apparaissait très rapidement ainsi que la rupture du film de transfert. Pour des essais de 2000 cycles, il est évident que l'usure va apparaître sur la surface. Afin de déterminer si l'usure se déroule selon les phénomènes observés au préalable, des observations MEB ont été réalisées tout au long des essais de frottement. Le mécanisme d'usure proposé après les essais préliminaires est confirmé par les observations réalisées lors de ces essais, et ce quelle que soit la nature du catalyseur utilisé. De plus, la résistance des NTC est beaucoup plus importante que lors des essais préliminaires, ce qui permet d'ajouter une nouvelle étape au mécanisme de frottement, mis en image et schématisé à la Figure 3.23 :

- Étape 1 : NTC avant le frottement, ils sont enchevêtrés à la surface du renfort.
- Étape 2 : dès les premiers cycles de frottement, les NTC sont couchés et alignés, dans le sens du frottement, donc parallèles à l'axe des fils de chaîne.
- Étape 3 : plus le nombre de cycles de frottement augmente, plus les NTC sont écrasés à la surface du renfort, formant ainsi un film de transfert.
- Étape 4 : des fissures commencent à apparaître dans le film de transfert.
- Étape 5 : les particules de film de transfert sont détachées et quittent progressivement le contact.
- Étape 6 : rupture complète de tout le film de transfert, les fibres de renfort ne présentent que quelques résidus et fragments de film.

La formation d'un film de transfert dans les premiers instants du frottement a déjà été mise en évidence par de nombreuses études dans la littérature sur différents substrats, différentes géométries de contact ainsi que différents frotteurs. En effet, l'étude de Mylvaganam *et al.* [150] a montré la formation d'un film de transfert au niveau de la zone soumise au frottement, comme le montre la Figure 3.24. Ce film de transfert est très compact en son centre, comme le montre l'agrandissement sur la zone B du film. Cependant les zones aux extrémités (zone A) du film présentent elles aussi la formation d'un film bien compact mais dans lequel la présence des NTC

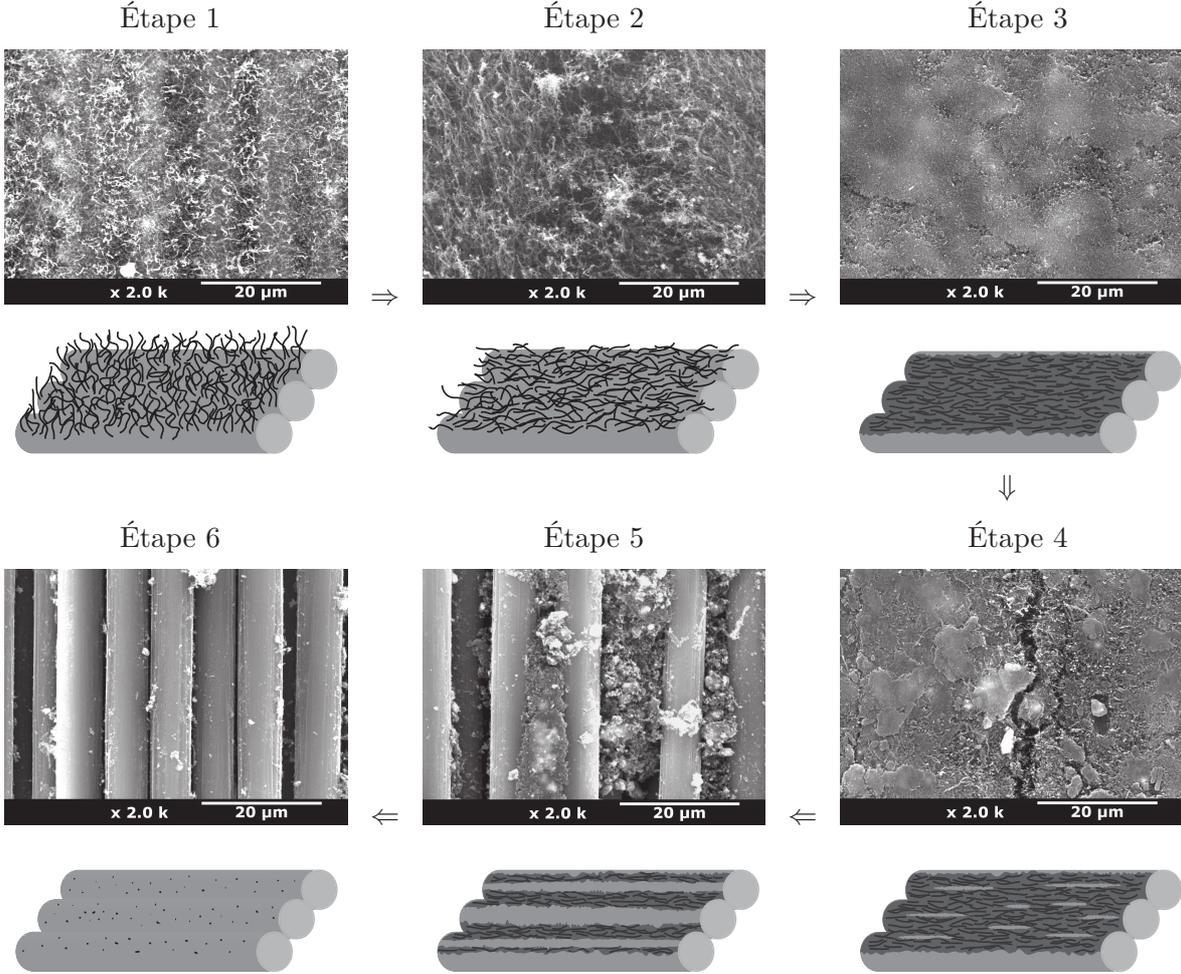


Figure 3.23 – Mécanisme d’usure des NTC.

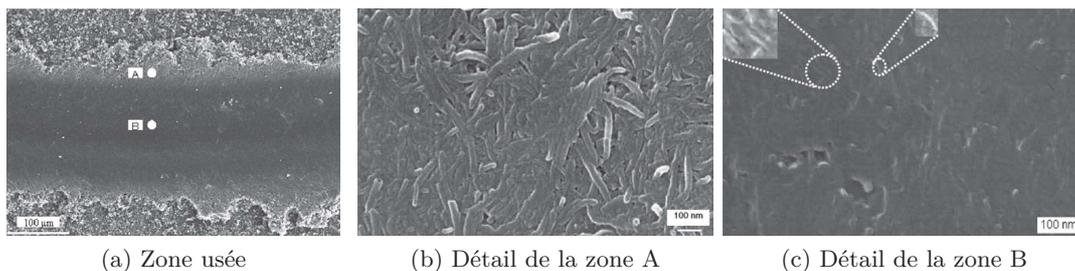


Figure 3.24 – Formation d'un film de transfert compact constitué de NTC [150].

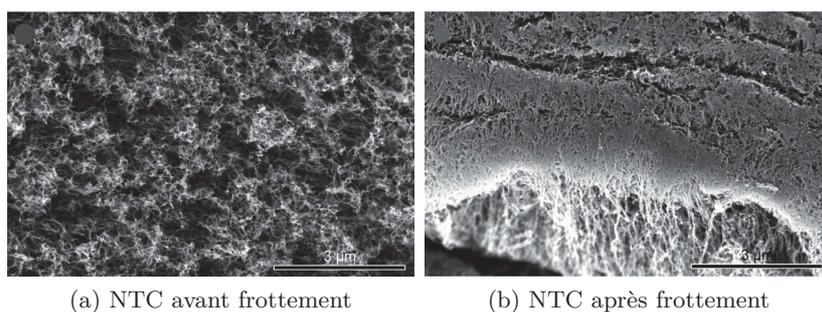


Figure 3.25 – Formation d'un film de transfert constitué de NTC [175].

est plus visible.

Par la suite, l'étude de Schaber *et al.* [175] a montré que les NTC alignés verticalement sur une surface forment eux aussi un film de transfert lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de frottement, comme on peut le voir sur la Figure 3.25.

Finalement, les essais réalisés montrent clairement un alignement des NTC dans le sens du frottement à l'étape 2. Le fait que les NTC ont tendance à s'aligner dans le sens du frottement a été mis en évidence par l'étude de Zhou *et al.* [229], voir Figure 3.26. En effet, les flèches rouges correspondent à la direction du frottement, alors que les valeurs de θ correspondent à l'angle initial entre l'orientation des NTC et le sens du frottement. Quelle que soit la valeur de θ , les NTC s'orientent dans le sens du frottement, soit selon la flèche rouge. En outre, plus la valeur de θ est grande, plus la compaction du film est faible, ce qui signifie, que les contacts entre les NTC au sein du film de transfert sont plus faibles si les NTC ne sont pas initialement orientés dans le sens du frottement.

Ainsi le frottement de nanotubes de carbone conduit à la formation d'un film de transfert

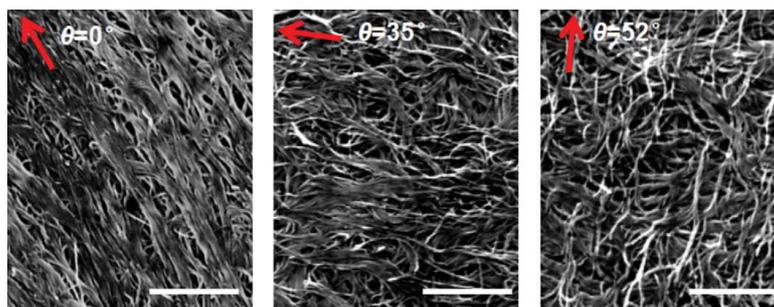


Figure 3.26 – Mise en évidence de l'orientation des NTC quel que soit l'angle initial avec le frottement [229].

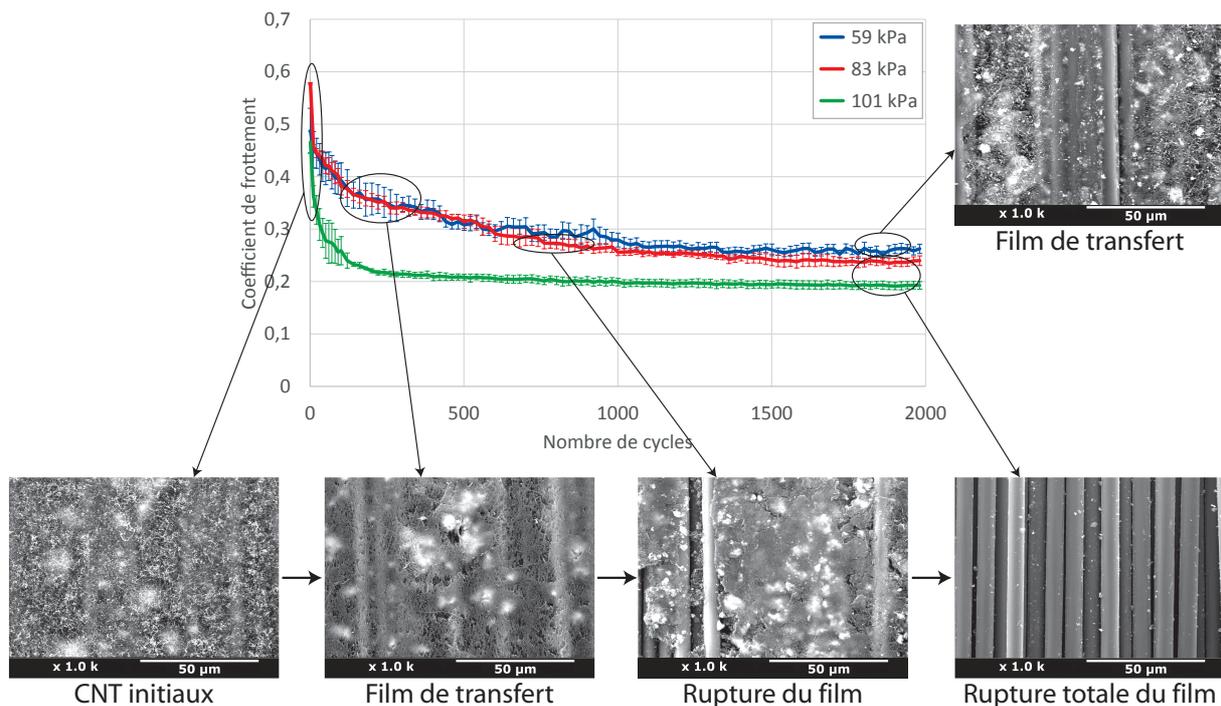


Figure 3.27 – Évolution du COF en fonction du nombre de cycles sous trois pressions ainsi que l’observation des surfaces en cours des essais, pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 .

à la surface du substrat, dont la densité varie selon les zones frottées, donc selon la pression exercée et selon l’orientation initiale des NTC. Dans notre étude, les NTC étant enchevêtrés de manière aléatoire initialement, ils s’orientent facilement dans la direction du frottement.

3.4.4 Influence de la pression sur l’usure de la surface

Comme montré précédemment, le film de transfert (en particulier sa densité) varie selon la pression exercée. On peut donc s’attendre à ce que la charge normale appliquée, et donc la pression de contact influence la formation du film de transfert et de manière générale le déroulement de l’usure de la surface. En effet, plus la surface est sollicitée, moins les NTC vont résister aux sollicitations et plus le mécanisme d’usure va apparaître rapidement. Afin de mettre cela en évidence, les essais de frottement réalisés sous des pressions normales comprises entre 59 kPa et 101 kPa ont été recommencés trois fois, afin de déterminer si les évolutions des COF sont répétables pour les surfaces en carbone après la croissance de NTC et ceci pour deux catalyseurs différents : Fe_3O_4 et Ferrofluide.

Concernant les surfaces en carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 , les courbes moyennes du COF en fonction du nombre de cycles sous les trois pressions sont présentées à la Figure 3.27. La distinction entre les courbes aux pressions de 59 kPa et 83 kPa est moins nette que lors des essais précédents, cependant la courbe pour une pression de 101 kPa est clairement en dessous. Les observations MEB réalisées lors des essais ont montré que la diminution brutale du COF sous une pression de 101 kPa était caractéristique de la formation du film de transfert et de sa rupture quasi-immédiate, laissant le renfort sans NTC dès 200 cycles de frottement. Pour des pressions plus faibles, le mécanisme d’usure a le temps de se mettre en place. En particulier, sous une pression de 59 kPa, les NTC forment un film de transfert, et celui-ci résiste au frottement, car il est toujours présent après 2000 cycles de frottement, même si le COF diminue légèrement. C’est sous une pression de 83 kPa que les phénomènes observés sont les plus inattendus. En effet, le COF diminue progressivement, et les observations MEB ont

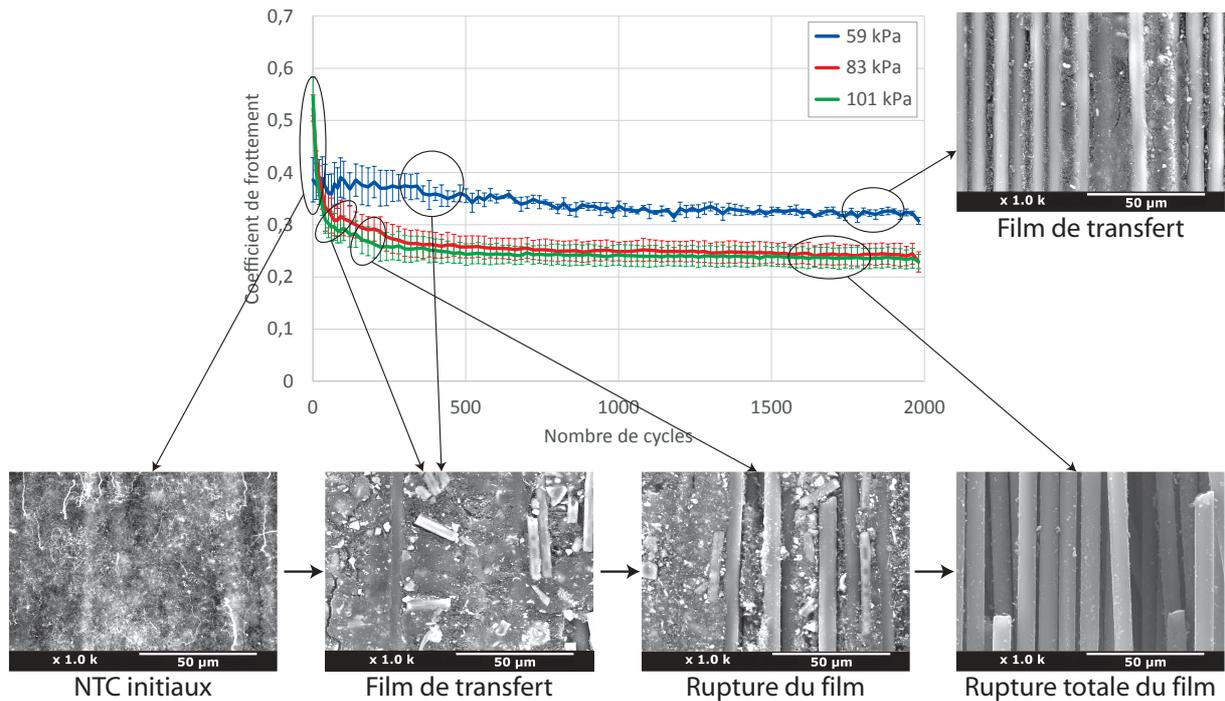


Figure 3.28 – Évolution du COF en fonction du nombre de cycles sous trois pressions ainsi que l’observation des surfaces en cours des essais, pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide.

montré la mise en place du film de transfert dès les premiers cycles de frottement, ainsi que sa rupture, entre 500 et 800 cycles selon les essais.

De la même manière, la Figure 3.28 présente les courbes moyennes du COF en fonction du nombre de cycles sous les trois pressions, pour la surface en carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. Les mêmes évolutions qu’aux essais précédents sont observées, et les analyses au MEB ont montré qu’une pression de 59 kPa engendrait la formation d’un film de transfert et que celui-ci résistait aux 2000 cycles de frottement car il était toujours présent à la fin de chaque essai dans ces conditions. Pour les essais réalisés dans des conditions de pressions plus élevées (83 et 101 kPa), les observations MEB ont montré que la diminution rapide du COF était liée à la mise en place rapide du mécanisme d’usure, allant jusqu’à la rupture complète du film de transfert dès 400 cycles de frottement.

Ainsi, quelle que soit la pression appliquée lors des essais, et les conditions de croissance des NTC, lorsque les renforts sont soumis à des contraintes de frottement, le mécanisme d’usure des NTC apparaît toujours, selon les mêmes étapes. Cependant, plus les contraintes sont importantes, plus le mécanisme se met en place rapidement, jusqu’à la destruction immédiate du film de transfert qui devient à peine observable.

3.4.5 Influence de l’état de surface

Les différents essais réalisés permettent de comparer le comportement au frottement des surfaces dans différents états. Cette étude est primordiale pour mettre en évidence les modifications de comportement des surfaces liées aux traitements réalisés afin de prévoir leur usure. Pour cela, nous avons choisi une pression de 83 kPa, et la Figure 3.29 présente les évolutions du COF en fonction du nombre de cycles de frottement pour les différents états de surface étudiés.

Le comportement au frottement des surfaces en carbone ensimées a mis en évidence une rapide réorganisation de la structure textile, comme nous l’avons vu précédemment (voir §3.4.2.1), suivie d’une stabilisation du COF à 0,18. L’ensimage a pour rôle de protéger les fibres de renfort

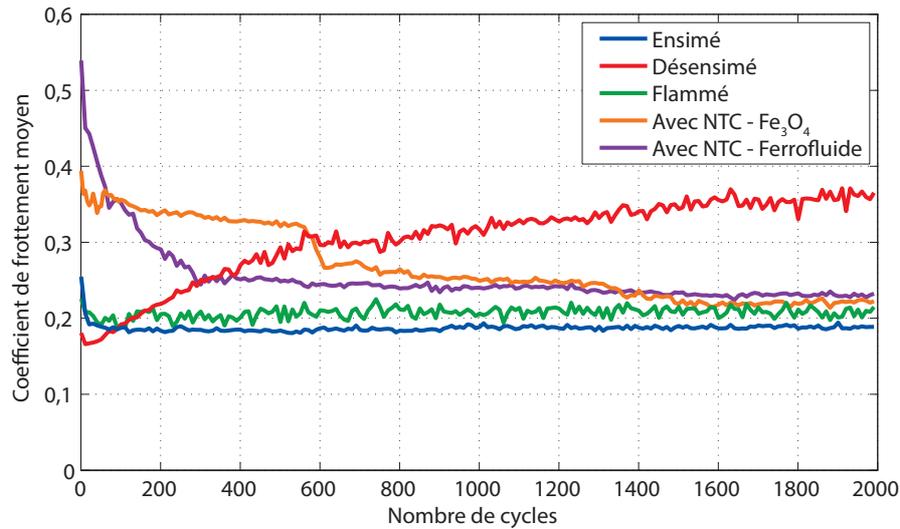


Figure 3.29 – Évolution du COF en fonction du nombre de cycles de frottement, sous une pression de 83 kPa pour les cinq états de surface.

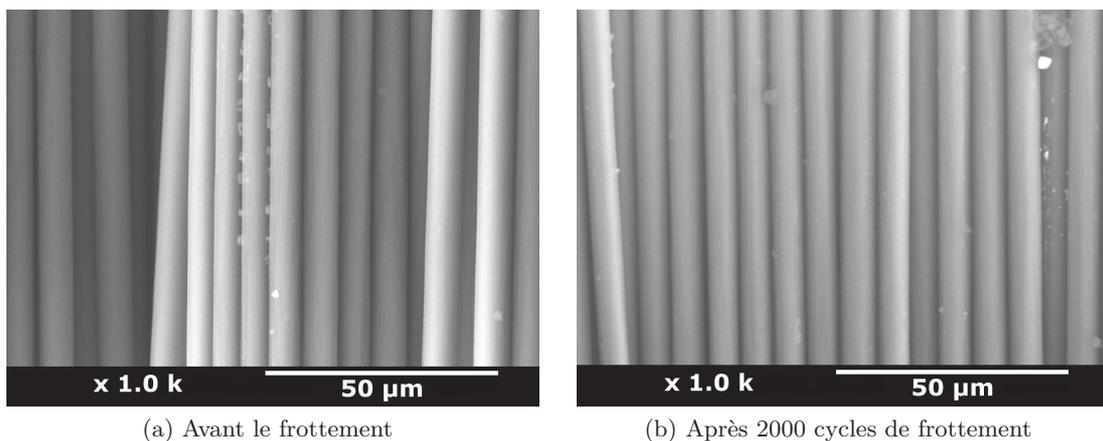


Figure 3.30 – Aspect des fibres de carbone ensimées avant et après le frottement.

des sollicitations extérieures, en particulier le frottement, et il est clair que l'ensimage remplit bien son rôle étant donné que la surface ensimée présente le COF le plus faible de tous les états de surface. La Figure 3.30a présente l'aspect des fibres de carbone avant le frottement, et la Figure 3.30b après le frottement. Clairement, les sollicitations de frottement ne modifient pas l'aspect des fibres de carbone, l'ensimage joue son rôle de protecteur.

Une fois l'ensimage éliminé, le comportement des fibres de carbone présente aussi une légère réorganisation de la structure textile, suivi par une augmentation importante du COF, jusqu'à atteindre des valeurs de 0,35 à 2000 cycles, soit les valeurs de COF les plus élevées. Comme nous l'avons déjà précisé au §3.4.2.2, les traitements de désensimage ne sont pas toujours totalement efficaces. En effet, sur la Figure 3.31c les rainures des fibres de carbone sont peu visibles, ce qui laisse supposer la présence d'un ensimage résiduel, confortée par les débris d'usure visibles sur la Figure 3.31d, provenant probablement de l'ensimage. Ceci permet d'expliquer les variations importantes du COF.

L'étape de croissance des NTC par la méthode flamme entre 800 et 900 °C, dégrade le tissu, et en particulier les trames en fibres de verre. Ainsi, comme nous l'avons vu au §3.4.2.3, les fils de chaîne sortent de la structure engendrant une pilosité importante, conduisant ainsi à des

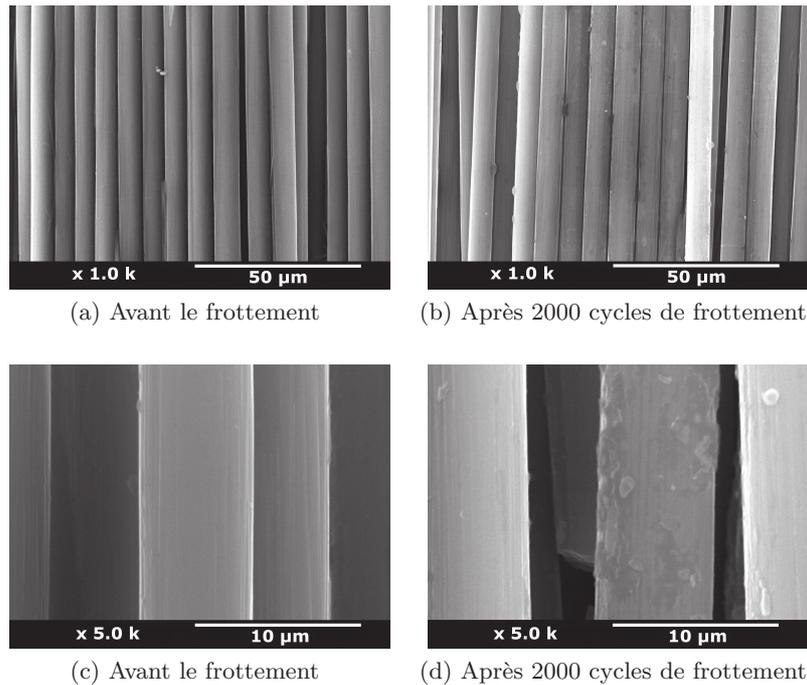


Figure 3.31 – Aspect des fibres de carbone désensimées avant et après le frottement.

variations de COF plus importantes au fil des cycles. Celui-ci se stabilise autour de 0,21, valeur supérieure à celle pour les surfaces ensimées. Les observations MEB avant le frottement (voir Figure 3.32a) et après le frottement (voir Figure 3.32b) montrent la présence des rainures à la surface des fibres de carbone, indiquant que l’ensimage a entièrement disparu après le passage à la flamme des fibres. Ainsi, la valeur de COF stable à environ 0,21 correspond au COF des fibres en carbone désensimées. Cependant, lors du passage à la flamme, l’environnement est riche en carbone, et comme les conditions ne sont pas propices à la formation de NTC, du carbone amorphe se dépose à la surface des fibres comme le montre la Figure 3.32c, à fort grossissement. Celui-ci ne comble pas les rainures présentes sur les fibres, mais la surface n’est clairement pas aussi lisse qu’avant le passage à la flamme. Les observations MEB ont montré que les sollicitations de frottement provoquaient une légère usure de la surface, voir Figure 3.32d, par le biais d’un film de transfert.

Par la suite, les NTC sont produits à la surface des fibres de carbone, avec deux conditions de croissance, et leur influence sur le frottement va être étudiée dans la partie suivante.

3.4.6 Influence des conditions de croissance des NTC

Les différents essais réalisés permettent de comparer les conditions de croissance liée à la résistance des NTC pour chaque condition. Pour cela, reprenons les courbes obtenues sous une pression de 83 kPa, voir Figure 3.33. Le coefficient de frottement initial est plus important avec le catalyseur Fe_3O_4 que le catalyseur Ferrofluide, et il reste supérieur jusqu’à 1000 cycles. À partir de 1000 cycles, les COF sont similaires et stabilisés à 0,22. Cette valeur correspond à la valeur stable du COF pour les surfaces passées à la flamme, ainsi on retrouve le fait que les fibres doivent être dans le même état de surface à ce moment-là, c’est-à-dire, sans NTC à leur surface.

En effet, les observations MEB réalisées au cours des essais montrent qu’après 1000 cycles, et ce quel que soit le catalyseur utilisé, les NTC ont entièrement quitté le contact. Ainsi le mécanisme d’usure est terminé, ce qui signifie que les NTC peuvent avoir des résistances différentes

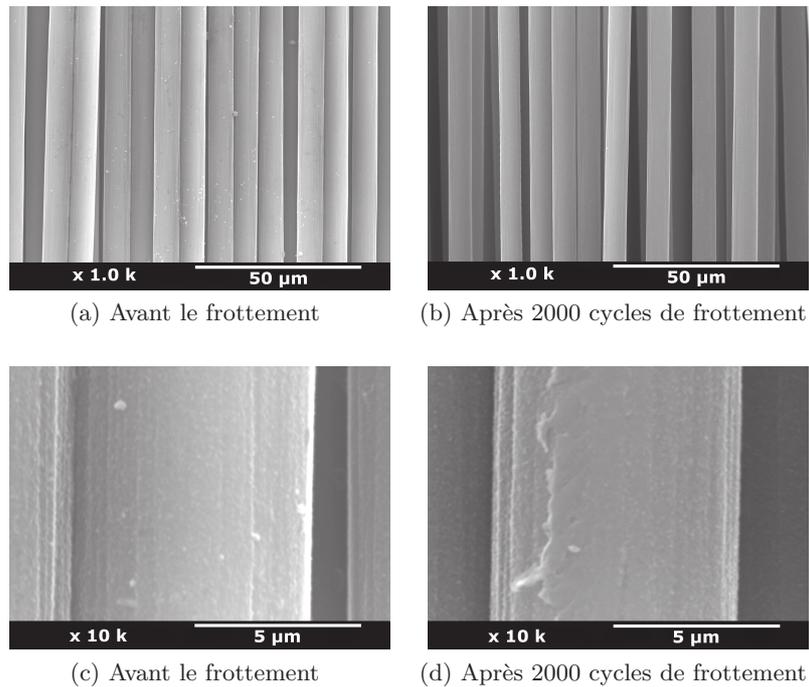


Figure 3.32 – Aspect des fibres de carbone passées à la flamme avant et après le frottement.

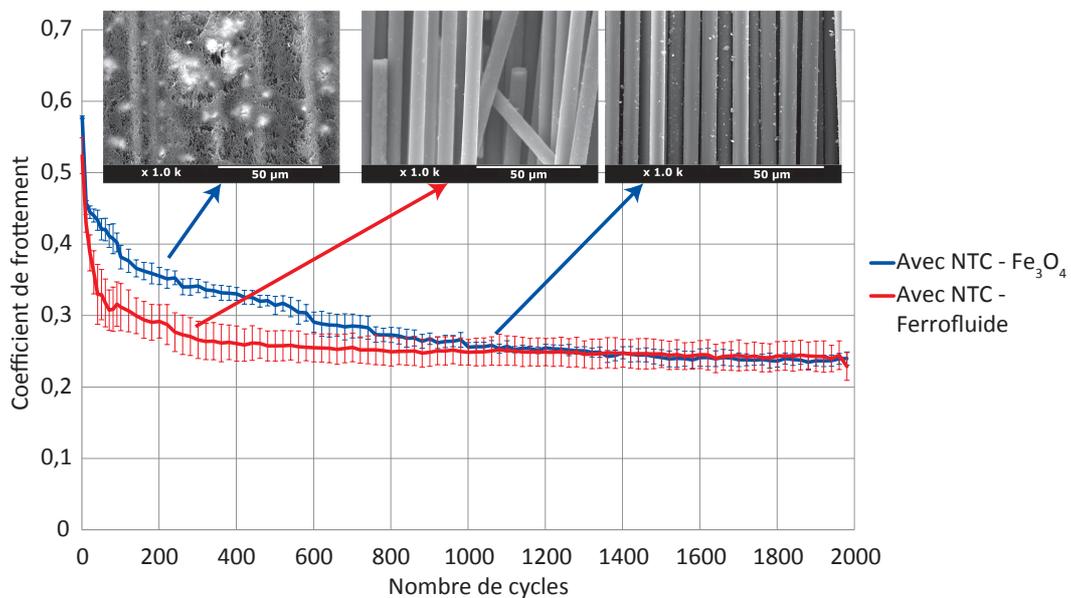


Figure 3.33 – Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les surfaces en carbone après croissance de NTC dans deux conditions.

au frottement selon le catalyseur utilisé. En effet, pour le catalyseur Ferrofluide, les observations MEB montrent que le film de transfert se forme très rapidement, et qu'il rompt immédiatement après sa formation, soit dans les 400 premiers cycles de frottement, ce qui correspond à la diminution du COF. Cependant, avec le catalyseur Fe_3O_4 , le film de transfert se met en place plus lentement, celui-ci est bien présent aux environs de 400 cycles et la rupture va avoir lieu progressivement, jusqu'à 1000 cycles.

Ainsi, l'utilisation du catalyseur Fe_3O_4 permet d'obtenir des NTC plus résistants au frottement, soit :

$$\text{Résistance}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > \text{Résistance}_{\text{Ferrofluide}} \quad (3.17)$$

En conclusion de cette partie concernant l'étude du frottement sur le long terme, il a été mis en évidence que l'optimisation des conditions de fabrication des NTC permet d'augmenter de manière considérable leur tenue au frottement. De plus, sous des sollicitations de frottement, les NTC s'usent selon un mécanisme d'usure abrasif qui consiste en la formation d'un film de transfert, puis en sa rupture. Les conditions de croissance des NTC modifient grandement la résistance des NTC au frottement, et nous avons pu mettre en évidence que les différents états de surfaces possédaient tous des comportements au frottement différents.

3.5 Étude statistique du frottement à l'échelle industrielle

À l'échelle industrielle, peu de cycles de frottement seront effectués sur les renforts textiles, environ une dizaine, ainsi, l'étude suivante consiste à réaliser des essais de frottement, dans les mêmes conditions de déplacement, de vitesse et d'accélération que les essais précédents, mais avec un nombre de cycles limité à 20. La charge normale est quant à elle fixée à 1 N car il s'avère que c'est sous cette charge normale, pour les deux catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide, que le film de transfert se met en place le plus lentement possible, tout en causant des dégâts à la surface.

Les renforts utilisés pour réaliser ces essais sont en carbone ou en verre, tissés selon une armure Toile-UD. Différentes conditions de croissance ont été testées, soit les trois catalyseurs Fe_3O_4 , Ferrofluide et Fe_2O_3 sur les surfaces en carbone, le catalyseur Fe_2O_3 sur les surfaces en verre, ainsi que la surface en carbone ensimée. Le catalyseur Ferrocène a été éliminé, étant donné qu'il est difficile à mettre en œuvre. Cinq essais ont été réalisés pour chaque condition de test et des observations MEB ont été réalisées au cours des essais afin de voir la mise en place du mécanisme d'usure dans les tous premiers cycles de frottement.

3.5.1 Influence de la matière du renfort

La Figure 3.34 présente les évolutions du COF moyen obtenu pour les surfaces en verre et en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_2O_3 . Le COF au premier cycle est supérieur pour le carbone que pour le verre, mais cette tendance s'inverse dès le deuxième cycle et les COF restent par la suite constants, à 0,34 pour le carbone et à 0,37 pour le verre. Les observations MEB ont montré l'apparition très faible d'un film de transfert sur les surfaces en verre, alors que celui-ci est plus prononcé sur les surfaces en carbone.

3.5.2 Influence des conditions de croissance des NTC

La Figure 3.35 présente les évolutions du COF moyen en fonction du nombre de cycles pour les surfaces en carbone après la croissance de NTC dans différentes conditions. Les COF les plus élevés sont obtenus avec l'utilisation du catalyseur Fe_3O_4 , puis le catalyseur Fe_2O_3 et finalement le Ferrofluide. Les COF au premier cycle de frottement marquent tous une différence

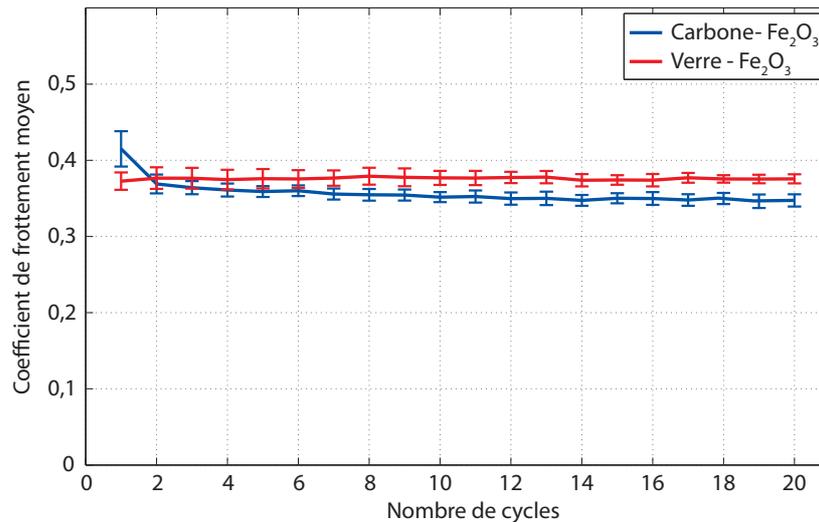


Figure 3.34 – Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les surfaces en verre et en carbone après la croissance de NTC avec le catalyseur Fe_2O_3 .

avec les valeurs obtenues aux cycles suivants. En effet, avec le catalyseur Fe_3O_4 , le COF diminue légèrement tout au long des 20 cycles de frottement, passant de 0,5 à 0,39. Avec le catalyseur Fe_2O_3 , le COF initial est de 0,42 mais il chute à 0,37 dès le deuxième cycle et reste stable par la suite. L'évolution obtenue avec le catalyseur Ferrofluide est l'inverse des autres, en effet, le COF initial est de 0,31 et celui-ci augmente dès le deuxième cycle pour se stabiliser aux alentours de 0,33. Cependant, les incertitudes sur les mesures font penser à une évolution toujours constante du COF. Le COF pour le carbone ensimé est lui stable, après la réorganisation de la structure aux alentours de 0,18.

Les observations MEB réalisées au cours des essais, voir Figure 3.36, montrent clairement que le premier cycle de frottement oriente et aligne les NTC sur la surface textile, et qu'au fur et à mesure du frottement, le film de transfert commence à se mettre en place dès 10 cycles de frottement. Ces observations ont été remarquées sur toutes les surfaces en carbone après croissance des NTC quel que soit le catalyseur utilisé.

Ainsi, dans des sollicitations industrielles de frottement, qui correspondent à une dizaine de cycle de frottement, les NTC sont toujours présents, ils sont donc résistants au frottement industriel, quel que soit le catalyseur utilisé. Cependant, ils ne seront pas dans la même configuration qu'initialement. En effet, lorsque les NTC croissent à la surface des fibres, ils le font de manière désordonnée et ils sont enchevêtrés à la surface des fibres. Dès la moindre sollicitation de frottement, les NTC s'orientent et forment un film de transfert à la surface. Ainsi, il est essentiel de caractériser le film obtenu afin de déterminer son influence sur la mise en œuvre des composites.

3.5.3 Caractérisation de l'usure occasionnée

La caractérisation de l'usure occasionnée par les essais de frottement de type industriel consiste à déterminer la composition chimique du film, ainsi que la structure des éléments qui le composent. Pour cela, des mesures d'EDX ainsi que de spectrométrie Raman ont été réalisées sur les surfaces en carbone, avec une armure Toile-UD, après croissance des NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide, après la réalisation de 10 cycles de frottement sous une charge normale de 1 N (tous les autres paramètres de frottement gardés constants).

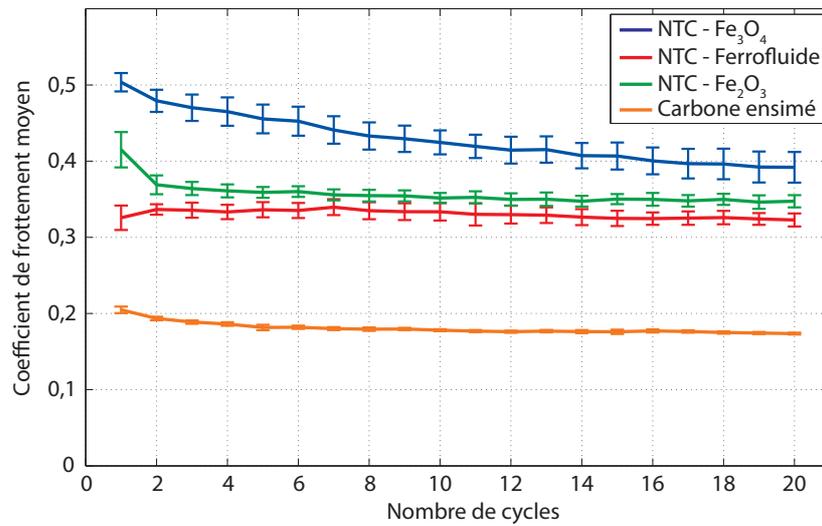
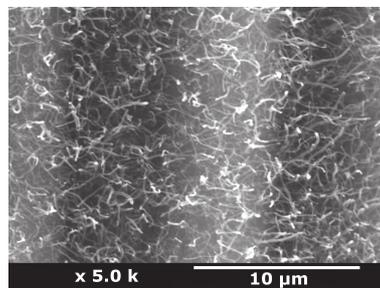
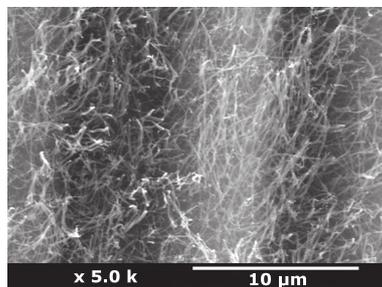


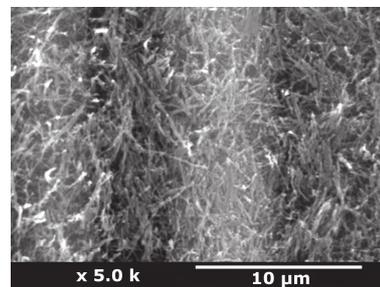
Figure 3.35 – Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les surfaces en carbone après la croissance de NTC dans trois conditions.



(a) Avant le frottement



(b) Après 1 cycle de frottement



(c) Après 10 cycles de frottement

Figure 3.36 – Évolution de l'état de surface des NTC dès les premiers cycles de frottement.

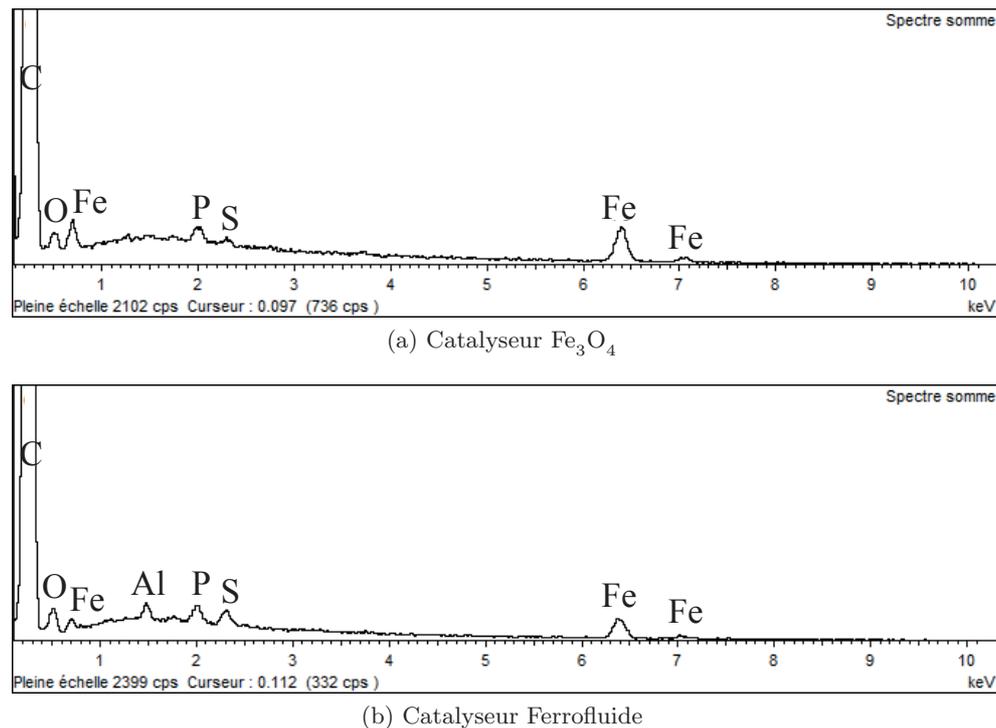


Figure 3.37 – Spectres EDX obtenus pour les surfaces en carbone après croissance des NTC avec les catalyseurs Fe₃O₄ et Ferrofluide après 10 cycles de frottement.

3.5.3.1 Détermination de la composition chimique

Comme cela a été décrit au §2.3.3, les mesures par EDX permettent d’obtenir un spectre sur lequel les différents pics sont caractéristiques des éléments chimiques présents sur la surface. La Figure 3.37 présente les spectres obtenus pour les surfaces après croissance des NTC avec le catalyseur Fe₃O₄ (voir Figure 3.37a) et le catalyseur Ferrofluide (voir Figure 3.37b).

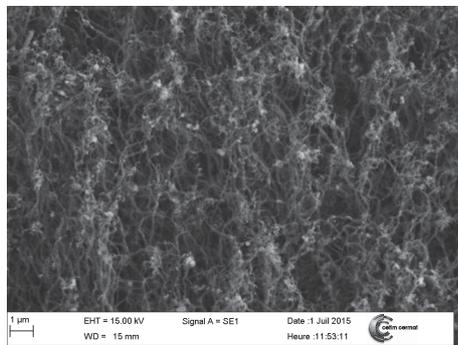
Les spectres obtenus présentent exactement les mêmes éléments chimiques que les spectres pour les surfaces initiales (voir §2.3.3). De plus, la présence d’Aluminium, qui est présent uniquement pour la surface avec le catalyseur Ferrofluide est aussi présente une fois la surface usée.

Cela montre qu’aucune modification chimique de la surface n’a lieu lors de l’usure par frottement de la surface, en particulier il n’y a pas de transfert de matière du frotteur à la surface.

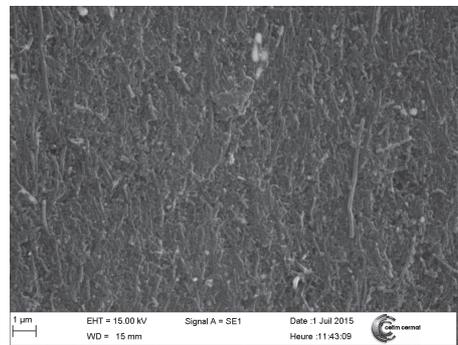
Les Figures 3.38 et 3.39 présentent respectivement les aspects des surfaces avant frottement et après frottement ainsi que les cartographies des éléments principaux pour le catalyseur Fe₃O₄ et Ferrofluide respectivement, après usure.

Les images obtenues au MEB montrent avec précision l’évolution de la surface, en seulement 10 cycles de frottement. Quel que soit le catalyseur, les NTC étaient enchevêtrés à la surface des fibres (voir Figures 3.38a et 3.39a), et après 10 cycles de frottement, la présence d’un film de transfert, continu et compact est observable pour les deux catalyseurs (voir Figures 3.38b et 3.39b). Les NTC sont alignés et écrasés à la surface, ils sont bien visibles sur les images MEB. Étant donné que le film est très compact, il semble qu’il ne soit pas composé uniquement de NTC. En effet, lors de la formation des NTC, du carbone amorphe est lui aussi produit. Celui-ci peut se déposer à la surface des fibres de renfort ou bien à la surface des NTC. Ainsi, lors des sollicitations de frottement, le carbone amorphe pourrait être amené à être détaché des NTC et venir jouer un rôle de liant dans la formation du film de transfert. Ainsi la quantité de carbone amorphe pourrait modifier la résistance du film.

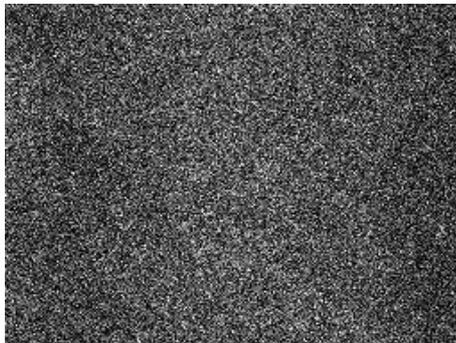
De plus, les Figures 3.38 et 3.39 présentent les cartographies des principaux éléments chi-



(a) Aspect de la surface avant frottement

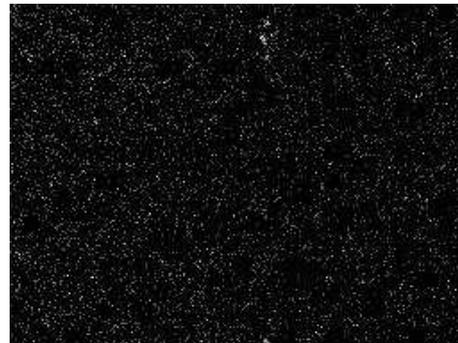


(b) Aspect de la surface après frottement



C Ka1_2

(c) Carbone



Fe Ka1

(d) Fer



O Ka1

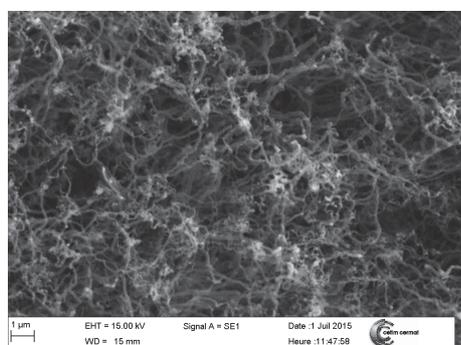
(e) Oxygène



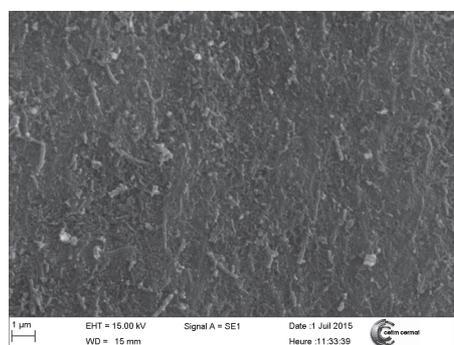
S Ka1

(f) Soufre

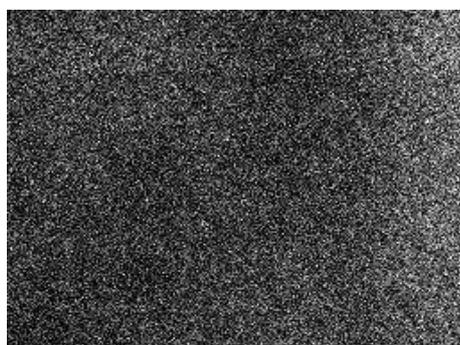
Figure 3.38 – Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 , après 10 cycles de frottement.



(a) Aspect de la surface avant frottement



(b) Aspect de la surface après frottement



C Ka1_2

(c) Carbone



Fe Ka1

(d) Fer



O Ka1

(e) Oxygène



P Ka1

(f) Phosphore

Figure 3.39 – Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide, après 10 cycles de frottement.

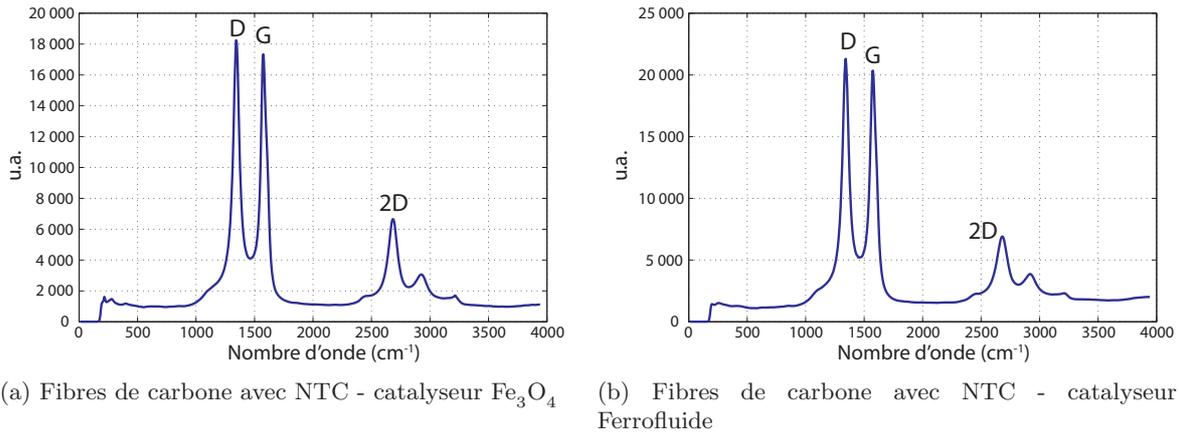


Figure 3.40 – Spectres Raman obtenus sur les surfaces en carbone après usure de la surface.

miques de la surface. Le Carbone est toujours l'élément principal de la surface, et il est présent de manière continue sur toute la surface. Les éléments secondaires, comme le Fer, l'Oxygène et le Phosphore ou le Soufre, sont présents de manière plus sporadique à la surface.

3.5.3.2 Détermination de la structure du film

Étant donné que les NTC subissent des sollicitations de frottement qui visent à les aligner et à les écraser à la surface des fibres, formant ainsi un film de transfert, il est naturel de chercher à déterminer la composition de ce film d'un point de vue structural. La spectroscopie Raman va permettre d'analyser la structure des NTC formant le film de transfert. Une précédente étude, réalisée en 2008 [1] portant sur le frottement de NTC sur un substrat en acier inoxydable et contre un frotteur en acier inoxydable, a montré que les NTC se transféraient sur le frotteur et que des débris étaient formés. Des analyses de spectroscopie Raman ont montré une modification des spectres entre les NTC initiaux, les NTC présents sur le frotteur, ceux présents dans la zone de frottement et les débris. Les modifications du spectre consistent en un éloignement des bandes G et D et il s'avère que ces modifications induisent la réduction de la part liée à la partie cristalline du matériau, signifiant que les NTC ont tendance à se déformer et à se rompre en formant des nano-cristallites de graphite.

Les Figures 3.40a et 3.40b présentent les spectres Raman obtenus pour les surfaces en carbone après usure, avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide respectivement.

Tout d'abord, il faut remarquer que les allures des spectres Raman sont identiques à ceux obtenus pour les surfaces avant usure (cf. §2.3.2), et sont identiques à tout spectre Raman caractéristique d'un NTC à multi-parois. De plus, aucun décalage en nombre d'onde n'est à remarquer pour les deux catalyseurs. En effet, pour le catalyseur Fe_3O_4 , les bandes G et D étaient initialement à $1580 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et à $1344 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et elles se situent après usure à $1580 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et $1346 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Quant au catalyseur Ferrofluide, les bandes G et D étaient initialement à $1575 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et à 1341 cm^{-1} et elles se situent après usure à $1573 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et 1341 cm^{-1} respectivement. Ainsi, il est possible d'affirmer que les films de transfert, quel que soit le catalyseur utilisé, sont composés de NTC intacts.

Il est possible de déterminer la proportion de défauts (ratio I_D/I_G) ainsi que la proportion de carbone amorphe (ratio I_{CA}/I_{D+G}) en suivant les mêmes techniques que présentées au §2.3.2. Le Tableau 3.4 présente les résultats des proportions de défauts ainsi que de carbone amorphe pour les surfaces étudiées, avant et après frottement.

La Figure 3.41 présente les résultats des estimations de la proportion de défauts dans les structures des NTC (voir Figure 3.41a) et la proportion de carbone amorphe sur les surfaces

Tableau 3.4 – Estimations des proportions de défauts et de carbone amorphe des NTC avant et après usure de la surface.

	Proportion de défauts		Proportion de carbone amorphe	
	Ratio I_D/I_G	CV%	Ratio I_{CA}/I_{D+G}	CV%
Carbone désensimé	1,296	8,5	0,864	2,7
Carbone avec NTC catalyseur Fe_3O_4 - Initial	1,2	6,6	0,486	7,6
Carbone avec NTC catalyseur Fe_3O_4 - Usé	1,067	8,6	0,493	7,2
Carbone avec NTC catalyseur Ferrofluide - Initial	1,021	20,1	0,505	7,7
Carbone avec NTC catalyseur Ferrofluide - Usé	0,906	17,7	0,471	6,6

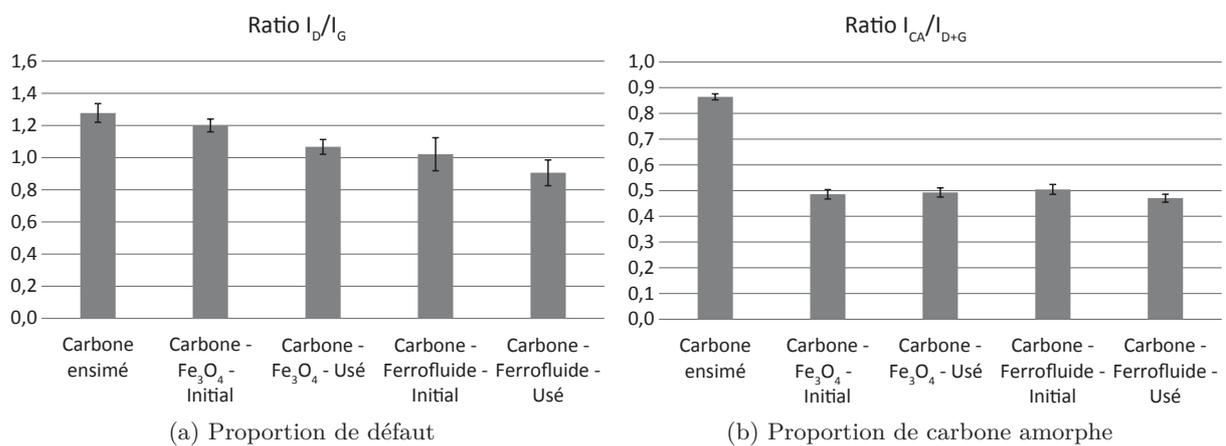


Figure 3.41 – Estimation de la proportion de défauts ainsi que la proportion de carbone amorphe dans les structures étudiées.

(voir Figure 3.41b).

Pour les deux catalyseurs, le ratio I_D/I_G diminue lorsque la surface est usée. Théoriquement, cela signifie que la proportion de défauts a diminué lors du frottement. C'est-à-dire que, d'une part, les contraintes de frottement ne sont pas assez fortes pour rompre des liaisons C–C, ce qui aurait provoqué l'apparition de défauts et d'autre part, que d'une certaine manière, la surface devient plus ordonnée par le biais des essais de frottement.

Cependant, du carbone amorphe est présent à la surface, ainsi sa structure intervient au cours des analyses Raman. Celui-ci peut être situé directement à la surface des fibres de renforts mais aussi à la surface des NTC. Ainsi les mesures de spectroscopie Raman, qui n'analysent que l'extrême surface de la matière, vont mesurer le carbone amorphe au lieu de mesurer les NTC situés en dessous. Lors du frottement, le carbone amorphe peut être délogé d'autour des NTC, ainsi les analyses Raman effectuées après le frottement vont analyser les NTC qui étaient auparavant recouverts de carbone amorphe. Finalement une plus grande quantité de NTC sont pris en compte ce qui se traduit par une quantité de défaut plus faible, étant donné que le carbone amorphe compte pour des défauts.

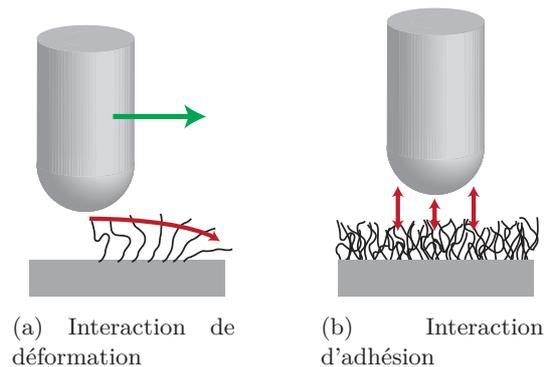


Figure 3.42 – Schématisation des différentes interactions entre le frotteur et les NTC.

Les mesures concernant la proportion de carbone amorphe montre que celle-ci reste stable lors des essais de frottement, cela montre que le carbone amorphe ne quitte pas le contact, ainsi il est bien présent dans le film de transfert, jouant ainsi le rôle de liant entre les NTC intacts. Cependant, la proportion de carbone amorphe est identique pour les deux catalyseurs utilisés (voir Figure 3.41b), ce qui peut vouloir dire que la proportion de carbone amorphe déposée n'est pas liée à la nature du catalyseur utilisé, mais aux paramètres de la flamme.

Enfin, il ne faut pas oublier que la mesure de la proportion de défauts des NTC prend en compte les défauts chimiques de la surface, ainsi toute liaison qui est différente d'une liaison C – C. Cependant, à la surface des NTC, des liaisons covalentes de type hydrogène (C – H) ou alcool (C – OH) sont obligatoirement présentes de par la combustion du gaz lors de la méthode flamme. Or ces liaisons sont beaucoup plus faibles que les liaisons C – C, donc elles peuvent se rompre lors du frottement, provoquant ainsi la recombinaison des atomes de carbone en surface sous forme de liaisons C – C, ainsi la proportion de défauts de la structure diminue.

Dans tous les cas, cela signifie que les sollicitations de frottement ne modifient en rien la structure des NTC, ainsi, ils gardent leurs propriétés mécaniques exceptionnelles et donc a priori leur potentiel pour renforcer les composites.

3.5.4 Détermination des interactions liées au frottement

Lors d'essais de frottement, la force de frottement résultante peut avoir plusieurs origines. En effet, une partie de cette force est liée à la déformation de la surface, en particulier à la déformation des NTC (voir Figure 3.42a) et une partie est liée à l'adhésion entre le frotteur et la surface (voir Figure 3.42b) (cf. Formule 3.2), ici entre l'acier inoxydable du frotteur et les NTC.

Lors des essais réalisés avec le frotteur cylindrique en acier inoxydable, les deux forces entrent en jeu étant donné que les NTC sont déformés sur la surface. Il y a donc une part de déformation, et la partie adhésive n'est pas non plus à négliger, en particulier avec un frotteur en acier inoxydable. En effet, la croissance des NTC ayant lieu avec l'utilisation de catalyseurs métalliques, ils ont des propriétés magnétiques et peuvent donc ainsi réagir avec le frotteur en acier inoxydable. En plus, des interactions physico-chimiques, de type van der Waals ou autres sont aussi présentes entre le frotteur et les NTC.

La part du frottement qui correspond à la déformation des NTC est le paramètre le plus étudié dans ce travail, c'est pourquoi, nous avons utilisé un frotteur permettant de diminuer les contributions magnétiques et physico-chimiques entre le frotteur et les NTC.

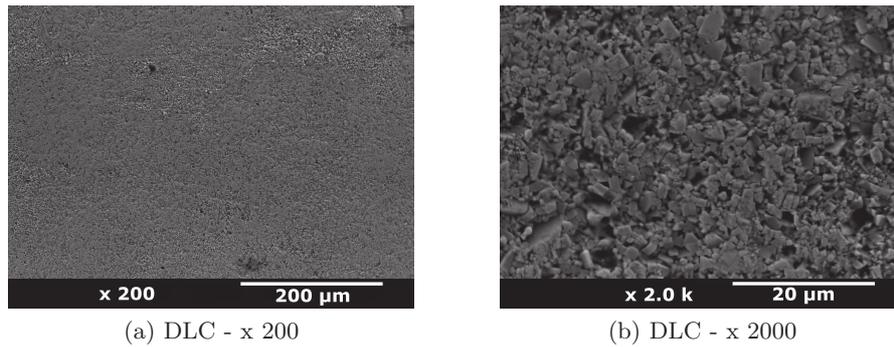


Figure 3.43 – Observations MEB du revêtement DLC.

3.5.4.1 Choix des frotteurs et des conditions d'essais

Le frotteur choisi est un frotteur en acier, recouvert d'un revêtement de type Diamond-Like-Carbon (DLC) qui possède une structure qui ressemble à celle du diamant pur et donc qui est très inerte chimiquement.

3.5.4.1.1 Frotteur avec revêtement DLC Le revêtement DLC utilisé pour cette étude a été fabriqué et caractérisé dans les conditions précisées dans l'étude de Le Huu [122].

Fabrication Le revêtement DLC a été obtenu par la méthode DC-CVD assistée par un filament chaud dans une chambre sous vide. Le substrat a été chauffé à 700 °C et immergé dans un mélange de grande pureté de H₂ (99,99%) et de C₂H₂ (99,97%). La pression totale dans la chambre a été gardée proche de 500 Pa. Avant le dépôt du film de carbone, le substrat a été bombardé par un plasma d'hydrogène pendant 15 min. Le film de DLC a été déposé sur des substrats en forme de pions de diamètre 8,34 mm en acier inoxydable.

Analyse de la structure du film Les observations MEB ont montré la présence de facettes cristallines triangulaires typiques du diamant comme le montre la Figure 3.43. La texture du film consiste en une majorité de cristaux de diamant entre 800 et 1000 nm. Dans cette étude, les films utilisés ont une dureté de 35 GPa et une rugosité de 0,13 µm.

Caractérisation du frottement et de l'usure Les travaux de Le Huu *et al.* [122] ont permis de caractériser le frottement et l'usure des revêtements DLC. Ils ont montré que sous vide, le coefficient de frottement d'un disque recouvert de DLC contre un pion recouvert de DLC est faible au début de l'essai (0,2) et il augmente dans les 50 premiers cycles jusqu'à 0,37 pour ensuite diminuer et se stabiliser à 0,05. Les essais ont été arrêtés juste après la rupture du film sur le pion et il s'avère que le film de DLC présent sur le pion subit une usure avant de rompre. La durée de vie de ces films est d'environ 100 000 cycles sous vide, sous une charge de 5 N, soit une pression de contact de Hertz de 2,25 GPa.

Sous atmosphère à température contrôlée et à une humidité relative de 1%, la même étude a montré que le COF est très faible (0,05), mais l'usure est très importante. Avec une humidité relative de 50%, le COF est relativement important (0,22) et le taux d'usure est très faible. Si l'humidité relative augmente jusqu'à 99%, le COF diminue à 0,17 et le taux d'usure se stabilise. Ainsi l'humidité relative influence le COF et l'usure des DLC.

3.5.4.1.2 Frotteur en acier inoxydable 304L Afin d'avoir des résultats comparables au niveau des essais de frottement, un nouveau frotteur de la même géométrie que le pion recouvert

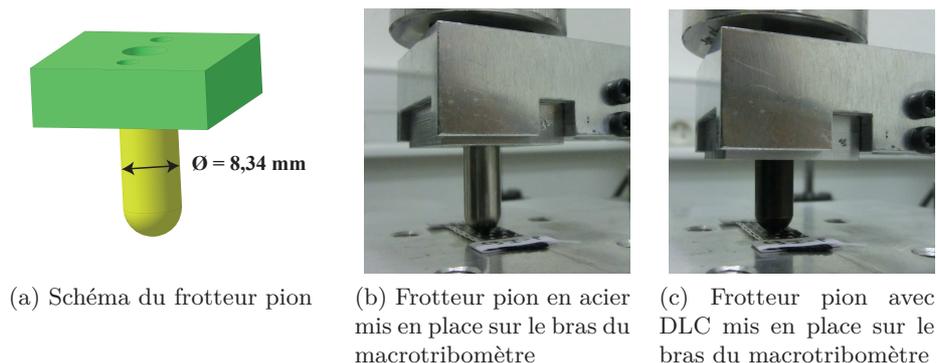


Figure 3.44 – Géométrie et photos du frotteur de type pion.

de DLC a été réalisé en acier inoxydable 304L, comme le montre la Figure 3.44.

3.5.4.1.3 Conditions de frottement Les essais de frottement ont été réalisés sous une charge normale de 0,32 N, ce qui permet d'avoir une pression moyenne de contact, selon la théorie de Hertz, de $150 \text{ kPa} \pm 5 \text{ kPa}$, ainsi qu'une surface de contact d'environ $5,21 \text{ mm}^2$. La distance, la vitesse de glissement ainsi que l'accélération sont toujours fixes et 10 cycles de frottement ont été réalisés. Les essais ont été réalisés sur les surfaces en carbone, tissés selon l'armure Toile-UD et après la croissance de NTC avec trois catalyseurs différents : le Fe_3O_4 , le Ferrofluide et le Fe_2O_3 .

3.5.4.2 Résultats

Pour chaque condition, les essais ont été répétés deux fois afin de voir leur reproductibilité. Il s'agit d'une faible quantité d'essais, cependant, dans la mesure où chaque essai a été réalisé avec un frotteur en DLC différent, afin d'éviter l'usure du DLC, le nombre d'essais envisageable dépendait du nombre de frotteur en DLC disponibles. La Figure 3.45a présente les évolutions des COF moyens en fonction du nombre de cycles pour la surface après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 pour les deux pions utilisés. Le COF moyen avec le pion en DLC est stable en fonction du nombre de cycles et de l'ordre de 0,2, qui correspond à la valeur du coefficient de frottement pour un contact DLC-DLC sous une humidité relative de 50%. Le COF obtenu pour le pion en acier inoxydable est initialement beaucoup plus élevé que celui avec le DLC mais il diminue progressivement et se stabilise autour de 0,2 dès 5 cycles de frottement.

La Figure 3.45b présente les mêmes évolutions pour les surfaces après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. Les résultats sont entièrement différents de ceux obtenus pour le catalyseur Fe_3O_4 étant donné que le COF obtenu avec le DLC est largement supérieur à celui obtenu avec l'acier inoxydable. Au premier cycle, les deux COF sont équivalents et par la suite, les deux évolutions présentent une diminution, mais celle-ci est plus rapide pour l'acier inoxydable que pour le DLC. Les valeurs finales de COF obtenues sont de l'ordre de 0,2 pour l'acier inoxydable, ce qui correspond aux essais précédents, et de 0,3 pour le DLC, soit une valeur largement supérieure aux valeurs obtenues lors d'un contact DLC-DLC sous une humidité relative de 50%.

La Figure 3.45c présente les mêmes évolutions pour les surfaces après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_2O_3 . De même, les résultats présentent des évolutions similaires à celles observées avec le catalyseur Fe_3O_4 . En effet, les COF aux premiers cycles sont identiques, à 0,34 et ils ont tendance à diminuer progressivement, mais beaucoup plus rapidement avec le frotteur en acier inoxydable, atteignant 0,16 au bout de 10 cycles, ce qui correspond aux essais précédents. La diminution du COF pour le frotteur recouvert de DLC est beaucoup moins rapide et le COF

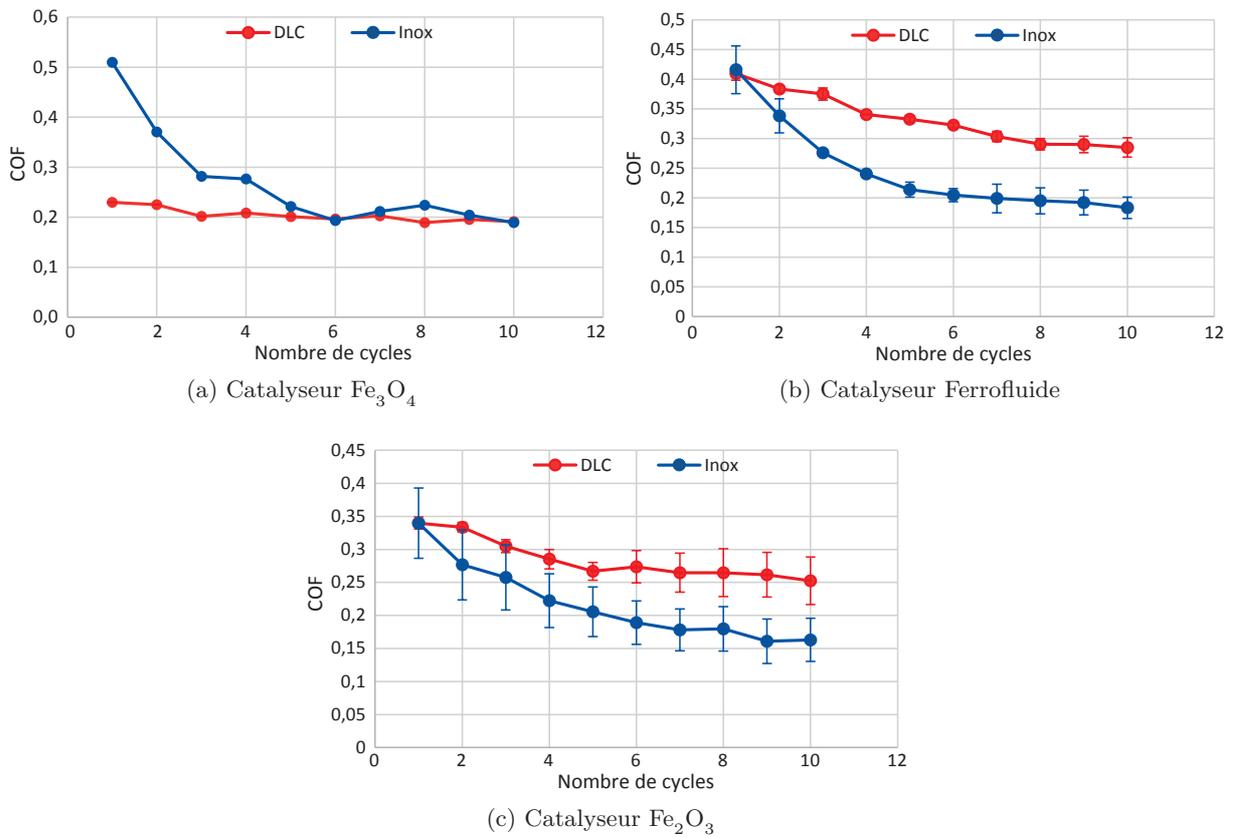


Figure 3.45 – Évolution des COF moyens obtenus lors des essais avec les frotteurs pion en DLC et en acier inoxydable.

reste au-dessus de celui pour l'acier inoxydable, atteignant une valeur finale de 0,25. Il s'agit là aussi de valeur de COF pour un frotteur en DLC largement supérieure aux valeurs observées lors d'un contact DLC-DLC sous une humidité relative de 50%.

3.5.4.3 Analyse des interactions en présence

Afin d'expliquer plus précisément les différentes évolutions des COF observés, il est essentiel de déterminer avec le plus de précision possible les interactions qui entrent en jeu dans chaque cas de figure, en particulier pour les surfaces après la croissance de NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide étant donné que la détermination de la composition chimique de la surface a été réalisée sur ces surfaces, ainsi il est possible d'appréhender plus facilement les différentes interactions avec ces surfaces.

La Figure 3.46 présente les 4 situations envisagées ainsi que les interactions qui entrent en jeu dans chaque cas. Elles sont réparties selon trois catégories, les interactions de déformation, les interactions magnétiques et les interactions physico-chimiques.

$$F = F_{\text{déformation}} + F_{\text{magnétique}} + F_{\text{physico-chimique}} \quad (3.18)$$

3.5.4.3.1 Interactions de déformation : liées à la présence des NTC à la surface des fibres de carbone. Ces interactions dépendent uniquement de la géométrie des NTC et donc du catalyseur, et non de la nature du frotteur.

3.5.4.3.2 Interactions magnétiques : liées à la présence du catalyseur à la surface des NTC. En effet, les particules de catalyseurs métalliques sont présentes à l'extrémité des NTC. Ainsi des interactions magnétiques vont apparaître avec le frotteur en acier inoxydable, cependant, elles sont inexistantes avec le frotteur en DLC.

3.5.4.3.3 Interactions physico-chimiques :

type van der Waals : les interactions van der Waals sont des liaisons faibles qui peuvent apparaître entre de nombreux composés chimiques. Cependant, elles dépendent énormément des composés chimiques en présence et il est très difficile de les prévoir.

type liaisons hydrogènes : les liaisons hydrogènes sont des liaisons dues à la polarité de certaines molécules qui présentent un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome plus électronégatif. Ici, la surface du frotteur en DLC est composée de carbone formant des liaisons hydrogènes (C – H). Or le carbone étant plus électronégatif que l'hydrogène (2,55 contre 2,2 pour l'hydrogène selon l'échelle de Pauling [128]), des liaisons hydrogènes peuvent se former lorsque cette liaison est en présence d'un atome électronégatif et porteur d'un doublet non liant. Les atomes les plus électronégatifs sont le fluor (3,98), l'oxygène (3,44), le soufre (2,58) et le phosphore (2,19), selon l'échelle de Pauling.

3.5.4.4 Comparaison des surfaces

La Figure 3.47 présente les valeurs des coefficients de frottements obtenus pour les trois surfaces étudiées, au premier cycle de frottement, ainsi qu'avec les deux frotteurs utilisés.

3.5.4.4.1 Comparaison des catalyseurs Concernant les interactions de déformations, elles sont uniquement liées à la géométrie des NTC et à leurs propriétés mécaniques.

Une étude théorique de la flexion des NTC peut être réalisée à partir des données géométriques des NTC, selon le modèle développé par Watzky [205]. Ce modèle prend en compte la

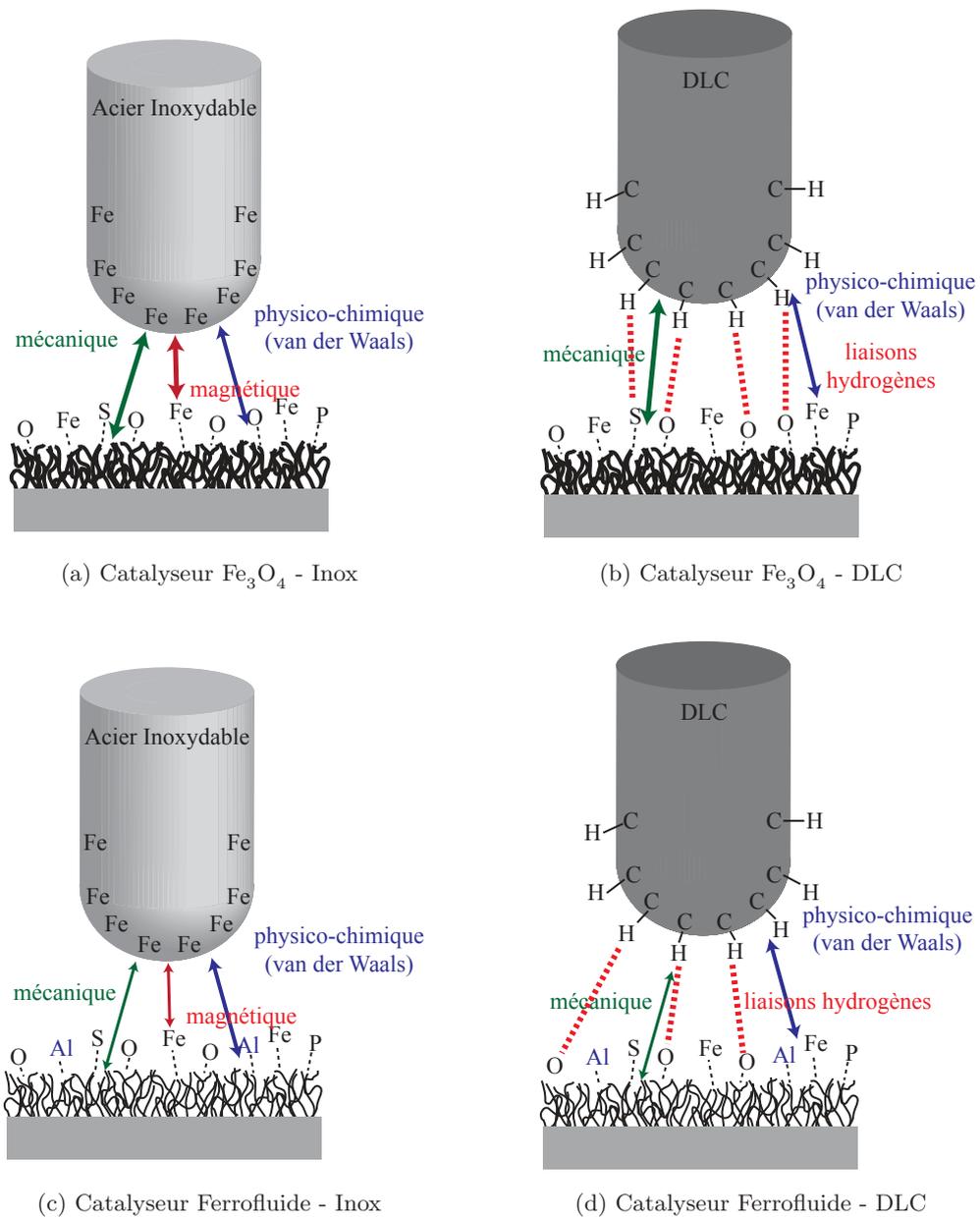


Figure 3.46 – Schématisation des interactions qui ont lieu selon les différents frotteurs et les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide.

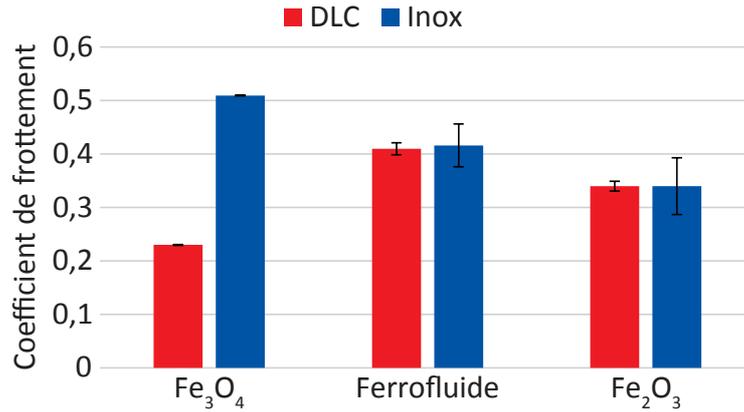


Figure 3.47 – Coefficients de frottement moyens au premier cycle de frottement pour les deux frotteurs utilisés et les 3 catalyseurs étudiés.

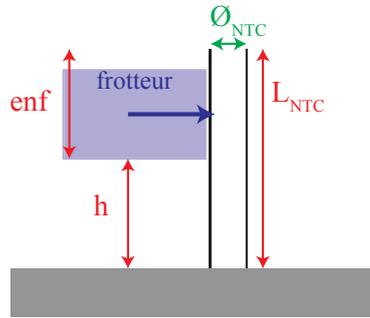


Figure 3.48 – Schématisation de la flexion d'un NTC selon le modèle de Watzky.

flexion d'un poil unique, par un frotteur à hauteur fixe par rapport à la surface, et en fonction de l'angle formé au cours de la flexion entre la direction du frotteur et la perpendiculaire au poil [24]. Dans le cas présent, nous allons considérer une flexion d'un NTC jusqu'à l'horizontale, soit un angle de $\pi/2$, ainsi qu'un enfoncement équivalent à la 50% de la hauteur du NTC (soit $h = 0,5.L_{NTC}$), comme le montre la Figure 3.48. Ainsi, le calcul de la force permettant de fléchir un NTC s'exprime sous la forme :

$$F_{NTC} = \frac{2.E.I}{(0,5.L_{NTC})^2} \quad (3.19)$$

avec E le module de Young du NTC, I le moment quadratique du NTC et L_{NTC} la longueur du NTC. Le moment quadratique du NTC a été déterminé en considérant un tube plein, étant donné que nous ne connaissons pas le nombre de parois et ainsi du diamètre intérieur. De plus, la formule actuelle n'est valable que pour un unique NTC, ainsi il faut prendre en compte leur densité. La formule devient donc :

$$F_{pls\ NTC} = \frac{E.\varnothing_{NTC}^4}{32.(0,5.L_{NTC})^2}.n_{NTC} \quad (3.20)$$

avec \varnothing_{NTC} le diamètre externe du NTC et n_{NTC} la densité des NTC.

Maintenant, il s'agit d'évaluer les différents paramètres pour chaque NTC. Les diamètres des NTC ont été mesurés au cours de ces travaux de thèse, ainsi nous allons prendre des diamètres de 102 nm pour le catalyseur Fe₃O₄, 86 nm pour le catalyseur Ferrofluide et 146 nm pour le catalyseur Fe₂O₃. Le module de Young de chaque NTC a tout d'abord été fixé à 1 TPa. Concernant les longueurs des NTC, celles-ci n'ont pas pu être mesurées au cours de ces travaux de

thèse, cependant leur approximation a pu être réalisée au cours des travaux de thèse de Fabrice Laurent [121]. Il donnait une gamme de longueur pour chaque catalyseur avec cependant une longueur moyenne comprise dans une norme de 15 à 20 μm . Ainsi, nous avons pris des longueurs de 20 μm pour le catalyseur Fe_3O_4 , 15 μm pour le catalyseur Ferrofluide et 15 μm pour le catalyseur Fe_2O_3 . Finalement, la densité des NTC est très difficile à déterminer pour les différents catalyseurs. En effet, comme nous n'avons aucune technique de détermination précise, il s'agit uniquement d'une appréciation visuelle, mais celle-ci va dépendre de l'échantillon et de la zone observée. Finalement, nous avons décidé de garder une densité importante de 1000 NTC par μm^2 et identique pour les trois catalyseurs.

Avec cette méthode, nous obtenons des valeurs de force nécessaire pour fléchir un μm^2 de NTC de l'ordre de 34 μN pour l'utilisation du catalyseur Fe_3O_4 , de 30 μN pour l'utilisation du catalyseur Ferrofluide et de 250 μN pour l'utilisation du catalyseur Fe_2O_3 . Il est alors possible d'écrire :

$$F_{\text{déformation}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} > F_{\text{déformation}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} > F_{\text{déformation}}^{\text{Ferrofluide}} \quad (3.21)$$

Frotteur en acier inoxydable Avec le frotteur en acier inoxydable, en plus des interactions de déformation, des interactions liées au magnétisme de la surface ainsi que les interactions faibles de type van der Waals interviennent entre le frotteur et les NTC.

Concernant les interactions liées au magnétisme de la surface, celles-ci vont dépendre de la nature des catalyseurs utilisés. En effet, le Fe_3O_4 et le Ferrofluide (plus précisément du $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont des matériaux ferrimagnétiques, ce qui signifie qu'ils sont connus pour avoir une aimantation permanente [43]. Cependant, lorsque ces matériaux sont sous forme de nanoparticules, leur magnétisme est inférieur aux matériaux massiques. Il s'avère que les deux matériaux auraient des propriétés de magnétisme équivalentes (entre 30 et 68 uem/g pour le Fe_3O_4 et 59 pour le $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [43]. L'unité uem/g correspond à une unité électromagnétique massique. Le Ferrofluide utilisé dans ces travaux de thèse est un Ferrofluide de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi, il possède une aimantation permanente. Le catalyseur Fe_2O_3 ou plus exactement $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite possède aussi une aimantation permanente mais très faible. Ainsi, on peut écrire :

$$F_{\text{magnétique}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx F_{\text{magnétique}}^{\text{Ferrofluide}} > F_{\text{magnétique}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3.22)$$

Concernant les interactions de type van der Waals, il est assez difficile de jauger leur présence ainsi que leur intensité en fonction du catalyseur utilisé.

Frotteur en DLC Dans le cas du frotteur en DLC, les interactions liées à la déformation des NTC sont toujours présentes, cependant, les interactions liées au magnétisme des catalyseurs n'entrent plus en jeu étant donné que le DLC n'est pas magnétique.

La présence des interactions de type van der Waals est quant à elle toujours effective. Cependant, il s'avère que la surface du DLC permet la formation de liaisons hydrogènes entre le frotteur et la surface dans le cas où la surface est composée d'atomes électronégatifs. Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes d'oxygène, de soufre et de phosphore sont tous des atomes électronégatifs, ainsi des liaisons hydrogènes vont être formées entre les NTC et le frotteur. Les analyses chimiques des surfaces avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide ont permis de montrer la présence d'aluminium sur la surface avec le catalyseur Ferrofluide. Cependant, ce n'est pas un atome électronégatif (1,61), donc il ne va pas former de liaisons hydrogènes. De plus, la composition chimique des catalyseurs n'étant pas identique, la quantité d'oxygène est supposée plus grande sur la surface avec le Fe_3O_4 , engendrant possiblement plus de liaisons hydrogènes. Ainsi, on aurait :

$$F_{\text{liaisons hydrogènes}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} > F_{\text{liaisons hydrogènes}}^{\text{Ferrofluide}} > F_{\text{liaisons hydrogènes}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3.23)$$

3.5.4.4.2 Comparaison des résultats obtenus avec les deux frotteurs Nous ne considérons pas le Fe_2O_3 dont nous n'avons pas analysé la composition chimique de la surface. En revanche, en considérant les surfaces obtenues avec le Fe_3O_4 et le Ferrofluide, les résultats de frottement montrent que :

- avec le frotteur en acier inoxydable : $\text{COF}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > \text{COF}_{\text{Ferrofluide}}$, ce qui d'après les équations 3.21 et 3.22 montre que le COF suit la même évolution que la flexion.
- avec le frotteur DLC : $\text{COF}_{\text{Ferrofluide}} > \text{COF}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, il semblerait que ni la flexion ni les liaisons hydrogènes ne sont prépondérantes, auquel cas un autre phénomène régit essentiellement ce frottement, les forces de van der Waals par exemple.

3.6 Influence de l'humidité et de la température sur le frottement

En théorie, le carbone est une matière qui a une faible reprise en eau. Cependant, afin de vérifier que les COF obtenus ne dépendent pas des conditions hygrométriques et de la température, celles-ci ont été relevées au sein du laboratoire afin de les corrélérer aux coefficients de frottement obtenus.

La Figure 3.49a présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction des conditions atmosphériques d'essais (température et humidité relative) relevées lors de l'essai. La représentation 3D permet de mettre en évidence une influence sur le COF des couples température - humidité relative. Ensuite, les projections de cette représentation, présentées aux Figures 3.49b et 3.49c permettent de visualiser les évolutions du COF en fonction de la température et de l'humidité relative.

Aucune tendance ne peut être dégagée de ces nuages de points ainsi cela confirme que le COF n'est influencé ni par la température ni par l'humidité relative dans la présente étude. Cependant, il est à noter que lorsque la température dépasse 25°C , le COF augmente fortement. Une étude réalisée en 2005 par Abad *et al.* [1] portait sur l'influence de l'humidité relative sur le coefficient de frottement apparent d'un réseau de NTC alignés, et ils ont montré que l'humidité relative n'a aucune influence sur le coefficient de frottement.

3.7 Détermination de la surface réellement usée, en lien avec l'armure et la charge

Lors d'un contact entre deux solides, la surface de contact varie selon la géométrie du contact et selon la rugosité des surfaces. La surface de contact réelle, qui prend en compte la rugosité, diffère donc de la surface de contact apparente, qui correspond à la géométrie du contact. Pour un matériau "commun", l'aire de contact réelle dépend de la rugosité et la dureté de la surface ainsi que la charge normale appliquée, la Figure 3.50 présente bien ce phénomène, avec à la Figure 3.50a, un faible nombre de points de contact entre les deux surfaces et une surface de contact réelle petite, alors qu'avec une charge normale plus grande (voir Figure 3.50b), le nombre de points de contact augmente, ainsi que l'aire de contact réelle.

Dans le cas d'une étoffe, la technique de fabrication permet de faire varier sa rugosité. Pour un tissu c'est l'armure de tissage, à l'origine de l'entrecroisement des fils de la structure, qui confère la rugosité au tissu, ainsi que les traitements de surface qui peuvent modifier la mobilité des fibres et fils dans la structure.

Or lors d'un contact, l'usure entre en jeu. Cependant, cette usure n'aura lieu que sur les zones en contact, ainsi l'usure engendrée sur la totalité des deux surfaces ne sera pas homogène. C'est la surface réellement usée, appelée surface réelle d'usure, que nous allons estimer par le biais d'une modélisation de chaque surface textile et de son armure.

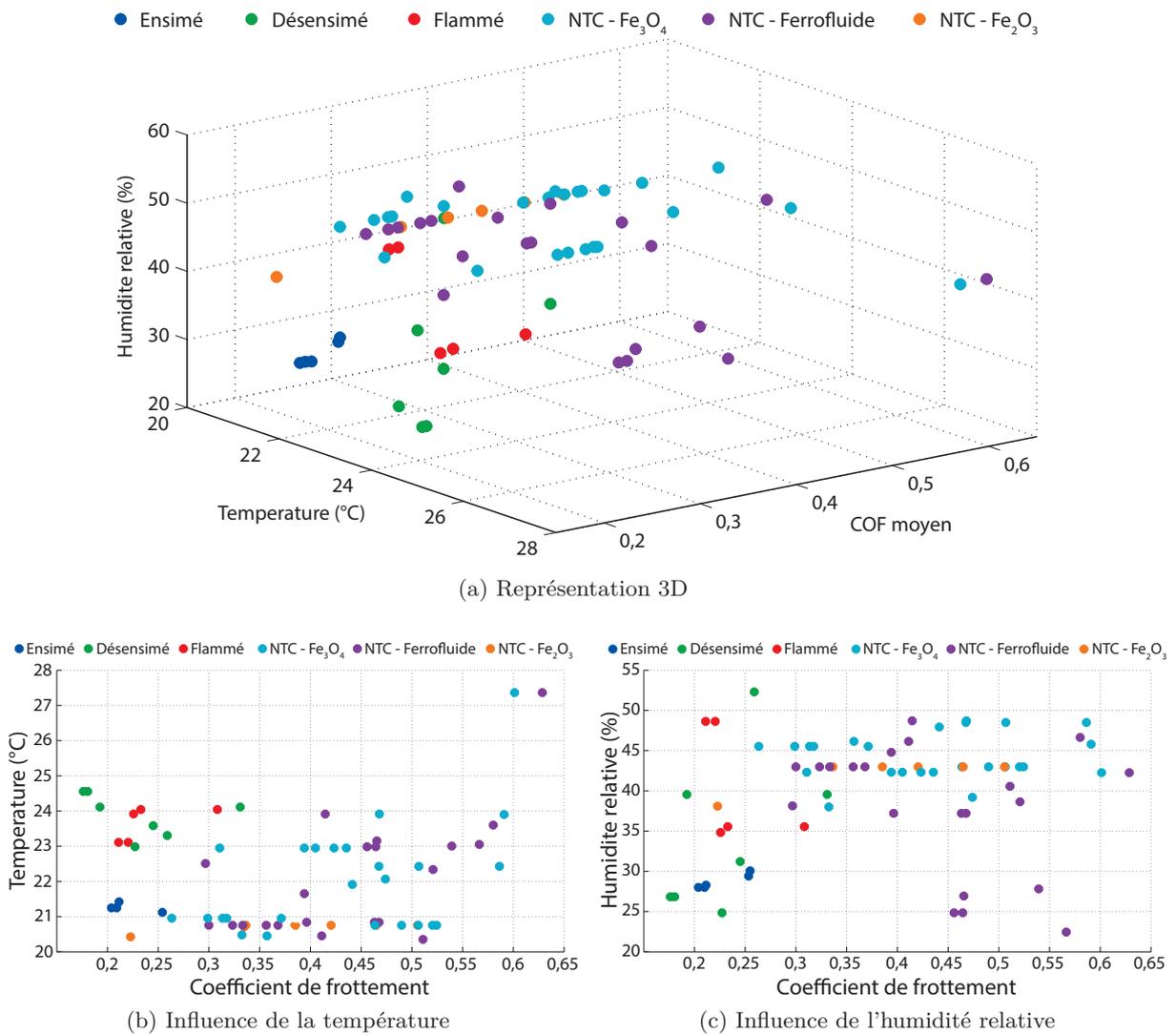


Figure 3.49 – Influence de la température et de l'humidité relative sur le coefficient de frottement.

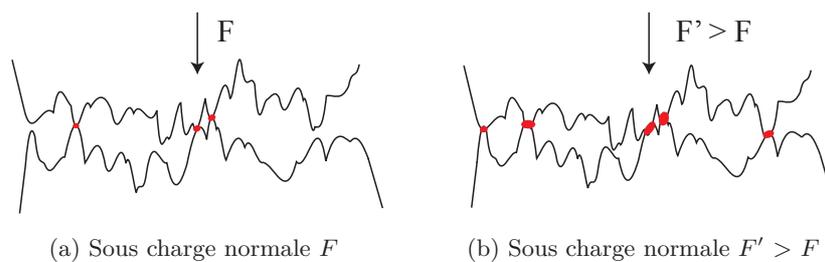


Figure 3.50 – Contact entre deux surfaces rugueuses sous différentes charges normales [189].

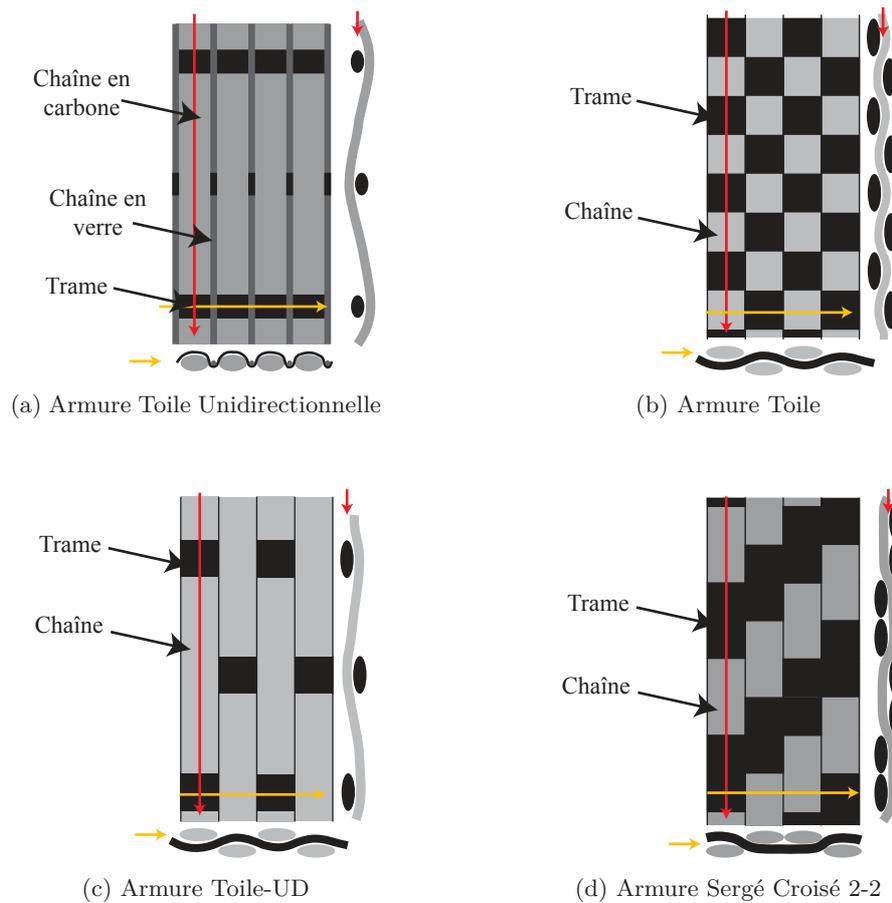


Figure 3.51 – Schématisation des différentes armures étudiées avec leurs coupes en chaîne et en trame.

Attention, la surface réelle d'usure correspond à la surface réelle de l'échantillon qui est utilisé lors des essais de frottement, et non à la surface réelle de contact à un temps t lorsque les essais de frottement ont lieu. Il s'agit d'une caractérisation globale de la surface de chaque échantillon après les essais de frottement.

3.7.1 Surfaces initiales

Les différentes étoffes étudiées sont les suivantes :

- l'Unidirectionnel présenté à la Figure 3.51a,
- la Toile présentée à la Figure 3.51b,
- la Toile-UD présentée à la Figure 3.51c,
- le Sergé croisé 2-2, présenté à la Figure 3.51d.

Le Tableau 2.1, présenté au §2.1.1.3 présente les caractéristiques géométriques des différentes armures selon la matière utilisée.

3.7.2 Étude théorique

3.7.2.1 Hypothèses générales de calcul

3.7.2.1.1 Hypothèses sur les fils et la structure Les fils techniques utilisés sont des multi-filaments, composés de filaments en verre ou carbone. Les fils multi-filamentaires sont

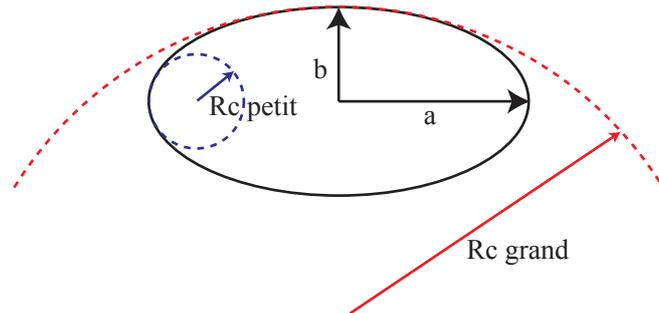


Figure 3.52 – Schématisation d'une ellipse et de ses cercles équivalents aux sommets.

réalisés par un assemblage de filaments sans torsion, donc les fibres constitutives sont particulièrement mobiles et se déplacent pour se rapprocher de l'axe de flexion. C'est pourquoi, les différentes recherches qui ont visées à modéliser les fils de chaîne au sein de la structure textile en font des fils à section elliptique. Ainsi, une structure textile de type renfort de composite peut se modéliser comme la succession de plusieurs fils de chaîne, chacun étant représenté par un cylindre de longueur infinie de section elliptique.

3.7.2.1.2 Hypothèses sur le contact lors de l'application d'une charge La surface de contact met en jeu aussi bien les fils de chaîne que les fils de trame. Lors de l'application d'une charge, la géométrie de la surface textile et en particulier sa rugosité, liée à son armure vont influencer la détermination des zones de contact. On suppose que :

- le centre des zones de contact se situera au niveau de chaque trame en laissé dans la structure,
- la largeur de contact varie selon la charge appliquée et est au maximum égale à la largeur d'un fil,
- la longueur de contact varie selon la charge appliquée. Un fil de chaîne n'est pas en contact sur toute sa longueur à cause de l'entrecroisement des fils de chaîne avec les fils de trames,
- la surface de contact est de type elliptique et varie selon la charge appliquée.

Nous allons chercher à déterminer la surface d'une ellipse de contact en fonction des paramètres géométriques des tissus.

3.7.2.1.3 Rappels sur les ellipses Considérons une ellipse de demi-grand axe a et de demi-petit axe b . Il est possible de tracer les cercles de rayon équivalent à la courbure de l'ellipse en ses sommets (en rouge et bleu sur la Figure 3.52). D'après les valeurs de a et b , on peut obtenir les valeurs des rayons de courbure des cercles équivalents :

$$R_{C-Grand} = \frac{a^2}{b} \text{ et } R_{C-Petit} = \frac{b^2}{a} \quad (3.24)$$

L'aire d'une ellipse est fonction de la valeur de ses demi-petit et demi-grand axes, donnée par la Formule 3.25.

$$\text{Surface} = \pi.a.b \quad (3.25)$$

3.7.2.2 Principe de calcul

Comme le montre la Figure 3.53, les différentes armures utilisées vont présenter des zones de contacts entièrement différentes, schématisées en bleu clair pour des faibles charges et en bleu foncé pour des charges plus importantes. Ces surfaces de contact sont toutes elliptiques ou circulaires, cependant, selon les paramètres des fils de chaîne et de trame, les surfaces circulaires vont devenir elliptiques ou inversement. Dans le cas particulier de notre étude, les paramètres

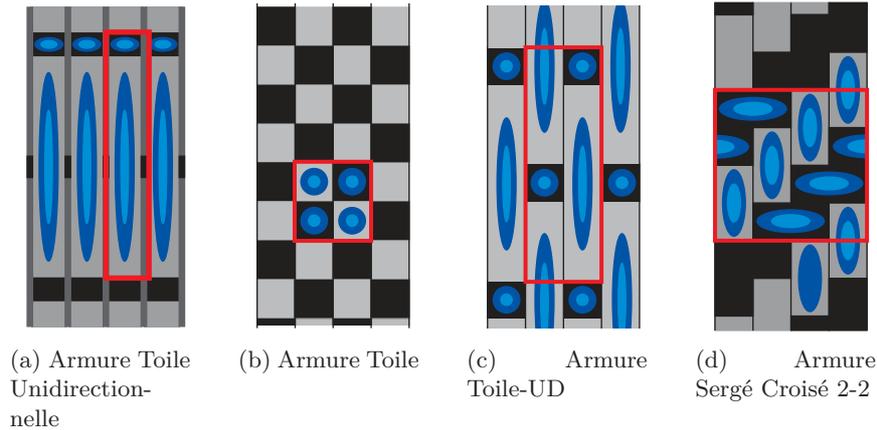


Figure 3.53 – Schématisation des zones de contact pour les différentes armures étudiées.

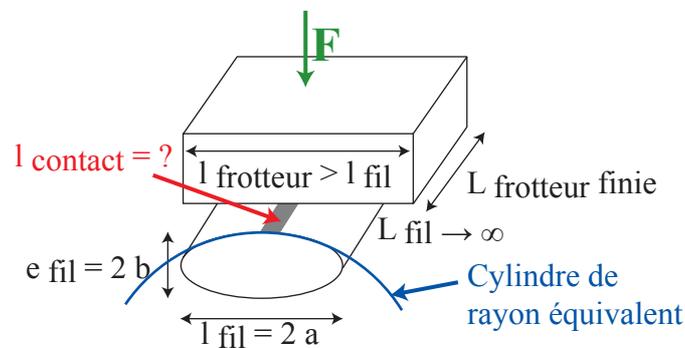


Figure 3.54 – Schématisation du contact considéré lors de l'approximation de la théorie de Hertz.

géométriques des différentes armures (cf Tableau 2.1) montrent clairement que les largeurs et longueurs apparentes des fils de chaîne et de trame pour l'armure Toile rendent la surface de contact elliptique. Ainsi toutes les surfaces considérées sont elliptiques, et il s'agit, dans chaque cas de calculer la surface de l'ellipse de contact en chaîne, puis celle de l'ellipse en trame. Par la suite, c'est le nombre d'ellipses dans le rapport d'armure, schématisé ici en rouge, qui va influencer l'aire de contact réelle.

3.7.2.2.1 Détermination de la surface de contact liée à la chaîne Afin de déterminer la surface de l'ellipse de contact, il faut procéder en deux temps, tout d'abord déterminer la largeur de l'ellipse, puis la longueur de l'ellipse, le tout en fonction de la charge normale appliquée.

Largeur de l'ellipse : soit un multi-filament de chaîne, modélisé comme un cylindre de section elliptique, de largeur l_{fil} , d'épaisseur e_{fil} et de longueur L_{fil} infinie, devant la géométrie de la contre-pièce, d'une largeur $l_{frotteur}$ beaucoup plus grande devant la largeur du fil et d'une longueur $L_{frotteur}$ finie. Cette contre-pièce applique une charge F sur le fil, causant un contact de longueur $L_{frotteur}$ et de largeur $l_{contact}$, comme le montre la Figure 3.54. Pour déterminer $l_{contact}$ nous allons utiliser la théorie de Hertz, tout en étant conscient que nous ne sommes pas dans le cas d'un matériau homogène et isotrope. Cependant, cela nous permet d'avoir une idée approximative de la dimension du contact. La théorie de Hertz s'applique pour des contacts de type cylindre-plan, c'est pourquoi, nous allons l'appliquer au voisinage du centre de contact en considérant le cylindre équivalent, ayant pour rayon, le rayon de courbure local au point de

contact, déterminé par les équations (3.24). Ainsi le rayon de courbure équivalent est :

$$R_{C-Grand} = \frac{l_{CH}^2}{2.e_{fil}} \quad (3.26)$$

D'où, d'après l'équation 2.4, l'expression de la demi-largeur de contact :

$$\frac{l_{contact}}{2} = 2 \left(\frac{F'.l_{CH}^2}{2.II.E^*.e_{fil}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.27)$$

avec : F' : Charge normale / unité de longueur (en $N \cdot m^{-1}$)
 E^* : Module de Hertz, défini par l'équation 2.11 (cf. §2.2.2) (en N)

Longueur de l'ellipse : la méthode utilisée est la même en considérant, dans une coupe en chaîne, l'évolution d'un fil de chaîne, en supposant que la surface supérieure du multi-filament a une évolution de type elliptique. Ainsi de la même manière, en considérant le cylindre de rayon de courbure équivalent à celui de l'ellipse en son sommet, nous pouvons appliquer la théorie de Hertz, avec :

$$R_{C-Grand} = \frac{L_{CH}^2}{2.e_{fil}} \quad (3.28)$$

Ce qui donne, d'après l'équation 2.4 :

$$\frac{L_{contact}}{2} = 2 \left(\frac{F'.L_{CH}^2}{2.II.E^*.e_{fil}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

Surface de l'ellipse : D'après la Formule 3.25, il vient :

$$\begin{aligned} S_{ellipseChaîne} &= II \cdot \frac{L_{contact}}{2} \cdot \frac{l_{contact}}{2} \\ &= 2 \cdot \frac{F'.l_{CH} \cdot L_{CH}}{E^*.e_{fil}} \end{aligned} \quad (3.30)$$

3.7.2.2.2 Détermination de la surface de contact liée à la trame La méthode utilisée est identique.

Largeur de l'ellipse : Soit une coupe d'un multi-filament de trame, de section elliptique, de largeur l_{Trame} et de longueur infinie devant celle de la pièce appliquant la charge. Ainsi, en déterminant le rayon de courbure équivalent au grand côté de l'ellipse formant la section du fil, la théorie de Hertz est applicable, et on obtient la formule suivante :

$$\frac{l_{contact}}{2} = 2 \left(\frac{F'.l_{TR}^2}{2.II.E^*.e_{fil}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

Longueur de l'ellipse : La même technique est utilisée pour déterminer la longueur du contact, on obtient la formule suivante :

$$\frac{L_{contact}}{2} = 2 \left(\frac{F'.L_{TR}^2}{2.II.E^*.e_{fil}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

Surface de l'ellipse : la surface d'une ellipse de contact sur les fils de trame est :

$$S_{ellipseTrame} = 2 \cdot \frac{F' \cdot l_{TR} \cdot L_{TR}}{E^* \cdot e_{fil}} \quad (3.33)$$

Par la suite le calcul de la surface totale de contact dépend de l'armure.

3.7.2.3 Armure UD

3.7.2.3.1 Surface totale de contact Dans un rapport d'armure (voir Figure 3.53a), la surface totale de contact est la somme d'une ellipse en chaîne et d'une ellipse en trame, ainsi on obtient la formule suivante :

$$\begin{aligned} S_{Tot}^{UD} &= S_{ellipseChaîne} + S_{ellipseTrame} \\ &= 2 \cdot \frac{F' \cdot l_{CH} \cdot L_{CH}}{E^* \cdot e_{fil}} + 2 \cdot \frac{F' \cdot l_{TR} \cdot L_{TR}}{E^* \cdot e_{fil}} \\ &= \frac{2 \cdot F'}{E^* \cdot e_{fil}} \cdot (l_{CH} \cdot L_{CH} + l_{TR} \cdot L_{TR}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

3.7.2.3.2 Rapport de surface usée Il est plus simple d'exprimer un rapport de surface usée, en pourcentage de la surface totale qui serait en contact si la surface était lisse. De plus, cela permet de s'affranchir de la taille du rapport d'armure. Pour l'armure UD, la surface totale de contact s'exprime par :

$$S_{totale} = (l_{CH-Verre} + l_{CH-Carbone}) \cdot (L_{CH} + l_{TR}) \quad (3.35)$$

Donc le rapport de surface s'exprime par :

$$\begin{aligned} \text{Rapport}_{UD} &= 100 \cdot \frac{\frac{2 \cdot F'}{E^* \cdot e_{fil}} \cdot (l_{CH} \cdot L_{CH} + l_{TR} \cdot L_{TR})}{(l_{CH-Verre} + l_{CH-Carbone}) \cdot (L_{CH} + l_{TR})} \\ &= 100 \cdot \frac{2 \cdot F'}{E^* \cdot e_{fil}} \cdot \frac{(l_{CH} \cdot L_{CH} + l_{TR} \cdot L_{TR})}{(l_{CH-Verre} + l_{CH-Carbone}) \cdot (L_{CH} + l_{TR})} \end{aligned} \quad (3.36)$$

3.7.2.4 Armure Toile

3.7.2.4.1 Surface totale d'un motif de base Dans un motif de base, il y a 2 ellipses de chaîne et 2 ellipses de trame (voir Figure 3.53b), ainsi la formule de la surface totale est :

$$\begin{aligned} S_{Tot}^{Toile} &= 2 \cdot S_{ellipseChaîne} + 2 \cdot S_{ellipseTrame} \\ &= 2 \cdot 2 \cdot \frac{F' \cdot l_{CH} \cdot L_{CH}}{E^* \cdot e_{fil}} + 2 \cdot 2 \cdot \frac{F' \cdot l_{TR} \cdot L_{TR}}{E^* \cdot e_{fil}} \\ &= \frac{4 \cdot F'}{E^* \cdot e_{fil}} \cdot (l_{CH} \cdot L_{CH} + l_{TR} \cdot L_{TR}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

3.7.2.4.2 Rapport de surface usée Le rapport d'armure de la toile équilibrée est composée de deux fils de chaîne et de deux fils de trame, ainsi la surface totale du rapport est de :

$$S_{totale} = 2 \cdot l_{CH} \cdot 2 \cdot l_{TR} \quad (3.38)$$

Donc le rapport de surface usée s'exprime :

$$\begin{aligned} \text{Rapport}_{Toile} &= 100. \frac{\frac{4.F'}{E^*.e_{fil}}.(l_{CH}.L_{CH} + l_{TR}.L_{TR})}{4.l_{CH}.l_{TR}} \\ &= 100. \frac{F'}{E^*.e_{fil}}. \frac{(l_{CH}.L_{CH} + l_{TR}.L_{TR})}{l_{CH}.l_{TR}} \end{aligned} \quad (3.39)$$

3.7.2.5 Armure Toile-UD

3.7.2.5.1 Surface totale d'un motif de base Dans un motif de base de l'armure toile non équilibrée, il y a deux ellipses de chaîne et deux ellipses de trame (voir Figure 3.53c), ainsi la surface totale de contact pour un motif de base s'écrit :

$$\begin{aligned} S_{Tot}^{Toile-UD} &= 2.S_{ellipseChaîne} + 2.S_{ellipseTrame} \\ &= 2.2. \frac{F'.l_{CH}.L_{CH}}{E^*.e_{fil}} + 2.2. \frac{F'.l_{TR}.L_{TR}}{E^*.e_{fil}} \\ &= \frac{4.F'}{E^*.e_{fil}}.(l_{CH}.L_{CH} + l_{TR}.L_{TR}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

3.7.2.5.2 Rapport de surface usée La surface du motif de base est définie par :

$$S_{totale} = 2.l_{CH}.(L_{CH} + l_{TR}) \quad (3.41)$$

Ainsi, le rapport de surface s'exprime :

$$\begin{aligned} \text{Rapport}_{Toile-UD} &= 100. \frac{\frac{4.F'}{E^*.e_{fil}}.(l_{CH}.L_{CH} + l_{TR}.L_{TR})}{(L_{CH} + l_{TR}).2.l_{CH}} \\ &= 100. \frac{2.F'}{E^*.e_{fil}}. \frac{(l_{CH}.L_{CH} + l_{TR}.L_{TR})}{(L_{CH} + l_{TR}).l_{CH}} \end{aligned} \quad (3.42)$$

3.7.2.6 Armure Sergé croisé 2-2

3.7.2.6.1 Surface totale de contact Dans un motif de base, il y a 4 ellipses de chaîne et 4 ellipses de trame (voir Figure 3.53d), ainsi, la formule de la surface totale de contact est :

$$\begin{aligned} S_{Tot}^{Sergé} &= 4.S_{ellipseChaîne} + 4.S_{ellipseTrame} \\ &= 4.2. \frac{F'.l_{CH}.L_{CH}}{E^*.e_{fil}} + 4.2. \frac{F'.l_{TR}.L_{TR}}{E^*.e_{fil}} \\ &= \frac{8.F'}{E^*.e_{fil}}.(l_{CH}.L_{CH} + l_{TR}.L_{TR}) \end{aligned} \quad (3.43)$$

3.7.2.6.2 Rapport de surface usée Selon l'armure de base du Sergé croisé 2-2, la surface totale qui peut être en contact est définie par :

$$S_{totale} = 4.l_{CH}.4.l_{TR} \quad (3.44)$$

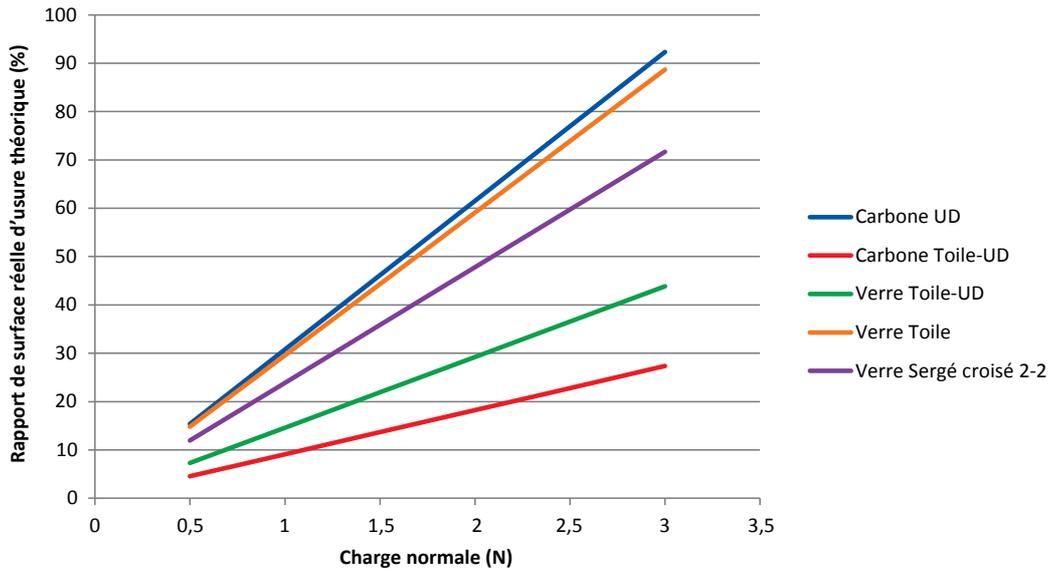


Figure 3.55 – Évolution du rapport de surface réelle d'usure théorique pour les différentes surfaces étudiées.

Soit un rapport de surface usée :

$$\begin{aligned} \text{Rapport}_{\text{Sergé}} &= 100 \cdot \frac{\frac{8.F'}{E^*.e_{fil}} \cdot (l_{CH} \cdot L_{CH} + l_{TR} \cdot L_{TR})}{16.l_{CH} \cdot l_{TR}} \\ &= 100 \cdot \frac{2.F'}{E^*.e_{fil}} \cdot \frac{(l_{CH} \cdot L_{CH} + l_{TR} \cdot L_{TR})}{l_{CH} \cdot l_{TR}} \end{aligned} \quad (3.45)$$

3.7.2.7 Courbes théoriques

La Figure 3.55 présente l'évolution théorique des courbes pour les différentes surfaces étudiées (certaines présentent la même armure mais pas forcément les mêmes paramètres structuraux). À noter qu'il reste une incertitude concernant le module de Hertz pour les surfaces en verre Toile et en Verre Sergé, dont les essais d'indentation afin de mesurer les modules de Hertz n'ont pas été réalisés. Cependant, il s'agit normalement du même type de verre que celui des tissus Verre Toile-UD, c'est pourquoi, le même module de Hertz a été utilisé.

La surface réelle d'usure est plus importante pour les armures UD et Toile. En effet, l'armure UD ne présente que très peu d'entrecroisements de fils, ce qui induit une rugosité très faible, et donc ainsi une grande surface de contact. Concernant l'armure Toile, le nombre d'entrecroisements est important, ce qui induit des ondulations très fortes des fils de chaîne et de trame dans la surface, presque verticales dans la surface. En effet, si on regarde les coupes en trame des différentes armures, l'armure Toile donne des points de contact de plus petite taille mais beaucoup plus nombreux que ceux de l'armure Toile-UD. L'armure en Sergé croisé possède des surfaces de contact de grandeur moyenne, ce qui est lié à un bon ratio entre la longueur des flottés et le nombre de points de liage.

3.7.3 Étude expérimentale

Lors des essais expérimentaux de frottement, nous avons pu remarquer une différence de contraste entre les surfaces initiales et les surfaces usées après frottement, voir Figure 3.56. Ainsi par analyse des surfaces, nous pouvons déterminer une valeur des surfaces de contact

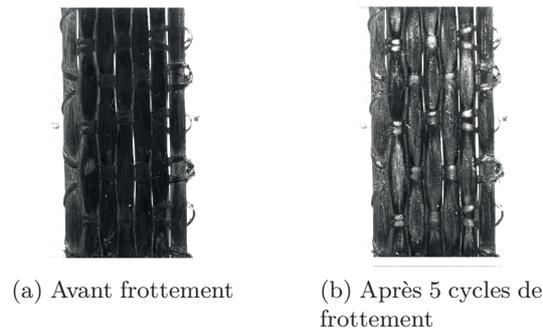


Figure 3.56 – Aspects des surfaces avant et après frottement.

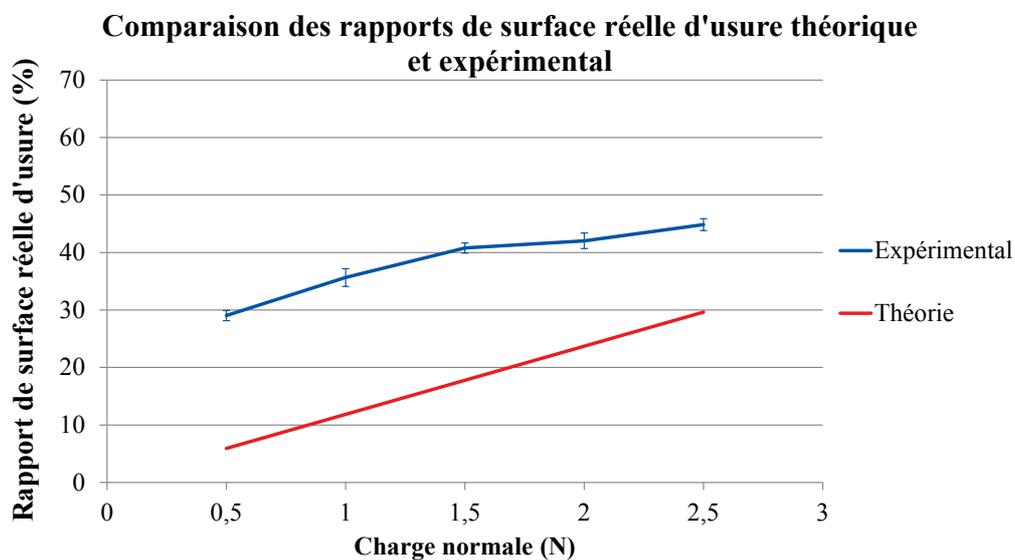


Figure 3.57 – Comparaison des rapports de surface réelle d'usure entre les résultats théoriques et expérimentaux.

réellement usées et ainsi calculer le rapport de surface réelle d'usure de façon expérimentale.

Cependant, ces essais n'ont pu être réalisés que sur les surfaces en carbone Toile-UD étant donné que les essais avec le carbone unidirectionnel avaient déjà été réalisés lors de la mise en place de cette théorie. Cela permet tout de même d'avoir une idée concernant la validité de la théorie développée. La Figure 3.57 présente les résultats obtenus par mesure optique des zones ayant changé de contraste lors des essais de frottement ainsi que la courbe théorique associée à la surface. La théorie est bien en dessous des essais expérimentaux, ce qui peut s'expliquer tout simplement par le fait que la théorie de Hertz ne tient pas compte du fait que les surfaces textiles possèdent la capacité de se réorganiser lorsqu'elles sont soumises à des sollicitations, afin de répartir les charges sur la surface. Ainsi la surface textile se réorganise, les fils s'éboulent, afin d'offrir une surface de contact plus grande que la théorie prévue par Hertz à la charge appliquée.

3.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de déterminer le comportement au frottement des renforts textiles après la croissance des nanotubes de carbone. Les sollicitations mises en œuvre sont des sollicitations visant à simuler le frottement d'un renfort contre un embarrage métallique. Il a pu être mis en évidence que la présence des nanotubes de carbone augmente le coefficient de frottement des renforts, ils sont soumis dans les premiers cycles de frottement à une sollicitation de flexion. De plus, nous avons pu clairement mettre en évidence qu'une usure de la surface apparaît, transformant le tapis de nanotubes de carbone perpendiculaires à la surface en un film de transfert, composé de nanotubes de carbone couchés (parallèles à la surface) et sans modification de la chimie de surface. Au bout d'un certain temps le film de transfert se rompt et les débris formés sont évacués vers des zones de la surface moins contraintes. Par la suite, il s'avère que les conditions de croissance des nanotubes de carbone influencent les propriétés de résistance du film sur le long terme.

Concernant le frottement à l'échelle industrielle, c'est-à-dire uniquement une dizaine de cycles de frottement, nous avons pu confirmer la mise en place rapide du film de transfert, et ce, quelles que soit les conditions de croissance des nanotubes. Après avoir tenté de déterminer les différentes interactions en présence lors des sollicitations de frottement, nous avons pu voir qu'il s'agissait là de phénomènes très complexes. Cependant, la partie liée aux déformations des nanotubes de carbone est influencée par leur morphologie, en particulier leur diamètre et leur longueur.

Ainsi, lors de la mise en œuvre des matériaux composites, les nanotubes de carbone n'auront non plus une orientation aléatoire et ne seront plus enchevêtrés à la surface des renforts, mais ils seront sous forme de film de transfert, continu et compact à la surface. Celui-ci peut cependant avoir une influence sur les propriétés de la surface lors de la mise en œuvre des matériaux composites, ainsi le chapitre 4 sera consacré à l'étude des propriétés des renforts sous les contraintes appliquées lors de la mise en œuvre des matériaux composites.

Chapitre 4

Comportement des tissus greffés de NTC lors de la mise en œuvre des composites

Sommaire

4.1	Indentation de la surface	148
4.1.1	Principe de l'indentation	148
4.1.2	Réalisation des essais d'indentation	150
4.1.3	Influence de la présence des NTC	150
4.1.4	Influence des conditions de croissance des NTC	153
4.2	Mouillabilité et imprégnation de la surface	159
4.2.1	Mouillabilité d'une surface	159
4.2.2	Réalisation des essais de mouillage	164
4.2.3	Étude de la mouillabilité avec l'eau	166
4.2.4	Étude de la mouillabilité et de l'imprégnation de la résine époxy	170
4.3	Frottement tissu-tissu	175
4.3.1	Étude du frottement entre tissus	175
4.3.2	Réalisation des essais de fretting	176
4.3.3	Résultats	177
4.4	Conclusion	180

Après avoir vu que les nanotubes de carbone présents sur la surface des renforts en carbone étaient résistants à des sollicitations de type frottement, tout en formant un film de transfert, il est nécessaire maintenant de déterminer le comportement des NTC aux différentes sollicitations qui vont avoir lieu lors de la fabrication à proprement parler des matériaux composites.

Selon les techniques de fabrication des matériaux composites, les sollicitations appliquées aux renforts vont être différentes. Cependant, certaines sollicitations vont toujours être présentes, en particulier la compression des renforts, lorsque le système est mis sous pression par exemple, ou bien lorsque le débullage est réalisé dans le cas d'un moulage au contact. La présence de NTC à la surface des renforts peut modifier le comportement des renforts à ces sollicitations, ainsi nous allons déterminer leur influence sur l'indentation des renforts, et nous allons également déterminer les effets de l'indentation sur les NTC.

Par la suite, les renforts vont devoir être imprégnés par la résine choisie pour l'élaboration des matériaux composites, et ce quelle que soit la technique de mise en œuvre. Il est donc essentiel d'étudier l'influence de la présence des NTC sur la mouillabilité et l'imprégnation de la résine dans le renfort, ainsi que l'influence de l'usure de la surface sur la mouillabilité.

De plus, lors de la mise en œuvre des composites, différents plis de renforts vont être superposés les uns sur les autres, et leur mise en place va causer des contraintes de micro-frottement, en particulier pendant l'étape de débullage lors de l'imprégnation des renforts par la résine. Ainsi, le comportement des renforts, en particulier des nanotubes de carbone, lors des micro-frottements entre différentes couches doit être étudié.

En résumé, dans ce chapitre, vont être étudiées les contraintes d'indentation et de mouillage d'un pli de renfort ainsi que l'influence des NTC sur le comportement des renforts ainsi que de micro-frottement entre deux plis de renforts.

4.1 Indentation de la surface

De nombreuses techniques de fabrication des matériaux composites comprennent des étapes exerçant des contraintes de compression sur les renforts fibreux. Les NTC se situant directement à la surface des renforts vont être les premiers à subir ces contraintes de compression. Ainsi il est important de déterminer le comportement à la compression des tissus après croissance de NTC.

4.1.1 Principe de l'indentation

De manière générale, l'essai d'indentation se distingue de l'essai de compression par l'application d'une charge non pas généralisée sur la surface de l'échantillon mais sur une zone précise à l'aide d'un indenteur de géométrie choisie. Dans le cas des matériaux textiles, les deux types d'essais sont souvent associés sous une même dénomination (soit indentation, soit compression). La géométrie et la nature de l'indenteur varient selon le type de contact souhaité. L'essai est réalisé à vitesse constante et peut être mené jusqu'à atteindre soit une force normale prédéfinie soit une valeur d'enfoncement souhaitée. La Figure 4.1 présente l'allure d'une courbe d'indentation, en charge puis en décharge, représentant l'évolution de la force normale en fonction de l'épaisseur de la surface testée.

Sur ce type de courbes, il est possible de déterminer plusieurs paramètres, en particulier l'épaisseur initiale de la surface ainsi que l'hystérèse de la courbe de charge-décharge.

4.1.1.1 Cas des textiles

Lorsqu'une structure textile est soumise à une sollicitation, celle-ci n'induit pas forcément une déformation irréversible de la surface. En effet, la structure textile va avoir la capacité de se déformer et les fibres vont subir un réarrangement qui peut être réversible partiellement et totalement. Ainsi, à la fin de la sollicitation, le textile peut tout simplement reprendre sa forme

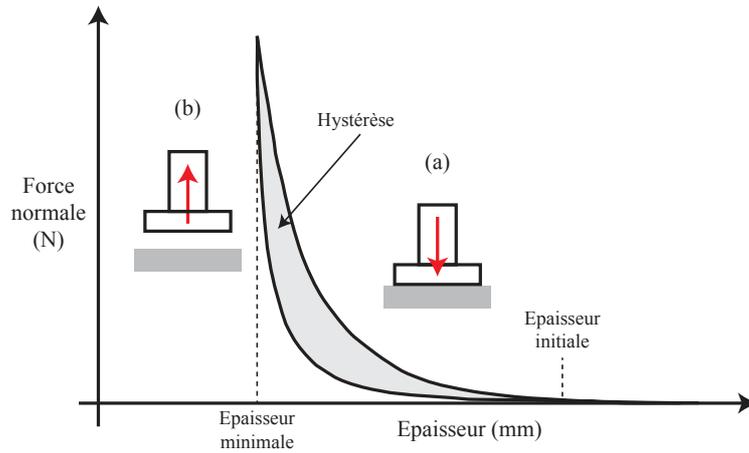


Figure 4.1 – Principe de l'essai d'indentation.

initiale. De nombreuses études portent sur l'étude de l'indentation des structures textiles, et de nombreuses modélisations ont été réalisées afin de prévoir le comportement des textiles. Les premières études de van Wyk [195] ont porté sur la compression d'un tampon de fibres de laine enchevêtrées. Le modèle ainsi développé permet de déterminer la pression P nécessaire à la compression d'une masse m de fibres, selon la relation suivante :

$$P = \frac{K.E.m^3}{\rho^3} \left(\frac{1}{V^3} - \frac{1}{V_0^3} \right) \quad (4.1)$$

avec ρ la densité des fibres, E leur module de Young, V leur volume comprimé et V_0 le volume initial des fibres. K est une constante prenant en compte les différentes hypothèses formulées pour l'élaboration de ce modèle, dépendant des contacts qui apparaissent entre les fibres mais pour lequel les glissements entre fibres, les frottements et la torsion sont négligés.

Ce modèle décrit assez bien la compression d'un tampon fibreux composé de fibres mobiles et donc libres de se réarranger selon la contrainte appliquée. Sous de fortes pressions, van Wyk a apporté une modification à son modèle [196], introduisant le paramètre V' , le volume limite incompressible des fibres, selon la relation suivante :

$$P = a \left(\frac{1}{(V - V')^3} - \frac{1}{(V_0 - V')^3} \right) \quad (4.2)$$

avec a une constante. Ainsi, cette relation peut être utilisée en particulier pour les fortes pressions de contact, cependant, cette relation n'est pas valide dans tous les cas [63].

De plus, il a été montré que l'équation 4.2 s'applique également aux cas des surfaces textiles mises en forme, comme les structures textiles [63].

L'équation 4.2 peut être simplifiée dans le cas où le volume initial est largement supérieur aux volumes V et V' par la relation 4.3.

$$P = a \left(\frac{1}{(V - V')^3} \right) \quad (4.3)$$

En 1998, Toll [192] a développé un modèle inspiré de celui de van Wyk mais utilisant la fraction volumique des fibres, selon l'équation 4.4.

$$P = K.E.\Phi^n \quad (4.4)$$

avec K une constante, E le module de Young des fibres, Φ la fraction volumique des fibres et n un coefficient ajustable du modèle. Par la suite, de nombreuses études ont permis de

déterminer les valeurs de n . En particulier, il a été montré qu'il valait 3 pour des tampons de fibres aléatoires [196] et 5 pour des tampons de fibres orientées [192]. Il a été clairement montré que la fraction volumique des fibres n'est pas linéaire avec la pression appliquée, en particulier pour les structures tissées et les faisceaux de fibres pour lesquels n est compris entre 7 et 15,5 [192, 13, 65].

Dans le cas des textiles, l'hystérèse des courbes d'indentation est généralement due aux frottements entre fibres ainsi qu'aux glissements qui sont causés lors du réarrangement de la structure fibreuse. Concernant les étoffes présentant une pilosité à leur surface, l'hystérèse a été attribuée au frottement entre les poils et/ou entre le frotteur et les poils [34], ainsi qu'à l'instabilité des contacts entre les fibres plutôt qu'au comportement non élastique des fibres [164].

Les études de Lomov et son équipe, partant du modèle de van Wyk, sont les premières qui associent le comportement en compression de renforts textiles à celui des nanotubes de carbone, comme nous avons pu le voir au §1.3.2.5.

4.1.2 Réalisation des essais d'indentation

4.1.2.1 Appareillage

Les essais d'indentation ont été réalisés avec le rhéomètre MCR 500 d'Anton Paar utilisé comme indenteur, déjà présenté au §2.4. L'indenteur utilisé est en aluminium, plan et circulaire, d'un diamètre de 15 mm.

Les essais sont réalisés dans des conditions de vitesse et de force identiques à ceux réalisés lors de la mesure du module de Young de la surface, soit :

- une vitesse d'indentation de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,
- jusqu'à atteindre une force normale de 1 N,
- et la réalisation de deux cycles d'indentation.

4.1.2.2 Surfaces étudiées

Une première série d'essais, réalisée sur les surfaces en carbone présentant une armure UD a permis de mettre en évidence l'influence de la présence des NTC sur leur comportement en indentation.

La deuxième série d'essais a permis de réaliser une étude concernant l'influence des conditions de croissance des NTC sur le comportement à l'indentation. Pour cela les essais ont été réalisés avec les surfaces en carbone présentant une armure Toile-UD avec les différents états de surface suivants :

- ensimé,
- après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 ,
- après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide.

Pour chaque surface, au minimum 5 essais ont été réalisés.

4.1.3 Influence de la présence des NTC

Les premiers essais ont été réalisés sur la surface en carbone UD afin de mettre en évidence l'influence de la présence des NTC à la surface des renforts. Les résultats bruts permettent de comparer, non pas l'évolution de la force en fonction de l'enfoncement de l'indenteur pour les différentes surfaces, mais les épaisseurs des renforts en fonction du déplacement de l'indenteur, ce qui permet de les comparer.

La Figure 4.2 présente des courbes obtenues pour les surfaces avec et sans NTC sur le renfort en carbone UD. Tout d'abord, les courbes d'indentation n'ont pas exactement les mêmes allures, étant donné que des "décrochements" dans la courbe de charge sont observés pour la surface avec les NTC. Il s'agit là d'un phénomène particulier, jamais mis en évidence sur des renforts

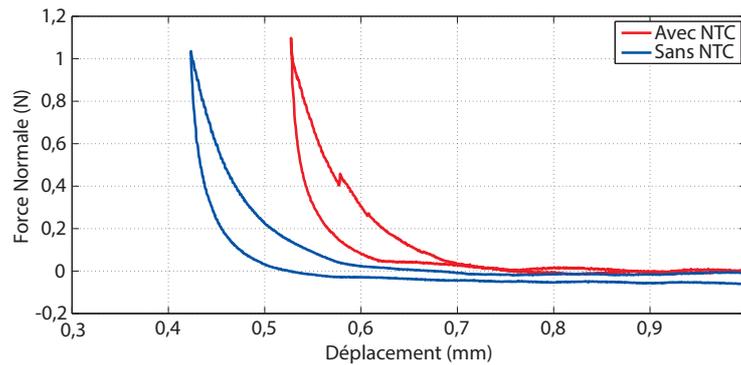


Figure 4.2 – Courbes d'indentation pour les surfaces en carbone avec et sans NTC.

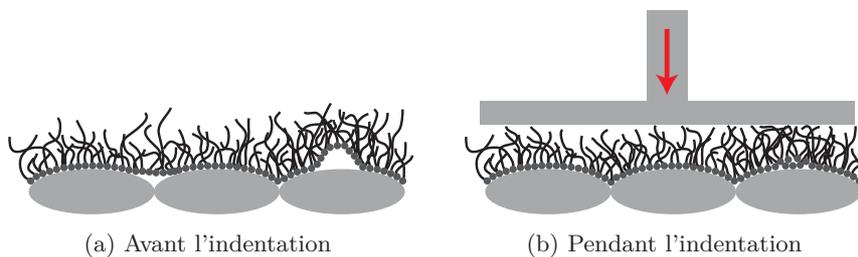


Figure 4.3 – Répartition en épaisseur des NTC sur la surface.

de type fibreux. Cependant, pour des matériaux fragiles, un phénomène similaire, appelé "pop-in" a souvent été mis en évidence sur les courbes de charge-enfoncement. Cependant, il s'agit d'une augmentation brutale de l'enfoncement de l'indenteur sans augmentation de la force, alors que dans le cas présent il s'agit d'une diminution brutale de la force sans augmentation de l'enfoncement. Dans un matériau fragile, le phénomène de "pop-in" est caractéristique de la propagation instable de fissures au sein du matériau [16]. Ainsi, pour un matériau fibreux comme le nôtre, l'explication la plus plausible est liée à la présence des NTC à la surface étant donné que les décrochements ne sont présents que lors de l'indentation avec les NTC. En effet, une diminution de la force normale au cours de l'essai est liée à une modification du contact et donc la charge appliquée diminue, nécessitant un plus grand enfoncement pour que la force augmente à nouveau.

Dans le cas d'un matériau textile, les fibres peuvent se réorganiser au sein des fils, il est donc possible qu'une réorganisation de la structure textile ait lieu, causant une diminution de la force normale appliquée à la surface. Cependant, il s'avère que les décrochements n'ont jamais été visibles sur les essais avec les textiles sans NTC. Ainsi, ce n'est pas la réorganisation de la structure textile qui est mise en cause au cours des décrochements, mais la présence des NTC à la surface des textiles. La croissance des NTC par la méthode flamme a lieu à partir des particules de catalyseur, ainsi l'homogénéité du dépôt du catalyseur est essentielle pour obtenir une bonne homogénéité dans la couche de NTC. Cependant, il s'avère que le dépôt de catalyseur n'est pas forcément homogène à la surface des fibres [121], ainsi cela peut engendrer des défauts causant des "poches d'air" enfermées dans une croûte plus dure formée par le catalyseur qui n'est pas en contact avec les fibres de renfort, représentées à la Figure 4.3a. Ainsi lorsque la surface est contrainte en indentation, les NTC en surface vont s'écraser et avant que la croûte de catalyseur plus dure que le matelas de NTC ne s'affaisse, la force augmente puis la rupture de la paroi de la poche d'air cause une diminution de la force appliquée par les NTC sur l'indenteur (Figure 4.3b), provoquant un décrochement dans la courbe d'indentation.

Les surfaces ont été observées au MEB afin de voir si des indices concernant les décrochements

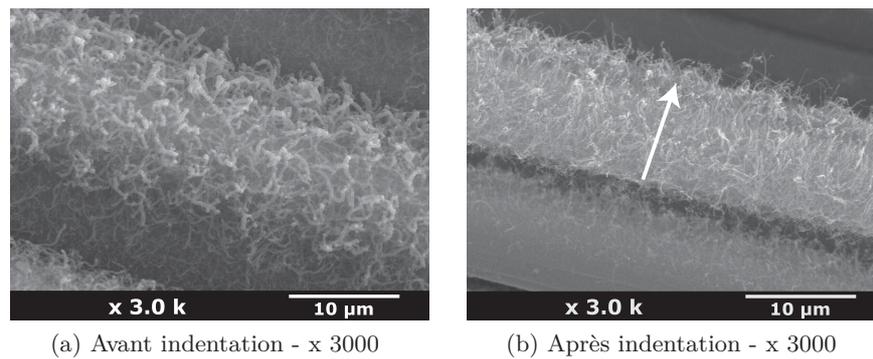


Figure 4.4 – Observations MEB du carbone UD avant et après indentation.

sont visibles à la surface. La Figure 4.4 présente les images MEB obtenues sur les surfaces avant indentation et après indentation de deux cycles sous une charge normale de 1 N. Initialement les NTC sont enchevêtrés en surface de la fibre de carbone (voir Figure 4.4a). Cependant, une fois l'indentation réalisée, en quelques endroits, des modifications de la surface ont pu être observées. En effet, les NTC se couchent sous l'effet de l'indenteur (voir Figure 4.4b). Cependant, aucune autre observation n'a permis de mettre en évidence la présence d'affaissements dans la couche de NTC ou de mouvement entre les couches de NTC. En effet, ces différents phénomènes vont avoir lieu dans l'épaisseur de la couche de NTC, ils ne sont donc pas visibles au MEB. L'hypothèse de décrochements obtenus n'a donc pas pu être validée.

À partir des courbes d'indentation, l'épaisseur minimale des échantillons, à la charge normale maximale, ainsi que l'hystérèse peuvent être mesurées. L'épaisseur de l'échantillon est définie comme étant la valeur du déplacement obtenue lorsque la charge normale de 1 N est atteinte. L'hystérèse correspond à la surface obtenue par la différence entre la courbe de charge et la courbe de décharge.

La Figure 4.5a présente les évolutions obtenues de l'épaisseur minimale du renfort lors des essais. Premièrement, la présence des NTC augmente fortement l'épaisseur minimale des renforts, de plus de 32%, cela signifie que l'épaisseur de la couche formée par les NTC et le catalyseur est de l'ordre de 130 μm . Les essais préliminaires réalisés avec l'indenteur sphérique ont montré que le nombre de cycles n'a pas réellement d'influence sur l'épaisseur minimale des échantillons sous une charge de 1 N (voir §2.2.2). Une très faible diminution est observée, ce qui montre que dès le premier cycle d'indentation, la surface se réorganise et qu'à chaque nouveau cycle, elle se replace dans la même configuration.

Concernant les hystérèses, leurs évolutions en fonction du cycle d'indentation et de l'état de surface sont présentées à la Figure 4.5b. Tout d'abord, la présence des NTC à la surface des fibres de renfort diminue l'hystérèse d'indentation. Cela signifie que la dissipation d'énergie entre la charge et la décharge est plus faible lorsque les NTC sont présents à la surface des renforts textiles. L'hystérèse observée pour les surfaces sans NTC est due à la présence de frottements entre les fibres au sein de chaque fil mais aussi des fils entre eux. En effet, les renforts présentant une armure UD possèdent peu d'entrecroisements entre les différents fils de chaîne et de trame, ainsi les tensions sont faibles dans la structure, ce qui va engendrer une réorganisation de la structure textile principalement lors du premier cycle d'indentation. Le rapport d'énergie entre les deux cycles d'indentation est de 1,5 pour la surface sans NTC et il est de 1,3 avec la présence de NTC. Les deux étant proches, il est difficile de conclure quant à l'influence de la présence des NTC. Cependant, l'hystérèse prend en compte, aussi bien la réorganisation de la structure textile que le fait de coucher les NTC à la surface des fibres.

L'hystérèse diminue fortement entre le premier cycle d'indentation et le deuxième. Ainsi l'énergie dissipée au deuxième cycle est plus faible que celle dissipée lors du premier cycle, cela

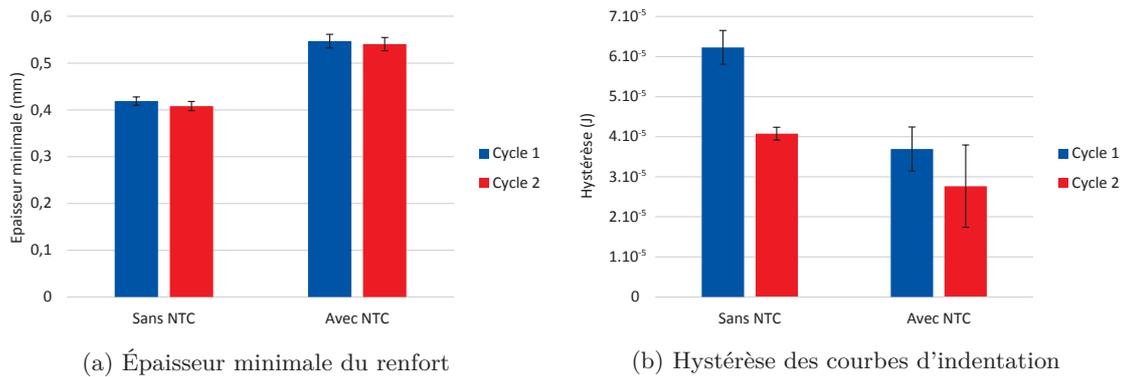


Figure 4.5 – Évolution de l'épaisseur sous 1 N du renfort ainsi que de l'hystérèse d'indentation en fonction du cycle et de l'état de surface pour le renfort en carbone UD.

signifie alors que la réorganisation de la surface textile est plus faible lors du deuxième cycle.

4.1.4 Influence des conditions de croissance des NTC

Dans la suite de l'étude, l'influence des conditions de croissance des NTC sur les renforts a été étudiée. Pour cela, la surface en carbone présentant une armure en Toile-UD a été utilisée. Ainsi des essais d'indentation ont de nouveau été réalisés sur les surfaces en carbone Toile-UD ensimées afin de confirmer l'influence de la présence des NTC. Les deux catalyseurs étudiés sont les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide.

4.1.4.1 Courbes force - enfoncement

Les courbes d'indentation obtenues ont été tracées afin de mettre en évidence l'enfoncement de l'indenteur dans la surface et non plus son déplacement. La Figure 4.6 présente une courbe d'indentation obtenue pour chaque surface étudiée. Ces courbes sont représentatives des surfaces observées, en effet, la présence des décrochements a été observée sur la moitié des essais réalisés avec les surfaces après croissance de NTC, et ce quel que soit le catalyseur. Cependant, aucune présence de décrochement n'a pu être remarquée sur les surfaces en carbone ensimées. Ainsi cela confirme que ces décrochements sont bien dus à la présence des NTC à la surface des renforts. Ils sont probablement dus à des modifications dans la couche de NTC et de catalyseur liées à la formation de fissures au sein du matériau, comme il a été montré dans la littérature [16] et comme cela est décrit au §4.1.3. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les décrochements ne sont plus présents au deuxième cycle d'indentation. Comme précédemment, ces ruptures n'ont pas pu être observées au MEB, confortant ainsi l'hypothèse qu'elles ont lieu au cœur de la couche de NTC et de catalyseur. Les études précédentes sur l'indentation de renforts après croissance de NTC n'ont pas montré ce type de comportement [137].

4.1.4.2 Épaisseur des renforts

La Figure 4.7 présente les valeurs des épaisseurs sous une charge de 1 N des renforts à la fin de chaque cycle d'indentation pour les trois surfaces étudiées. Tout d'abord, la présence des NTC et du catalyseur augmente l'épaisseur minimale du renfort (+15% avec l'utilisation du catalyseur Fe_3O_4 et +26% avec le catalyseur Ferrofluide). L'étude réalisée par Lomov *et al.* [137] portant sur la compression de tissus en carbone ayant une armure toile après croissance de NTC par CVD a montré que la présence de NTC à la surface des tissus en carbone augmentait l'épaisseur minimale entre 30 et 68%. Ainsi, la méthode flamme produit une épaisseur de NTC et

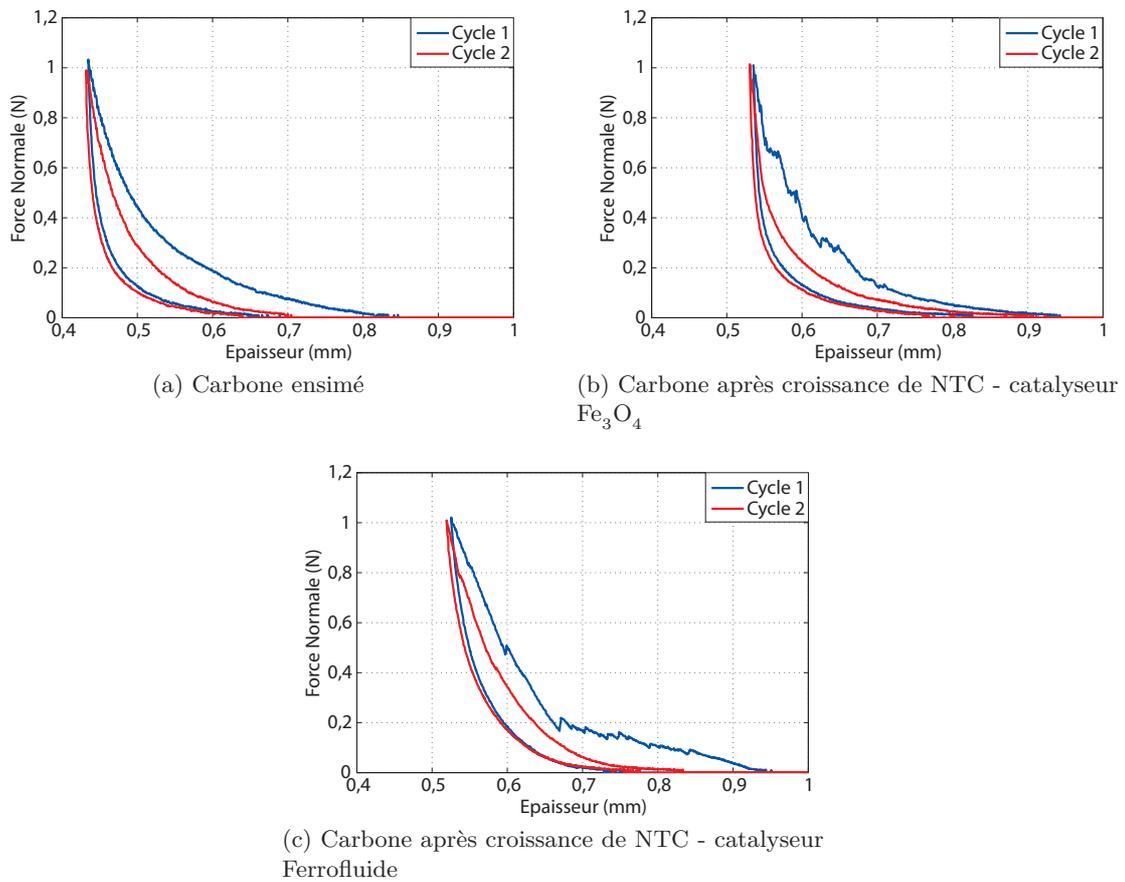


Figure 4.6 – Courbes d'indentation force - épaisseur représentatives des trois états de surface.

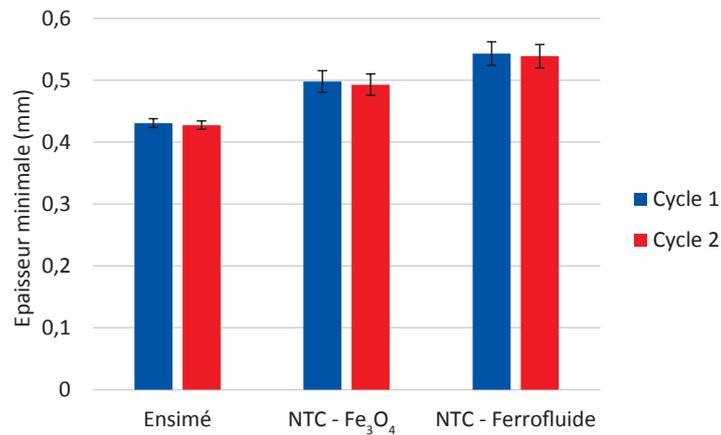


Figure 4.7 – Évolution de l'épaisseur minimale du renfort en fonction du cycle d'indentation et de l'état de surface.

de catalyseur inférieure à la CVD, cependant, le temps de croissance via la CVD est compris entre 10 et 40 min, soit un temps largement supérieur au temps de croissance de la méthode flamme (quelques secondes). Or le temps de croissance a une importance majeure sur la longueur des NTC produits. En effet, l'étude montre qu'une croissance de 10 min permet une augmentation d'épaisseur de 21% et qu'une croissance de 15 min permet une augmentation d'épaisseur de 32%. Finalement il s'avère qu'un temps de croissance de l'ordre de quelques minutes est équivalent à un temps de croissance de quelques secondes par la méthode flamme, en choisissant bien les catalyseurs et les autres conditions opératoires (température et composition du gaz).

En effet, dans notre étude, le choix du catalyseur a un rôle important sur l'épaisseur minimale de l'ensemble NTC produits et catalyseur, car celle-ci est plus épaisse de 9% avec l'utilisation du catalyseur Ferrofluide. Cela correspond aux résultats trouvés lors des essais d'adhésion (cf §2.4.3.1). De plus, les résultats montrent qu'il n'y a aucune influence du nombre de cycles sur l'épaisseur minimale des renforts (sous la charge de 1 N. Cela signifie que la réorganisation des surfaces sous une contrainte d'indentation est toujours la même. La même constatation peut être faite pour les surfaces après croissance de NTC.

4.1.4.3 Hystérèses

Les hystérèses ont également été mesurées sur les courbes d'indentation. L'évolution de l'hystérèse en fonction du cycle d'indentation est similaire à celle observée pour la surface en carbone UD, présentant une diminution d'environ la moitié de la valeur de l'hystérèse entre le premier et le deuxième cycle d'indentation pour toutes les surfaces observées. Ainsi quelle que soit l'armure étudiée, la réorganisation de la structure textile se fait principalement au premier cycle d'indentation.

Concernant les différents états de surfaces, la surface après croissance de NTC avec le catalyseur Fe₃O₄ est la surface qui présente la plus grande hystérèse au premier cycle, alors que la surface après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide présente l'hystérèse la plus faible. De la même manière, les rapports entre les hystérèses des premiers et seconds cycles ont été calculés pour les trois surfaces étudiées et nous avons pu mettre en évidence que les rapports sont cette fois-ci plus grands pour les surfaces présentant des NTC à leur surface (2,2 pour les NTC avec le catalyseur Fe₃O₄ et 2,3 pour les NTC avec le catalyseur Ferrofluide et 1,9 pour les surfaces sans NTC). Les valeurs d'hystérèses sont déjà très importantes pour les surfaces sans NTC, ce qui montre que le réarrangement de la structure textile n'est pas négligeable. En effet, la surface est composée de fils sans torsion, donc les fibres qui les constituent ont une grande mobilité. De plus, l'armure Toile-UD présente plus d'entrecroisements qu'une armure UD clas-

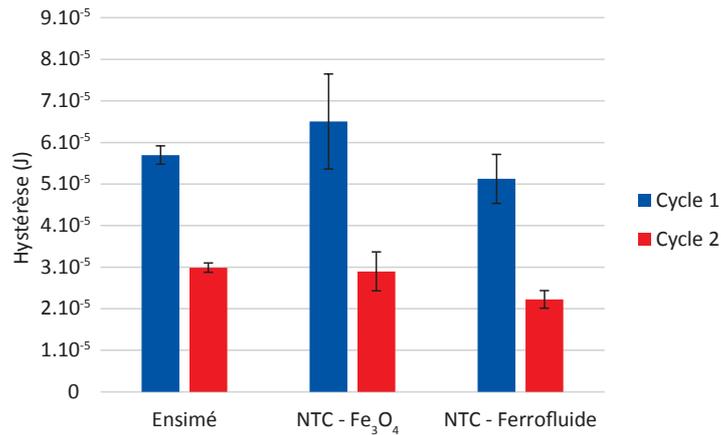


Figure 4.8 – Évolution de l’hystérèse d’indentation du renfort en fonction du cycle d’indentation et de l’état de surface.

sique, ce qui va engendrer une plus grande réorganisation de la structure comparée à une surface présentant une armure UD. Lorsque les NTC sont présents à la surface des fibres de renforts, les rapports d’énergies sont encore plus importants, ce qui montre que d’autres phénomènes ont lieu en plus du réarrangement de la structure textile. Ces phénomènes sont liés à la présence des NTC, comme le fait de couler les NTC à la surface des fibres et l’écrasement de la couche de catalyseur et de NTC, qui va engendrer des modifications sur la présence de "poches d’air" dans la structure à cause d’une répartition inhomogène de catalyseur.

L’étude réalisée en 2011 par Lomov et son équipe [136] portant sur la compression de fils multi-filamentaires après croissance de NTC à leur surface a montré que quel que soit le type de fils utilisé, la présence de NTC augmentait l’hystérèse par rapport aux fils sans NTC, et que celle-ci était plus importante lorsque la quantité de NTC augmentait. Ce résultat n’est pas retrouvé dans les essais réalisés dans notre étude. En effet, l’utilisation du catalyseur Ferrofluide permet d’avoir un rapport d’énergie entre les deux cycles de 2,3, alors qu’il est de 2,2 pour le catalyseur Fe₃O₄, ainsi l’utilisation du catalyseur Fe₃O₄ rigidifie plus la surface que l’utilisation du catalyseur Ferrofluide. Cependant l’étude [136] montre que l’hystérèse de contact diminue très fortement (divisée par 4) entre le premier cycle d’indentation et les suivants, ce qui correspond aux observations effectuées lors de notre étude (hystérèse divisée par 2).

4.1.4.4 Caractérisation des décrochements

La présence des décrochements a été remarquée sur les courbes d’indentation lorsque les NTC sont présents à la surface des renforts, et ce pour 3 essais sur 5 quel que soit le catalyseur. Les Figures 4.9 et 4.10 présentent les courbes d’indentations des 3 essais qui présentent des décrochements pour les catalyseurs Fe₃O₄ et Ferrofluide respectivement.

Les décrochements sont difficiles à caractériser dans le sens où il est difficile de savoir quel paramètre comparer. Dans le cas des matériaux fragiles, c’est le premier décrochement qui est important, donc nous avons décidé de mesurer sur les courbes présentant des décrochements, la force à laquelle le premier décrochement a lieu, même si celui-ci est faible. La Figure 4.11 présente les résultats obtenus pour les deux catalyseurs étudiés et montre que la force normale à laquelle le premier décrochement a lieu est plus faible pour le catalyseur Ferrofluide. Cependant les incertitudes sur la mesure ne permettent pas de conclure clairement sur l’influence du catalyseur sur l’initiation des décrochements.

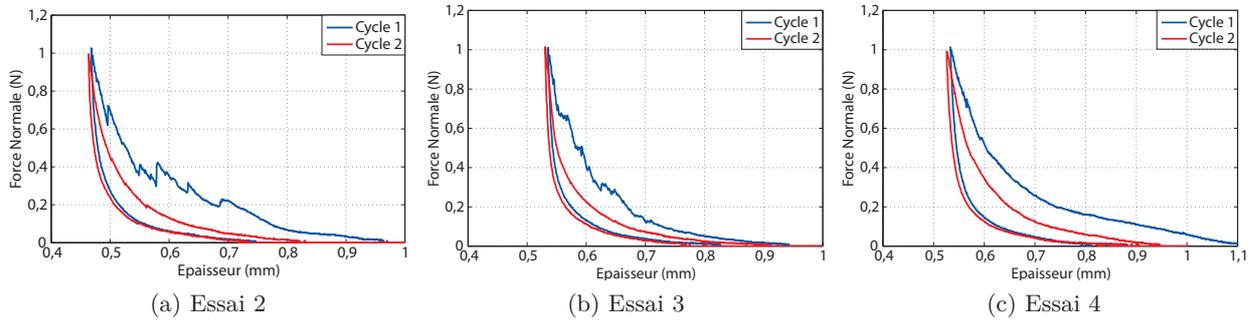


Figure 4.9 – Courbes d’indentation force - épaisseur présentant des décrochements pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 .

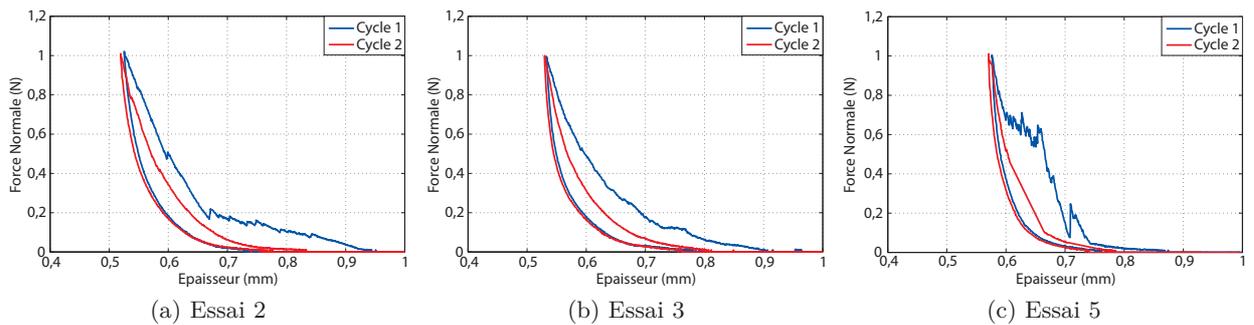


Figure 4.10 – Courbes d’indentation force - épaisseur présentant des décrochements pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide.

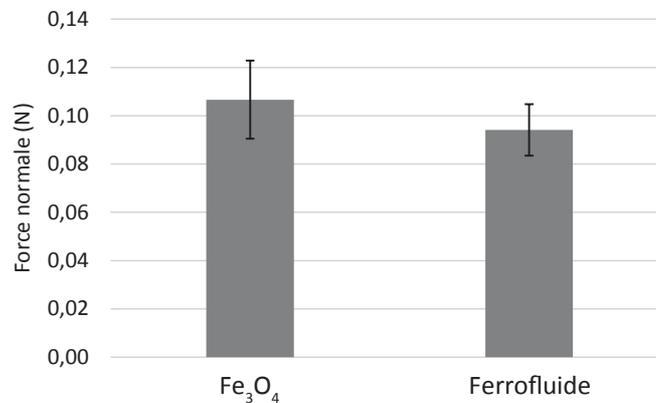


Figure 4.11 – Valeurs moyennes des forces normales auxquelles ont lieu les premiers décrochements lors de la première charge pour les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide.

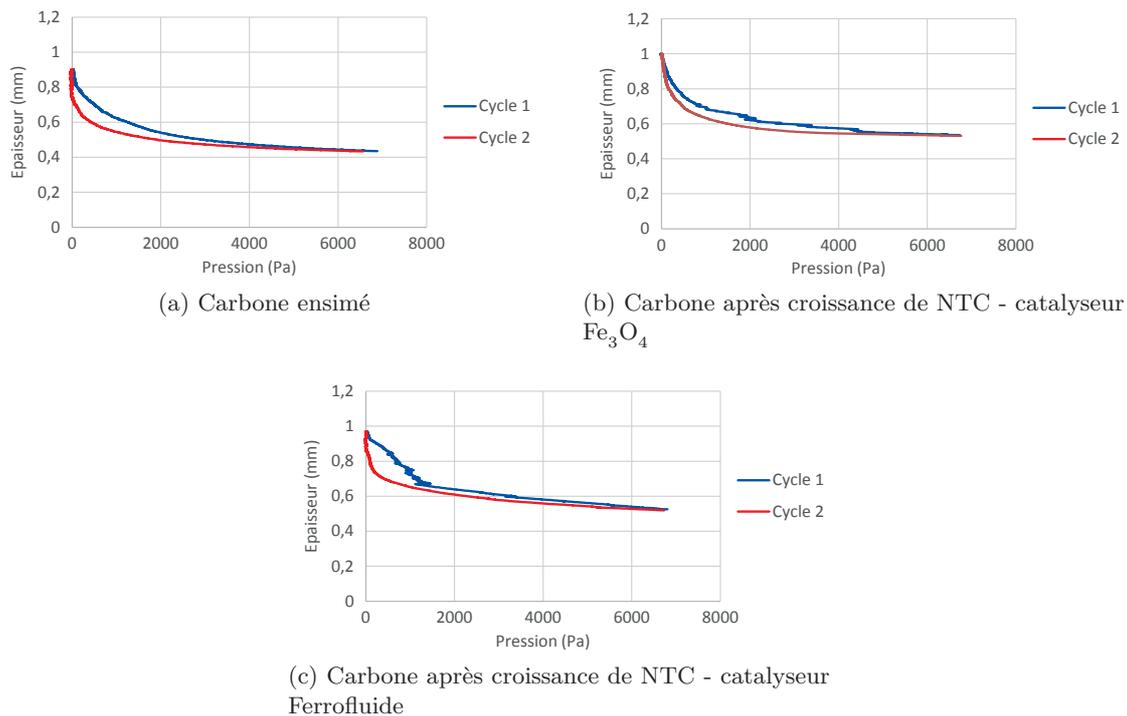


Figure 4.12 – Courbes d’indentation épaisseur - pression représentatives des trois états de surface.

4.1.4.5 Courbes épaisseur - pression

Comme nous l’avons vu précédemment, les courbes épaisseur - pression sont souvent utilisées sur les surfaces textiles étant données qu’elles permettent de s’affranchir de la surface du contact apparent durant l’essai (aire de l’indenteur utilisé). Ainsi, ces courbes ont été tracées et la Figure 4.12 présente trois courbes représentatives des trois surfaces étudiées.

L’étude de Lomov *et al.* [137] présente ce type de courbe pour des renforts en carbone présentant une armure toile. Bien qu’il n’y ait pas de présence de décrochement sur les courbes issues de l’étude, les aspects des courbes sont similaires. Les courbes obtenues lors de notre étude montrent que l’épaisseur ne diminue pas aussi rapidement en fonction de la pression que les courbes de l’étude de Lomov. En effet, son étude est réalisée sous des pressions de contact plus importantes que la nôtre, ainsi les textiles sont contraints plus rapidement, expliquant la diminution plus rapide de l’épaisseur. Néanmoins, les courbes ont la même allure avec l’épaisseur qui tend vers une asymptote indépendante du nombre de cycles lorsque la pression augmente. Quel que soit le cycle d’indentation, celle-ci est atteinte rapidement.

Les essais d’indentation ont permis de mettre en évidence que la présence des NTC augmentait l’épaisseur sous une charge de 1 N des renforts, et que l’épaisseur de la couche de catalyseur et de NTC dépend des conditions de croissance des NTC, en particulier du catalyseur. De plus, il a été montré que l’épaisseur limite minimale des renforts n’est pas influencée par le cycle d’indentation. Cela correspond au volume V' de l’équation de van Wyk (voir Equation 4.2). La réorganisation de la structure textile a lieu principalement lors du premier cycle d’indentation comme le montre les valeurs d’hystérèse qui diminuent fortement au deuxième cycle. De plus, il a été montré que les NTC subissent des dommages durant les essais d’indentation, par la présence de décrochements sur les courbes d’indentation, signifiant que des fissures sont apparues au sein de la couche de NTC, probablement au niveau de l’interface entre les fibres de renforts et les

NTC. Celles-ci peuvent potentiellement dégrader les propriétés de l'interface fibre/NTC.

4.2 Mouillabilité et imprégnation de la surface

La mouillabilité d'une surface est un paramètre essentiel pour les textiles utilisés en tant que renfort de composites. En effet, la résine doit pouvoir mouiller et imprégner le renfort sans problème pour que sa répartition dans la structure fibreuse soit homogène, permettant ainsi un bon transfert des contraintes mécaniques et donc de bonnes propriétés mécaniques de la surface [144].

La modification de l'état de surface des renforts, que ce soit par des traitements chimiques ou physiques ou par l'ajout d'un revêtement peut modifier le comportement au mouillage de la surface, et ainsi influencer sur les propriétés mécaniques finales du matériau composite.

Dans ces travaux de thèse, la croissance de NTC à la surface de fibres de renfort modifie leur état de surface, ainsi il est important d'envisager une approche liée à la mouillabilité des renforts. En effet, comme nous le verrons, il est bien connu que la présence de NTC modifie le comportement au mouillage de nombreuses surfaces. De plus, nous avons mis en évidence l'usure de la surface après croissance de NTC, formant un film de transfert, présent dès les premiers cycles d'usure, et donc qui sera présent lors de la fabrication des composites. Ainsi, il est essentiel de déterminer l'influence de ce film de transfert sur le comportement au mouillage des surfaces destinées à renforcer les matériaux composites.

Tout d'abord, des généralités sur le mouillage seront présentées, ainsi qu'un aperçu des techniques existantes de caractérisation. Par la suite, le comportement au mouillage avec un liquide tel que l'eau est étudié puis, le comportement au mouillage avec une résine de type époxy est mis en lumière.

4.2.1 Mouillabilité d'une surface

Le mouillage est « l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide ou liquide » [45]. La problématique du mouillage est présente dans de nombreux domaines, et selon les utilisations, les surfaces doivent avoir un bon mouillage ou bien un mouillage faible. En effet, lors de la teinture, un bon mouillage du textile par la solution contenant les colorants est souhaité, alors que pour certains vêtements de protection, la mouillabilité est une gêne.

4.2.1.1 Principes fondamentaux du mouillage

4.2.1.1.1 Mouillage partiel et mouillage total Le mouillage apparaît lorsque trois phases non miscibles sont en présence, comme un substrat solide (S) en présence d'une phase gazeuse (V) et d'une phase liquide (L). Ainsi lorsqu'une goutte d'un liquide est déposée sur le substrat, différents cas de figures peuvent avoir lieu : la goutte peut s'étaler complètement à la surface du substrat, il s'agit d'un mouillage total, voir Figure 4.13a ou bien le liquide ne s'étale pas et forme une goutte stable sur la surface, formant un angle θ avec le substrat, voir Figure 4.13b, il s'agit alors d'un mouillage partiel.

4.2.1.1.2 Équation de l'équilibre statique d'une goutte Soit une goutte de liquide (L) déposée à la surface d'un substrat (S) horizontal dans un environnement (V), dont les interfaces sont caractérisées par leurs tensions de surface et l'angle formé entre les phases L et S, comme le montre la Figure 4.13b.

À l'équilibre de la goutte, l'angle est noté θ et on obtient l'équation de Young (1805) [214] ;

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4.5)$$

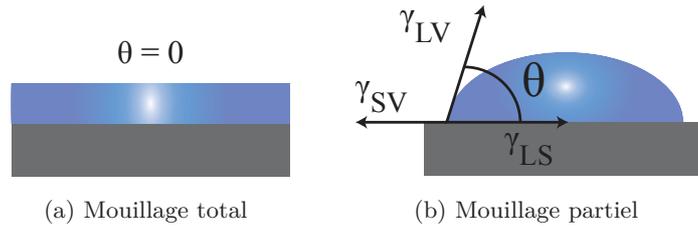


Figure 4.13 – Différents phénomènes de mouillage.

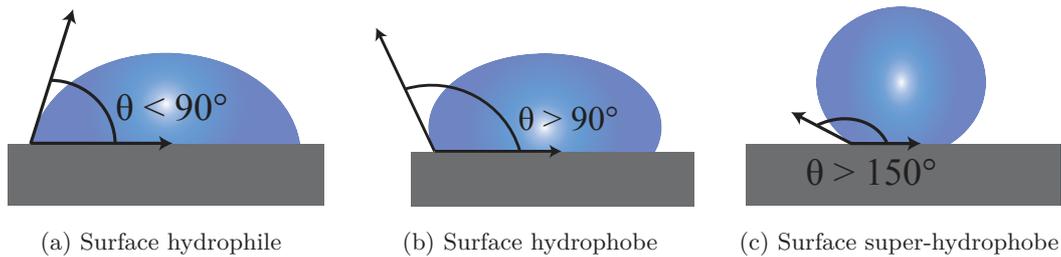


Figure 4.14 – Hydrophilicité et hydrophobicité des surfaces.

avec γ_{LV} la tension superficielle entre les phases liquide et gazeuse, γ_{SV} la tension superficielle entre les phases solide et gazeuse et γ_{SL} la tension superficielle entre les phases solide et liquide.

4.2.1.1.3 Hydrophobicité - hydrophilicité d'une surface Dans le cas du mouillage avec une goutte d'eau, le comportement de celle-ci au mouillage peut être caractérisé par la valeur de l'angle de contact. En effet, pour un angle de contact inférieur à 90° , la surface est dite hydrophile, voir Figure 4.14a, alors que pour un angle supérieur à 90° , la surface est dite hydrophobe, voir Figure 4.14b. À l'extrême, une surface est dite super-hydrophobe lorsque l'angle de contact est supérieur à environ 150° .

Ces relations sont valables uniquement pour des surfaces lisses et homogènes, or ce n'est pas le cas pour la plupart des surfaces. C'est pourquoi, nous allons voir l'influence de la rugosité et de la composition chimique de la surface.

4.2.1.1.4 Influence de la rugosité La rugosité d'une surface peut être à l'échelle micro-métrique aussi bien que nanométrique. Les premières études ont été réalisées par Wenzel, qui considérait une goutte de liquide déposée sur une surface chimiquement homogène et rugueuse [206]. De plus, le liquide est supposé recouvrir parfaitement la rugosité de la surface. La rugosité de la surface est caractérisée par un facteur de rugosité, r , défini comme le rapport entre l'aire de la surface réelle sur l'aire de la surface apparente si elle était plane ($r > 1$). Ainsi, Wenzel établit que la rugosité augmente l'angle de contact à l'équilibre ($\cos \theta_W$) pour obtenir un angle de contact apparent, selon la relation suivante :

$$\cos \theta_W = r \cdot \cos \theta \quad (4.6)$$

θ étant l'angle de contact à l'équilibre obtenu sur une surface plane et non rugueuse constituée du même matériau.

Ainsi, la présence d'une rugosité sur la surface intensifie le comportement initial de la surface. Si une surface plane est hydrophobe, alors la présence d'une rugosité accroît son hydrophobie. Ce modèle décrit bien les phénomènes se produisant pour des surfaces rugueuses, homogènes et

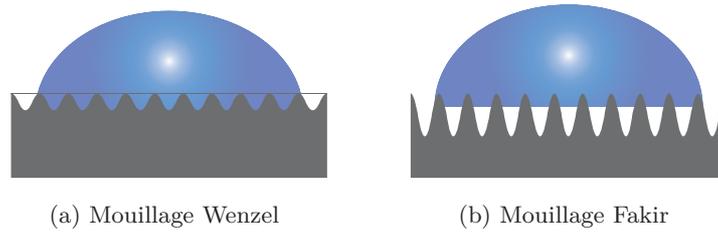


Figure 4.15 – Phénomènes de mouillage sur les surfaces texturées.

hydrophiles, cependant, il ne prend pas en compte l'éventuelle formation de poches d'air dans les rugosités.

4.2.1.1.5 Influence de la chimie de la surface Étant donné que chaque matériau a son propre comportement au mouillage, le fait d'avoir des surfaces hétérogènes chimiquement va modifier leur comportement au mouillage. Cassie et Baxter ont développé un modèle permettant de prédire le comportement au mouillage d'une surface plane, chimiquement hétérogène [37]. La généralisation de ce modèle à n matériaux, caractérisés par leur angle de contact θ_n , et leur fraction de surface ϕ_n , avec $\sum \phi_n = 1$, permet de définir un angle de contact, $\cos \theta_{CB}$, selon la relation suivante :

$$\cos \theta_{CB} = \sum_{i=1}^n \phi_i \cdot \cos \theta_i \quad (4.7)$$

4.2.1.2 Cas des surfaces texturées

Ces deux modèles permettent d'appréhender certains comportements, cependant la rugosité moyenne d'une surface ainsi que la fraction surfacique du solide en contact avec le liquide sont des paramètres difficiles à déterminer. Ainsi, l'étude du mouillage sur des surfaces texturées, c'est-à-dire présentant des rugosités contrôlées, ainsi que des compositions chimiques connues sont nécessaires.

L'étude de Dettre et Johnson [105], sur le mouillage de surfaces présentant des rugosités sinusoïdales idéales, a montré que différents comportements sont observables. En effet pour des rugosités de faible amplitude, le liquide recouvre totalement les anfractuosités, vérifiant ainsi le modèle de Wenzel, voir Figure 4.15a. Cependant, pour des amplitudes plus importantes, il s'avère que des poches d'air se forment dans les anfractuosités, ainsi la goutte est posée sur les aspérités et des poches d'air sont piégées, voir Figure 4.15b. On parle alors de goutte à l'état Fakir.

Il a été montré qu'une goutte à l'état Fakir peut être assimilée à un état de Cassie-Baxter, en considérant une surface lisse, caractérisée par une rugosité plane consécutive à des interfaces liquide-air, présentant ainsi une chimie de surface hétérogène. Ainsi l'angle de contact apparent peut être calculé grâce au modèle de Cassie-Baxter, soit :

$$\cos \theta^* = \phi_S \cdot (\cos \theta + 1) - 1 \quad (4.8)$$

De manière générale, l'angle de contact apparent d'une goutte de liquide posée sur une surface texturée, en considérant la possibilité d'avoir un piégeage d'air, peut s'écrire sous la forme :

$$\cos \theta^* = r_f \cdot \phi \cdot \cos \theta + \phi - 1 \quad (4.9)$$

avec r_f la rugosité de la surface mouillée et ϕ la fraction de surface mouillée par rapport à la

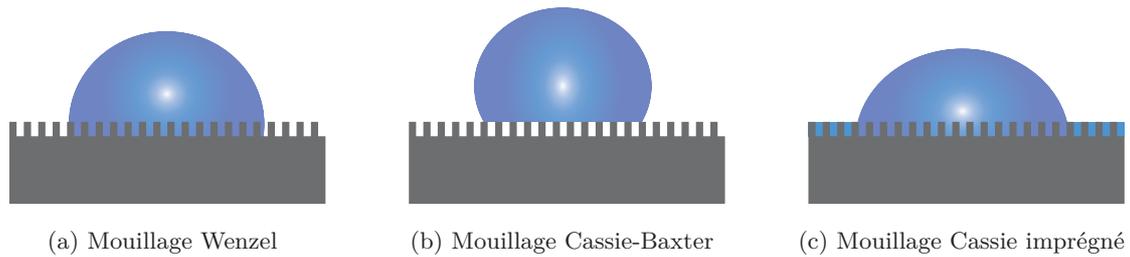


Figure 4.16 – Phénomènes de mouillage sur les surfaces poreuses.

surface du solide. Ainsi, si le mouillage est total, $\phi = 1$, et donc on retrouve la formule de Wenzel.

Ainsi une surface hydrophobe peut tout de même présenter deux états d'hydrophobicité, l'état Wenzel ou l'état Fakir. Des études ont permis de déterminer les conditions qui vont prédire l'état d'hydrophobicité selon les paramètres liés à la texture de la surface (rugosité r et fraction de surface ϕ_S) ainsi que l'angle de contact à l'équilibre sur une surface plane. L'état Fakir est stable dans le cas où :

$$\cos \theta < \cos \theta_C \text{ avec } \cos \theta_C = \frac{\phi_S - 1}{r - \phi_S} \quad (4.10)$$

Dans le cas inverse, c'est l'état de Wenzel qui est favorisé.

4.2.1.3 Cas des surfaces poreuses

Dans le cas de surfaces poreuses, la présence de pores peut modifier le comportement au mouillage. En effet, en plus des états de Wenzel et de Cassie-Baxter, un autre état est rencontré, il s'agit de l'état de mouillage forcé, dit de "Cassie imprégné", voir Figure 4.16c. Dans cet état, le liquide a imprégné la surface, au-delà de la goutte, ainsi les pores sont remplis de liquide. La goutte se retrouve posée, non plus sur une surface hétérogène air-substrat mais sur une surface liquide-substrat.

4.2.1.4 Mouillage des surfaces textiles

Les surfaces textiles sont des surfaces poreuses, présentant une certaine rugosité due à la technique de mise en forme, provoquant ainsi une augmentation de l'angle de contact, et donc de l'hydrophobicité de la surface textile [147].

De plus, différents traitements peuvent être ajoutés afin de fonctionnaliser les fibres et accentuer l'hydrophobicité de la surface. Ils consistent à ajouter une rugosité à une échelle plus petite à la surface des fibres, soit par l'utilisation de silicone [170], de produits fluorés [147] voire l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés et alignés à la surface des fibres [134].

Cependant, l'hydrophilie d'une surface textile est aussi recherchée dans certaines applications, en particulier pour la réalisation des différents traitements de teinture des textiles où la mouillabilité de la surface doit être parfaite afin d'assurer une diffusion du colorant homogène dans toute la surface. Dans ce cas, non seulement la goutte d'eau s'étale sur la surface, mais en plus, de par la porosité due à la présence de fils / fibres, ainsi qu'à la technique de liage des fils, l'eau va pénétrer et imprégner la surface.

4.2.1.5 Imprégnation d'une surface textile

L'imprégnation d'une surface textile est recherchée en particulier dans le domaine des composites car il est essentiel que la résine pénètre et imprègne la surface. Il s'agit d'un phénomène très complexe, qui est de plus en plus étudié. Les phénomènes d'imprégnation via la remontée

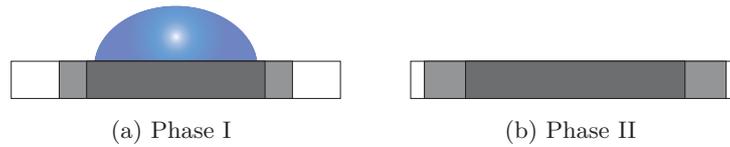


Figure 4.17 – Représentation des deux phases de progression d’une goutte dans une surface textile [76].

capillaire sont très bien connus avec des liquides simples et de plus en plus d’études portent sur la remontée capillaire de résine dans les renforts textiles [15, 181]. Cependant, il s’agit toujours d’une remontée verticale du liquide et non d’une imprégnation horizontale de la résine, alors que la mise en œuvre des composites par moulage au contact met en jeu une imprégnation horizontale de la goutte lors de son dépôt sur le renfort textile.

La progression capillaire d’un liquide horizontalement a été étudiée pour la première fois sur une surface en papier par Gillespie. Il a montré qu’après le dépôt d’une goutte de liquide sur du papier, la progression s’effectue en deux phases, la première correspondant à l’imprégnation du papier via la goutte, voir Figure 4.17a et la deuxième correspondant à la progression du liquide dans le papier, voir Figure 4.17b [76]. L’imprégnation est évaluée par l’évolution du rayon de la tache étant donné que celle-ci reste circulaire sur du papier.

Par la suite, Kissa a montré que la dépose d’une goutte sur une surface textile se déroulait via les mêmes étapes d’imprégnation et de progression de la goutte dans le textile [116]. Il réalise lui aussi une étude de l’imprégnation via la mesure du rayon, cependant, comme la surface textile n’est pas isotrope, la mesure est faussée, car la goutte s’étale sans rester circulaire. Ainsi, il mesure non plus une distance mais directement la surface mouillée, quelle que soit sa géométrie. Il en déduit la relation suivante :

$$A = K \left(\frac{\gamma}{\eta} \right)^u \cdot V^m \cdot t^n \quad (4.11)$$

avec A la surface mouillée, K une constante, γ la tension superficielle du liquide, η la viscosité du liquide et V le volume de la goutte. Les coefficients u, m et n ont des valeurs différentes selon la phase considérée, soit 0,5, 0 et 0,5 respectivement pour la phase I et 0,3, 0,7 et 0,3 pour la phase II [116]. Les valeurs des coefficients pour la phase II ont été confirmées pour différentes matières par l’étude de Kawase [110].

Une étude de 2012, réalisée par Han [86], porte sur l’imprégnation de gouttes de résine époxy déposées à la surface de renforts textiles en verre, présentant une armure toile. Différents paramètres sont mesurés lors de l’étalement et de l’imprégnation de la goutte, et il montre que la mesure de l’angle de contact seul ne permet d’obtenir que des informations partielles sur les phénomènes qui entrent en jeu. En effet, la hauteur de goutte, le diamètre de base de la goutte ainsi que la surface mouillée par la résine sont mesurés en fonction du temps. Il montre ainsi que l’armure du renfort influence fortement l’avancement du front d’étalement de la goutte, et que celle-ci s’étale préférentiellement dans l’axe des fils de chaîne et de trame. De la même manière, il montre que l’angle de contact ainsi que la hauteur de goutte diminuent en fonction du temps. Cependant, deux régimes sont déterminés : le premier, qui correspond aux 3 premières minutes après la dépose de la goutte présente une diminution très rapide de la hauteur de goutte ainsi que de l’angle de contact. Il attribue ce comportement à l’influence de la gravité sur la goutte et à l’imprégnation de la goutte sur la surface. Par la suite, les évolutions des angles de contact et de la hauteur de goutte sont beaucoup plus lentes, ce qui lui permet de dire que seuls les phénomènes de capillarité influencent l’imprégnation de la goutte. Les deux étapes de l’étalement et de l’imprégnation de la goutte selon Han sont présentés à la Figure 4.18.

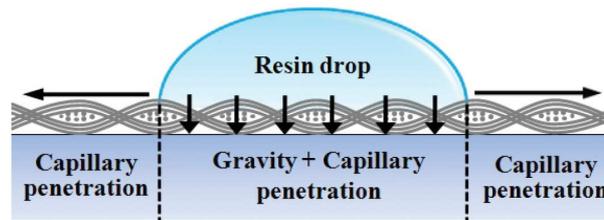


Figure 4.18 – Schématisation des phénomènes de gravité et de capillarité qui entrent en jeu dans l'imprégnation de la résine sur un textile [86].

Tableau 4.1 – Propriétés physiques du complexe EPOLAM 2020.

	Résine	Durcisseur	Accélérateur	Mélange
Composition	Epoxy	Amine	Amine	
Proportion de mélange de poids	100	34	0 à 10	
Proportion de mélange de volume à 25 °C	100	41	-	
Aspect	liquide	liquide	liquide	liquide
Couleur	incolore	incolore	incolore	incolore
Viscosité à 25 °C (mPa.s)	1 600	35	1 300	500
Densité des parts avant mélange à 25 °C	1,17	0,95	1,1	-
Densité du mélange polymérisé à 23 °C	-	-	-	1,10

4.2.2 Réalisation des essais de mouillage

4.2.2.1 Textiles et état de surface étudiés

Les surfaces étudiées lors des différents essais de mouillage sont les surfaces en carbone, présentant une armure Toile-UD, dans les différents états de surface suivants :

- surface ensimée,
- surface désensimée,
- surface passée à la flamme,
- surface après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 ,
- surface après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide.

De plus, concernant les surfaces après croissance de NTC, leur comportement au mouillage a aussi été étudié sous différents états d'usure de la surface ; ces conditions seront précisées au cas par cas.

4.2.2.2 Liquides utilisés

4.2.2.2.1 Eau Les premiers essais ont été réalisés avec des gouttes d'eau de 5µl, tout d'abord afin de mettre en évidence des différences de comportement selon les différents états de surface.

4.2.2.2.2 Système EPOLAM 2020 Le système EPOLAM 2020 est une résine époxy de stratification, produite par la société Axson Technologies. Elle permet la réalisation de structures composites par imprégnation au contact, injection sous vide et injection basse pression ainsi que par enroulement filamentaire. Ce système possède une viscosité très basse, ce qui facilite la mise en œuvre des composites, cependant, celle-ci était trop importante pour déposer des gouttes d'un volume de 5µl, ainsi ce sont des gouttes de 15µl qui ont été déposées. Le Tableau 4.1 présente les propriétés physiques du système EPOLAM 2020.

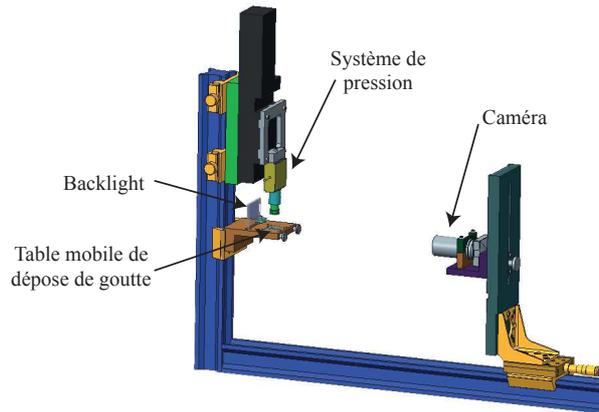


Figure 4.19 – Schématisation de l'appareil utilisé pour le mouillage.

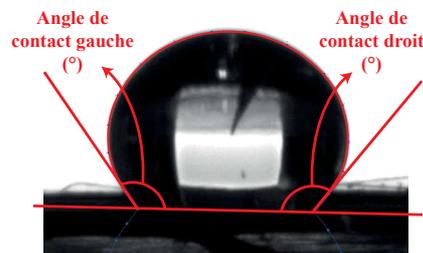


Figure 4.20 – Mesure des angles de contact via Image J.

4.2.2.3 Appareil de mouillage

L'appareil de mouillage utilisé a été développé au cours des travaux de thèse de S. Melki [146] permettant de déposer une goutte, de la visualiser, ainsi que de l'écraser sous une force normale donnée. Le système, schématisé à la Figure 4.19 est constitué d'une table mobile sur laquelle l'échantillon est fixé, d'une caméra monochrome de résolution 5 Mégapixels et d'une vitesse d'acquisition de 6 images par secondes. L'objectif associé permet d'avoir une vision de l'ordre de 30 x 40 mm ainsi qu'une profondeur de champ qui peut atteindre 10 mm. Un fond blanc lumineux (backlight) est positionné derrière la table mobile, afin de faire ressortir la goutte et d'obtenir un contraste permettant de visualiser au mieux les contours de la goutte. Le système de pression est constitué d'une platine motorisée sur laquelle est fixé un capteur de force ainsi que le piston qui va entrer en contact avec la goutte. Un programme permet de définir la vitesse d'écrasement ainsi que la force normale à atteindre. Dans le cas de notre étude, les gouttes n'ont pas subi d'écrasement.

L'image ou la vidéo de la goutte est capturée via le logiciel uEye Cockpit, associé à la caméra. Les images sont extraites à partir des vidéos par l'utilisation du logiciel VirtualDub. Par la suite, les images sont traitées avec le logiciel Image J ainsi que le module Dropsnake, qui permet de mesurer les angles de contact des côtés droit et gauche de la goutte par une interpolation (voir Figure 4.20). Par la suite, l'angle de contact (θ) est la moyenne entre les angles de contact du côté droit et du côté gauche.

4.2.2.4 Protocole de mouillage avec l'eau

L'eau ne posant pas de problème de manipulation, le protocole consiste à déposer une goutte d'eau d'un volume de 5 μ l à l'aide d'une micropipette sur la surface et à observer l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps.

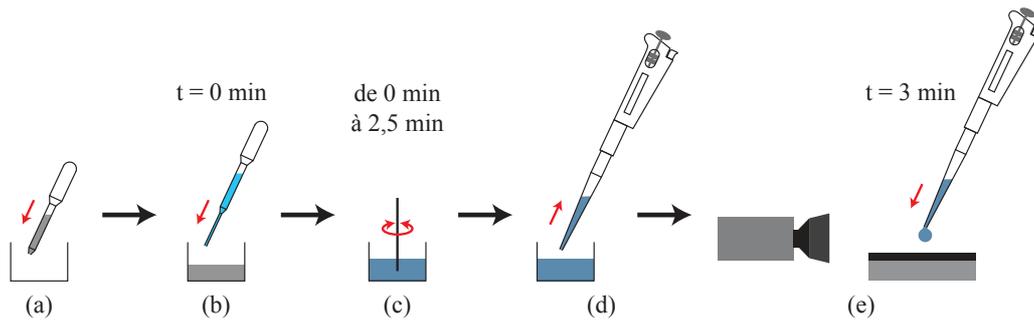


Figure 4.21 – Schématisation des différentes étapes du protocole de dépôt d’une goutte de résine : (a) dépôt de la résine, (b) dépôt du durcisseur, (c) mélange vigoureux des deux composants pendant 2,5 min, (d) prélèvement à la micropipette, (e) dépôt de la goutte à $t = 3$ min sur la surface textile et observation par caméra.

4.2.2.5 Développement du protocole de mouillage avec la résine

Afin de se rapprocher au mieux des conditions de mouillage qui ont lieu lors de la fabrication des composites, le complexe époxy doit être déposé une fois le mélange effectué. Cependant, la réticulation est alors en cours, engendrant une augmentation progressive de la viscosité du mélange, qui va modifier les propriétés de mouillage. Il est donc nécessaire de mettre au point un protocole permettant de s’affranchir de la viscosité du mélange.

Après observations des conditions de fabrication des composites, il s’avère que les différents composants sont mélangés pendant 1 à 3 min, puis l’imprégnation a lieu. Le protocole mis en place, schématisé à la Figure 4.21, repose sur la réalisation d’un nouveau mélange pour chaque goutte déposée. À $t = 0$ s, les deux composants sont mis en présence, dans les proportions adéquates et ils sont mélangés manuellement pendant environ 2,5 min. Puis la goutte est prélevée à la micropipette afin que chaque goutte soit déposée sur la surface à exactement $t = 3$ min après la mise en présence des composants. Le mélange est alors mis de côté et le protocole est identique pour la goutte suivante.

4.2.3 Étude de la mouillabilité avec l’eau

La détermination du comportement des renforts textiles au mouillage avec de l’eau est primordiale avant de débiter des mesures avec d’autres liquides tels que des résines.

4.2.3.1 Influence de l’état de surface

Les cinq états de surface vus précédemment ont été étudiés, et à chaque fois, plusieurs essais (au minimum 5) ont été réalisés.

Les Figures 4.22 à 4.25 présentent les évolutions du mouillage sur les différentes surfaces en carbone. Pour la surface en carbone ensimée (Figure 4.22), la goutte d’eau imprègne la surface textile en moins de 6 s, ce qui montre que le carbone et l’ensimage sont hydrophiles. La surface en carbone désensimée (Figure 4.23) est elle aussi hydrophile, mais la pénétration de la goutte dans la surface met plus de temps, environ 15 s, ce qui montre que la présence de l’ensimage permettait d’augmenter le caractère hydrophile de la surface. Une fois le traitement à la flamme réalisé, la surface devient hydrophobe (voir Figure 4.24), car les gouttes ne s’étalent plus et présentent un angle de contact supérieur à 90° , d’environ 97° . Ce phénomène est expliqué par le fait que le passage à la flamme, sans catalyseur, permet quand même de déposer une fine couche de carbone amorphe à la surface des fibres de carbone, modifiant ainsi l’état de surface et donc le comportement au mouillage.

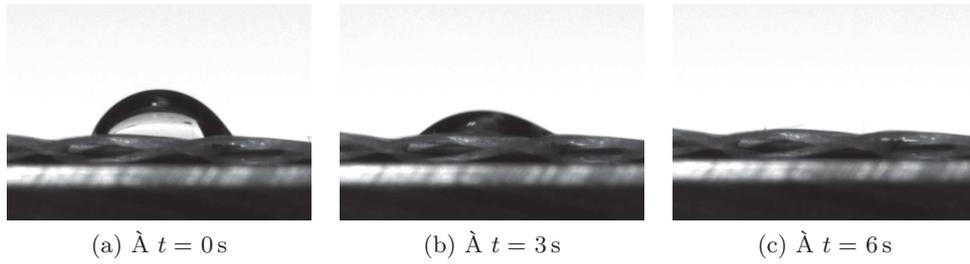


Figure 4.22 – Mouillage de l'eau sur la surface en carbone ensimée.

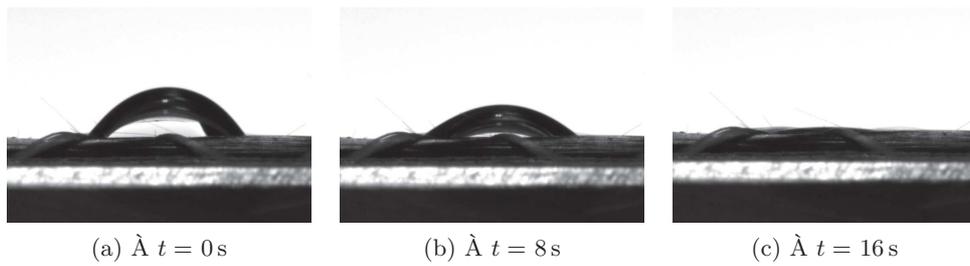


Figure 4.23 – Mouillage de l'eau sur la surface en carbone désensimée.

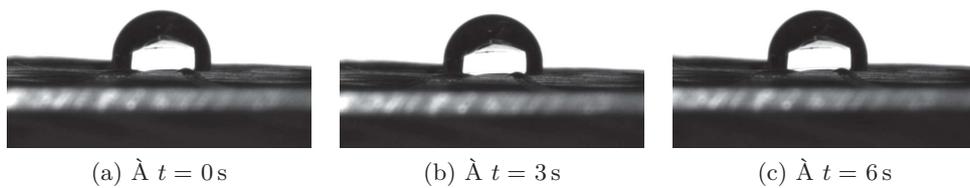


Figure 4.24 – Mouillage de l'eau sur la surface en carbone passée à la flamme.

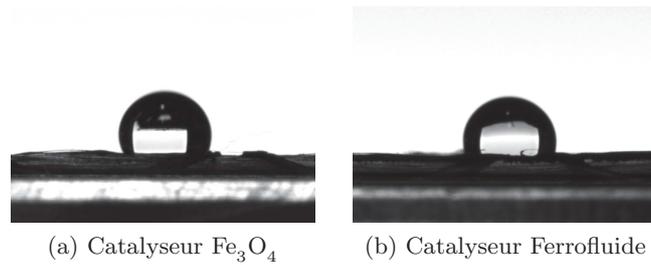


Figure 4.25 – Mouillage de l’eau sur la surface en carbone après croissance de NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide.

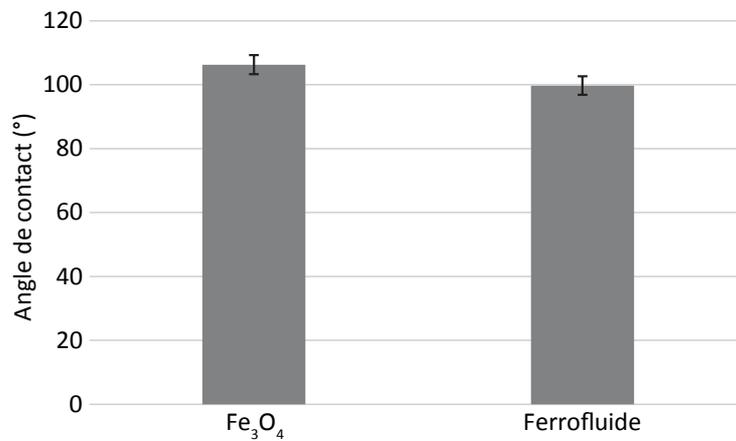


Figure 4.26 – Angles de contact avec l’eau pour les surfaces en carbone après croissance des NTC avec les deux catalyseurs.

Une fois la croissance des NTC réalisée (voir Figure 4.25), les surfaces sont également hydrophobes, grâce au passage à la flamme. Les gouttes sont à l’équilibre et présentent des angles de contact supérieurs à ceux obtenus pour les surfaces passées à la flamme. En effet, la présence de NTC provoque l’apparition d’une nano-rugosité à la surface du textile, ce qui permet d’augmenter le caractère hydrophobe de la surface, comme le prédit la relation de Wenzel.

La Figure 4.26 présente les valeurs moyennes des angles de contact obtenus avec l’eau sur les surfaces en carbone après croissance de NTC avec les deux catalyseurs. L’angle de contact est supérieur avec le catalyseur Fe_3O_4 (106°) qu’avec le Ferrofluide (100°).

Les nanotubes de carbone présents à la surface des fibres ont une orientation aléatoire, ainsi il semble très difficile, voire impossible de déterminer la rugosité de ce type de surface. Cependant, vu l’enchevêtrement des NTC sur la surface, des petites poches d’air vont être créées entre les NTC et la goutte d’eau. Ainsi, la goutte serait plus dans une configuration de Cassie-Baxter en considérant que la goutte est posée sur une surface composée d’air et de NTC. Dans ce cas là, la relation de Cassie-Baxter peut s’écrire plus simplement [23], via les formules suivantes :

$$\cos \theta_{CB} = \phi_{NTC} \cos \theta_{NTC} - \phi_{air} \quad (4.12)$$

Sachant que $\phi_{NTC} + \phi_{air} = 1$, il vient :

$$\cos \theta_{CB} = \phi_{NTC}(\cos \theta_{NTC} + 1) - 1 \quad (4.13)$$

Les résultats obtenus sur les surfaces après croissance de nanotubes de carbone avec les deux

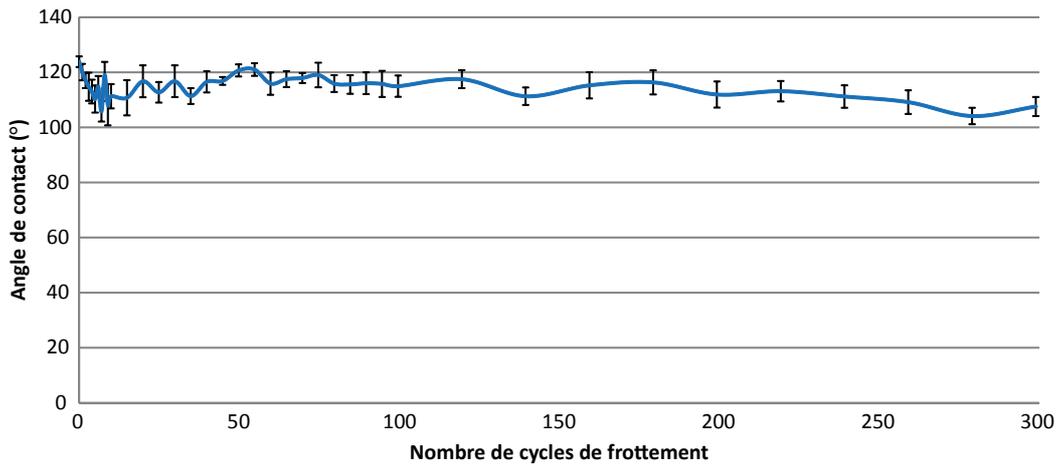


Figure 4.27 – Évolution de l’angle de contact de gouttes d’eau en fonction de l’état de surface des NTC.

catalyseurs montrent que :

$$\theta_{Fe_3O_4} > \theta_{Ferrofluide} \quad (4.14)$$

Il vient donc :

$$\cos \theta_{Fe_3O_4} < \cos \theta_{Ferrofluide} \quad (4.15)$$

D’où, d’après la relation de Cassie-Baxter :

$$\phi_{NTC(Fe_3O_4)}(\cos \theta + 1) < \phi_{NTC(Ferrofluide)}(\cos \theta + 1) \quad (4.16)$$

$\cos \theta$ (angle de contact de l’eau sur une surface en carbone) est considéré identique pour les deux catalyseurs, ainsi il vient :

$$\phi_{NTC(Fe_3O_4)} < \phi_{NTC(Ferrofluide)} \quad (4.17)$$

La fraction de NTC en contact avec la goutte serait donc plus importante avec le catalyseur Ferrofluide, ce qui signifie donc qu’il y aurait plus d’air piégé sous la goutte avec le catalyseur Fe_3O_4 . Ainsi, la production de NTC ayant un diamètre plus important permettrait le piégeage d’une plus grande quantité d’air dans les anfractuosités dues à l’enchevêtrement et à la densité des NTC.

4.2.3.2 Influence du frottement sur le mouillage

Maintenant que nous avons mis en évidence que la présence des NTC à la surface des textiles la rend hydrophobe, il est essentiel de déterminer le comportement au mouillage de la surface au cours du frottement avec des gouttes d’eau.

Pour cela, nous avons choisi la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide et des essais de frottement ont été réalisés, dans les conditions citées au §3.2.4 sous une pression de 58 kPa. Le but de cette étude est de mettre en évidence une évolution du comportement au mouillage selon l’évolution de l’état de surface des NTC, ainsi entre chaque cycle de frottement, des essais de mouillage, ainsi que l’observation au MEB de la surface ont été réalisés. Tout d’abord, les essais ont été réalisés tous les cycles, puis tous les 5 cycles et finalement tous les 20 cycles.

La Figure 4.27 présente l’évolution de l’angle de contact moyen (sur 8 échantillons) en fonction du nombre de cycles de frottement, donc de l’état de surface des NTC. Aucune évolution majeure ne peut être mise en évidence au cours de ces essais. Cependant, l’usure de la surface, c’est-à-dire la présence du film de transfert a été mise en évidence au cours des observations

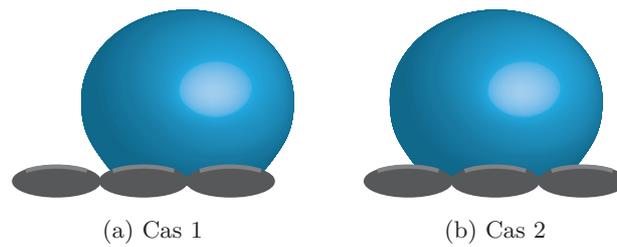


Figure 4.28 – Différents positionnements des gouttes d'eau sur la surface lors de la dépose.

MEB. Ainsi, il est clair que l'usure de la surface, en particulier la présence de NTC enchevêtrés ou bien sous forme de film de transfert ne modifie pas le comportement au mouillage de la surface. Cela peut s'expliquer par le fait que des gouttes de $5\ \mu\text{l}$ ont un volume trop important pour être exactement posées sur un fil de chaîne. En effet, si on considère que la goutte qui se pose prend une forme de calotte hémisphérique parfaite, alors le diamètre de la base de la goutte sera d'environ $2,6\ \text{mm}$ pour un volume de $5\ \mu\text{l}$. Or, comme nous l'avons vu précédemment la largeur apparente d'un fil de chaîne en carbone est de $1,42\ \text{mm}$. Ainsi la goutte sera forcément posée sur deux ou trois fils, selon différentes configurations présentées à la Figure 4.28, provoquant différents phénomènes de mouillage liés non seulement à l'usure de la surface mais aussi à la rugosité de la surface. Afin de s'affranchir de ces phénomènes, les gouttes d'eau devraient présenter un volume plus faible et être déposées précisément sur la surface, via l'utilisation d'un appareil de mouillage adapté.

4.2.4 Étude de la mouillabilité et de l'imprégnation de la résine époxy

Ces essais ont été réalisés selon le protocole développé et expliqué au §4.2.2.5. Lors des essais préliminaires, il est rapidement apparu que les gouttes de résine imprégnaient la surface indépendamment de son état de surface. La Figure 4.29 présente l'étalement d'une goutte, possédant un angle de contact initial d'environ 125° jusqu'à son étalement à un angle d'environ 10° . Pour des liquides visqueux tels que la résine, il est impossible de déterminer un état d'équilibre, et ce encore moins si la goutte imprègne la surface. C'est pourquoi, les angles de contact ont été mesurés en fonction du temps, afin de comparer l'avancement de l'imprégnation entre les différentes surfaces, liée à la diminution de l'angle de contact. Cependant, d'autres phénomènes seraient aussi à prendre en compte afin d'étudier de manière complète l'imprégnation de la goutte, en particulier l'évolution de l'aire de la surface mouillée au cours du temps. L'appareillage utilisé lors de ces essais ne permet cependant pas d'observer la goutte verticalement étant donné qu'un système permettant d'écraser la goutte est présent.

Sur chaque surface étudiée, une dizaine de gouttes ont été déposées afin d'obtenir une évolution moyenne de l'angle de contact représentative des différentes surfaces.

4.2.4.1 Influence de l'état de la surface

Les surfaces testées sont les surfaces en carbone ensimée, désensimée, passée à la flamme et après croissance de NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide. Chaque essai réalisé montre une imprégnation de la goutte, qui s'étale et pénètre dans la surface textile. C'est pourquoi, en plus des angles de contact, la hauteur de goutte a été mesurée.

La Figure 4.30 présente les résultats obtenus pour les 5 surfaces étudiées, concernant l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps (Figure 4.30a) et de la hauteur de goutte (Figure 4.30b).

La surface qui permet l'imprégnation la plus rapide n'est autre que la surface ensimée, ce

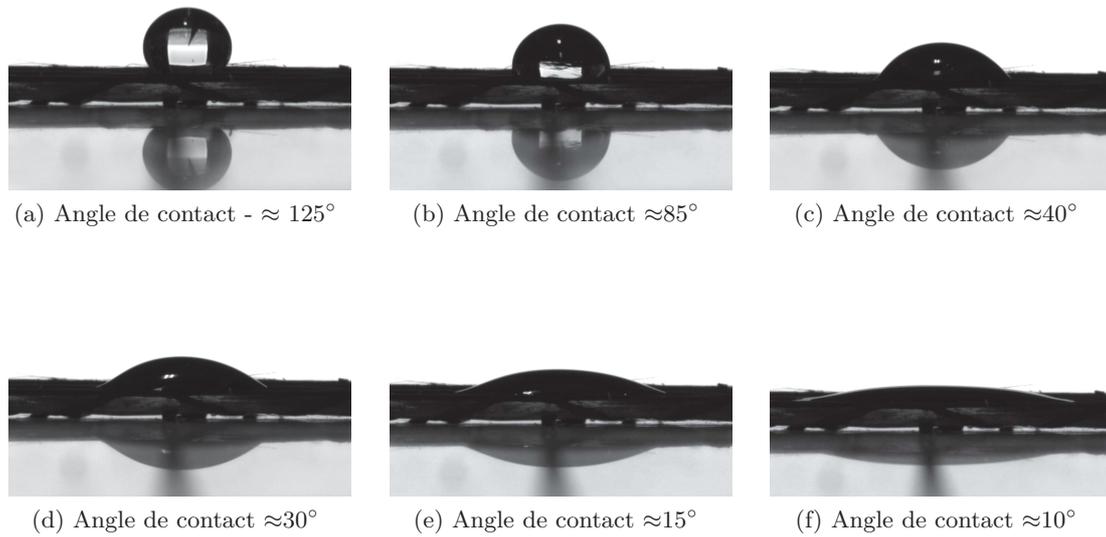
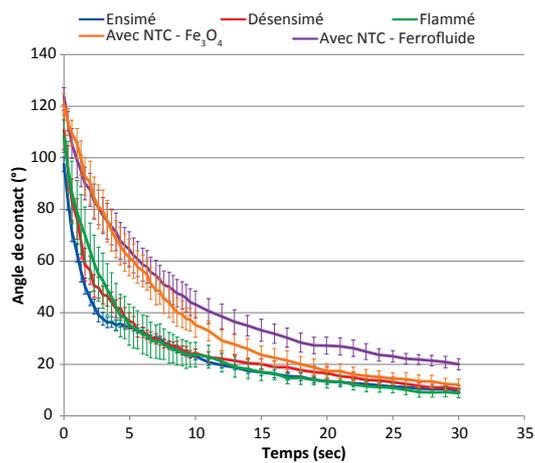
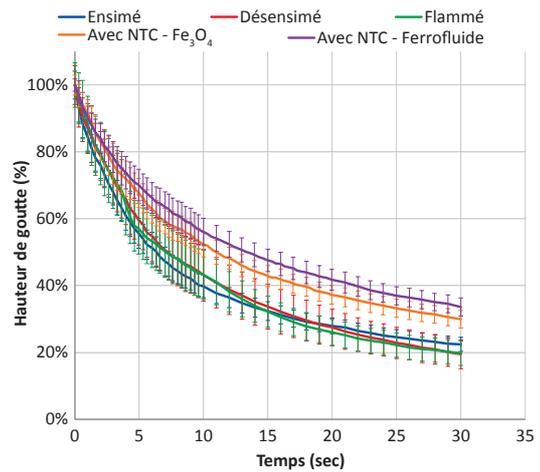


Figure 4.29 – Évolution de l’aspect des gouttes durant le mouillage.



(a) Évolution des angles de contact en fonction du temps



(b) Évolution de la hauteur de goutte en fonction du temps

Figure 4.30 – Évolution des paramètres des gouttes en fonction de l’état de surface.

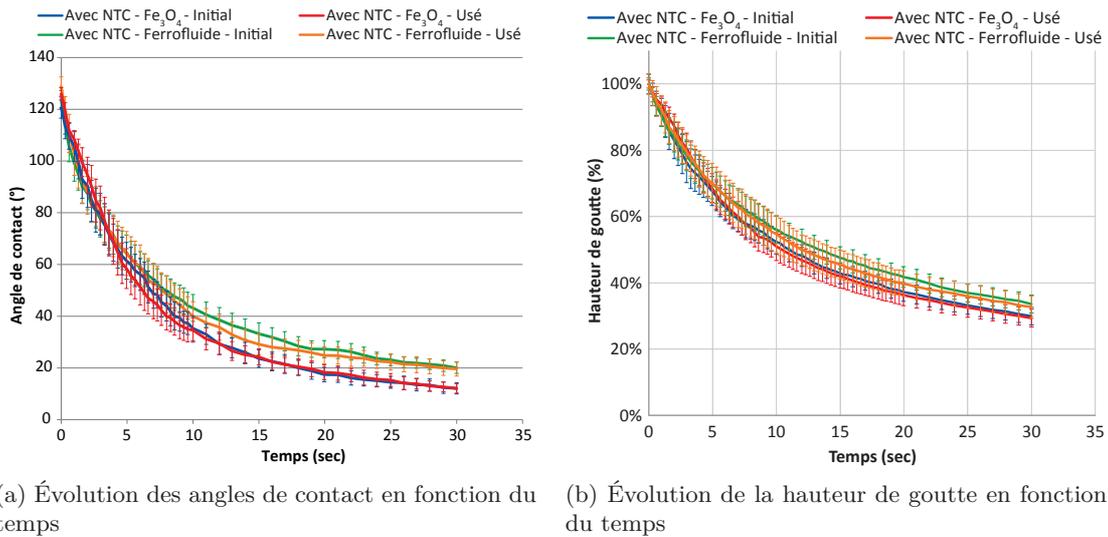


Figure 4.31 – Évolution des paramètres des gouttes en fonction de l’usure des surfaces après croissance des NTC.

qui confirme le fait que l’ensimage à base d’époxy facilite le mouillage des fibres de carbone. Cependant, l’imprégnation des surfaces désensimées et flammées n’est pas beaucoup plus lente, et à partir de 5 s, les évolutions des angles de contact sont similaires.

Les surfaces en carbone après croissance de NTC présentent des angles de contact plus importants, quel que soit le catalyseur, et ce pour toute la durée des 30 s. Cela signifie que la présence des NTC à la surface gêne le mouillage et rend la pénétration de la résine plus lente au sein de la structure fibreuse. Cependant le mouillage a quand même lieu, étant donné que les angles de contact diminuent progressivement et après 30 s, la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe₃O₄ présente des angles de contact équivalents à ceux de surfaces sans NTC.

4.2.4.2 Influence de l’usure des NTC sur le mouillage

Comme nous l’avons vu précédemment, les sollicitations industrielles vont causer des dégâts sur les NTC, les mettant sous forme de film de transfert, aussi il est essentiel de déterminer l’influence de la présence de ce film de transfert sur le comportement au mouillage des renforts de composites. C’est pourquoi les essais ont été réalisés sur des surfaces en carbone après croissance de NTC puis usées après des essais de frottement de 10 cycles.

La Figure 4.31a présente les évolutions des angles de contact obtenus en fonction du temps pour les surfaces avant usure et après usure.

Les surfaces en carbone après croissance des NTC, pour un catalyseur donné, présentent des évolutions identiques pour les surfaces non usées et les surfaces usées. Cela montre que la présence de NTC sous forme de film de transfert et non enchevêtrés à la surface ne change en rien le comportement au mouillage. Ainsi la rugosité de la surface ne modifie pas le mouillage. Ces résultats sont primordiaux pour la mise en œuvre des composites car ils prédisent un mouillage identique des renforts, et on peut donc s’attendre à des propriétés mécaniques des composites du même ordre de grandeur.

La différence observée entre les deux catalyseurs ne vient probablement pas d’une différence de rugosité entre les deux types de NTC. En effet, la différence de rugosité due au couchage des NTC ne modifie pas le comportement au mouillage, il est donc improbable qu’une légère différence de rugosité due au diamètre des NTC influence le mouillage. Ainsi la différence de

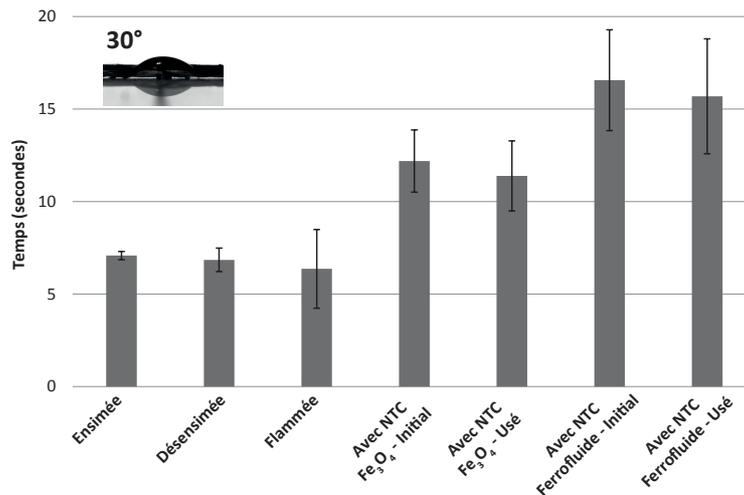


Figure 4.32 – Temps nécessaire pour que les gouttes de résines atteignent un angle de contact de 30° pour toutes les surfaces étudiées.

comportement entre les deux catalyseurs vient probablement plus d’une différence chimique. En effet, les études EDX ont montré une légère différence chimique des surfaces, en particulier par la présence d’Aluminium sur les surfaces avec des NTC après croissance avec le catalyseur Ferrofluide. Or cette surface présente une imprégnation plus lente, ce qui peut être dû à une faible affinité entre l’Aluminium et la résine époxy.

La Figure 4.32 présente le temps moyen nécessaire pour que les gouttes déposées sur chaque surface atteignent un angle de 30°. Il s’avère clairement que la présence des NTC à la surface des renforts en carbone ralentit l’imprégnation et l’étalement de la résine. Sur les surfaces sans NTC, quel que soit leur état de surface, la résine époxy atteint un angle de 30° en moins de 5 s, alors qu’un temps supérieur à 10 s est nécessaire pour les surfaces après croissance de NTC avec le catalyseur Fe₃O₄ et plus de 15 s pour les surfaces après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. De plus, l’imprégnation et l’étalement de la résine sur les renforts sont plus rapides avec le catalyseur Fe₃O₄ que le catalyseur Ferrofluide. On retrouve bien ici le fait que l’angle de contact diminue moins rapidement avec le catalyseur Ferrofluide. Cependant, il semble qu’atteindre un angle de contact de 30° est plus rapide après l’usure de la surface. Bien que les incertitudes sur les mesures soient assez grandes, cela montre que la présence du film de transfert, influencerait l’imprégnation de la résine vers une amélioration.

4.2.4.3 Allure des courbes

L’étalement dynamique d’une goutte sur un substrat lisse a grandement été étudié, et l’évolution de l’angle de contact en fonction du temps ($CA = f(tps)$), qui montre la cinétique du mouillage, est déterminé par de nombreux modèles. Dans le livre *Gouttes, bulles, perles et ondes* de Pierre-Gilles de Gennes [45], la question de la dynamique du mouillage total est largement abordée. La première étude a été réalisée par Tanner, qui a assimilé une goutte à une lentille plane et sphérique et a réalisé des observations en réflexion pour déterminer optiquement la distance focale et en déduire le rayon de courbure ou bien l’angle de contact. Par la suite, une autre étude, réalisée par Lelah et Marmur, consistait à déterminer la croissance du rayon horizontal de la tache en fonction du temps. L’étalement dure des heures pour un liquide simple, alors qu’il peut durer des semaines pour un liquide très visqueux. Le problème est alors d’éviter la contamination des surfaces pour des temps très longs. Finalement, pour des surfaces lisses et propres, pour des liquides non volatils, la loi universelle obtenue est la Loi de Tanner :

$$\theta \propto t^{-\frac{3}{10}} \quad (4.18)$$

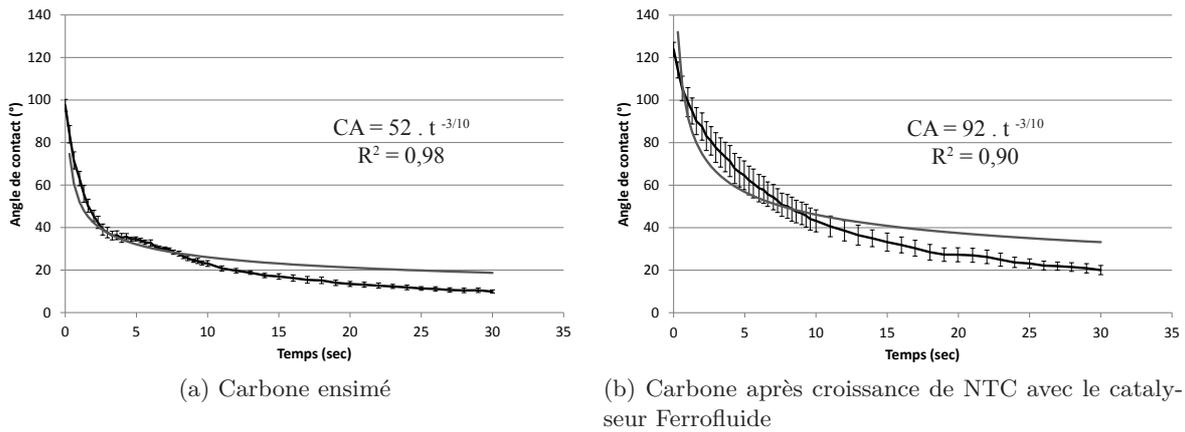


Figure 4.33 – Approximation par la Loi de Tanner.

La Figure 4.33 présente deux allures de l’approximation de la loi de Tanner sur les courbes expérimentales obtenues pour la surface en carbone ensimée ainsi que la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. Les coefficients ont été choisis de manière à minimiser la somme des écarts au carré entre les deux courbes. Ainsi, le coefficient obtenu pour le carbone ensimé est de 52 alors qu’il est de 92 pour le carbone après croissance de NTC. La loi de Tanner approxime beaucoup mieux la surface en carbone ensimée que les surfaces présentant des NTC à leur surface. En effet, la loi de Tanner est applicable pour des surfaces lisses, ce qui n’est pas le cas ici étant donné qu’il s’agit d’une surface textile, présentant alors en plus d’un étalement, une imprégnation de la résine dans la structure. Cependant, cela montre que la dynamique d’étalement et d’imprégnation sur une surface textile suit une loi assez proche de la loi de Tanner mais qui doit être adaptée selon la rugosité et la porosité de la surface textile.

4.2.4.4 Étude de l’imprégnation

Dans notre cas, les gouttes déposées à la surface du renfort textile ont des volumes de 15 μl . La longueur capillaire de la résine utilisée peut être approximée, cette grandeur est caractéristique de chaque liquide et elle quantifie le volume de liquide à ne pas dépasser si l’on souhaite que la gravité n’influence pas le comportement de la goutte. La formule de la longueur capillaire est la suivante :

$$l_C = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}} \quad (4.19)$$

avec γ la tension superficielle et ρ la masse volumique du liquide concerné.

La tension superficielle de la résine EPOLAM 2020 qui a été utilisée au cours de ces travaux n’est pas connue, cependant, nous pouvons réaliser une approximation de celle-ci via des valeurs pour d’autres résines époxy, ayant une viscosité et une masse volumique proche de celle de l’EPOLAM 2020. Ainsi, la tension superficielle est supposée de $39 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, la masse volumique de l’EPOLAM 2020 est de $1170 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La longueur capillaire de la résine aurait alors un ordre de grandeur de 1,84 mm. Or le diamètre initial des gouttes de 15 μl est d’environ 2,5 mm, ainsi leur grandeur caractéristique est supérieure à la longueur capillaire, donc on peut en déduire que la gravité influence l’imprégnation de la surface, et que plusieurs étapes ont lieu lors du mouillage de la surface, en particulier, une étape d’étalement et d’imprégnation liée à la gravité suivie, lorsque l’influence de la gravité disparaît, de phénomènes d’imprégnation uniquement, comme l’a supposé Han [86]. La première phase d’imprégnation est caractérisée par de grandes fluctuations dans l’évolution des angles de contact, en particulier une diminution rapide, ce que

notre étude a montré.

L'étude du mouillage des surfaces en carbone après la croissance de NTC a permis de mettre en évidence que le mouillage spontané des surfaces est identique dans le temps quel que soit l'état de surface du carbone, c'est-à-dire, s'il y a des NTC à la surface ou non et si ceux-ci sont usés ou non. Cela présage une imprégnation identique des surfaces, surtout si celle-ci est aidée par une opération de débullage. Ainsi il est possible d'imaginer que les propriétés des matériaux composites fabriqués avec des renforts usés ne seront pas impactées par l'usure de la surface et la présence du film de transfert.

4.3 Frottement tissu-tissu

Les essais de frottement tissu-tissu sont réalisés dans le but de simuler les micro-frottements qui peuvent avoir lieu entre deux plis de renforts lors du débullage, et de façon plus générale lors de la mise en œuvre des matériaux composites. Dans ce cas, le contact entre les deux plis est quasi-infini et la distance de glissement entre les deux plis est très faible. Il s'agit ainsi d'une configuration de fretting, caractérisée par un contact formé d'une zone centrale d'adhérence entre les deux matériaux en contact et des zones de glissement aux extrémités.

4.3.1 Étude du frottement entre tissus

L'étude du frottement entre deux tissus est une problématique connue depuis longtemps car elle apparaît dans de nombreux domaines, comme en confection lors du découpage de plusieurs épaisseurs d'étoffes ou bien au confort de l'utilisateur lors du porter. De plus, le frottement entre différentes étoffes est aussi un phénomène très présent dans la mise en forme des matériaux composites, du fait de la superposition de plusieurs plis de renforts.

En 1963, Wilson [207] réalise des essais préliminaires sur l'influence de la pression sur le frottement dynamique entre deux textiles. Pour cela, il utilise un appareil permettant de réaliser le frottement dans plusieurs directions. Ces essais ont montré que l'évolution de la force de frottement suit exactement l'évolution de la rugosité de la surface, liée à l'entrecroisement des fils de chaîne et de trame. En effet, lorsque deux pics de rugosité passent l'un contre l'autre (chaîne contre chaîne ou trame contre trame), cela forme un pic dans la force de frottement. Cette étude montre que le nombre de points de contact entre les deux tissus dépend très fortement de la charge normale appliquée et ainsi la force de frottement dépend de la pression appliquée, selon la formule $F = C + n \cdot \log P$, avec C et n constants pour un textile donné. Cette loi est en accord avec la théorie du frottement par adhésion de Bowden et Tabor. Les paramètres C et n ont été déterminés pour différents tissus et ils sont liés principalement à la structure des fils présents dans les étoffes et moins fortement corrélés aux paramètres de tissage (armure) et à la nature chimique des fils et traitements d'ennoblissements. Différentes études ont confirmé ces résultats, en particulier avec les tissus composés de monofilaments [231, 36] et les filés de fibres [3].

Comme nous l'avons vu précédemment, le frottement entre tissus intervient lors de la mise en œuvre des matériaux composites, ainsi de nombreuses études portent récemment sur des problématiques de frottement entre les renforts utilisés dans les matériaux composites. Dans ce but, de nombreux appareillages de mesures ont été développés. L'un d'entre eux, conçu par Allaoui *et al.* [4] est constitué d'une table inférieure mobile, sur laquelle est fixé un échantillon de grande longueur et d'une table supérieure, fixe, sur laquelle est placé un échantillon de plus petite longueur. La charge normale est appliquée sur l'échantillon supérieur et l'essai consiste à déplacer l'échantillon inférieur afin que l'échantillon supérieur balaie toute sa surface. Les essais ont été réalisés avec des tissus en verre présentant une armure toile sous une charge normale de 10 N et avec une vitesse de $0,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. L'évolution du frottement obtenue présente des pics

à intervalles réguliers, qui s'avèrent être liés à la rugosité des échantillons en particulier aux modifications d'épaisseurs de la surface liées aux entrecroisements des fils de chaîne et de trame. Cet appareillage de frottement a été par la suite utilisé pour l'étude de Hivet *et al.* [93] permettant de comparer différents tissus utilisés en tant que renfort de composites. Il a été clairement mis en évidence que la fréquence des pics présents sur les signaux de la force de frottement sont liés à l'armure de chaque surface. Cela a été mis en évidence aussi bien pour des armures toile que des armures sergé. Les essais ont été réalisés de manière cyclique, 10 fois, pour chaque surface, sans changer les tissus. Clairement, il a été mis en évidence que le nombre de cycles avait une influence sur le coefficient de frottement moyen par cycle, étant donné que celui-ci diminue dans les premiers cycles de frottement pour atteindre une valeur asymptotique.

Un autre système de mesure permettant de mesurer le frottement tissu-tissu mais aussi le frottement tissu-métal a été développé par Fetfatsidis [72]. Le principe est qu'une bande de tissu est comprimée sur ces deux faces dans un moule, qui peut être recouvert de tissu, pour réaliser le frottement tissu-tissu. La bande va être par la suite tirée à l'extérieur du système, créant ainsi le frottement. Ce type d'essai permet de déterminer les coefficients de frottement statique et dynamique ainsi que de monter en température. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de frottement dynamique est toujours inférieur au coefficient de frottement statique et que plus la pression de contact augmente, plus les coefficients de frottement diminuent. Par la suite, les travaux de Fetfatsidis ont permis le développement d'un appareillage permettant de tester le frottement sous température et en présence de résine entre deux plis de renforts [70, 71]. Ainsi il relie le coefficient de frottement avec la viscosité de la résine qui forme alors un film entre les deux plis.

4.3.2 Réalisation des essais de fretting

4.3.2.1 Choix du frotteur

Pour réaliser du frottement entre deux tissus afin de modéliser les micro-frottements qui ont lieu, il faut réaliser un frottement plan et sur des petites distances de glissement et sur des grandes surfaces par rapport à la distance de glissement, afin qu'une partie de la surface soit continuellement en contact avec le frotteur. Afin de s'affranchir des phénomènes qui vont être engendrés par la présence des lisières sur les bandes, le fretting doit être réalisé uniquement sur la partie centrale des échantillons. Considérant les bandes de carbone présentant l'armure Toile-UD, elles font 10 mm de large pour 7 fils ainsi, le frotteur a été conçu d'une largeur de 4 mm afin d'y placer les trois fils centraux. La pression que l'on souhaite appliquer sur les renforts correspond à celle appliquée lors de la dépose de la résine sur le renfort, ou bien du débullage précautionneux des renforts, soit de l'ordre de la pression du toucher, soit d'environ 3 kPa. Considérant une charge normale de 33 g, alors avec une longueur de frotteur de 26 mm, la pression obtenue est de 3,11 kPa, ce qui correspond à la pression souhaitée. Ainsi le frotteur rectangulaire est conçu avec une section de 4 mm x 26 mm, comme le montre la Figure 4.34a.

4.3.2.2 Condition d'essais

Les essais de micro-glissements doivent être réalisés sur des petites distances de glissement et il est essentiel que les zones centrales du glissement soient constamment en contact, car en pratique, les différents plis se déplacent légèrement les uns par rapport aux autres. Ainsi les essais ont été réalisés dans les conditions de frottement suivantes :

- charge normale de 0,33 N,
- distance de glissement de 2 mm,
- vitesse de glissement de $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,
- accélération de $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-2}$,
- nombre de cycles alternatifs de 20 avec une mesure tous les cycles.

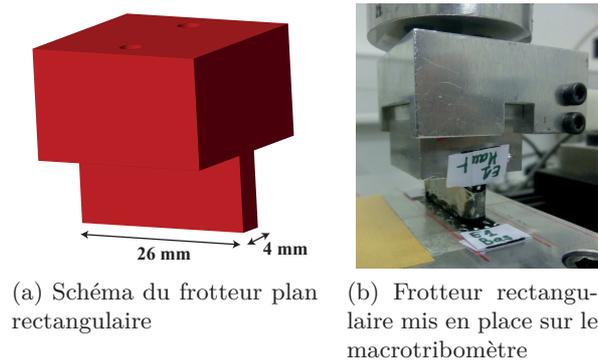


Figure 4.34 – Géométrie et photo du frotteur rectangulaire utilisé pour les essais de fretting.

4.3.2.3 Surfaces étudiées

Les essais de micro-frottement ont été réalisés uniquement sur les surfaces en carbone Toile-UD et sur des surfaces ensimées ainsi que sur des surfaces après croissance de nanotubes de carbone avec le catalyseur Fe_3O_4 . Pour chaque condition, un minimum de trois essais a été réalisé.

4.3.3 Résultats

4.3.3.1 Allure des cycles de frottement

Comme nous l'avons vu dans les études bibliographiques, les cycles de frottement présentent une succession de pics caractéristiques de l'armure et du frottement des fils de chaque tissu les uns sur les autres. Dans notre étude, la distance de frottement est de 2 mm et deux trames consécutives sont distantes de 3,1 mm ; ainsi la distance de frottement est beaucoup trop faible pour mettre en évidence des évolutions dans le frottement dues à la présence et au passage des trames.

La Figure 4.35 présente les allures des cycles de frottement (force de frottement en fonction du déplacement) pour les surfaces en carbone Toile-UD avant la croissance des NTC et après leur croissance. Aucune variation liée à la présence des fils de chaîne et de trame ne peut être observée sur une distance de glissement si petite. Les allures des cycles sont sensiblement identiques entre les premiers et derniers cycles, seule l'amplitude des cycles évolue. La présence de variations plus importantes en fin de chaque aller et de chaque retour est liée à la phase de décélération du frotteur. La présence des NTC augmente fortement la force de frottement développée dans les premiers cycles, mais celle-ci tend à diminuer et se rapproche des valeurs pour les surfaces sans NTC.

Dans les deux cas, la force de frottement diminue entre le premier et le dernier cycle de frottement, c'est pourquoi nous avons là aussi décidé de calculer un coefficient de frottement moyen par cycle afin d'étudier son évolution en fonction du nombre de cycles.

4.3.3.2 Évolution du coefficient de frottement moyen

De la même manière que pour le frottement contre un cylindre d'embarrage, le coefficient de frottement moyen par cycle a été calculé afin de voir son évolution en fonction du nombre de cycles. Pour cela, nous avons calculé la distance parcourue durant les phases d'accélération et de décélération du frotteur. En effet, pour un frotteur allant à $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et avec une accélération de $50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$, une phase d'accélération ou de décélération dure 0,04 s, et durant ce temps, le frotteur parcourt une distance de 0,04 mm. Ainsi, nous avons considéré l'intervalle $[-0,5 \text{ mm}, 0,5 \text{ mm}]$.

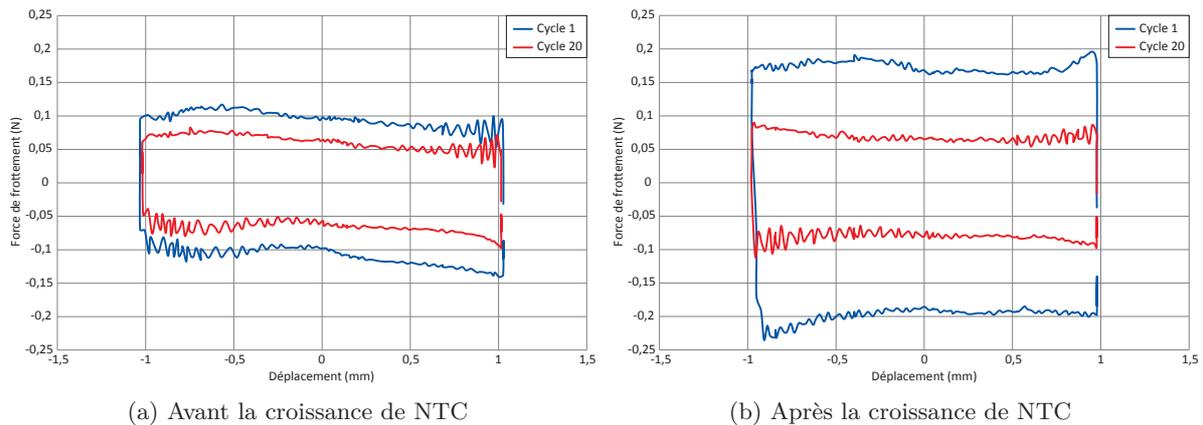


Figure 4.35 – Évolution des cycles de frottement au premier et dernier cycle pour les surfaces en carbone Toile-UD avec et sans la présence de NTC.

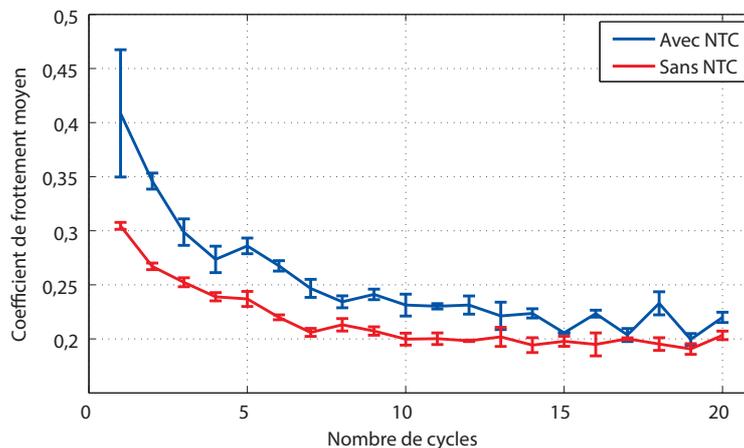


Figure 4.36 – Évolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles pour la surface en carbone Toile-UD avec et sans NTC.

La Figure 4.36 présente les courbes moyennes pour trois essais, des évolutions du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles pour la surface en carbone avec et sans NTC.

Premièrement, le coefficient de frottement est toujours plus élevé pour les surfaces en carbone après la croissance de NTC que les surfaces sans NTC. Ainsi, même dans un contact de type tissu-tissu, la présence des nanotubes de carbone influence fortement le coefficient de frottement.

Tout comme les résultats obtenus pour le frottement contre un cylindre, le COF diminue dans les premiers cycles de frottement, caractérisant une réorganisation de la structure textile sous les contraintes de frottement, ce qui a été montré dans une autre étude [93]. Ainsi, le coefficient initial est de l'ordre de 0,3 et se stabilise à partir de 10 cycles à une valeur moyenne d'environ 0,2. Lorsque les nanotubes de carbone sont présents à la surface des fibres, le coefficient de frottement initial est de l'ordre de 0,4 et diminue progressivement au cours des cycles pour atteindre une valeur moyenne de 0,22.

Dans le cas d'un contact tissu-tissu, les points de contact sont formés de zones sur les fils de chaîne et les fils de trame, il s'agit donc de contacts surfaciques dont la surface change au cours du frottement. Cependant, les NTC ont une orientation aléatoire à la surface des fibres, ainsi les surfaces seront en contact par le biais des NTC. Lorsque le mouvement va être initié, il est

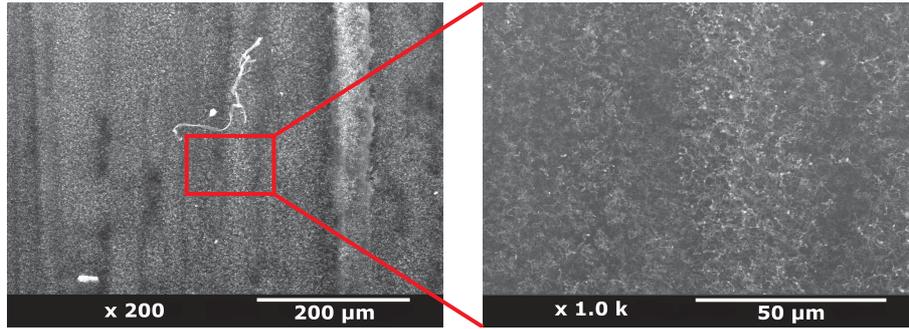


Figure 4.37 – État de surface de l'échantillon supérieur, avant frottement.

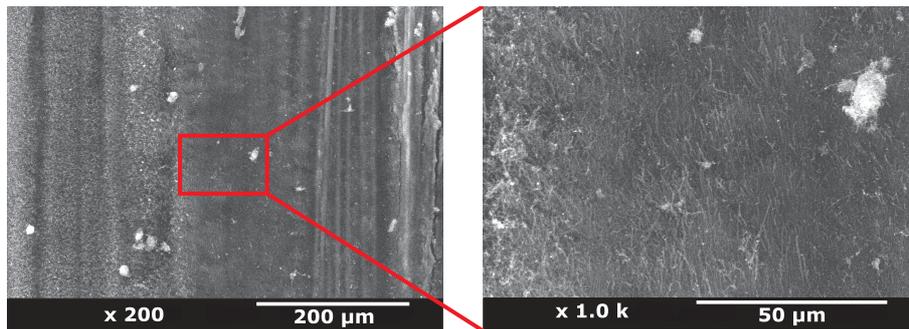


Figure 4.38 – État de surface de l'échantillon supérieur, après 5 cycles de frottement.

possible que certains NTC soient enchevêtrés avec des NTC de la surface opposée, causant ainsi une plus grande adhésion entre les deux surfaces, ce qui nécessite une plus grande force pour rompre le contact.

4.3.3.3 Usure des surfaces

Afin de déterminer l'état des surfaces, des observations MEB ont été réalisées sur les deux surfaces testées. Aucune différence n'a pu être observée sur les surfaces de carbone sans NTC entre avant et après le frottement, ce qui n'est pas le cas pour les surfaces avec les NTC. La Figure 4.37 présente l'aspect de la surface disposée sur le frotteur avant le frottement. Les NTC forment une couche homogène et compacte à la surface des fibres. Lors du frottement, certaines zones ont rapidement été en contact avec la surface inférieure et la formation d'un film de transfert compact et continu sur la surface est très rapide, voir Figure 4.38 après 5 cycles. Cependant, celui-ci ne s'est pas formé de manière continue sur toute la surface. En effet, le film de transfert n'est présent que sur la partie droite de l'image, la partie gauche présentant des NTC intacts, qui n'ont pas encore subi le frottement.

Ainsi, nous pouvons en déduire que lors des essais de frottement tissu-tissu, la surface de contact réelle est plus faible que la surface totale à laquelle on s'attendait lors d'un contact tissu-tissu. Les sollicitations au niveau des surfaces sont plus importantes que lors d'un frottement tissu-métal étant donné qu'il s'agit là d'un contact entre deux surfaces qui possèdent la même rugosité liée à l'armure ainsi qu'à la présence des NTC. Ainsi l'usure des surfaces se met en place très rapidement. En effet, nous avons pu mettre en évidence que dès 5 cycles de frottement, un film de transfert compact et continu était formé à certains endroits de la surface. D'un premier abord, celui-ci semble assez résistant car il est toujours présent au bout de 20 cycles de frottement. Cependant, une étude future portant sur sa tenue sur le long terme pourra être réalisée, ainsi que l'influence du catalyseur sur le coefficient de frottement et la tenue du film de transfert.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir qu'en plus des sollicitations de type frottement contre une pièce métallique, les nanotubes de carbone pouvaient subir d'autres contraintes, en particulier lors de la mise en œuvre des composites. Ces contraintes correspondent à une compression de la surface, ce que nous avons tenté de reproduire par le biais d'essais d'indentation des surfaces. Ces essais ont permis de mettre en évidence que la présence des nanotubes de carbone augmentait l'épaisseur des renforts et que la réorganisation de la structure textile avait principalement lieu lors du premier cycle d'indentation. Par la suite, le mouillage des renforts, qui est l'un des paramètres les plus importants lors de la fabrication des matériaux composites, a été étudié, avec une résine époxy. Nous avons pu voir que l'usure de la surface avec les NTC n'influçait pas notablement l'étalement des gouttes sur la surface. Par la suite, lors de la mise en œuvre des matériaux composites par moulage au contact, plusieurs plis de renforts sont empilés et une étape de débullage a lieu. Cette étape va causer des micro-frottements entre les différentes couches de renforts, ainsi nous avons déterminé leur comportement, en particulier avec la présence de nanotubes de carbone. Il s'avère que le micro-frottement permet la formation d'un film de transfert beaucoup plus rapidement que lors du frottement contre une pièce métallique. Cependant, du fait de la rugosité des deux plis, l'aire réelle de contact est difficile à déterminer et nous avons pu voir que le film de transfert ne se formait pas de manière homogène sur toute la surface.

Chapitre 5

Influence de l'usure des NTC sur le comportement des composites

Sommaire

5.1	Matériel et préparation des échantillons	182
5.1.1	Matière première	182
5.1.2	Réalisation de l'usure de la surface avec des nanotubes de carbone	183
5.2	Fabrication des composites	184
5.2.1	Conception des composites	184
5.2.2	Préparation des renforts	185
5.2.3	Imprégnation	185
5.2.4	Réticulation	186
5.3	Détermination des propriétés électriques	186
5.3.1	Méthode	186
5.3.2	Conditions d'essais	187
5.3.3	Résultats	188
5.4	Détermination des propriétés mécaniques	190
5.4.1	Méthode	190
5.4.2	Conditions d'essais	191
5.4.3	Résultats	191
5.5	Conclusion	193

Tout au long de ces travaux de thèse, nous avons pu voir que les sollicitations industrielles engendrent différents phénomènes sur les nanotubes de carbone, en particulier la formation d'un film de transfert. Il faut maintenant déterminer l'influence de l'usure de la surface avec des nanotubes de carbone sur les propriétés des matériaux composites.

Ainsi, nous avons voulu fabriquer des composites avec des renforts présentant des nanotubes de carbone avant et après usure afin de déterminer l'influence de cette usure sur les propriétés de ces matériaux. Cependant, pour des raisons techniques ayant entraîné un problème d'approvisionnement en tissu après croissance de NTC, nous n'avons pas pu réaliser des matériaux composites avec les renforts étudiés dans les chapitres précédents. Nous avons donc utilisé d'autres surfaces textiles recouvertes de NTC. À partir de ces surfaces, avant et après usure, nous avons fabriqué des matériaux composites. Ainsi l'influence de l'usure sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux obtenus a pu être étudiée.

5.1 Matériel et préparation des échantillons

5.1.1 Matière première

La matière première utilisée provient de l'entreprise américaine NanoLab Inc., qui produit de nombreux produits composés de nanotubes de carbone, en particulier des poudres de NTC, des réseaux de NTC alignés et des produits destinés au renfort de matériaux composites. Le matériau choisi a la dénomination de "Carbon Nanotube - Carbon Fiber Veil Composite" et est constitué d'un non-tissé de fibres de carbone d'un diamètre de $7\ \mu\text{m}$ sur lesquelles la croissance de nanotubes de carbone a eu lieu par une méthode dérivée de la CVD. Les données fournies par NanoLab Inc. indiquent que les feuilles de renfort ont une surface spécifique comprise entre 100 et $150\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ainsi qu'une épaisseur de $50\ \mu\text{m}$ et une résistance électrique inférieure à $20\ \Omega$. Dans le but de réaliser les matériaux composites, nous avons commandé 4 feuilles de renfort d'une dimension de $20,32\ \text{cm} \times 25,4\ \text{cm}$.

La Figure 5.1 présente différentes vues de la matière première. Tout d'abord, la Figure 5.1a présente les feuilles à une échelle macroscopique, ce qui permet de voir que la densité en fibres est faible.

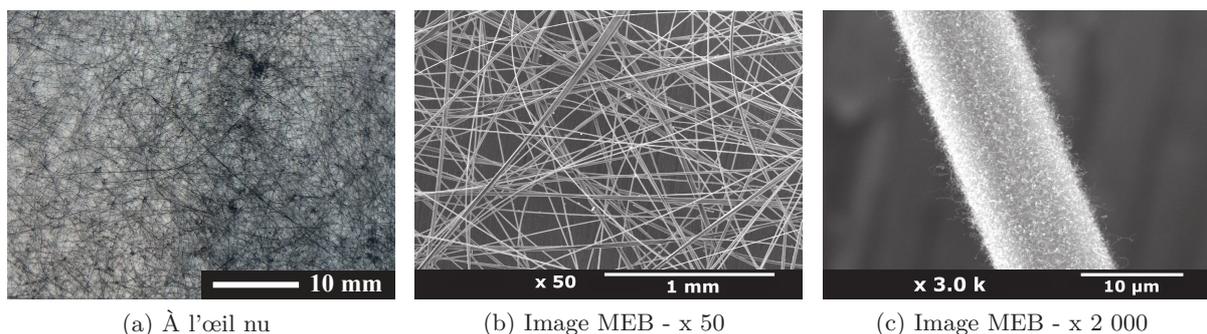


Figure 5.1 – Renfort non-tissé de carbone après croissance des nanotubes de carbone.

Les images réalisées au MEB, en particulier à faible grossissement (Figure 5.1b) montrent que les fibres de carbone sont enchevêtrées et leur orientation est aléatoire, comme dans tout non-tissé. Finalement, la Figure 5.1c présente un zoom sur une fibre sur laquelle les nanotubes de carbone sont clairement visibles et répartis de manière homogène sur la totalité de la fibre (sur le diamètre et sur la longueur). De plus, les observations réalisées sur l'envers des surfaces ont montré que les NTC étaient bien présents sur les deux faces des renforts.

5.1.2 Réalisation de l'usure de la surface avec des nanotubes de carbone

Après analyse de la matière première, l'usure de la surface avec des nanotubes doit être réalisée et pour cela, nous avons testé différentes méthodes.

5.1.2.1 Essais en frottement

Tout d'abord, des essais de frottement sur les non-tissés en carbone après croissance des NTC ont été réalisés. Il s'avère que ce type d'essai n'est pas envisageable pour réaliser une usure sur des grandes surfaces de renforts. En effet, lors du mouvement alternatif du frotteur, les bandes subissent une sollicitation de traction, accompagnée d'un allongement important de la structure non-tissée menant à la rupture des bandes lorsque la sollicitation est répétée. Les structures non-tissées présentent un allongement beaucoup plus important que les structures tissées car les fibres ne sont pas bloquées dans la structure.

Les observations MEB de la surface après les essais de frottement ont quand même permis de mettre en évidence une usure au niveau des NTC, en particulier par un écrasement et un alignement des NTC sur les fibres, comme le montre la Figure 5.2b sur une fibre unique et 5.3b sur plusieurs fibres amalgamées.

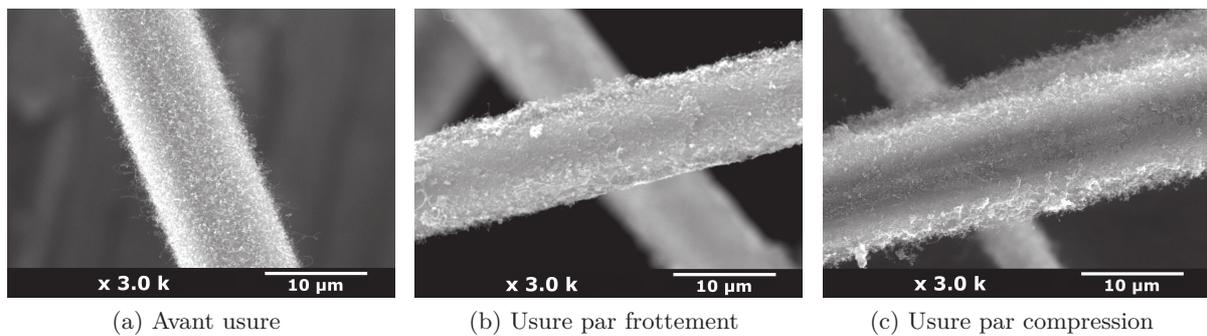


Figure 5.2 – Usure des nanotubes de carbone sur une fibre unique par frottement et par compression.

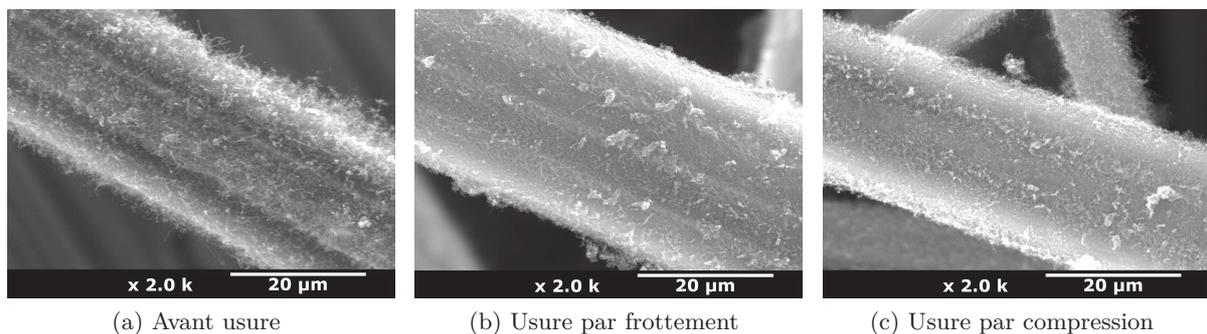


Figure 5.3 – Usure des nanotubes de carbone sur plusieurs fibres amalgamées par frottement et par compression.

5.1.2.2 Essais en compression

Les essais de compression représentent une alternative aux essais de frottement. Dans les essais présentés au §4.1, nous avons pu voir que la compression n'avait pas réellement d'influence

sur les nanotubes de carbone autre qu'un faible écrasement. Cependant, il est envisageable que la réalisation d'essais de compression sous des pressions bien plus élevées permette d'obtenir une usure plus importante de la surface.

Des essais de compression ont été effectués avec une presse utilisée pour la réalisation des matériaux composites. Étant donné que les feuilles de non-tissés sont très fines (50 µm), elles ont été placées entre deux plaques en aluminium rectifiées. Cela permet d'assurer l'homogénéité de la contrainte sur les renforts. De plus, les échantillons sont placés entre deux feuilles de PTFE afin d'éviter que ceux-ci collent aux plaques. Les essais préliminaires ont été réalisés sous une pression de 25 MPa sur les échantillons et la Figure 5.2c montre l'aspect d'une fibre unique après les essais. Les nanotubes de carbone ont clairement subi des contraintes, allant jusqu'à la formation d'un film de transfert à la surface de la fibre. La Figure 5.3c présente l'aspect de plusieurs fibres après la compression et permet de mettre en évidence que les NTC sont sous forme de film de transfert. Lors de l'observation des surfaces après compression, nous avons pu mettre en évidence néanmoins que plusieurs fibres de carbone s'étaient rompues sous l'effet de la compression.

Les observations MEB réalisées sur les échantillons après compression montrent que l'usure engendrée sur les nanotubes de carbone est similaire à l'usure engendrée par des sollicitations de frottement, ainsi c'est ce type d'usure qui va être réalisée par simplicité de mise en œuvre sur les renforts, mais sous une pression plus faible que lors des essais préliminaires pour éviter la rupture des fibres.

5.2 Fabrication des composites

Les matériaux composites ont été réalisés avec la même méthode que celle utilisée dans la thèse de Fabrice Laurent.

5.2.1 Conception des composites

Les matériaux composites réalisés par Fabrice Laurent étaient constitués de deux plis de renfort, ayant des dimensions de 10 mm de large et d'une longueur suffisante pour réaliser des composites présentant une longueur finie de 12 cm et d'une épaisseur de 0,8 mm, contrôlée par les moules. Les moules utilisés ont été réalisés spécifiquement pour la fabrication de ces composites.

Afin de respecter la quantité de renfort à l'intérieur des composites, nous avons déterminé la fraction volumique en fibre des composites (τ_{fibre}) de Fabrice Laurent, via la formule suivante :

$$\tau_{fibre} = \frac{V_{fibre}}{V_{composite}} = \frac{m_{pli} \cdot Nb_{pli}}{\rho_{fibre} \cdot V_{composite}} = \frac{M_{s_{pli}} \cdot S_{pli} \cdot Nb_{pli}}{\rho_{fibre} \cdot V_{composite}} = \frac{M_{s_{pli}} \cdot Nb_{pli}}{\rho_{fibre} \cdot e_{composite}} \quad (5.1)$$

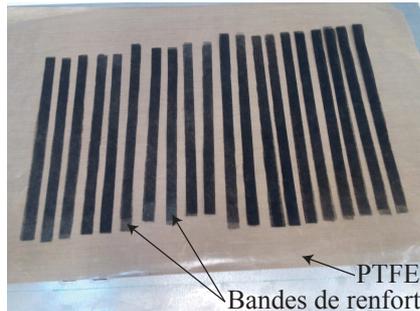
avec V_{fibre} le volume total des fibres, $V_{composite}$ le volume total du composite, m_{pli} la masse d'un pli, Nb_{pli} le nombre de plis dans le composite, ρ_{fibre} la masse volumique des fibres de carbone, $M_{s_{pli}}$ la masse surfacique d'un pli, et $e_{composite}$ l'épaisseur du composite.

Ainsi, pour les matériaux réalisés par Fabrice Laurent, la fraction volumique en renfort est de l'ordre de 39%. Dans notre cas, le nombre de plis nécessaire pour obtenir la même fraction volumique en renfort est déterminée. Les renforts dont nous disposons ont une masse surfacique de l'ordre de 26,8 g·m⁻², ainsi il faut un total de 21 plis pour s'approcher de la fraction volumique souhaitée pour la même épaisseur finale du composite.

Afin d'utiliser au mieux la matière première disponible, nous avons décidé de réaliser des composites comportant 20 plis. Nous obtenons ainsi deux éprouvettes avec les renforts initiaux et deux composites avec les renforts usés par compression.

5.2.2 Préparation des renforts

Afin de découper des bandes parfaitement droites et d'une largeur fixe de 10 mm, nous avons utilisé un système fabriqué au laboratoire constitué de deux rouleaux de découpe, séparés d'une distance connue et fixée à 10 mm. Ensuite, les bandes destinées à être usées ont été placées dans le moule, entre les feuilles de PTFE et par empilement de 2 plis, comme le montre la Figure 5.4a. Une fois le moule refermé, celui-ci est placé dans la presse, voir Figure 5.4b et la compression a lieu jusqu'à atteindre une pression de 10 MPa, afin d'avoir une usure de la surface avec les nanotubes de carbone tout en limitant la rupture des fibres de carbone.



(a) Disposition des bandes de renforts dans le moule



(b) Moule contenant les bandes à compresser mis en place dans la presse

Figure 5.4 – Réalisation de l'usure des renforts par compression.

5.2.3 Imprégnation

La fabrication des composites est réalisée manuellement par moulage au contact. Le complexe de résine utilisé est l'époxy EPOLAM 2020 dont les caractéristiques physiques ont été présentées au §4.2.2. Les moules sont préalablement enduits d'un agent démoulant afin de faciliter le démoulage final. Une fois cette étape réalisée et une fois que les composants de la résine sont mélangés, la mise en forme du composite peut avoir lieu. Pour cela, une couche de résine est déposée au pinceau dans la rainure du moule, puis deux premières bandes de renforts sont déposées dans le moule. L'imprégnation des deux bandes a lieu par le biais de la dépose de résine délicatement à la surface des renforts (Figure 5.5a). L'imprégnation des renforts est aisée et rapide. Par la suite, les bandes sont ajoutées deux par deux (Figure 5.5b) selon la même alternance renfort / résine en attendant bien que l'imprégnation du renfort ait lieu correctement.



(a) Imprégnation des bandes



(b) Dépose de deux plis

Figure 5.5 – Réalisation des composites par moulage au contact.

Une fois que toutes les bandes sont mises en place dans le moule, le contre-moule est aussi

enduit de résine et le moule est fermé. Une pression est appliquée sur le moule à l'aide de serre-joints. Cela permet d'évacuer le trop plein de résine mais il n'y a aucun contrôle de la pression, c'est pourquoi les 4 composites ont été réalisés dans le même moule afin qu'ils subissent les mêmes contraintes tout au long de la mise en œuvre.

5.2.4 Réticulation

Après avoir attendu plusieurs heures que la résine gélifie, les composites ont subi une montée en température dans une étuve afin de permettre la réticulation de la résine. Le cycle de température utilisé est le suivant : une heure à 40 °C, puis une heure à 60 °C, suivi d'une heure à 80 °C pour se terminer par une heure à 100 °C.

Après refroidissement, les composites sont démoulés, les bords sont ébavurés et les composites obtenus sont présentés à la Figure 5.6.



Figure 5.6 – Matériaux composites finis.

Après observations sur les composites, il s'avère que leur épaisseur est beaucoup plus importante que l'épaisseur souhaitée de 0,8 mm, mais est de 1,2 mm. Ainsi la fraction volumique en fibre est modifiée et est d'environ 25%.

Le moule permettant de réaliser 5 composites, le dernier composite a été réalisé en époxy pure, sans aucun renfort et a donc subi les mêmes conditions de fabrication que les composites renforcés.

5.3 Détermination des propriétés électriques

Les études menées par Fabrice Laurent ont permis de mettre en évidence que l'ajout de nanotubes de carbone sur les fibres de renforts en carbone menait à une diminution de la résistance du matériau composite pouvant aller jusqu'à -72% selon les conditions de croissance des NTC [121].

Le but de notre étude est de déterminer l'influence de l'usure des nanotubes de carbone, sous forme de film de transfert sur la résistance électrique des matériaux composites. En effet, les NTC sont de très bons conducteurs d'électricité, ainsi leur géométrie à la surface des fibres de renfort peut modifier le transport d'électricité et donc influencer sur la résistance du matériau.

5.3.1 Méthode

Les mesures de résistance électrique des matériaux composites ont été réalisées dans le sens transversal et dans le sens longitudinal. Le système permettant la mesure de la résistance transversale est constitué de deux disques entre lesquels le composite est positionné au centre, voir Figure 5.7a. Une faible pression est exercée via la vis de serrage permettant ainsi d'assurer

un bon contact entre les disques et le composite. Deux mesures ont été réalisées sur chaque éprouvette.

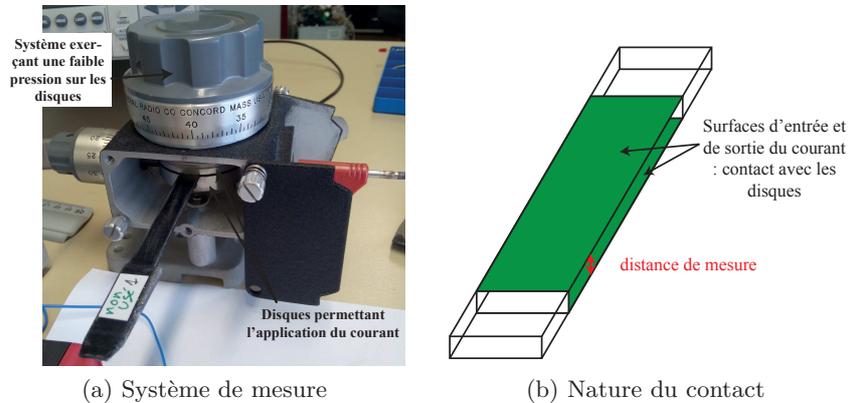


Figure 5.7 – Mesure de la résistance transversale du matériau composite.

Le système permettant la mesure de la résistance électrique dans le sens longitudinal est composé de deux blocs constitués de deux plaques permettant de réaliser le contact entre les faces supérieure et inférieure de l'éprouvette. La distance entre les deux blocs dépend de la longueur de l'éprouvette. Les talons des éprouvettes étant plus épais que le reste des éprouvettes, nous avons dû réaliser les essais avec une distance entre les deux blocs de seulement 18 mm, afin d'avoir un bon contact entre les deux parties de chaque bloc, comme le montre la Figure 5.8a. Le courant est appliqué par le biais des vis qui permettent aussi d'assurer un bon contact entre les surfaces de l'éprouvette et les plaques. Cette technique revient à appliquer le courant directement sur la section droite de l'éprouvette.

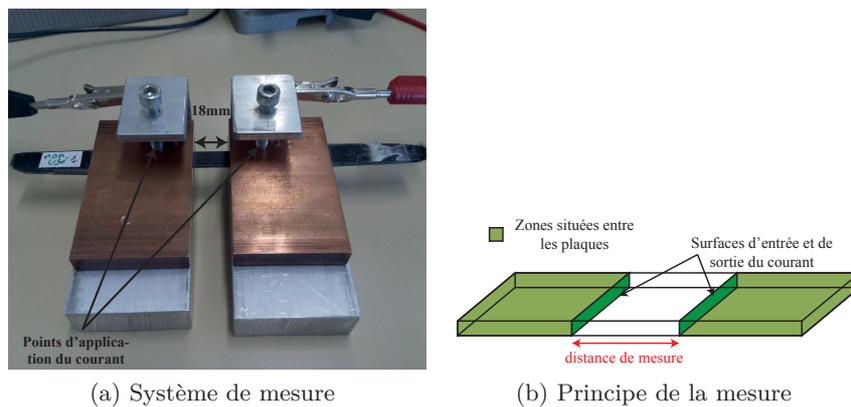


Figure 5.8 – Mesure de la résistance longitudinale du matériau composite.

5.3.2 Conditions d'essais

La mesure de l'évolution de la résistance des composites a été effectuée sur une gamme de courant débutant à 100 mA et croissante jusqu'à 1 A. Lors de l'essai, les valeurs de la résistance, du courant ainsi que de la tension sont mesurées en même temps. Durant ce type d'essai, une certaine puissance est appliquée au matériau, et celle-ci se dissipe par voie thermique, causant une augmentation de température, qui peut avoir une influence sur la résistance du matériau.

Tableau 5.1 – Résultats obtenus lors de la mesure de la résistance instantanée (Ω) en transversal et en longitudinal.

	Transversal		Longitudinal	
	Avant usure	Après usure	Avant usure	Après usure
100 mA	56 ± 10	56 ± 6	47 ± 5	48 ± 3
1 A	$9,7 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,3$	$12,2 \pm 0,3$

Afin d'éviter ce phénomène, des mesures instantanées à 100 mA et à 1 A sont réalisées sur le matériau à température ambiante.

5.3.3 Résultats

5.3.3.1 Résistance instantanée

La mesure de la résistance instantanée permet de mesurer la résistance des matériaux sous différents ampérages tout en restant à température ambiante. Le Tableau 5.1 présente les valeurs moyennes obtenues sur les différentes mesures. Quelle que soit la valeur de l'ampérage appliqué, il s'avère que la résistance des matériaux composites ne dépend pas de l'usure des nanotubes de carbone. Cependant, plus l'ampérage est important, plus la résistance est faible, et ce pour les mesures transversales et longitudinales.

Les valeurs de résistance obtenues sous 1 A sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors des travaux de Fabrice Laurent, ainsi, c'est bien la présence des nanotubes de carbone qui influence fortement la résistance des matériaux plus que la structure du renfort fibreux.

5.3.3.2 Courbes $R = f(I)$

La mesure de l'évolution de la résistance en fonction de l'ampérage permet de mettre en évidence un comportement spécifique du matériau. Les Figures 5.9 et 5.10 présentent respectivement des courbes représentatives des comportements obtenus lors de la mesure de la résistance transversale et longitudinale pour des composites avec des nanotubes de carbone avant et après usure de la surface.

Comme nous l'avons vu précédemment, du fait de la puissance générée lors des essais, la température des matériaux composites risque d'augmenter lors des essais. Afin de vérifier cela, la température des éprouvettes a été mesurée à plusieurs instants lors des essais, et nous avons pu constater que celle-ci augmente en moyenne de 22°C à 85°C (à une distance très proche des électrodes) et ce aussi bien pour les mesures transversales que longitudinales. Ainsi, la réalisation de mesures instantanées de la résistance a bien un sens afin de s'affranchir de l'influence de la température sur les mesures. Cependant, les valeurs de résistances obtenues sous 1 A, que ce soit pour les mesures transversales ou les mesures longitudinales, sont proches de celles obtenues lors des mesures instantanées. Ainsi, l'influence de la température est minime sur les valeurs de résistance et l'influence du courant est prépondérante.

5.3.3.3 Résistivité

La mesure de la résistivité permet de s'affranchir de la géométrie de la surface de contact ainsi que de la distance traversée par le courant. La résistivité (ρ) est donnée par la Formule 5.2.

$$\rho = \frac{S}{L} \cdot R \quad (5.2)$$

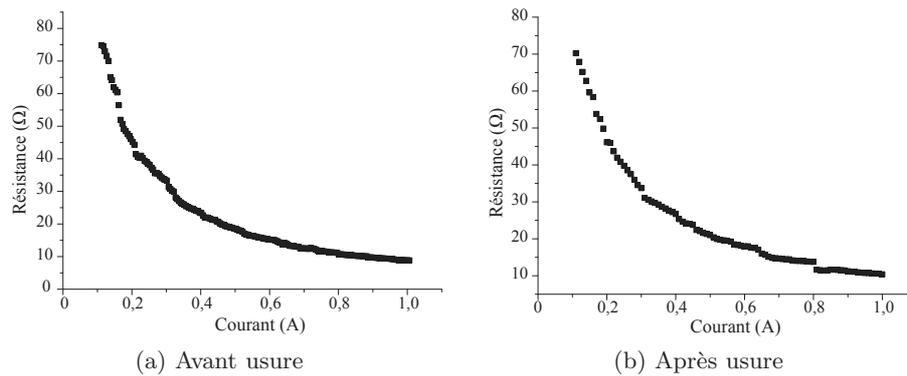


Figure 5.9 – Courbes résistance en fonction du courant en transversal pour les composites avant et après usure de la surface.

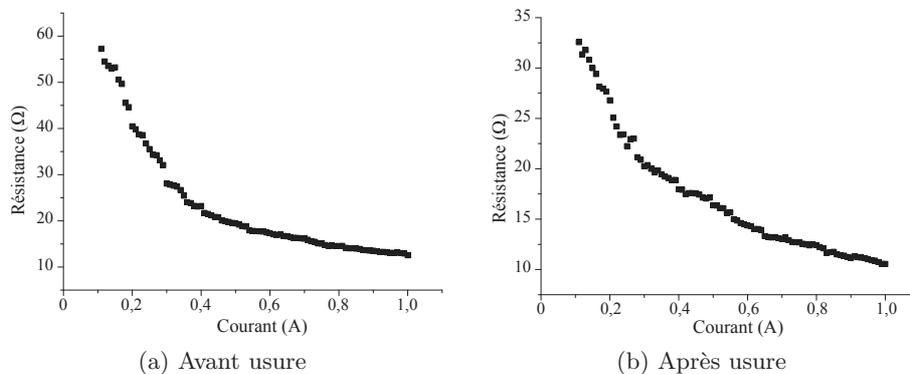


Figure 5.10 – Courbes résistance en fonction du courant en longitudinal pour les composites avant et après usure de la surface.

avec ρ la résistivité en $\Omega \cdot m$, S la surface perpendiculaire au passage du courant (m^2), L la distance entre les sondes de mesure (m) et R la résistance mesurée (Ω).

Dans le cas d'une mesure de résistance transversale, la surface perpendiculaire au passage du courant correspond à la surface de contact entre un disque et l'éprouvette, et la distance entre les sondes de mesures correspond à l'épaisseur du matériau, comme le montre la Figure 5.7b. Dans le cas d'une mesure de résistance longitudinale, la surface perpendiculaire au passage du courant est considérée comme étant la section droite du matériau et la distance entre les sondes de mesures correspond à l'écartement entre les plaques de mesures, voir Figure 5.8b.

Comme nous avons vu que les valeurs de résistance mesurées lors des mesures instantanées et des courbes étaient du même ordre de grandeur sous 1 A, le calcul des résistivités a été effectué en prenant en compte toutes les mesures obtenues sous 1 A uniquement.

Les valeurs obtenues de résistivité sont présentées à la Figure 5.11 et nous pouvons constater qu'elles sont très proches les unes des autres, que ce soit pour les mesures transversales ou les mesures longitudinales. Cela signifie que l'usure des nanotubes de carbone n'a pas dégradé le pouvoir conducteur des matériaux composites fabriqués.

Les mesures de résistance électrique des matériaux composites et de la résistivité électrique permettent de confirmer que la présence des nanotubes de carbone rend les composites plus conducteurs d'électricité et que la structure du renfort fibreux sur lequel la croissance des nano-

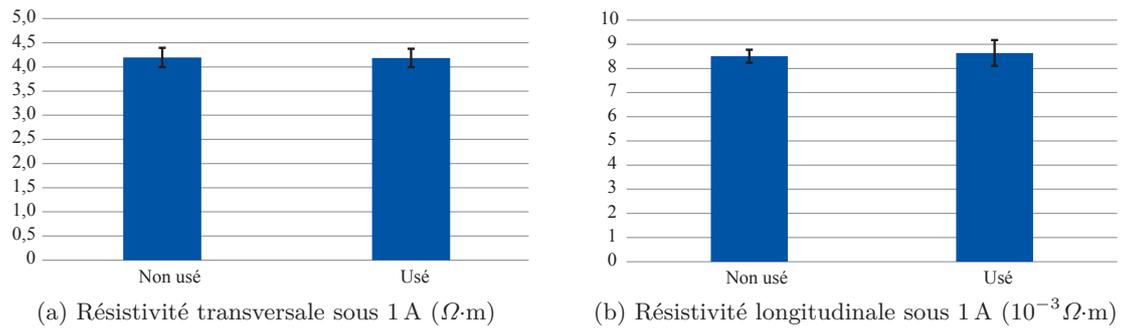


Figure 5.11 – Valeurs de résistivités obtenues en transversal et en longitudinal.

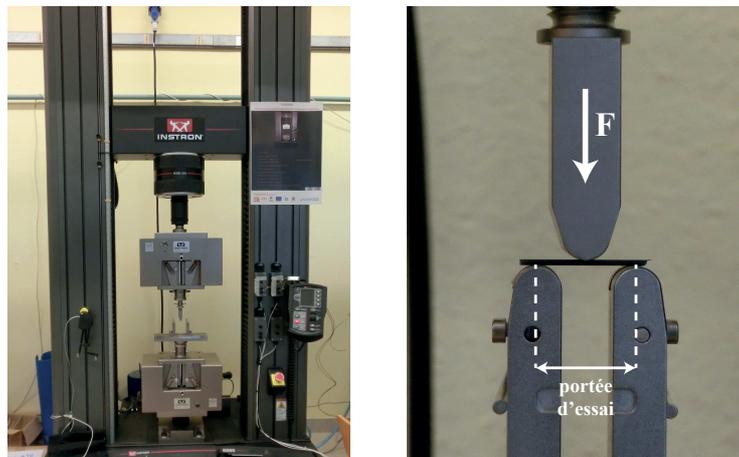
tubes de carbone a lieu ne modifie pas le transfert du courant. De plus, nous avons pu mettre en évidence que l'usure de la surface avec les nanotubes de carbone n'influence pas le comportement électrique des matériaux composites.

5.4 Détermination des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux composites ont été déterminées par le biais d'essais de flexion 3 points, selon la norme NF EN ISO 14125.

5.4.1 Méthode

Les essais sont réalisés selon la méthode de la flexion 3 points qui consiste à faire reposer l'éprouvette sur deux points espacés d'une distance connue et d'appliquer une charge au centre des deux points, comme le montre la Figure 5.12b.



(a) Appareillage de traction utilisé pour la flexion 3 points

(b) Système de flexion 3 points

Figure 5.12 – Détermination des propriétés mécaniques par flexion 3 points.

5.4.2 Conditions d'essais

5.4.2.1 Dimensionnement des éprouvettes

Les matériaux composites testés ont une épaisseur et une largeur inférieure aux recommandations de la norme, ainsi nous allons déterminer les valeurs de la portée d'essai ainsi que la longueur de l'éprouvette en fonction de son épaisseur, selon les spécificités de la norme. Nous considérons un matériau de classe II, car contenant un renfort fibreux sous forme de mats de fibres, et nous obtenons une portée d'essai de 19,2 mm (16 x épaisseur, selon la norme) ainsi qu'une longueur d'éprouvette de 24 mm (20 x épaisseur, selon la norme). Afin de s'assurer qu'aucun contact n'ait lieu entre le poinçon applicateur de charge et les supports de l'éprouvette, nous avons pris une portée d'essai de 20 mm. Les éprouvettes ont donc été découpées à une longueur de 30 mm.

5.4.2.2 Appareillage

Les essais de flexion 3 points sont réalisés sur une machine de traction Instron 5985 équipée d'un capteur de force de 5 kN. La vitesse d'essai est la vitesse préconisée par la norme, soit de $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Durant les essais, le déplacement de la partie appliquant la force ainsi que la force appliquée sur l'éprouvette sont mesurés.

Les essais sont réalisés jusqu'à rupture totale des éprouvettes. Sept essais ont été réalisés sur les composites sans usure des renforts et huit sur les composites avec une usure des renforts.

5.4.3 Résultats

À partir du déplacement et de la force normale, il est alors possible de déterminer la contrainte à la rupture en flexion, la déformée en flexion (%) ainsi que le module de flexion. Les courbes de flexion présentent généralement l'évolution de la contrainte en flexion en fonction de la déformée en flexion. Le module de flexion est calculé sur ce type de courbe comme étant la pente de la tangente de la courbe prise entre des valeurs de contraintes de 20 et 80 MPa.

La Figure 5.13a présente les courbes de flexion obtenues pour les composites fabriqués avec des nanotubes de carbone non usés. Les évolutions de la contrainte de flexion en fonction de la déformation de flexion en % est similaire pour les différentes éprouvettes testées, et les ruptures ont lieu dans une gamme de contrainte comprise entre 100 et 130 MPa.

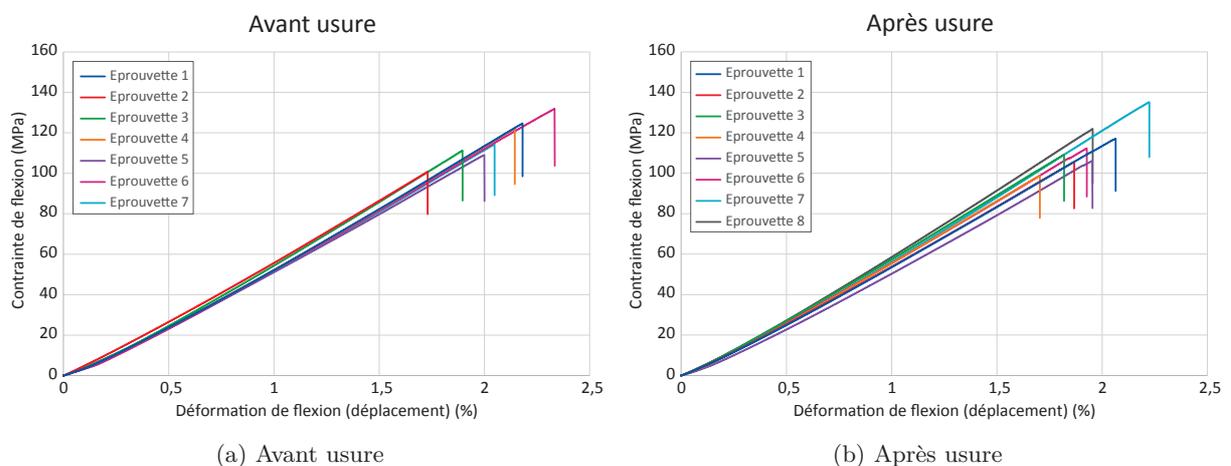


Figure 5.13 – Courbes de flexion obtenues pour les composites avec les NTC.

La Figure 5.13b présente les courbes de flexion obtenues pour les composites fabriqués avec

Tableau 5.2 – Résultats obtenus pour les essais de flexion 3 points.

	Force à la rupture (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de flexion (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Epoxy seule	$37 \pm 0,32$	123 ± 2	3503 ± 71	$4,7 \pm 0,1$
Composite avec NTC avant usure	$64,2 \pm 3$	116 ± 5	6045 ± 81	$2,0 \pm 0,1$
Composite avec NTC après usure	$64,4 \pm 3$	113 ± 6	6179 ± 129	$2,0 \pm 0,1$

des nanotubes de carbone après usure par compression. Les évolutions de la contrainte de flexion en fonction de la déformation de flexion présentent plus de variations que les essais avec les NTC non usés. Les ruptures ont lieu dans des gammes de contraintes comprises entre 100 et 135 MPa.

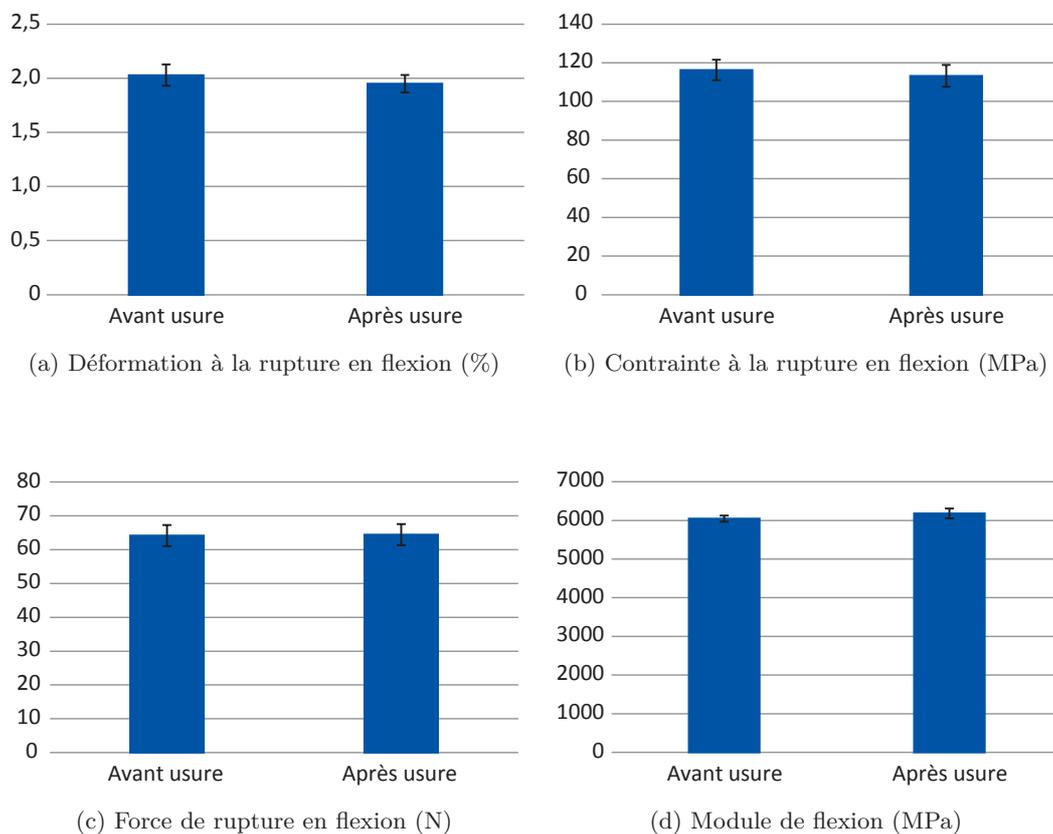


Figure 5.14 – Comparaison des propriétés mécaniques en flexion obtenues pour les composites avant et après usure.

Le Tableau 5.2 présente les valeurs obtenues de la force à la rupture, de la contrainte à la rupture ainsi que du module de flexion et de l'allongement à la rupture. L'ajout d'un renfort de type non-tissé en carbone après la croissance de nanotubes de carbone sur les fibres permet une augmentation très importante de la force à la rupture ainsi que du module de flexion. Cependant, il y a une faible perte en contrainte à la rupture et une plus importante en allongement à la rupture, en particulier parce que ce sont les fibres de renfort qui vont rompre avant la résine et donc influencer l'allongement à la rupture.

L'usure des nanotubes de carbone présents sur les fibres de carbone n'engendre pas de modification importante des propriétés mécaniques des composites composés de non-tissés en carbone avec des nanotubes de carbone, comme le montre les Figures 5.14a à 5.14d. Ainsi, on peut en conclure que l'usure des nanotubes de carbone, liée à la manipulation lors de la mise en œuvre des composites, n'entraîne pas de dégradation des propriétés mécaniques.

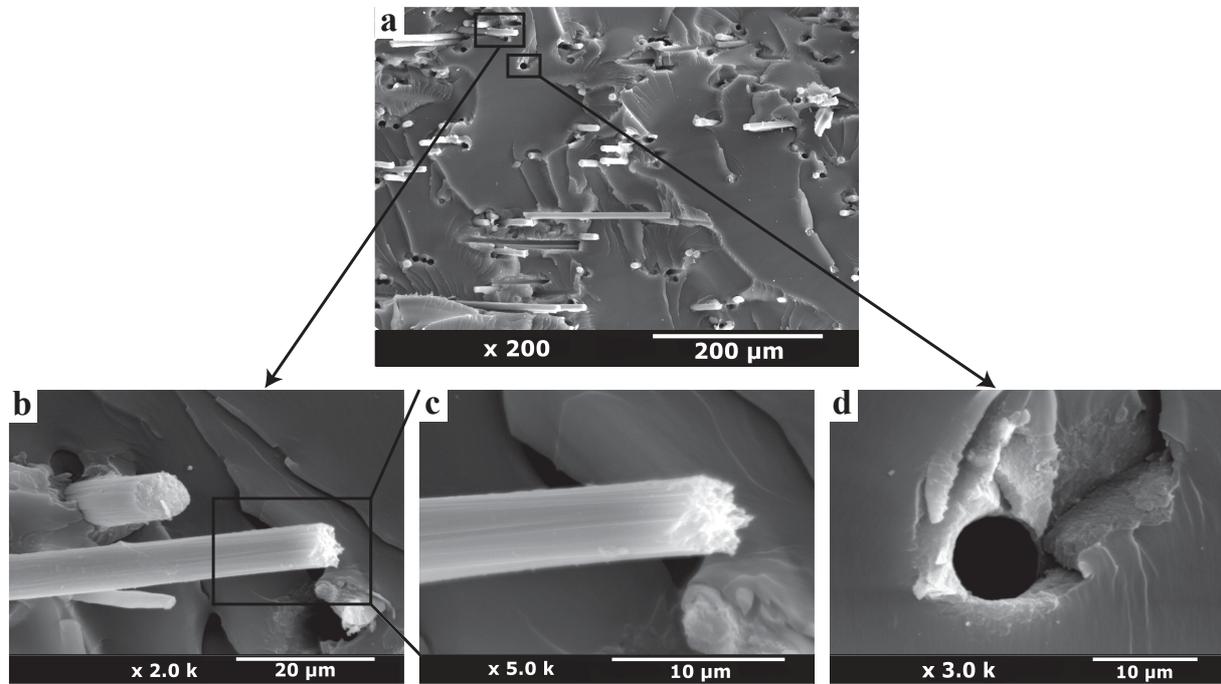


Figure 5.15 – Observations MEB de la rupture : (a) vue générale, (b-c) fibre déchaussée, (d) interface fibre/matrice

Les faciès de rupture des composites ont été observés au MEB et il a été possible de mettre en évidence que la rupture était assez nette, et que les fibres avaient tendance à se déchausser de la matrice. La Figure 5.15 présente des images MEB caractéristiques des ruptures. La surface de rupture est composée de fibres libérées de matrice, qui sont déchaussées de la matrice (5.15 b) et donc il semble que leur aspect de surface soit plutôt lisse, laissant penser que les nanotubes de carbone ne sont plus présents à la surface des fibres. En plus de fibres sans résine, nous avons pu constater la présence de nombreux "trous" dans la surface, représentatifs des endroits où les fibres ont été extraites de la résine. Sur leurs bordures, il est possible de distinguer une modification de l'état de surface de la résine, ce qui peut traduire la présence des nanotubes de carbone dans la résine. Tout cela montre que l'adhésion entre les nanotubes de carbone et la résine est importante car ils sont bien imprégnés dans la résine. De plus, la rupture n'a pas eu lieu entre les nanotubes et la résine mais entre les nanotubes de carbone et les fibres. Ainsi, une meilleure adhésion entre les fibres et les nanotubes de carbone permettrait d'augmenter la résistance des matériaux composites.

5.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons réalisé des matériaux composites renforcés de non-tissés de carbone après croissance de nanotubes de carbone à leur surface, avant et après leur usure par compression, afin de former un film de transfert à la surface des fibres. Une fois les matériaux fabriqués, nous avons testé leurs propriétés électriques et mécaniques afin de déterminer si l'usure des NTC avait une influence sur ces propriétés. Nous avons pu mettre en évidence que l'usure des NTC, sous forme de film de transfert n'influence pas la conductivité électrique des

matériaux composites ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux composites en flexion 3 points. Cependant ces essais ont été réalisés avec un renfort de type non-tissé et non avec les renforts tissés utilisés dans le reste de ces travaux de thèse. Ainsi, les résultats obtenus avec les renforts non-tissés seront à confirmer avec les renforts tissés, mais ces essais laissent supposer que l'industrialisation de la méthode de croissance des nanotubes de carbone à la surface des fibres de carbone, via la méthode flamme, ne va pas influencer les propriétés des matériaux composites obtenus.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans un projet global portant sur l'étude de la croissance de nanotubes de carbone sur des renforts textiles destinés aux matériaux composites et en particulier leur influence sur les propriétés des matériaux composites obtenus.

La littérature sur le renforcement des matériaux composites a montré clairement que les nanotubes de carbone étaient de plus en plus étudiés comme renfort de l'interface directement par leur greffage à la surface des fibres de renforts. La méthode flamme, développée par J.-B. Donnet et adaptée aux renforts textiles, permet de réaliser la croissance des nanotubes de carbone rapidement à la surface des renforts textiles, et est potentiellement industrialisable à la continue. Nous avons pu voir que, lors d'une industrialisation, différentes contraintes vont être appliquées sur les renforts. Le but est de déterminer leurs conséquences sur les nanotubes de carbone ainsi que sur la mise en œuvre des composites et leurs propriétés.

Le chapitre 1 nous a permis de déterminer les contraintes qui vont être appliquées sur les renforts, en particulier le frottement contre des pièces métalliques (de type emballage), l'arrachage des NTC, ainsi que la compression, les micro-frottements et le mouillage dans le cas d'une mise en forme par moulage au contact.

Dans ces travaux de thèse, nous avons étudié principalement des surfaces en carbone après croissance de nanotubes de carbone selon plusieurs conditions de croissance (nature du catalyseur), mais quelques essais ont aussi été réalisés avec des surfaces en verre après croissance de nanotubes de carbone. Tout d'abord, les surfaces initiales, après croissance de NTC ont été caractérisées et il apparaît que les conditions de croissance des nanotubes de carbone (catalyseur utilisé) influencent leur morphologie (diamètre et longueur), la présence de défauts ou la composition chimique de la surface.

L'étude de l'adhésion des nanotubes de carbone sur les fibres de renfort a montré que la résistance de l'interface dépendait des conditions de croissance des nanotubes de carbone ainsi que de la nature des fibres de renforts. En effet, les surfaces en verre sont plus réactives que les surfaces en carbone, engendrant ainsi la formation de liaisons plus fortes entre les nanotubes et les fibres.

Le frottement des renforts contre une pièce métallique a été étudié sous de nombreux aspects, aussi bien sur le long que sur le court terme (respectivement 2000 et 20 cycles). Nous avons clairement pu mettre en évidence que le frottement cause une usure de la surface après croissance des nanotubes de carbone. Cette usure se traduit par l'alignement des nanotubes de carbone à la surface des fibres puis la formation d'un film de transfert, compact et continu sur les fibres. L'analyse du film a montré qu'il était constitué de nanotubes de carbone intacts et qu'aucune modification chimique n'avait eu lieu. Lors d'un frottement sur le long terme, le film de transfert a tendance à se rompre. De plus, il a été montré que les conditions de croissance des nanotubes de

carbone avaient une influence sur la tenue de ce film. Les études du frottement sur le court terme ont montré que la valeur du coefficient de frottement dépendait en partie de la morphologie des nanotubes de carbone, liée aux conditions de croissance.

Finalement, les contraintes liées à la mise en œuvre des composites par moulage au contact ont été étudiées sur les renforts. Les essais de compression ont permis de mettre en évidence un comportement nouveau et probablement causé par un revêtement non uniforme du catalyseur sur la surface. L'étude de la mouillabilité a, quant à elle, montré que l'usure de la surface, se traduisant par la formation d'un film de transfert, n'influence pas l'étalement et l'imprégnation de résine époxy sur les surfaces. Cependant, la nature chimique de la surface, liée aux conditions de croissance des nanotubes de carbone influence la rapidité de l'étalement de la résine sur les surfaces. L'étude de micro-frottement tissu contre tissu réalisée a permis de mettre en évidence que la présence de NTC augmentait le coefficient de frottement, ainsi qu'une usure de la surface, via la formation d'un film de transfert, beaucoup plus rapide que dans le cas d'un frottement contre une pièce métallique.

En dernier lieu, la réalisation de matériaux composites avec des renforts présentant des nanotubes de carbone avant et après usure a permis de mettre en évidence que la mise en œuvre de ces matériaux n'était pas influencée par l'usure. De plus, les propriétés électriques et mécaniques ont été déterminées et il apparaît que l'usure de la surface composée de nanotubes de carbone ne les influence pas.

Perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence de nouveaux comportements intéressants mais aussi d'ouvrir de nombreuses problématiques. En effet, à partir des comportements observés en adhésion ou bien lors de la résistance du film de transfert sur le long terme, il s'avère que de nombreux phénomènes sont en lien avec les propriétés d'interface entre la fibre de renfort et les nanotubes de carbone directement. L'étude des interactions entre les fibres et les nanotubes de carbone nécessite la connaissance des mécanismes de croissance mis en jeu et reste un sujet complexe actuellement peu étudié.

La fabrication de matériaux composites composés de renforts textiles après croissance de nanotubes de carbone avant et après leur usure a montré que l'usure des nanotubes de carbone n'influait pas les propriétés des matériaux, ce qui montre que la manipulation des renforts avant la fabrication des matériaux composites ne va pas influencer les propriétés finales.

Dans les études de Fabrice Laurent, nous avons pu constater que les propriétés électriques, via la résistance électrique des matériaux composites passés uniquement à la flamme ou après croissance des NTC étaient proches. De plus, elles étaient beaucoup plus faibles que celles des matériaux composites constitués des renforts initiaux. Ainsi, il semble que le passage à la flamme permette à lui seul de réduire la résistance électrique des matériaux. Cela pourrait être dû à un dépôt en surface de carbone amorphe ou bien la conséquence du traitement en température. Aussi, il est possible de se demander si la diminution de la résistance électrique du matériau ne provient pas uniquement du passage à la flamme, sans nécessiter la présence de nanotubes de carbone. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'usure de la surface composée de nanotubes de carbone, donc la modification de la rugosité des fibres, n'a aucune influence sur les propriétés électriques des matériaux composites. Cela peut être dû au fait que les propriétés électriques des matériaux composites sont dues uniquement à la présence et à la quantité de matériau carboné en surface des fibres, et non pas à leur structure (nanotubes de carbone ou carbone amorphe).

Concernant les propriétés mécaniques des matériaux composites, Fabrice Laurent a pu mettre

en évidence leur forte diminution lors du seul passage à la flamme des renforts, et que la présence des nanotubes de carbone à la surface des fibres permet de regagner les pertes dues à la flamme pour revenir à des propriétés qui varient selon les conditions de croissance des nanotubes de carbone. Clairement, la présence des nanotubes de carbone à la surface des fibres augmente la surface spécifique des renforts, ainsi que leur rugosité ce qui engendre une meilleure adhésion entre les fibres et la matrice, conduisant ainsi à l'augmentation des propriétés mécaniques par rapport aux fibres passées à la flamme. Lors de l'usure de la surface composée de nanotubes de carbone, une modification de la surface spécifique ainsi que de la rugosité des fibres a lieu, mais le fait d'avoir des propriétés mécaniques équivalentes laisse penser que la rugosité restante suffit à assurer une bonne adhésion et donc de bonnes propriétés mécaniques.

Enfin, les observations des faciès de rupture après les essais mécaniques ont montré une faiblesse dans l'adhésion entre les nanotubes de carbone et les fibres par rapport à l'adhésion entre les NTC et la matrice, que ce soit dans le cadre de cette thèse ou de celle de Fabrice Laurent.

Les observations énoncées ci-dessus nécessitent des investigations complémentaires qui permettront de définir la pertinence de l'utilisation de renforts après croissance de nanotubes de carbone pour améliorer les propriétés mécaniques et électriques des matériaux composites obtenus.

Références bibliographiques

- [1] M. D. Abad, J. C. Sánchez-López, A. Berenguer-Murcia, V. B. Golovko, M. Cantoro, A. E. H. Wheatley, A. Fernández, B. F. G. Johnson, and J. Robertson, “Catalytic growth of carbon nanotubes on stainless steel : Characterization and frictional properties,” *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 1853–1857, 2008.
- [2] P. Agnihotri, S. Basu, and K. K. Kar, “Effect of carbon nanotube length and density on the properties of carbon nanotube-coated carbon fiber/polyester composites,” *Carbon*, vol. 49, no. 9, pp. 3098–3106, 2011.
- [3] J. O. Ajayi, “Effects of fabric structure on frictional properties,” *Textile Research Journal*, vol. 62, no. 2, pp. 87–93, 1992.
- [4] S. Allaoui, G. Hivet, and J. L. Billoët, “Experimental analysis of the contact between layers of dry fabrics,” *International Journal of Material Forming*, vol. 2, no. S1, pp. 209–212, 2009.
- [5] F. An, C. Lu, J. Guo, S. He, H. Lu, and Y. Yang, “Preparation of vertically aligned carbon nanotube arrays grown onto carbon fiber fabric and evaluating its wettability on effect of composite,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 3, pp. 1069–1076, 2011.
- [6] F. An, C. Lu, J. Guo, and H. Lu, “Preparation of CNT-hybridized carbon fiber by aerosol-assisted chemical vapor deposition,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 7, pp. 3327–3333, 2012.
- [7] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, and J. Chen, “Continuous production of aligned carbon nanotubes : a step closer to commercial realization,” *Chemical Physics Letters*, vol. 303, no. 5-6, pp. 467–474, 1999.
- [8] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, “Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, 2012.
- [9] R. R. Bacsá, C. Laurent, A. Peigney, W. S. Bacsá, T. Vaugien, and A. Rousset, “High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process,” *Chemical Physics Letters*, vol. 323, pp. 566–571, 2000.
- [10] J. C. Bae, Y. J. Yoon, S.-J. Lee, and H. K. Baik, “Field emission properties of carbon nanotubes deposited by electrophoresis,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 323, no. 1-4, pp. 168–170, 2002.
- [11] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelin-court, and F. Fillaux, “Spectrométrie raman,” *Techniques de l’ingénieur*, 1999.
- [12] C. Barrère and F. Dal Maso, “Resines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés,” *Revue de l’institut français du pétrole*, vol. 52, no. 3, pp. 317–335, 1997.
- [13] M. Baudequin, G. Ryschenkow, and S. Roux, “Non-linear elastic behavior of light fibrous materials,” *The European Physical Journal B*, vol. 12, pp. 157–62, 1999.
- [14] E. Baussan, M. A. Bueno, R. M. Rossi, and S. Derler, “Experiments and modelling of skin-knitted fabric friction,” *Wear*, vol. 268, no. 9-10, pp. 1103–1110, 2010.

- [15] M. A. Ben Abdelwahed, “Mécanismes d’imprégnation en milieu fibreux : modélisation et application à la mise en œuvre des matériaux composites à fibres longues,” Thèse de Doctorat, Université du Havre, 2011.
- [16] M. Bentoumi, D. Bouzid, I. Hervás, and A. Iost, “Etude comparative par indentation des caractéristiques mécaniques de verres sodo-calcique et vitrocéramique rodés et polis par des grains abrasifs liés,” *Matériaux & Techniques*, vol. 103, no. 6, p. 14, 2015.
- [17] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616, 2000.
- [18] A. Bergeret and P. Krawczak, “Liaison renfort/matrice - définition et caractérisation,” *Techniques de l’ingénieur*, 2006.
- [19] J.-M. Berthelot, *Matériaux Composites : Comportement mécanique et analyse de structures*. 5^{ème}Ed. Tec & Doc, Lavoisier, 2012.
- [20] A. Berthereau and E. Dallies, “Fibres de verre de renforcement,” *Techniques de l’ingénieur*, 2008.
- [21] L. Besra and M. Liu, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD),” *Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, 2007.
- [22] B. Bhushan, *Introduction to tribology*. New York : John Wiley, 2002.
- [23] J. Bico, “Mécanismes d’imprégnation : Surfaces texturées, bigouttes, poreux,” Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 2000.
- [24] R. Bocquet, “Etude des mécanismes d’adhésion et de déformation à l’origine du frottement de surfaces textiles,” Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 2013.
- [25] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, and M. Couzi, “Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 74, pp. 57–63, 2014.
- [26] P.-E. Bourban, L. Carlsson, J. P. Mercier, and J.-A. E. Manson, *Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004.
- [27] F. Bowden and J. Young, “Friction of diamond, graphite and carbon and the influence of surface films,” *Proceeding of the Royal Society of London : Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 208, no. 1095, pp. 444–455, 1951.
- [28] Y. Breton, J. Salvétat, G. Désarmot, S. Delpoux, C. Sinturel, F. Béguin, and S. Bonnamy, “Fonctionnalisation de nanotubes de carbone multiparois Propriétés mécaniques de matrices epoxy renforcées par les nanotubes,” *Matériaux*, 2002.
- [29] P. J. Brown and K. Stevens, *Nanofibers and nanotechnology in textiles*. Woodhead publishing in textiles, 2007.
- [30] M. A. Bueno, R. Bocquet, M. Tournalias, R. M. Rossi, and S. Derler, “Study of friction mechanisms of hairy textile fabrics,” *Wear*, vol. 303, no. 1-2, pp. 343–353, 2013.
- [31] M.-A. Bueno, “Tribologie des textiles,” *Techniques de l’ingénieur*, 2015.
- [32] M.-A. Bueno, B. Lamy, and M. Renner, “Effect of grain size and abrasion duration on the state of textile fabric surfaces,” *Wear*, vol. 253, pp. 448–457, 2002.
- [33] A. Buldum and J. P. Lu, “Atomic scale sliding and rolling of carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 24, pp. 5050–5053, 1999.
- [34] B. Camillieri and M.-A. Bueno, “Indentation of hairy surfaces : Role of friction and entanglement,” *Tribology International*, vol. 83, pp. 120–129, 2015.
- [35] A. Cao, L. Ci, G. Wu, B. Wei, C. Xu, J. Liang, and D. Wu, “An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotubes films,” *Carbon*, vol. 39, no. 1, pp. 152–155, 2000.

- [36] W. W. Carr, J. E. Posey, and W. C. Tincher, "Frictional characteristics of apparel fabrics," *Textile Research Journal*, vol. 58, 1988.
- [37] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, p. 546, 1944.
- [38] H. Cebulla, O. Diestel, and P. Offermann, "Fully-fashioned biaxial weft knitted fabrics," *Autex Research Journal*, vol. 2, no. 1, 2002.
- [39] M. Chen, C.-M. Chen, and C.-F. Chen, "Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature," *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 3561–3567, 2002.
- [40] P. H. Cornuault, L. Carpentier, M. A. Bueno, J. M. Cote, and G. Monteil, "Influence of physico-chemical, mechanical and morphological fingerpad properties on the frictional distinction of sticky/slippery surfaces," *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 12 :20150495.
- [41] L.-J. Cui, H.-Z. Geng, W.-Y. Wang, L.-T. Chen, and J. Gao, "Functionalization of multi-wall carbon nanotubes to reduce the coefficient of the friction and improve the wear resistance of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites," *Carbon*, vol. 54, pp. 277–282, 2013.
- [42] Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li, and Z. Zhang, "Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, pp. 6980–6985, 2011.
- [43] T. J. Daou, "Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques," Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2007.
- [44] L. F. Darkrim, P. Malbrunot, and G. P. Tartaglia, "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 193–202, 2002.
- [45] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris : Éditions Belin (Echelles), 2005.
- [46] N. De Greef, L. Zhang, A. Magrez, L. Forró, J.-P. Locquet, I. Verpoest, and J. W. Seo, "Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers : Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers," *Diamond and Related Materials*, vol. 51, pp. 39–48, 2015.
- [47] C. De las Casas and W. Li, "A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 74–85, 2012.
- [48] M. F. De Riccardis, D. Carbone, T. D. Makris, R. Giorgi, N. Lisi, and E. Salernitano, "Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres," *Carbon*, vol. 44, no. 4, pp. 671–674, 2006.
- [49] C. Deng, J. Jiang, F. Liu, L. Fang, J. Wang, D. Li, and J. Wu, "Influence of carbon nanotubes coatings onto carbon fiber by oxidative treatments combined with electrophoretic deposition on interfacial properties of carbon fiber composite," *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1274–1280, 2015.
- [50] S. Deng, X. Zhou, C. Fan, Q. Lin, and X. Zhou, "Release of interfacial thermal stress and accompanying improvement of interfacial adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin composites : Induced by diblock copolymers," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 6, pp. 990–996, 2012.
- [51] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes," *Nature*, vol. 386, pp. 377–379, 1997.

- [52] A. C. Dillon, A. H. Mahan, J. L. Alleman, M. J. Heben, P. A. Parilla, and K. M. Jones, “Hot-wire chemical vapor deposition of carbon nanotubes,” *Thin Solid Films*, vol. 430, no. 1-2, pp. 292–295, 2003.
- [53] N. Dilsiz and J. P. Wightman, “Surface analysis of unsized and sized carbon fibers,” *Carbon*, vol. 37, pp. 1105–1114, 1999.
- [54] J.-B. Donnet, M. Pontier Johnson, D. T. Norman, T. Le Huu, and H. Oulanti, “Methods for production of carbon nanomaterials in the presence of a carbon black catalyst,” Brevet US 2011/0059006 A1, mars 2011.
- [55] —, “Method and systems for synthesis on nanoscale materials,” Brevet US 7833505 B2, novembre 2010.
- [56] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon nanotubes : Synthesis structure properties and applications*. New York : Springer (Topics in applied physics), 2001.
- [57] L. T. Drzal and M. Madhukar, “Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties,” *Journal of Materials Science*, vol. 28, pp. 569–610, 1993.
- [58] L. T. Drzal, M. J. Rich, M. F. Koenig, and P. F. Lloyd, “Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices : II. The effect of fiber finish,” *The Journal of Adhesion*, vol. 16, no. 2, pp. 133–152, 2006.
- [59] C. Du, D. Heldbrant, and N. Pan, “Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition,” *Materials Letters*, vol. 57, pp. 434–438, 2002.
- [60] X. Du, H.-Y. Liu, F. Xu, Y. Zeng, and Y.-W. Mai, “Flame synthesis of carbon nanotubes onto carbon fiber woven fabric and improvement of interlaminar toughness of composite laminates,” *Composites Science and Technology*, vol. 51, pp. 159–166, 2014.
- [61] X. Du, H.-Y. Liu, C. Zhou, S. Moody, and Y.-W. Mai, “On the flame synthesis of carbon nanotubes grafted onto carbon fibers and the bonding force between them,” *Carbon*, vol. 50, no. 6, pp. 2347–2350, 2012.
- [62] G. Dupuet, “Fibres de carbone,” *Techniques de l’ingénieur*, 2008.
- [63] D. Dupuis, G. Popov, and P. Viallier, “Compression of greystate fabrics as a function of yarn structure,” *Textile Research Journal*, vol. 65, no. 6, pp. 309–316, 1995.
- [64] B. Durand, F. Laurent, T. Le Huu, and J.-B. Donnet, “Method for preparing an elongate material provided with grafted carbon nanostructures, and associated device and product,” Brevet US 2015/0361613 A1, décembre 2015.
- [65] D. Durville, “Numerical simulation of entangled materials mechanical properties,” *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 22, pp. 5941–5948, 2005.
- [66] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. Taylor II, V. Chi, F. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine, “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain,” *Nature*, vol. 389, pp. 582–584, 1997.
- [67] M. R. Falvo, R. Taylor II, A. Helsen, V. Chi, F. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine, “Nanometre-scale rolling and sliding of carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 397, 1999.
- [68] Z. Fan, K.-T. Hsiao, and S. G. Advani, “Experimental investigation of dispersion during flow of multi-walled carbon nanotube/polymer suspension in fibrous porous media,” *Carbon*, vol. 42, no. 4, pp. 871–876, 2004.
- [69] C. Fang, J. Wang, and T. Zhang, “Interlaminar improvement of carbon fiber/epoxy composites via depositing mixture of carbon nanotubes and sizing agent,” *Applied Surface Science*, vol. 321, pp. 1–9, 2014.
- [70] K. A. Fetfatsidis, L. M. Gamache, J. L. Gorczyca, J. A. Sherwood, D. Jauffrès, and J. Chen, “Design of an apparatus for measuring tool/fabric and fabric/fabric friction of woven-fabric composites during the thermostamping process,” *International Journal of Material Forming*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2013.

- [71] K. A. Fetfatsidis, D. Jauffrès, J. A. Sherwood, and J. Chen, “Characterization of the tool/fabric and fabric/fabric friction for woven-fabric composites during the thermostamping process,” *International Journal of Material Forming*, vol. 6, no. 2, pp. 209–221, 2013.
- [72] K. A. Fetfatsidis, J. A. Sherwood, J. Chen, and D. Jauffrès, “Characterization of the fabric/tool and fabric/fabric friction during the thermostamping process,” *International Journal of Material Forming*, vol. 2, no. S1, pp. 165–168, 2009.
- [73] Fibreglass, “Site l’entreprise PD FibreGlass Group,” Consulté le 18 juillet 2014. [Online]. Available : <http://www.pd-fibreglass.com/>
- [74] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, “Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 6, p. 065502, 2005.
- [75] D. Gay, *Matériaux Composites*. 3^{ème} Ed., Paris : Éditions Hermès, 1991.
- [76] T. Gillespie, “The spreading of low vapor pressure liquids in paper,” *Journal of Colloid Science*, vol. 13, pp. 32–50, 1958.
- [77] A. Godara, L. Mezzo, F. Luizi, A. Warriar, S. V. Lomov, A. W. van Vuure, L. Gorbatikh, P. Moldenaers, and I. Verpoest, “Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites,” *Carbon*, vol. 47, no. 12, pp. 2914–2923, 2009.
- [78] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, and K. Schulte, “Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, no. 11, pp. 1525–1535, 2005.
- [79] H. Gong, R. Peng, and Z. Liu, “Carbon nanotubes for biomedical imaging : the recent advances,” *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 65, no. 15, pp. 1951–63, 2013.
- [80] J. G. Grasselli, M. K. Snavely, and B. J. Bulkin, *Chemical applications of Raman spectroscopy*. New York : Wiley, 1981.
- [81] J. Guo and C. Lu, “Continuous preparation of multiscale reinforcement by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon fiber tows,” *Carbon*, vol. 50, no. 8, pp. 3101–3103, 2012.
- [82] J. Guo, C. Lu, and F. An, “Effect of electrophoretically deposited carbon nanotubes on the interface of carbon fiber reinforced epoxy composite,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 6, pp. 2831–2836, 2012.
- [83] J. Guo, C. Lu, F. An, and S. He, “Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition,” *Materials Letters*, vol. 66, no. 1, pp. 382–384, 2012.
- [84] X. Guo, A. Y. T. Leung, X. Q. He, H. Jiang, and Y. Huang, “Bending buckling of single-walled carbon nanotubes by atomic-scale finite element,” *Composites Part B : Engineering*, vol. 39, no. 1, pp. 202–208, 2008.
- [85] B. S. Gupta, *Friction in textile materials*. CRC Press (Woodhead publishing in textiles), 2008.
- [86] S.-W. Han, N.-S. Choi, and M.-S. Lee, “Analysis of glass fabric impregnation using a resin drop method,” *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 26, no. 5, pp. 1477–1482, 2012.
- [87] B. Hao, Q. Ma, S. Yang, E. Mäder, and P.-C. Ma, “Comparative study on monitoring structural damage in fiber-reinforced polymers using glass fibers with carbon nanotubes and graphene coating,” *Composites Science and Technology*, vol. 129, pp. 38–45, 2016.

- [88] J. D. Harris, R. P. Raffaele, T. Gennett, B. J. Landi, and A. F. Hepp, "Growth of multi-walled carbon nanotubes by injection CVD using cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer and cyclooctatetraene iron tricarbonyl," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 116, no. 3, pp. 369–374, 2005.
- [89] X. He, C. Wang, L. Tong, R. Wang, A. Cao, Q. Peng, S. Moody, and Y. Li, "Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber," *Carbon*, vol. 50, no. 10, pp. 3782–3788, 2012.
- [90] X. He, F. Zhang, R. Wang, and W. Liu, "Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers," *Carbon*, vol. 45, no. 13, pp. 2559–2563, 2007.
- [91] C. Hierold, A. Jungen, C. Stampfer, and T. Helbling, "Nano electromechanical sensors based on carbon nanotubes," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 136, no. 1, pp. 51–61, 2007.
- [92] A. Hirata and N. Yoshioka, "Sliding friction properties of carbon nanotube coatings deposited by microwave plasma chemical vapor deposition," *Tribology International*, vol. 37, no. 11-12, pp. 893–898, 2004.
- [93] G. Hivet, S. Allaoui, B. T. Cam, P. Ouagne, and D. Soulat, "Design and potentiality of an apparatus for measuring yarn/yarn and fabric/fabric friction," *Experimental Mechanics*, vol. 52, no. 8, pp. 1123–1136, 2012.
- [94] H. Howell, K. Mieszkis, and D. Tabor, *Friction in textiles*. London : Butterworths scientific publications, 1959.
- [95] J.-H. Hsu and S.-H. Chang, "Tribological interaction between multi-walled carbon nanotubes and silica surface using lateral force microscopy," *Wear*, vol. 266, no. 9-10, pp. 952–959, 2009.
- [96] Z.-h. Hu, S.-m. Dong, J.-b. Hu, Z. Wang, B. Lu, J.-s. Yang, Q.-g. Li, B. Wu, L. Gao, and X.-y. Zhang, "Synthesis of carbon nanotubes on carbon fibers by modified chemical vapor deposition," *New Carbon Materials*, vol. 27, no. 5, pp. 352–361, 2012.
- [97] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [98] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, 1991.
- [99] ———, "Carbon nanotubes : past, present, and future," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 323, no. 1-4, pp. 1–5, 2002.
- [100] Influencja, "Site de Krosglass S.A." Consulté le 18 juillet 2014. [Online]. Available : <http://krosglass.pl/eng>
- [101] M. S. Islam, Y. Deng, L. Tong, S. N. Faisal, A. K. Roy, A. I. Minett, and V. G. Gomes, "Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability : Towards next generation aerospace composites and energy storage applications," *Carbon*, vol. 96, pp. 701–710, 2016.
- [102] J.-C. Jannel, "Polyesters insaturés UP," *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [103] S. Y. Jin, R. J. Young, and S. J. Eichhorn, "Hybrid carbon fibre – carbon nanotube composite interfaces," *Composites Science and Technology*, 2014.
- [104] K. L. Johnson, *Contact mechanics*. New York : Cambridge University Press, 1987.
- [105] R. E. Johnson and R. H. Dettre, *Contact Angle Hysteresis*, ser. Advances in Chemistry. American Chemical Society, 1964, vol. 43, chapitre 7.
- [106] C. Journey, S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell, and L. Bocquet, "Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests : effect of fluid pressure," *Europhysics Letters*, 2005.

- [107] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, Y. A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo, "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 21, p. 3385, 2000.
- [108] A. K. Karumuri, L. He, and S. M. Mukhopadhyay, "Tuning the surface wettability of carbon nanotube carpets in multiscale hierarchical solids," *Applied Surface Science*, vol. 327, 2014.
- [109] S. Kawasaki, T. Hara, Y. Iwai, and Y. Suzuki, "Metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes as the anode material of Li ion secondary battery," *Materials Letters*, vol. 62, no. 17-18, pp. 2917–2920, 2008.
- [110] T. Kawase, S. Sekoguchi, T. Fujii, and M. Minagawa, "Spreading of liquids in textile assemblies. Part I : Capillary spreading of liquids," *Textile Research Journal*, pp. 409–414, 1986.
- [111] K. L. Kepple, G. P. Sanborn, P. A. Lacasse, K. M. Gruenberg, and W. J. Ready, "Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 46, no. 15, pp. 2026–2033, 2008.
- [112] K. J. Kim, J. Kim, W.-R. Yu, J. H. Youk, and J. Lee, "Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface," *Carbon*, vol. 54, pp. 258–267, 2013.
- [113] M. T. Kim, K. Y. Rhee, J. H. Lee, D. Hui, and A. K. T. Lau, "Property enhancement of a carbon fiber/epoxy composite by using carbon nanotubes," *Composites Part B : Engineering*, vol. 42, no. 5, pp. 1257–1261, 2011.
- [114] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, p. 215502, 2001.
- [115] H. Kinoshita, I. Kume, M. Tagawa, and N. Ohmae, "High friction of a vertically aligned carbon-nanotube film in microtribology," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 14, p. 2780, 2004.
- [116] E. Kissa, "Capillary sorption in fibrous assemblies," *Journal of colloid and interface science*, vol. 83, no. 1, pp. 265–272, 1981.
- [117] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Physical Review B*, vol. 58, p. 14013, 1998.
- [118] D. Kuhm, "Contribution à la modélisation et à l'optimisation d'accumulateurs de bandes flexibles incluant l'étude du frottement bande/rouleau." Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 2011.
- [119] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J. Bo Bai, and M. Ayachi, "A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber," *Materials Letters*, vol. 62, no. 3, pp. 394–397, 2008.
- [120] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, O. Mama, and H. Curien, *Les Nanosciences. 1. Nanotechnologies et nanophysique*. Paris : Belin (Échelles), 2006.
- [121] F. Laurent, "Croissance de nanotubes de carbone sur des fibres de carbone - Application aux matériaux composites," Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 2016.
- [122] T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, and P. Voumard, "Transformation of sp^3 to sp^2 sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment," *Thin Solid Films*, vol. 290-291, pp. 126–130, 1996.
- [123] C. H. Lee, N. Johnson, J. Drelich, and Y. K. Yap, "The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water–oil filtration," *Carbon*, vol. 49, no. 2, pp. 669–676, 2011.

- [124] C. J. Lee and J. Park, "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 39, pp. 1891–1896, 2001.
- [125] J. G. Q. Ler, Y. Hao, and J. T. L. Thong, "Effect of sidewall modification in the determination of friction coefficient of vertically aligned carbon nanotube films using friction force microscopy," *Carbon*, vol. 45, no. 14, pp. 2737–2743, 2007.
- [126] M. Li, Y. Gu, Y. Liu, Y. Li, and Z. Zhang, "Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers," *Carbon*, vol. 52, pp. 109–121, 2013.
- [127] Y. Li, Y. Li, Y. Ding, Q. Peng, C. Wang, R. Wang, T. Sritharan, X. He, and S. Du, "Tuning the interfacial property of hierarchical composites by changing the grafting density of carbon nanotube using 1,3-propodiamine," *Composites Science and Technology*, vol. 85, pp. 36–42, 2013.
- [128] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition. CRC Press, 2000.
- [129] L. Liu, A. Gu, Z. Fang, L. Tong, and Z. Xu, "The effects of the variations of carbon nanotubes on the micro-tribological behavior of carbon nanotubes/bismaleimide nanocomposite," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, no. 9, pp. 1957–1964, 2007.
- [130] T.-C. Liu and Y.-Y. Li, "Synthesis of carbon nanocapsules and carbon nanotubes by an acetylene flame method," *Carbon*, vol. 44, no. 10, pp. 2045–2050, 2006.
- [131] W. Liu, S. Zhang, L. Hao, F. Yang, W. Jiao, X. Li, and R. Wang, "Fabrication of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fiber in industrial scale by sizing process," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 914–920, 2013.
- [132] Y.-T. Liu, G.-P. Wu, and C.-X. Lu, "Grafting of carbon nanotubes onto carbon fiber surfaces by step-wise reduction of in-situ generated diazonium salts for enhancing carbon/epoxy interfaces," *Materials Letters*, vol. 134, pp. 75–79, 2014.
- [133] Y. Liu, L. D. Nguyen, T. Truong-Huu, Y. Liu, T. Romero, I. Janowska, D. Begin, and C. Pham-Huu, "Macroscopic shaping of carbon nanotubes with high specific surface area and full accessibility," *Materials Letters*, vol. 79, pp. 128–131, 2012.
- [134] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, and J. H. Xin, "Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 11, pp. 1071–1078, 2007.
- [135] S. V. Lomov, V. Koissin, M. Karahan, A. Godara, L. Gorbatikh, and I. Verpoest, "Compressibility of CNT-grafted fibrous reinforcements : A theory," *International Journal of Material Forming*, vol. 3, no. S1, pp. 627–630, 2010.
- [136] S. V. Lomov, L. Gorbatikh, M. Houille, Z. Kotanjac, V. Koissin, K. Vallons, and I. Verpoest, "Compression resistance and hysteresis of carbon fibre tows with grown carbon nanotubes/nanofibres," *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 15, pp. 1746–1753, 2011.
- [137] S. V. Lomov, L. Gorbatikh, Z. Kotanjac, V. Koissin, M. Houille, O. Rochez, M. Karahan, L. Mezzo, and I. Verpoest, "Compressibility of carbon woven fabrics with carbon nanotubes/nanofibres grown on the fibres," *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 3, pp. 315–325, 2011.
- [138] S. V. Lomov, L. Gorbatikh, and I. Verpoest, "Compression behaviour of a fibre bundle with grafted carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 13, pp. 4458–4465, 2011.
- [139] —, "A model for the compression of a random assembly of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 2079–2091, 2011.
- [140] J. P. Lu, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1649–1652, 1997.

- [141] P. Lv, Y.-Y. Feng, P. Zhang, H.-M. Chen, N. Zhao, and W. Feng, "Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers," *Carbon*, vol. 49, no. 14, pp. 4665–4673, 2011.
- [142] A. H. Mahan, J. L. Alleman, M. J. Heben, P. A. Parilla, K. M. Jones, and A. C. Dillon, "Hot wire chemical vapor deposition of isolated carbon single-walled nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 21, p. 4061, 2002.
- [143] G. S. B. McKee, C. P. Deck, and K. S. Vecchio, "Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis," *Carbon*, vol. 47, no. 8, pp. 2085–2094, 2009.
- [144] E. Mäder, "Study of fibre surface treatments for control of interphase properties in composites," *Composites Science and Technology*, vol. 57, pp. 1077–1088, 1997.
- [145] L. Mei, X. He, Y. Li, R. Wang, C. Wang, and Q. Peng, "Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers," *Materials Letters*, vol. 64, no. 22, pp. 2505–2508, 2010.
- [146] S. Melki, "Etude du mouillage de structures fibreuses multi-échelles : Robustesse de l'hydrophobicité," Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 2014.
- [147] S. Michielsen and H. J. Lee, "Design of a superhydrophobic surface using woven structures," *Langmuir*, vol. 23, pp. 6004–6010, 2007.
- [148] S. Mith, "Analyse sensorielle - corrélation entre la perception sensorielle et l'analyse instrumentale descriptive du pouvoir collant des élastomères silicones," Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2007.
- [149] P. E. Morgan, *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton : CRC Press, 2005.
- [150] K. Mylvaganam, L. C. Zhang, and K. Q. Xiao, "Origin of friction in films of horizontally oriented carbon nanotubes sliding against diamond," *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1693–1700, 2009.
- [151] K. Naito, J.-M. Yang, Y. Inoue, and H. Fukuda, "The effect of surface modification with carbon nanotubes upon the tensile strength and weibull modulus of carbon fibers," *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 23, pp. 8044–8051, 2012.
- [152] B. Ni and S. B. Sinnott, "Tribological properties of carbon nanotube bundles predicted from atomistic simulations," *Surface Science*, vol. 487, pp. 87–96, 2001.
- [153] J. J. Niu, J. N. Wang, Y. Jiang, L. F. Su, and J. Ma, "An approach to carbon nanotubes with high surface area and large pore volume," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 100, no. 1-3, pp. 1–5, 2007.
- [154] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes," *Nature*, vol. 391, pp. 62–64, 1998.
- [155] T. Okazaki and H. Shinohara, "Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition," *Chemical Physics Letters*, vol. 376, no. 5-6, pp. 606–611, 2003.
- [156] H. Oulanti, F. Laurent, T. Le-Huu, B. Durand, and J. B. Donnet, "Growth of carbon nanotubes on carbon fibers using the combustion flame oxy-acetylene method," *Carbon*, vol. 95, pp. 261–267, 2015.
- [157] Y. Ouyang, L. M. Cong, L. Chen, Q. X. Liu, and Y. Fang, "Raman study on single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes with different laser excitation energies," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, no. 7, pp. 2386–2389, 2008.
- [158] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsa, and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 39, pp. 507–514, 2001.

- [159] Q. Peng, X. He, Y. Li, C. Wang, R. Wang, P. Hu, Y. Yan, and T. Sritharan, “Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 13, p. 5928, 2012.
- [160] S. Peretz and O. Regev, “Carbon nanotubes as nanocarriers in medicine,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 17, no. 6, pp. 360–368, 2012.
- [161] S. Peters, *Handbook of composites*. 2^{ème} Ed. Springer Science + Business Media, 1998.
- [162] M. Piggott, “The effect of the interface/interphase on fiber composite properties,” *Polymer Composites*, vol. 8, no. 5, pp. 291–297, 1987.
- [163] —, “The interface in carbon fibre composites,” *Carbon*, vol. 27, no. 5, pp. 657–662, 1989.
- [164] D. Poquillon, B. Viguier, and E. Andrieu, “Experimental data about mechanical behaviour during compression tests for various matted fibres,” *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 22, pp. 5963–5970, 2005.
- [165] H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, and M. S. P. Shaffer, “Carbon nanotube grafted carbon fibres : A study of wetting and fibre fragmentation,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 9, pp. 1107–1114, 2010.
- [166] H. Qian, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer, and A. Bismarck, “Carbon nanotube-based hierarchical composites : a review,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 23, p. 4751, 2010.
- [167] A. Rahaman and K. K. Kar, “Carbon nanomaterials grown on E-glass fibers and their application in composite,” *Composites Science and Technology*, vol. 101, pp. 1–10, 2014.
- [168] S. Rahmanian, A. R. Suraya, R. Zahari, and E. S. Zainudin, “Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber,” *Applied Surface Science*, vol. 271, pp. 424–428, 2013.
- [169] S. Rahmanian, K. S. Thean, A. R. Suraya, M. A. Shazed, M. A. Mohd Salleh, and H. M. Yusoff, “Carbon and glass hierarchical fibers : Influence of carbon nanotubes on tensile, flexural and impact properties of short fiber reinforced composites,” *Materials & Design*, vol. 43, pp. 10–16, 2013.
- [170] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, “Progress in superhydrophobic surface development,” *Soft Matter*, vol. 4, no. 2, pp. 224–240, 2008.
- [171] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - images, applications et développements,” *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [172] —, “Microscopie électronique à balayage - principe et équipement,” *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [173] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forró, “Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes,” *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 944, 1999.
- [174] J.-P. Salvetat-Delmotte and A. Rubio, “Mechanical properties of carbon nanotubes : a fiber digest for beginners,” *Carbon*, vol. 40, pp. 1729–1734, 2002.
- [175] C. F. Schaber, T. Heinlein, G. Keeley, J. J. Schneider, and S. N. Gorb, “Tribological properties of vertically aligned carbon nanotube arrays,” *Carbon*, vol. 94, pp. 396–404, 2015.
- [176] M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L. Y. Wei, and J. Bijwe, “Carbon fiber surfaces and composite interphases,” *Composites Science and Technology*, vol. 102, pp. 35–50, 2014.
- [177] Z. Shi, Y. Lian, F. H. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, H. Li, K. T. Yue, and S.-L. Zhang, “Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharged method,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, pp. 1031–1036, 2000.

- [178] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K. T. Yue, and S. Zhang, "Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method," *Carbon*, vol. 37, pp. 1449–1453, 1999.
- [179] H. Shimoda, B. Gao, X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu, and O. Zhou, "Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes : Storage capacity and electronics properties," *Physical Review Letters*, vol. 88, 015502, 2001.
- [180] C. Singh, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method," *Carbon*, vol. 41, pp. 359–368, 2003.
- [181] J.-M. Sénécot, "Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre," Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 2002.
- [182] Q. Song, K.-Z. Li, H.-L. Li, H.-J. Li, and C. Ren, "Grafting straight carbon nanotubes radially onto carbon fibers and their effect on the mechanical properties of carbon/carbon composites," *Carbon*, vol. 50, no. 10, pp. 3949–3952, 2012.
- [183] Q. Song, K.-Z. Li, L.-L. Zhang, L.-H. Qi, H.-J. Li, Q.-G. Fu, and H.-L. Deng, "Increasing mechanical strength retention rate of carbon/carbon composites after graphitization by grafting straight carbon nanotubes radially onto carbon fibers," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 560, pp. 831–836, 2013.
- [184] Q. Song, K. Li, H. Li, and Q. Fu, "Increasing the tensile property of unidirectional carbon/carbon composites by grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by electrophoretic deposition," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, no. 8, pp. 711–714, 2013.
- [185] Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. 43, pp. 1378–1385, 2005.
- [186] C.-H. Sun, F. Li, H.-M. Cheng, and G.-Q. Lu, "Fractal effects on the measurement of the specific surface areas of single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 43, no. 8, pp. 1785–1787, 2005.
- [187] H. Sun, P. La, Z. Zhu, W. Liang, B. Yang, X. Zhao, C. Pei, and A. Li, "Hydrophobic carbon nanotubes for removal of oils and organics from water," *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 20, pp. 6855–6861, 2014.
- [188] S. Suárez, A. Rosenkranz, C. Gachot, and F. Mücklich, "Enhanced tribological properties of MWCNT/Ni bulk composites – Influence of processing on friction and wear behaviour," *Carbon*, vol. 66, pp. 164–171, 2014.
- [189] J. Takadom, *Matériaux et surfaces en tribologie*. Paris : Lavoisier : Hermès science publications (Collection méthodes numériques), 2007.
- [190] E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, and T. W. Chou, "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 9, p. 6034, 2002.
- [191] E. T. Thostenson, S. Ziaee, and T.-W. Chou, "Processing and electrical properties of carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 6, pp. 801–804, 2009.
- [192] S. Toll, "Packing mechanics of fiber reinforcements," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, no. 8, pp. 1337–50, 1998.
- [193] M. Treacy, T. Ebbesen, and J. Gibson, "Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, pp. 678–680, 1996.
- [194] V. Turq, N. Ohmae, J. M. Martin, J. Fontaine, H. Kinoshita, and J. L. Loubet, "Influence of humidity on microtribology of vertically aligned carbon nanotube film," *Tribology Letters*, vol. 19, no. 1, pp. 23–28, 2005.

- [195] C. M. Van Wyk, "Note of the compressibility of wool," *Journal of the Textile Institute*, pp. T285–T292, 1946.
- [196] ———, "A study of the compressibility of wool, with special references to south africa merino wool," *Onderstepoort Journal of Veterinary Science and Animal Industry*, vol. 21, pp. 99–224, 1946.
- [197] V. Y. Varshayskii, "Basic characteristics of structure formation in fabrication of carbon fibres from different raw materials. Part 2 : Analysis of structural transformations. A review," *Fibre Chemistry*, vol. 26, no. 3, 1994.
- [198] C. S. Wang, G. T. Wu, and W. Z. Li, "Lithium insertion in ball-milled graphite," *Journal of Power Sources*, vol. 76, pp. 1–10, 1998.
- [199] C. Wang, X. He, L. Tong, Q. Peng, R. Wang, Y. Li, and Y. Li, "Theoretical prediction and experimental verification of pulling carbon nanotubes from carbon fiber prepared by chemical grafting method," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 50, pp. 1–10, 2013.
- [200] H. Wang, L. Chang, X. Yang, L. Yuan, L. Ye, Y. Zhu, A. T. Harris, A. I. Minett, P. Trimby, and K. Friedrich, "Anisotropy in tribological performances of long aligned carbon nanotubes/polymer composites," *Carbon*, vol. 67, pp. 38–47, 2014.
- [201] L. Wang, C. Li, Q. Zhou, F. Gu, and L. Zhang, "Controllable synthesis of carbon nanotubes with ultrafine inner diameters in ethanol flame," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 398, no. 1, pp. 18–22, 2007.
- [202] X. Wang, X. Y. Wang, and J. Xiao, "A non-linear analysis of the bending modulus of carbon nanotubes with rippling deformations," *Composite Structures*, vol. 69, no. 3, pp. 315–321, 2005.
- [203] X. Y. Wang and X. Wang, "Numerical simulation for bending modulus of carbon nanotubes and some explanations for experiment," *Composites Part B : Engineering*, vol. 35, no. 2, pp. 79–86, 2004.
- [204] X. X. Wang, J. N. Wang, and L. F. Su, "Preparation and electrochemical performance of ultra-short carbon nanotubes," *Journal of Power Sources*, vol. 186, no. 1, pp. 194–200, 2009.
- [205] A. Watzky and M.-A. Bueno, "L'elastica revisitée sous l'angle des efforts," in *20^{ème} Congrès Français de Mécanique*, 29 août - 2 septembre 2011, Besançon, Article de conférence.
- [206] N. N. Wenzel, "Surface roughness and contact angle," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 53, no. 9, pp. 1466–1467, 1949.
- [207] D. Wilson, "15 - A study of fabric-on-fabric dynamic friction," *Journal of the Textile Institute*, vol. 54, no. 4, pp. T143–T155, 1963.
- [208] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes," *Science*, vol. 277, no. 5334, pp. 1971–1975, 1997.
- [209] G. Wu, L. Ma, L. Liu, Y. Wang, F. Xie, Z. Zhong, M. Zhao, B. Jiang, and Y. Huang, "Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers," *Composites Part B : Engineering*, vol. 82, pp. 50–58, 2015.
- [210] X. B. Wu, P. Chen, J. Lin, and K. L. Tan, "Hydrogen uptake by carbon nanotubes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 25, pp. 261–265, 2000.
- [211] R. T. Yang, "Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited," *Carbon*, vol. 38, pp. 623–641, 2000.
- [212] X. Yao, Q. Han, and H. Xin, "Bending buckling behaviors of single- and multi-walled carbon nanotubes," *Computational Materials Science*, vol. 43, no. 4, pp. 579–590, 2008.

- [213] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 16, p. 2307, 1999.
- [214] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [215] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, 2000.
- [216] L. Yuan, T. Li, and K. Saito, "Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames," *Carbon*, vol. 41, no. 10, pp. 1889–1896, 2003.
- [217] L. Yuan, K. Saito, W. Hu, and Z. Chen, "Ethylene flame synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 346, pp. 23–28, 2001.
- [218] L. Yuan, K. Saito, C. Pan, F. A. Williams, and A. S. Gordon, "Nanotubes from methane flames," *Chemical Physics Letters*, vol. 340, pp. 237–241, 2001.
- [219] H. Zhang, Y. Liu, M. Kuwata, E. Bilotti, and T. Peijs, "Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 70, pp. 102–110, 2015.
- [220] L. C. Zhang, I. Zarudi, and K. Q. Xiao, "Novel behaviour of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes," *Wear*, vol. 261, no. 7-8, pp. 806–811, 2006.
- [221] Q. W. Zhang and B. Li, "Torsional behavior of single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 94, pp. 826–835, 2015.
- [222] R. L. Zhang, C. G. Wang, L. Liu, H. Z. Cui, and B. Gao, "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes/carbon nanotube/carbon fiber multiscale composite : Influence of a novel hierarchical reinforcement on the interfacial properties," *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 224–231, 2015.
- [223] S. Zhang, W. B. Liu, L. F. Hao, W. C. Jiao, F. Yang, and R. G. Wang, "Preparation of carbon nanotube/carbon fiber hybrid fiber by combining electrophoretic deposition and sizing process for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites," *Composites Science and Technology*, vol. 88, pp. 120–125, 2013.
- [224] F. Zhao and Y. Huang, "Preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane and carbon nanotube grafted carbon fiber hierarchical reinforcing structure," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 9, p. 2867, 2011.
- [225] F. Zhao, Y. Huang, L. Liu, Y. Bai, and L. Xu, "Formation of a carbon fiber/polyhedral oligomeric silsesquioxane/carbon nanotube hybrid reinforcement and its effect on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites," *Carbon*, vol. 49, no. 8, pp. 2624–2632, 2011.
- [226] J. Zhao, L. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai, J. Song, and Z. Liu, "Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers," *Carbon*, vol. 46, no. 2, pp. 380–383, 2008.
- [227] L. Zhao, Z.-B. Wang, X.-L. Sui, and G.-P. Yin, "Effect of multiwalled carbon nanotubes with different specific surface areas on the stability of supported Pt catalysts," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 637–643, 2014.
- [228] Z.-G. Zhao, L.-J. Ci, H.-M. Cheng, and J.-B. Bai, "The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers," *Carbon*, vol. 43, no. 3, pp. 663–665, 2005.
- [229] M. Zhou, K. Liu, J. Wan, X. Li, K. Jiang, H. Zeng, X. Zhang, Y. Meng, S. Wen, H. Zhu, and Y. Tian, "Anisotropic interfacial friction of inclined multiwall carbon nanotube array surface," *Carbon*, vol. 50, no. 15, pp. 5372–5379, 2012.

- [230] S. Zhu, C.-H. Su, S. L. Lehoczky, I. Muntele, and D. Ila, “Carbon nanotube growth on carbon fibers,” *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no. 10-11, pp. 1825–1828, 2003.
- [231] W. Zurek, D. Jankowiak, and I. Frydrych, “Surface frictional resistance of fabrics woven from filament yarns,” *Textile Research Journal*, vol. 55, no. 2, pp. 113–121, 1985.

Résumé

Le renfort des matériaux composites via la croissance de nanotubes de carbone (NTC) directement à la surface des renforts textiles permet d'augmenter certaines propriétés des composites. La méthode flamme est la technique facilement industrialisable à la continue qui permet de réaliser la croissance des NTC sur des textiles. Cependant un procédé à la continue va engendrer des contraintes sur les renforts, ainsi le but de ces travaux de doctorat est de déterminer le comportement des textiles après la croissance de NTC, sous différentes contraintes de type industrielles, et d'évaluer leur influence sur la mise en œuvre et les propriétés des matériaux composites.

Ces travaux ont mis en évidence la formation d'un film de transfert dès le début du frottement de surfaces textiles recouvertes de NTC contre une pièce métallique ou un autre textile de même nature. De plus, la présence des NTC a permis de mettre en évidence un comportement spécifique en indentation. La mouillabilité des surfaces avec une résine époxy n'est en revanche pas influencée par la présence des NTC, si ce n'est que très faiblement dans la dynamique du mouillage.

Il a été montré que les conditions de croissance des NTC, notamment la nature du catalyseur, avaient une influence sur la résistance à long terme du film de transfert formé après frottement, sur l'adhésion des NTC sur les fibres de renfort, ainsi que sur la dynamique du mouillage avec de la résine époxy.

Finalement, des matériaux composites ont été fabriqués avec des renforts avant et après usure de la surface présentant des NTC, dans le but d'étudier son influence sur les propriétés des composites. L'usure, se traduisant par la transformation des NTC en film de transfert, n'influence ni les propriétés électriques des matériaux, ni les propriétés mécaniques en flexion 3 points.

Mots-clés : textiles, nanotubes de carbone, frottement, usure, mouillage

Abstract

Reinforcement of composite materials with carbon nanotubes (CNTs) grafted on textiles provides an increase in the properties of the composites. The flame method is the most rapid and the easiest industrialized technique to realize the growth of CNTs on textile surfaces. At an industrial scale, some strains will be applied between the CNTs' growth step and the composite processing, which can cause damage on the CNTs and alter the positive contribution of the CNTs to the properties of composites. That is why the aim of this study is to determine the effect of different industrial stresses on the CNTs behaviour and their influence on the composite processing and composite properties.

In this work, we highlighted the formation of a transfer film, composed of CNTs, during the friction of the CNTs against metallic pieces or against the same fabric. The presence of the CNTs shows a particular behaviour in indentation. However, the wettability with an epoxy resin is not influenced by the CNTs, except a little in the dynamic of the wettability.

It has been shown that the growth condition of the CNTs, particularly the catalyst, has an influence on the long term resistivity of the transfer film formed by the friction, on the adhesion of the CNTs on the fibres and on the dynamic of the wettability with an epoxy resin.

Finally, composite materials composed of CNTs growth fabrics before and after the wear of the surface, were manufactured in order to study the influence of the wear on the properties of the composite material. It appears that, the wear, causing the formation of the transfer film, has no influence on the electrical and flexural properties of the composite material.

Keywords: textiles, carbon nanotubes, friction, wear, wettability