

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Année 2017

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

École Doctorale 269 Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur

Discipline : **Mécanique**

Présentée et soutenue publiquement

par

Claire GUIGNIER

8 juin 2017

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

Sous la direction de : Marie-Ange BUENO, Brigitte CAMILLIERI, Bernard DURAND

Jury :

| | | |
|------------------------|---|-----------------------|
| Pr Yannick DESPLANQUES | École Centrale de Lille | Président du jury |
| Pr Patricia KRAWCZAK | École Nationale Supérieure Mines Télécom Lille Douai | Rapporteur |
| Pr Patrick DE BAETS | Université de Ghent | Rapporteur |
| Pr Dominique POQUILLON | ENSIACET | Examineur |
| Pr Marie-Ange BUENO | Université de Haute-Alsace | Directeur de thèse |
| Dr Brigitte CAMILLIERI | Université de Haute-Alsace | Co-encadrant de thèse |
| Pr Bernard DURAND | Université de Haute-Alsace | Co-directeur de thèse |

Remerciements

Ces trois dernières années ont été marquées par le travail de doctorat que j'ai mené au sein du Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles. Je tiens tout d'abord à remercier Marie-Ange, ma directrice de thèse, de m'avoir proposé ce travail de thèse et de m'avoir convaincue que j'étais la bonne personne pour celui-ci. Je la remercie chaleureusement d'avoir cru en moi, et d'être restée disponible tout au long de ce travail et pour ces précieux conseils et remarques tout au long de ces travaux de thèse. Je remercie aussi mes co-directeurs de thèse, en particulier Brigitte, pour son aide sur les manipulations et les interprétations des essais d'indentation ainsi que ses conseils en tant que tuteur de mission enseignement. Finalement, je remercie Bernard Durand qui a été à l'origine de ce projet de doctorat.

Ce travail n'a été possible qu'avec le soutien de l'Université de Haute-Alsace ainsi que de la SATT Conectus Alsace, qui m'ont permis, à travers leur financement de me consacrer pleinement à ce doctorat.

Je souhaite remercier Hanae et tout particulièrement M. Le Huu, pour la patience dont ils ont fait preuve lors de nos conversations concernant le comportement des nanotubes de carbone. Un grand merci à Fabrice Laurent, qui m'a permis d'avoir accès à certains de ces résultats de thèse afin de pouvoir les comparer avec les miens.

J'adresse aussi mes profonds remerciements aux services administratifs et techniques, sans qui la vie au laboratoire serait plus difficile. Un grand merci à Agnès Schwob qui a ponctué les pauses cafés de son rire et de sa bonne humeur.

Arrivée au bout de cette expérience, je souhaite remercier ceux qui m'ont accompagnés et encouragés, en particuliers mes camarades de bureau Donia, Kevin, Clément et Housseem. De plus, je remercie l'ensemble des doctorants du laboratoire grâce à qui il règne une ambiance sérieuse teintée de bonne humeur. Merci à Pauline, Safi, Mathieu, Aurélie, Antoine, Donia, Clément, Neda, Elham, Carole, Emna pour toutes ces pauses café permettant de se changer les idées, de discuter et ainsi de prendre du recul sur le travail en cours. Je remercie plus particulièrement Donia et Emna pour la relecture de mon manuscrit et pour leurs conseils.

Finalement, je souhaite remercier David pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse et pour ces encouragements constants et indéfectibles. Merci à ma sœur pour tous ses conseils ainsi que mes parents, qui m'ont toujours soutenue et cru en moi.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Remerciements | iii |
| Table des matières | vii |
| Liste des figures | xiv |
| Liste des tableaux | xv |
| Introduction | 1 |
| 1 Contexte - État de l'art | 3 |
| 1.1 Matériaux composites | 4 |
| 1.1.1 Matrices organiques | 4 |
| 1.1.2 Renforts textiles | 7 |
| 1.1.3 Charges et adjuvants | 15 |
| 1.1.4 Procédés de fabrication | 16 |
| 1.1.5 Interface renfort/matrice | 19 |
| 1.1.6 Rupture des composites | 19 |
| 1.2 Nanotubes de carbone | 21 |
| 1.2.1 Structure des nanotubes de carbone | 21 |
| 1.2.2 Techniques conventionnelles de fabrication | 23 |
| 1.2.3 Caractérisation structurale des NTC | 27 |
| 1.2.4 Propriétés des nanotubes de carbone | 28 |
| 1.2.5 Domaines d'utilisation des nanotubes de carbone | 31 |
| 1.3 Fonctionnalisation des renforts fibreux par les nanotubes de carbone | 35 |
| 1.3.1 Techniques de fonctionnalisation des NTC sur les fibres | 35 |
| 1.3.2 Propriétés des fibres recouvertes de NTC | 44 |
| 1.3.3 Propriétés des composites | 47 |
| 1.4 Enjeu et problématique du greffage sur les fibres | 48 |
| 2 Matériaux et caractérisation physico-chimique | 49 |
| 2.1 Matériaux textiles et croissance des nanotubes de carbone | 50 |
| 2.1.1 Tissus initiaux | 50 |
| 2.1.2 Croissance des nanotubes de carbone par la méthode flamme | 51 |
| 2.2 Caractérisation mécanique des surfaces textiles | 56 |
| 2.2.1 Rappels sur la théorie de Hertz | 56 |
| 2.2.2 Détermination du module de Hertz du couple acier-textile et du module de Young de la surface | 56 |
| 2.3 Caractérisation physico-chimique de la surface et des NTC | 60 |
| 2.3.1 Caractérisation morphologique de la surface par Microscopie Électronique à Balayage | 61 |
| 2.3.2 Caractérisation structurale des NTC par Spectroscopie Raman | 67 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.3.3 | Analyse chimique de la surface par EDX | 72 |
| 2.4 | Caractérisation de l'adhésion des NTC sur le renfort | 73 |
| 2.4.1 | Présentation et principe | 76 |
| 2.4.2 | Mise en place du protocole de mesure | 77 |
| 2.4.3 | Influence des conditions de croissance des NTC sur l'adhésion des NTC | 80 |
| 2.4.4 | Influence de la matière des renforts sur l'adhésion | 83 |
| 2.4.5 | Influence de l'armure d'une surface en verre sur l'adhésion des NTC | 85 |
| 2.5 | Conclusion | 88 |
| 3 | Tribologie des tissus après croissance de NTC | 89 |
| 3.1 | Tribologie | 90 |
| 3.1.1 | Généralités sur le frottement | 90 |
| 3.1.2 | Frottement des surfaces textiles | 92 |
| 3.2 | Réalisation des essais de frottement | 93 |
| 3.2.1 | Conditions de frottement | 93 |
| 3.2.2 | Macrotribomètre linéaire alternatif | 96 |
| 3.2.3 | Géométrie des frotteurs | 96 |
| 3.2.4 | Conditions finales des essais | 97 |
| 3.3 | Pressions de contact - aire de contact réelle | 97 |
| 3.3.1 | Méthode de calcul | 97 |
| 3.3.2 | Calcul des incertitudes relatives | 97 |
| 3.3.3 | Résultats | 98 |
| 3.4 | Étude de la résistance sur le long terme des NTC | 100 |
| 3.4.1 | Essais préliminaires | 100 |
| 3.4.2 | Influence de la charge sur le frottement | 107 |
| 3.4.3 | Mise en évidence de l'usure des NTC | 112 |
| 3.4.4 | Influence de la pression sur l'usure de la surface | 115 |
| 3.4.5 | Influence de l'état de surface | 116 |
| 3.4.6 | Influence des conditions de croissance des NTC | 118 |
| 3.5 | Étude statistique du frottement à l'échelle industrielle | 120 |
| 3.5.1 | Influence de la matière du renfort | 120 |
| 3.5.2 | Influence des conditions de croissance des NTC | 120 |
| 3.5.3 | Caractérisation de l'usure occasionnée | 121 |
| 3.5.4 | Détermination des interactions liées au frottement | 128 |
| 3.6 | Influence de l'humidité et de la température sur le frottement | 136 |
| 3.7 | Détermination de la surface réellement usée, en lien avec l'armure et la charge | 136 |
| 3.7.1 | Surfaces initiales | 138 |
| 3.7.2 | Étude théorique | 138 |
| 3.7.3 | Étude expérimentale | 144 |
| 3.8 | Conclusion | 146 |
| 4 | Comportement des tissus greffés de NTC lors de la mise en œuvre des composites | 147 |
| 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 |
| 5 | Influence de l'usure des NTC sur le comportement des composites | 181 |
| 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 |
| | Conclusions et perspectives | 195 |
| | Références bibliographiques | 212 |
| | Résumé | 213 |

Liste des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Réaction d'estérification-condensation permettant l'obtention d'un polyester insaturé [102]. | 5 |
| 1.2 | Motif de base d'une résine époxy. | 6 |
| 1.3 | Formule chimique développée de la DGEBA [12]. | 6 |
| 1.4 | Réaction de formation de la DGEBA [12]. | 6 |
| 1.5 | Réaction de réticulation des résines époxy via des composés de type amines [12]. | 7 |
| 1.6 | Schéma du procédé d'étirage mécanique du verre [19]. | 9 |
| 1.7 | Schéma des étapes de fabrication des fibres de carbone haut module (HM), haute résistance (HR) [62]. | 10 |
| 1.8 | Réaction de carbonisation des fibres de PAN [26]. | 11 |
| 1.9 | Structure des fibres de carbone [149]. | 12 |
| 1.10 | Renforts 1D [100]. | 14 |
| 1.11 | Renforts surfaciques. | 14 |
| 1.12 | Armures courantes utilisées en renfort de composites. | 15 |
| 1.13 | Différentes techniques de tricot : tricot trame (a) et tricot chaîne (b) [31]. | 15 |
| 1.14 | Renfort 3D. | 16 |
| 1.15 | Schématisation du procédé de moulage au contact ou à la continue [19]. | 17 |
| 1.16 | Schématisation du procédé par enroulement filamentaire et du principe de d'élaboration de pré-imprégnés [19]. | 18 |
| 1.17 | Schématisation des sollicitations auxquelles les renforts sont soumis lors du procédé de moulage au contact. | 18 |
| 1.18 | Schématisation de l'interface fibre / matrice [18]. | 19 |
| 1.19 | Phénomènes de rupture des composites. | 20 |
| 1.20 | Enroulement d'un feuillet de graphène pour former un nanotube de carbone [8]. . | 21 |
| 1.21 | Différentes structures de NTC selon la nature de l'enroulement [99]. | 22 |
| 1.22 | Nanotube de carbone à simple feuillet et faisceau de SWCNT. | 23 |
| 1.23 | Schématisation des NTC multi-parois (a) [99] et observation au TEM de NTC multi-parois à 5 feuillets (b), 2 feuillets (c) et 7 feuillets (d) [98]. | 23 |
| 1.24 | Schématisation des principales techniques de fabrication des NTC [56] | 24 |
| 1.25 | Nanomatériaux produits par la méthode flamme : a) nanotubes de carbone simple-paroi ; b) nanotubes de carbone multi-parois ; c) nanotubes de carbone avec des oignons carbonés ; d) nano et micro-diamants [54]. | 26 |
| 1.26 | Mécanisme de croissance des NTC [8]. | 27 |
| 1.27 | Principe de libération d'un actif médicamenteux dans une cellule eucaryote avec et sans NTC. (a) : liposome comme vecteur médicamenteux ; (b) : NTC vecteur médicamenteux, mécanisme endocytose-phagocytose ; (c) : NTC vecteur médicamenteux, mécanisme de diffusion passive ; (d) : NTC-liposomes conjugués [160]. . | 32 |
| 1.28 | Schéma des techniques de renforcement des composites à fibres de renfort par les NTC [166]. | 33 |
| 1.29 | Principe de renforcement des fibres par les NTC via un revêtement [131]. | 36 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.30 | Fibres de carbone fonctionnalisées par différents revêtements contenant des nanotubes de carbone. | 36 |
| 1.31 | Réactions de greffage chimique entre les fibres de carbone et les NTC [119]. | 37 |
| 1.32 | Schématisation des étapes de greffage des NTC sur les fibres de carbone via le dendrimère PAMAM [159]. | 38 |
| 1.33 | Surface de fibres de carbone après greffage chimique de nanotubes de carbone suivant différentes méthodes. | 38 |
| 1.34 | État de surface de fibres après greffage par électrophorèse de nanotubes de carbone. | 40 |
| 1.35 | Schématisation du procédé de dépôt par électrophorèse à la continue [81]. | 40 |
| 1.36 | Fibres de carbone après croissance de NTC à leur surface dans différentes conditions. | 42 |
| 1.37 | Fibres de verre après croissance de NTC à leur surface dans différentes conditions. | 42 |
| 1.38 | Fibres de carbone (a) avant croissance des NTC, et (b-c) après croissance des NTC via une flamme à l'éthanol [61]. | 43 |
| 1.39 | Fibres de carbone après croissance de NTC via une flamme à l'oxygène-acétylène [156]. | 44 |
| 2.1 | Tissus et armures en verre. | 51 |
| 2.2 | Tissus et armures en carbone. | 52 |
| 2.3 | Schématisation du procédé flamme [121]. | 53 |
| 2.4 | Photographie du montage du procédé flamme [121]. | 54 |
| 2.5 | Courbe obtenue lors d'un essai d'indentation. | 58 |
| 2.6 | Influence du nombre de cycle sur les courbes de charge-décharge. | 59 |
| 2.7 | Détermination des différentes zones d'indentation sur les courbes expérimentales obtenues. | 60 |
| 2.8 | Courbes expérimentales et leurs courbes issues de l'ajustement selon la théorie de Hertz pour les trois surfaces étudiées. | 61 |
| 2.9 | Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage [172]. | 62 |
| 2.10 | Différents états de surface des fibres de carbone. | 63 |
| 2.11 | Croissance de NTC sur des renforts en carbone avec différents catalyseurs. | 64 |
| 2.12 | Croissance de NTC sur des renforts en verre avec différents catalyseurs. | 65 |
| 2.13 | Évolution des diamètres selon le catalyseur et la nature de la surface utilisée. | 66 |
| 2.14 | États d'énergie impliqués lors de la spectroscopie Raman. | 67 |
| 2.15 | Spectres Raman caractéristiques des différentes espèces carbonées. | 68 |
| 2.16 | Spectres Raman obtenus sur les surfaces en carbone. | 70 |
| 2.17 | Spectres Raman obtenus sur les surfaces en carbone. | 71 |
| 2.18 | Spectres EDX obtenus pour les surfaces en carbone après croissance de NTC avec catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide. | 73 |
| 2.19 | Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 | 74 |
| 2.20 | Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. | 75 |
| 2.21 | Appareillage utilisé pour les essais d'adhésion. | 76 |
| 2.22 | Principe des essais d'adhésion. | 77 |
| 2.23 | Allure des courbes obtenues sous différentes charges et pour les deux adhésifs et les catalyseurs Ferrofluide et Fe_3O_4 | 78 |
| 2.24 | Images MEB des différents mécanismes observés sur les surfaces textiles. Les mécanismes de (a) à (c) se produisent pour les deux adhésifs alors que le cas (d) n'est visible que pour l'adhésif faible. | 79 |
| 2.25 | Images MEB des différents phénomènes observés sur les bandes adhésives. Le mécanisme (a) se produit pour les deux adhésifs alors que le mécanisme (b) se produit uniquement pour l'adhésif faible et les mécanismes de (c) et (d) se produisent pour l'adhésif fort. | 80 |

| | | |
|------|--|-----|
| 2.26 | Courbes d'adhésion pour le carbone selon les différents catalyseurs. | 81 |
| 2.27 | Influence du catalyseur sur l'adhésion des NTC sur le carbone. | 82 |
| 2.28 | Courbes d'adhésion pour le verre selon les différents catalyseurs. | 83 |
| 2.29 | Influence du catalyseur sur l'adhésion des NTC sur le verre. | 84 |
| 2.30 | Influence de la matière sur l'adhésion des NTC pour chaque catalyseur. | 84 |
| 2.31 | Composition chimique des surfaces textiles. | 85 |
| 2.32 | Courbes d'adhésion pour le verre, avec le catalyseur Ferrofluide, selon les différentes armures. | 86 |
| 2.33 | Influence de l'armure sur l'adhésion des NTC. | 87 |
| | | |
| 3.1 | Lois de frottement | 91 |
| 3.2 | Schématisation des étapes du procédé de fabrication des composites avec la croissance des NTC. | 94 |
| 3.3 | Schématisation des étapes du procédé de fabrication des nanotubes de carbone à la continue par la méthode flamme. | 95 |
| 3.4 | Schématisation du système de type cabestan à l'équilibre. | 95 |
| 3.5 | Macrotribomètre alternatif et linéaire. | 96 |
| 3.6 | Géométrie et photo du frotteur cylindrique. | 97 |
| 3.7 | Évolution des premiers cycles de frottement force-déplacement pour les surfaces avec et sans NTC. | 100 |
| 3.8 | Différents cas de figures de franchissement des rugosités liées à la visibilité des trames par le frotteur. | 101 |
| 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). | 102 |
| 3.10 | Évolution des cycles de frottement fonction du nombre de cycles, pour la surface en carbone UD avec NTC. | 102 |
| 3.11 | Détermination de la zone de calcul du COF moyen par cycle. | 103 |
| 3.12 | Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les surfaces en carbone UD avec et sans NTC. | 103 |
| 3.13 | Mécanisme d'usure de la surface après croissance des NTC. | 105 |
| 3.14 | Modèle phénoménologique de l'usure de la surface après croissance des NTC, en fonction du nombre de cycles. | 106 |
| 3.15 | Évolution du coefficient de frottement pour les surfaces en carbone UD après croissance de NTC et sous différentes pressions. | 106 |
| 3.16 | Évolution du coefficient de frottement moyen en fonction de la charge normale pour les surfaces en carbone UD après croissance de NTC. | 107 |
| 3.17 | Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone ensimé. | 108 |
| 3.18 | Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone désensimé. | 109 |
| 3.19 | Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone passé à la flamme. | 110 |
| 3.20 | Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 | 111 |
| 3.21 | Évolution des COF en fonction de la pression appliquée, pour le carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. | 111 |
| 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]. | 112 |
| 3.23 | Mécanisme d'usure des NTC. | 113 |
| 3.24 | Formation d'un film de transfert compact constitué de NTC [150]. | 114 |
| 3.25 | Formation d'un film de transfert constitué de NTC [175]. | 114 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.26 | Mise en évidence de l'orientation des NTC quel que soit l'angle initial avec le frottement [229]. | 114 |
| 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 | 115 |
| 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. | 116 |
| 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. | 117 |
| 3.30 | Aspect des fibres de carbone ensimées avant et après le frottement. | 117 |
| 3.31 | Aspect des fibres de carbone désensimées avant et après le frottement. | 118 |
| 3.32 | Aspect des fibres de carbone passées à la flamme avant et après le frottement. | 119 |
| 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. | 119 |
| 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 | 121 |
| 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. | 122 |
| 3.36 | Évolution de l'état de surface des NTC dès les premiers cycles de frottement. | 122 |
| 3.37 | Spectres EDX obtenus pour les surfaces en carbone après croissance des NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide après 10 cycles de frottement. | 123 |
| 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. | 124 |
| 3.39 | Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide, après 10 cycles de frottement. | 125 |
| 3.40 | Spectres Raman obtenus sur les surfaces en carbone après usure de la surface. | 126 |
| 3.41 | Estimation de la proportion de défauts ainsi que la proportion de carbone amorphe dans les structures étudiées. | 127 |
| 3.42 | Schématisation des différentes interactions entre le frotteur et les NTC. | 128 |
| 3.43 | Observations MEB du revêtement DLC. | 129 |
| 3.44 | Géométrie et photos du frotteur de type pion. | 130 |
| 3.45 | Évolution des COF moyens obtenus lors des essais avec les frotteurs pion en DLC et en acier inoxydable. | 131 |
| 3.46 | Schématisation des interactions qui ont lieu selon les différents frotteurs et les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide. | 133 |
| 3.47 | Coefficients de frottement moyens au premier cycle de frottement pour les deux frotteurs utilisés et les 3 catalyseurs étudiés. | 134 |
| 3.48 | Schématisation de la flexion d'un NTC selon le modèle de Watzky. | 134 |
| 3.49 | Influence de la température et de l'humidité relative sur le coefficient de frottement. | 137 |
| 3.50 | Contact entre deux surfaces rugueuses sous différentes charges normales [189]. | 137 |
| 3.51 | Schématisation des différentes armures étudiées avec leurs coupes en chaîne et en trame. | 138 |
| 3.52 | Schématisation d'une ellipse et de ses cercles équivalents aux sommets. | 139 |
| 3.53 | Schématisation des zones de contact pour les différentes armures étudiées. | 140 |
| 3.54 | Schématisation du contact considéré lors de l'approximation de la théorie de Hertz. | 140 |
| 3.55 | Évolution du rapport de surface réelle d'usure théorique pour les différentes surfaces étudiées. | 144 |
| 3.56 | Aspects des surfaces avant et après frottement. | 145 |
| 3.57 | Comparaison des rapports de surface réelle d'usure entre les résultats théoriques et expérimentaux. | 145 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.1 | Principe de l'essai d'indentation. | 149 |
| 4.2 | Courbes d'indentation pour les surfaces en carbone avec et sans NTC. | 151 |
| 4.3 | Répartition en épaisseur des NTC sur la surface. | 151 |
| 4.4 | Observations MEB du carbone UD avant et après indentation. | 152 |
| 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. | 153 |
| 4.6 | Courbes d'indentation force - épaisseur représentatives des trois états de surface. | 154 |
| 4.7 | Évolution de l'épaisseur minimale du renfort en fonction du cycle d'indentation et de l'état de surface. | 155 |
| 4.8 | Évolution de l'hystérèse d'indentation du renfort en fonction du cycle d'indentation et de l'état de surface. | 156 |
| 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 | 157 |
| 4.10 | Courbes d'indentation force - épaisseur présentant des décrochements pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide. | 157 |
| 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. | 157 |
| 4.12 | Courbes d'indentation épaisseur - pression représentatives des trois états de surface. | 158 |
| 4.13 | Différents phénomènes de mouillage. | 160 |
| 4.14 | Hydrophilité et hydrophobicité des surfaces. | 160 |
| 4.15 | Phénomènes de mouillage sur les surfaces texturées. | 161 |
| 4.16 | Phénomènes de mouillage sur les surfaces poreuses. | 162 |
| 4.17 | Représentation des deux phases de progression d'une goutte dans une surface textile [76]. | 163 |
| 4.18 | Schématisation des phénomènes de gravité et de capillarité qui entrent en jeu dans l'imprégnation de la résine sur un textile [86]. | 164 |
| 4.19 | Schématisation de l'appareil utilisé pour le mouillage. | 165 |
| 4.20 | Mesure des angles de contact via Image J. | 165 |
| 4.21 | Schématisation des différentes étapes du protocole de dépose d'une goutte de résine : (a) dépose de la résine, (b) dépose du durcisseur, (c) mélange vigoureux des deux composants pendant 2,5 min, (d) prélèvement à la micropipette, (e) dépose de la goutte à $t = 3$ min sur la surface textile et observation par caméra. | 166 |
| 4.22 | Mouillage de l'eau sur la surface en carbone ensimée. | 167 |
| 4.23 | Mouillage de l'eau sur la surface en carbone désensimée. | 167 |
| 4.24 | Mouillage de l'eau sur la surface en carbone passée à la flamme. | 167 |
| 4.25 | Mouillage de l'eau sur la surface en carbone après croissance de NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide. | 168 |
| 4.26 | Angles de contact avec l'eau pour les surfaces en carbone après croissance des NTC avec les deux catalyseurs. | 168 |
| 4.27 | Évolution de l'angle de contact de gouttes d'eau en fonction de l'état de surface des NTC. | 169 |
| 4.28 | Différents positionnements des gouttes d'eau sur la surface lors de la dépose. | 170 |
| 4.29 | Évolution de l'aspect des gouttes durant le mouillage. | 171 |
| 4.30 | Évolution des paramètres des gouttes en fonction de l'état de surface. | 171 |
| 4.31 | Évolution des paramètres des gouttes en fonction de l'usure des surfaces après croissance des NTC. | 172 |
| 4.32 | Temps nécessaire pour que les gouttes de résines atteignent un angle de contact de 30° pour toutes les surfaces étudiées. | 173 |
| 4.33 | Approximation par la Loi de Tanner. | 174 |
| 4.34 | Géométrie et photo du frotteur rectangulaire utilisé pour les essais de fretting. | 177 |

| | | |
|------|---|-----|
| 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. | 178 |
| 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. | 178 |
| 4.37 | État de surface de l'échantillon supérieur, avant frottement. | 179 |
| 4.38 | État de surface de l'échantillon supérieur, après 5 cycles de frottement. | 179 |
| 5.1 | Renfort non-tissé de carbone après croissance des nanotubes de carbone. | 182 |
| 5.2 | Usure des nanotubes de carbone sur une fibre unique par frottement et par compression. | 183 |
| 5.3 | Usure des nanotubes de carbone sur plusieurs fibres amalgamées par frottement et par compression. | 183 |
| 5.4 | Réalisation de l'usure des renforts par compression. | 185 |
| 5.5 | Réalisation des composites par moulage au contact. | 185 |
| 5.6 | Matériaux composites finis. | 186 |
| 5.7 | Mesure de la résistance transversale du matériau composite. | 187 |
| 5.8 | Mesure de la résistance longitudinale du matériau composite. | 187 |
| 5.9 | Courbes résistance en fonction du courant en transversal pour les composites avant et après usure de la surface. | 189 |
| 5.10 | Courbes résistance en fonction du courant en longitudinal pour les composites avant et après usure de la surface. | 189 |
| 5.11 | Valeurs de résistivités obtenues en transversal et en longitudinal. | 190 |
| 5.12 | Détermination des propriétés mécaniques par flexion 3 points. | 190 |
| 5.13 | Courbes de flexion obtenues pour les composites avec les NTC. | 191 |
| 5.14 | Comparaison des propriétés mécaniques en flexion obtenues pour les composites avant et après usure. | 192 |
| 5.15 | Observations MEB de la rupture : (a) vue générale, (b-c) fibre déchaussée, (d) interface fibre/matrice | 193 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Composition (%) des différents verres [20]. | 8 |
| 1.2 | Propriétés des différentes fibres de verres [20]. | 10 |
| 1.3 | Propriétés mécaniques des différentes fibres de carbone [62]. | 13 |
| 1.4 | Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone | 29 |
| 1.5 | Augmentation en pourcentage des propriétés en traction des fibres de renfort fonctionnalisées par les NTC, et de la résistance au cisaillement de l'interface (IFSS). | 45 |
| 1.6 | Augmentation en pourcentage des propriétés des composites renforcés via l'utilisation de NTC. | 47 |
| 2.1 | Caractéristiques géométriques des différentes armures. | 52 |
| 2.2 | Caractéristiques des catalyseurs utilisés. | 55 |
| 2.3 | Résultats de la théorie de Hertz [22]. | 57 |
| 2.4 | Modules de Hertz et de Young obtenus pour les trois surfaces. | 60 |
| 2.5 | Diamètre en nm des NTC obtenus. | 66 |
| 2.6 | Estimation obtenue des proportions de défauts et de carbone amorphe des NTC produits. | 71 |
| 2.7 | Énergies de dissociation de différentes liaisons chimiques [128]. | 85 |
| 3.1 | Calcul des surfaces de contact et des pressions de contact pour la surface Carbone UD selon une géométrie Cylindre-Plan. | 98 |
| 3.2 | Calcul des surfaces de contact et des pressions de contact pour la surface Carbone Toile-UD selon une géométrie Cylindre-Plan. | 99 |
| 3.3 | Calcul des surfaces de contact et des pressions de contact pour la surface Verre Toile-UD selon une géométrie Cylindre-Plan. | 99 |
| 3.4 | Estimations des proportions de défauts et de carbone amorphe des NTC avant et après usure de la surface. | 127 |
| 4.1 | Propriétés physiques du complexe EPOLAM 2020. | 164 |
| 5.1 | Résultats obtenus lors de la mesure de la résistance instantanée (Ω) en transversal et en longitudinal. | 188 |
| 5.2 | Résultats obtenus pour les essais de flexion 3 points. | 192 |

Introduction

Contexte

Depuis leur découverte en 1991 par Sumio Iijima, les nanotubes de carbone (NTC), qui possèdent des propriétés performantes, sont à l'origine de grandes ambitions dans de nombreux domaines. Ils peuvent se comporter comme des conducteurs ou des semi-conducteurs d'électricité, supportant ainsi des charges de courant importantes. De plus, les nanotubes de carbone présentent des surfaces spécifiques très élevées ce qui en fait de bons candidats pour améliorer l'efficacité des électrodes des batteries au lithium. L'utilisation des nanotubes de carbone dans le domaine médical et biomédical est lui aussi très vaste étant donné que ce sont des matériaux hautement bio-compatibles. Il est ainsi envisagé de les utiliser comme vecteur de médicament. Finalement, les propriétés mécaniques remarquables des nanotubes de carbone alliant une résistance mécanique supérieure à celle de l'acier ainsi qu'une grande légèreté et flexibilité en font un matériau de choix pour renforcer des matériaux. Actuellement, ils sont déjà utilisés pour renforcer les tuyaux en béton et les canalisations en polyéthylène. Ils sont naturellement étudiés dans le but de renforcer les matériaux composites à hautes performances. Tout d'abord, ils ont été dispersés dans les résines, mais l'augmentation des performances obtenue était moindre que celle espérée. La recherche se tourne actuellement vers la fonctionnalisation des renforts textiles par les nanotubes de carbone afin de renforcer directement l'interface fibre/matrice, fondamentale dans les propriétés finales du matériau composite. Pour ce faire de nombreuses techniques ont été adaptées à des substrats fibreux. Ces techniques sont actuellement mises en œuvre à l'échelle des laboratoires, et un des freins à leurs industrialisations et à leur expansion réside dans leur difficulté, leur temps de croissance et donc leur coût de production. Une méthode particulière de production des NTC, adaptée à la croissance rapide des nanotubes de carbone directement sur un substrat donné est propice à l'industrialisation : c'est la méthode flamme.

Au sein de l'Université de Haute-Alsace, une méthode flamme particulière a été inventée par le Professeur Jean-Baptiste Donnet [55, 54]. Cette méthode a été adaptée aux renforts textiles au Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT) dans le cadre du projet Nanograph soutenu par la SATT Conectus [64]. Les travaux menés ont alors porté sur l'optimisation de la croissance des nanotubes de carbone sur des substrats textiles constitués de fibres de carbone ou de fibres de verre, sur leur caractérisation ainsi que leur application aux matériaux composites. Ces travaux ont permis de mettre en évidence que la méthode flamme, adaptée aux renforts textiles, permet une fonctionnalisation rapide des renforts, rendant ainsi possible son industrialisation à la continue. De plus, certaines propriétés des matériaux composites renforcés avec des nanotubes de carbone sont augmentées en particulier la résistivité électrique et dans une moindre mesure le module de Young.

Néanmoins, toutes les études reportées dans la littérature [121, 219, 60] sont réalisées à base de renforts élaborés en laboratoire et donc ayant subi un minimum de manipulations avant leur incorporation au sein du matériau composite.

La présente thèse se situe dans le contexte de l'utilisation industrielle de renforts comportant des NTC en vue de la fabrication de pièces composites. En partant du constat que l'industrialisation de ces procédés va engendrer l'apparition de contraintes sur les renforts, il est nécessaire

d'étudier leurs conséquences sur les nanotubes de carbone. Cela risque d'impacter la mise en œuvre des matériaux composites ainsi que leurs propriétés. Ce projet a donc une importance majeure étant donné qu'il a pour objectif de déterminer si une industrialisation potentielle du procédé ne va pas détériorer les surfaces et réduire l'apport lié à la présence des nanotubes de carbone sur les renforts.

Objectifs

Les actions menées au cours de ces travaux de thèse ont été multiples et diverses. Tout d'abord, nous avons déterminé la nature des différentes contraintes appliquées sur les renforts au cours d'un procédé industrialisé. Les contraintes retenues pour ces études sont le frottement du renfort contre une pièce métallique (de type emballage), l'arrachage du revêtement de NTC lors du déroulement du renfort, ainsi que la compression du renfort et le micro-frottement entre deux plis de renforts qui peuvent avoir lieu lors du débullage dans le cas d'une mise en œuvre des matériaux composites par moulage au contact.

Ainsi le comportement au frottement de renforts textiles recouverts de NTC a été étudié et les mécanismes d'usure mis en jeu identifiés. L'interface obtenue a alors été caractérisée par voie physico-chimique.

De plus, le comportement des surfaces aux contraintes de mouillabilité des renforts avec une résine époxy a été étudié avant et après usure.

Finalement, nous avons souhaité déterminer l'influence de ces différentes contraintes sur les propriétés mécaniques et électriques des matériaux composites fabriqués avec des renforts ayant subi des contraintes, similaires à un frottement contre une pièce métallique.

Plan

Le doctorat a débuté par une étude de l'état de l'art sur les matériaux composites ainsi que les contraintes appliquées lors de la mise en œuvre, puis sur les nanotubes de carbone et est présentée au Chapitre 1. Dans ce même chapitre, nous présenterons les différentes techniques permettant de fonctionnaliser les renforts textiles avec des nanotubes de carbone ainsi que l'état des connaissances sur les propriétés des matériaux composites renforcés de nanotubes de carbone.

Le Chapitre 2 va mettre en avant les différents matériaux utilisés ainsi que les conditions de croissance des nanotubes de carbone. Il va aussi permettre de caractériser mécaniquement les renforts textiles ainsi que de déterminer la physico-chimie de la surface, en particulier des nanotubes de carbone. Par la suite, l'interface entre les fibres de renfort et les nanotubes de carbone va directement être caractérisée par la mesure de l'adhésion des nanotubes sur les fibres.

Le Chapitre 3 va présenter les résultats obtenus concernant le comportement tribologique des tissus après la croissance des nanotubes de carbone. La modification du comportement de la surface, due à la présence des nanotubes est mise en évidence, ainsi que l'influence des conditions de fabrication des nanotubes. De plus, l'usure des nanotubes de carbone y est caractérisée, complétée de leur analyse physico-chimique.

Par la suite, le Chapitre 4 va exposer le comportement des tissus après la croissance de nanotubes soumis à des contraintes liées à la mise en œuvre des composites, en particulier la compression des renforts, la problématique de mouillabilité des renforts ainsi qu'aux micro-frottements apparaissant entre plusieurs plis.

Finalement, des matériaux composites constitués de renforts après croissance de nanotubes de carbone avant et après une sollicitation équivalente au frottement contre un emballage ont été réalisés. Le Chapitre 5 étudie l'influence de l'usure de la surface avec des nanotubes de carbone sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites obtenus.

Chapitre 1

Contexte - État de l'art

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 1.1 Matériaux composites | 4 |
| 1.1.1 Matrices organiques | 4 |
| 1.1.2 Renforts textiles | 7 |
| 1.1.3 Charges et adjuvants | 15 |
| 1.1.4 Procédés de fabrication | 16 |
| 1.1.5 Interface renfort/matrice | 19 |
| 1.1.6 Rupture des composites | 19 |
| 1.2 Nanotubes de carbone | 21 |
| 1.2.1 Structure des nanotubes de carbone | 21 |
| 1.2.2 Techniques conventionnelles de fabrication | 23 |
| 1.2.3 Caractérisation structurale des NTC | 27 |
| 1.2.4 Propriétés des nanotubes de carbone | 28 |
| 1.2.5 Domaines d'utilisation des nanotubes de carbone | 31 |
| 1.3 Fonctionnalisation des renforts fibreux par les nanotubes de carbone | 35 |
| 1.3.1 Techniques de fonctionnalisation des NTC sur les fibres | 35 |
| 1.3.2 Propriétés des fibres recouvertes de NTC | 44 |
| 1.3.3 Propriétés des composites | 47 |
| 1.4 Enjeu et problématique du greffage sur les fibres | 48 |

Ce chapitre va permettre de situer le contexte de ces travaux de thèse ainsi que de présenter leur intérêt grandissant dans le domaine des composites. Je commencerai tout d'abord par présenter les matériaux composites, constitués d'une résine organique ainsi que d'un renfort textile. La fabrication de telles structures passe par la formation d'une interface entre les fibres de renfort et la résine, dont la qualité conditionne les propriétés des composites. Par la suite, j'expliquerai ce que sont les nanotubes de carbone, leurs propriétés, leurs domaines d'utilisation, pour finalement voir qu'ils sont de plus en plus étudiés pour renforcer les matériaux composites. Je m'intéresserai tout particulièrement à l'apport des nanotubes de carbone à la surface des renforts textiles sur les propriétés des matériaux composites obtenus. Cela m'amènera à des considérations de type industrielles qui vont conduire à la définition de la problématique de ma thèse.

1.1 Matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués d'au minimum deux matériaux différents, ce qui leur confère des propriétés hybrides issues des différentes propriétés des matériaux utilisés. De manière générale, les matériaux composites sont composés de deux phases principales : de fibres de renforts et d'une matrice.

Les composites à renfort fibreux sont constitués d'une matrice organique (par exemple de type époxy), d'un renfort fibreux (sous différentes formes), et d'autres constituants facilitant leur mise en œuvre. Lors de l'élaboration d'un composite, la formation de l'interface entre le renfort textile et la matrice est une étape clé car elle conditionne les propriétés du composite final. En effet, si les liaisons au sein de l'interface sont parfaites, les contraintes sont transférées de la matrice au renfort fibreux, permettant ainsi une bonne résistance à différentes sollicitations. Cependant, si l'interface est faible, le transfert des contraintes ne sera pas optimal, ce qui va conduire à une chute des propriétés mécaniques, voire à une rupture de l'interface. Ainsi, afin de réaliser des interfaces les plus optimisées possible, il est essentiel de connaître les propriétés des renforts fibreux et de la matrice. C'est pourquoi, nous allons aborder les différents constituants de l'interface et son influence sur les propriétés composites, ainsi que les axes d'améliorations actuellement envisagés. De nombreux livres de références existent abordant les matériaux composites [149, 26, 161].

1.1.1 Matrices organiques

Les résines organiques utilisées dans les composites sont de deux types : les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques. Les résines thermodurcissables forment un réseau réticulé en trois dimensions, alors que les résines thermoplastiques sont un enchevêtrement de longues macromolécules qui peuvent glisser les unes par rapport aux autres, lorsqu'elles sont soumises à des contraintes. Les propriétés mécaniques obtenues avec ces deux types de résines sont totalement différentes. De même, la mise en œuvre des composites diffère selon la résine utilisée. En effet, les résines thermoplastiques sont plus visqueuses que les résines thermodurcissables, ainsi certaines techniques de mise en forme ne sont pas adaptées aux résines thermoplastiques. À l'origine, les matrices thermodurcissables ont permis le développement des matériaux composites. L'utilisation des matrices thermoplastiques présente un fort potentiel de développement. Cependant, les matrices thermodurcissables restent les matrices de prédilection pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques.

1.1.1.1 Résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables, après réticulation, sont constituées de macromolécules qui sont reliées entre elles, formant ainsi un réseau tridimensionnel. Ainsi la réticulation, irréversible, doit avoir lieu lors de la mise en forme du composite, et les matériaux sont alors infusibles et

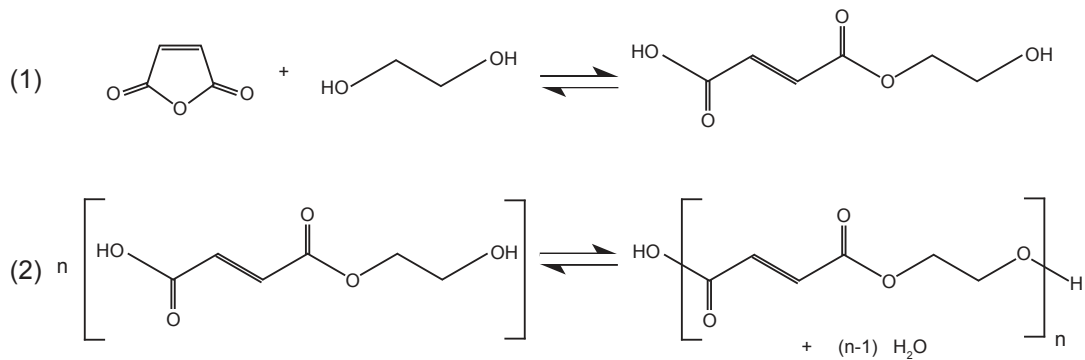


Figure 1.1 – Réaction d'estérification-condensation permettant l'obtention d'un polyester insaturé [102].

insolubles. Les résines thermodurcissables les plus utilisées dans les composites sont les polyesters insaturés et les résines époxydes. Elles présentent des caractéristiques différentes et sont donc utilisées dans des domaines qui leur sont propres.

1.1.1.1.1 Résines polyesters insaturés Ce sont les résines thermodurcissables les moins chères à mettre en œuvre. Elles sont obtenues par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols dont au moins l'un possède une double liaison éthylénique. Celle-ci pourra réagir ultérieurement avec différents composés (vinylique, acrylique ou allylique). Ainsi, une infinité de formules de polyesters existe.

La première étape consiste en une estérification-condensation, afin de former le polyester insaturé. La Figure 1.1 détaille les réactions qui ont lieu, en commençant par une estérification (Figure 1.1 (1)) entre l'anhydride maléique et l'éthanediol-1,2, afin de former un monomère de type ester. Ensuite, cet ester va subir une polycondensation (Figure 1.1 (2)) afin de former le polyester insaturé, présentant des liaisons doubles carbone/carbone. Une fois que le polyester insaturé est obtenu, il est refroidi à une température permettant de garder une faible viscosité et il est ensuite dilué dans un monomère, par exemple le styrène. Cela va permettre de contrôler la viscosité de la résine. Ensuite, la réticulation de la résine se fait par l'ajout de divers composants (accélérateurs, catalyseurs ...) qui ont pour rôle d'ouvrir les doubles liaisons de la chaîne polymérique par réaction avec le monomère diluant. La résine passe alors par une étape de gélification, permettant ainsi la formation d'un réseau tridimensionnel. Les propriétés des résines obtenues dépendent très fortement des composés initiaux utilisés, mais aussi des conditions de fabrication (quantité des composants ajoutés, conditions de mise en œuvre, ...). De manière générale, les polyesters insaturés ont des propriétés dans les gammes suivantes :

- température de transition vitreuse : entre 60 et 130 °C,
- bonne résistance aux acides et solvants traditionnels,
- faible résistance aux bases fortes,
- fort retrait volumique lors de la réticulation (7 à 10%),
- bonne isolation thermique et électrique.

1.1.1.1.2 Résines époxydes Plus connues sur le nom d'époxy, ce sont les résines les plus utilisées dans le cas des composites renforcés de fibres de carbone. Le motif de base d'une époxy est le groupe oxirane, présent en bout de chaîne, comme le montre la Figure 1.2. La résine époxy la plus connue est la DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol-A), dont la Figure 1.3 présente la formule générale, dans laquelle n représente le degré de polymérisation du polymère. Elle présente un groupe oxirane à chaque extrémité, qui sont les sites de réticulations. La chaîne possède, quant à elle, de nombreuses caractéristiques chimiques, telles que la résistance à l'hydrolyse par la présence de la liaison $-\text{O}-$, les cycles donnent de la rigidité à la structure, ainsi que

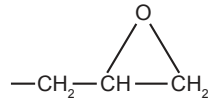


Figure 1.2 – Motif de base d'une résine époxy.

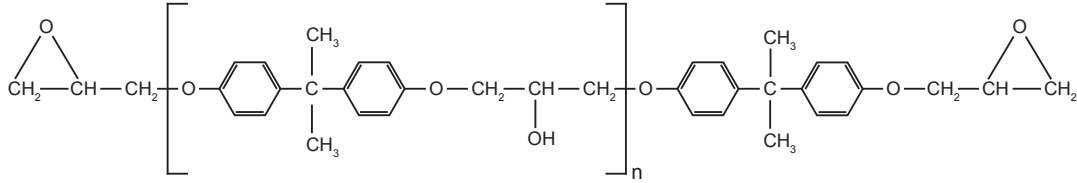


Figure 1.3 – Formule chimique développée de la DGEBA [12].

de bonnes propriétés thermiques et une résistance à la corrosion. Les fonctions alcools sont les groupes qui vont permettre l'adhésion avec les fibres. Deux réactifs sont nécessaires pour synthétiser la DGEBA : le bisphénol A (diphénylopropane) et l'épichlorhydrine, en présence de soude. La Figure 1.4 présente la réaction de formation de la DGEBA. Cette étape permet l'obtention d'un composé formé d'une chaîne moléculaire plus ou moins longue, donc la viscosité change en fonction du degré de polymérisation. La réticulation de la résine se fait par l'ajout d'un durcisseur. La nature de celui-ci va influencer les propriétés finales obtenues en s'intégrant dans la structure moléculaire. Ainsi, un réseau tridimensionnel est créé car les amines vont réagir sur les fonctions époxy de la résine, voir Figure 1.5. Il est possible d'utiliser des amines primaires (Figure 1.5 (1)), secondaires (Figure 1.5 (2)), aliphatiques, ou autres afin de former différents types de réseaux. À l'issue de la réticulation, le composé obtenu est insoluble et infusible. De manière générale, les propriétés des résines époxy se situent dans les gammes suivantes :

- température de transition vitreuse : entre 80 et 180 °C,
- propriétés chimiques supérieures aux polyesters insaturés.

1.1.1.2 Résines thermoplastiques

Les résines thermoplastiques tendent à être de plus en plus utilisées dans la fabrication de composites dits recyclables. En effet, elles ne nécessitent pas de réticulation, et ne forment pas de réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Les résines thermoplastiques sont constituées de longues chaînes polymériques, mais non reliées entre elles, ce qui laisse un certain degré de

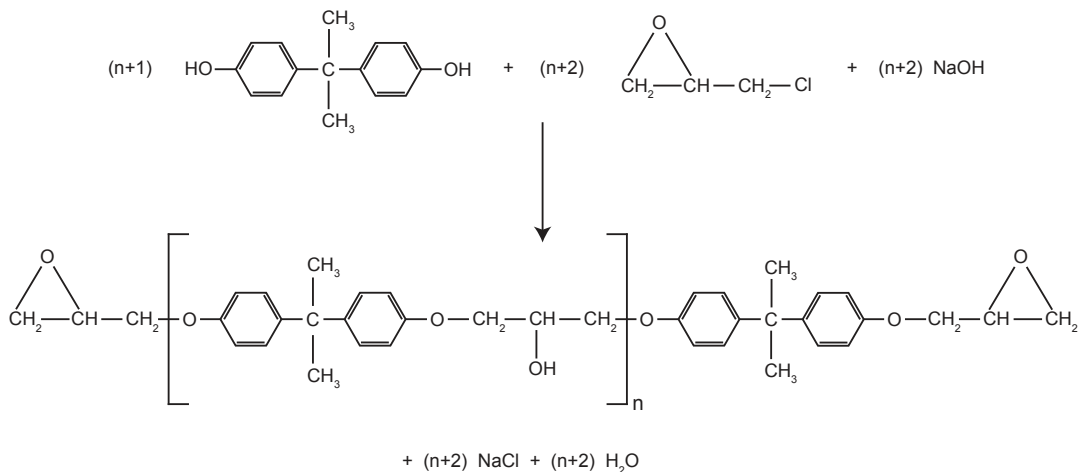


Figure 1.4 – Réaction de formation de la DGEBA [12].

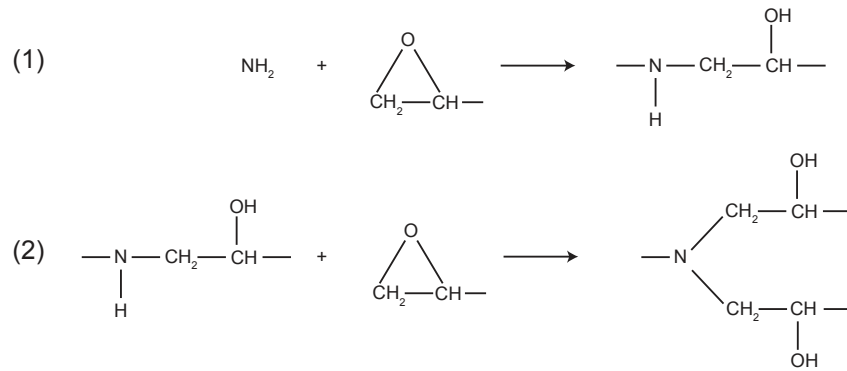


Figure 1.5 – Réaction de réticulation des résines époxy via des composés de type amines [12].

liberté aux chaînes lorsqu'elles sont soumises à des sollicitations, et qui permet la fusion du polymère sous température.

Les résines thermoplastiques les plus utilisées sont :

- le polyéthersulfone (PES),
- le poly(éther-éther-cétone de phénylène) (PEEK),
- le polyétherimide (PEI),
- le polyphénylène sulfide (PPS),
- et le polyimide (PI).

L'avantage de ces résines est le fait qu'elles sont prêtes à l'emploi. En effet, la polymérisation du polymère est réalisée avant la mise en œuvre des matériaux composites, permettant ainsi la production à grande échelle de granulés de polymères, qui sont par la suite, fondu et extrudés dans un moule. La technique est rapide, mais le renfort ne peut se faire que par des fibres courtes ou broyées, limitant ainsi la nature des composites produits. La réalisation de composites renforcés avec des fibres longues ne représente qu'une faible production. Cependant, les composites à matrice thermoplastique peuvent subir des étapes d'usinage (soudure, perçage ...) et la mise en forme peut être modifiée par l'action de la chaleur.

1.1.2 Renforts textiles

Les différentes matières textiles peuvent être classées selon leur origine :

- Fibres naturelles, qui sont présentes sous forme de fibres à l'état naturel. Elles peuvent être d'origine végétale (coton, lin), animale (laine, soie) ou minérale (amiante).
- Fibres chimiques, comprenant les fibres artificielles, obtenues par modification chimique de matières naturelles déjà existantes (cellulose, algues, métaux...), et les fibres synthétiques fabriquées par polymérisation (polyamides, polyester...). La structure filaire de ces fibres est obtenue par filage.

D'autres fibres, dites « spéciales », ont été créées afin de répondre à un besoin en fibres à hautes propriétés mécaniques. Il s'agit des fibres inorganiques (verre, carbone) et des fibres organiques synthétiques (aramide, polyester technique). Ces fibres sont destinées à des applications très techniques, comme le renfort des composites, même si l'utilisation de fibres naturelles se développe afin de fabriquer des composites recyclables. Dans le cadre de ces travaux de thèse, seules les fibres de verre et les fibres de carbone seront le support de notre étude, c'est pourquoi, dans la suite de cette partie, nous détaillerons les propriétés de ces deux fibres.

1.1.2.1 Verre textile

Le verre filé est communément appelé verre textile et est principalement utilisé dans l'isolation thermique ainsi que dans le renfort des composites. Les articles d'Anne Berthereau [20, 19]

donnent un aperçu global des techniques de fabrication du verre textile et de leurs propriétés. Les différents verres textiles sont classés par une lettre qui caractérise la propriété principale de la fibre (voir Tableau 1.1). Le verre textile E représente 95% de l'utilisation du verre textile dans le renfort des composites à matrice organique. En 2006, le verre textile utilisé dans le renfort des composites était à 65% destiné au renfort de matrices thermodurcissables.

1.1.2.1.1 Fabrication Le verre textile est principalement constitué de silice (SiO_2), couplé à d'autres constituants afin d'obtenir des propriétés spécifiques ainsi qu'une bonne aptitude au fibrage tout en gardant un prix adapté. Le Tableau 1.1 présente les pourcentages moyens des constituants majoritaires des verres textiles principaux.

Tableau 1.1 – Composition (%) des différents verres [20].

| | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | MgO | B_2O_3 | Na_2O |
|--|----------------|-------------------------|--------------------|---------|------------------------|-----------------------|
| Verre E Polyvalent et électrique | 53 à 54 | 14 à 15,5 | 20 à 24 avec MgO | | 6,5 à 9 | < 1 |
| Verre A Résistant acide | 70 à 72 | 0 à 0,25 | 5 à 9 | 4 à 1 | 0 à 0,5 | 12 à 15 |
| Verre C Résistant acide | 60 à 65 | 2 à 6 | 14 | 1 à 3 | 2 à 7 | 8 à 10 |
| Verre R Haute résistance mécanique | 60 | 25 | 6 | 9 | - | - |
| Verre S Haute résistance mécanique | 62 à 65 | 20 à 25 | - | 10 à 15 | 0 à 1,2 | 0 à 1,1 |
| Verre D Diélectrique | 73 à 74 | - | 0,5 à 0,6 avec MgO | | 22 à 23 | 1,3 |

La principale technique de filage du verre consiste à mélanger les différents composants, dans les proportions souhaitées, et de les chauffer afin de les mettre en fusion. Ensuite, le mélange est filé en continu dans un four, voir Figure 1.6. Le filage de filaments continus se fait à grande vitesse à travers une filière avec des orifices de 1 à 2 mm. Les fils subissent un étirage puis sont ensimés et refroidis pour être finalement bobinés à des vitesses allant de 10 à 60 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les filaments ainsi produits ont un diamètre allant de 5 à 24 μm . Il est possible de fabriquer des fibres discontinues de verre. Pour cela, après le filage, les fils sont emmenés par un entraînement pneumatique et sous l'action d'un jet d'air sous pression, les fils se cassent en fibres de longueur comprise entre 5 et 80 cm. Le diamètre des fibres est alors de l'ordre de 7 à 15 μm . Les fibres sont ensuite ensimées et sont aspirées par un tambour perforé afin de former un ruban.

L'ensimage des fibres de verre est essentiel car il assure la cohésion des filaments au sein du fil. Les fibres de verre destinées à l'industrie du textile sont protégées avec un ensimage spécial, constitué d'une émulsion aqueuse contenant de 0,05 à 10% en poids de composés organiques, tels que des agents collants (le plus connu est la dextrine), des agents lubrifiants, des adoucissants et des agents mouillants. Ils permettent d'augmenter la résistance à l'abrasion des fils de verre. Après la mise en forme de la surface textile, l'ensimage peut être facilement enlevé via un traitement thermique. Dans le cas d'une utilisation en tant que renfort de composite, un fini spécifique peut être donné à la surface textile, afin de lui conférer une bonne compatibilité physico-chimique avec la résine.

1.1.2.1.2 Propriétés des fibres de verre La reprise d'humidité du verre, à 20°C et sous 65% d'humidité relative est très faible, inférieure à 0,1%, quel que soit le type de verre. L'humidité

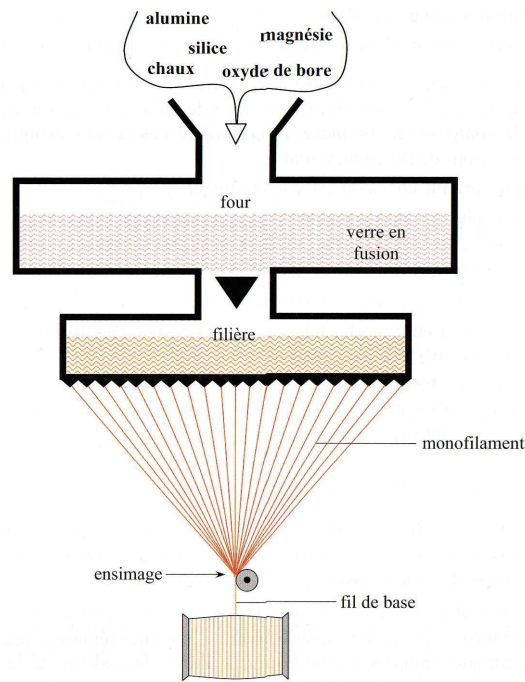


Figure 1.6 – Schéma du procédé d'étirage mécanique du verre [19].

résiduelle est uniquement présente à la surface de la fibre. De plus, la fibre de verre ne présente aucun retrait jusqu'à 300 °C. La masse volumique des fibres de verre dépend de la composition du verre et varie entre 2,14 et 2,6 g·cm⁻³, voir Tableau 1.2.

Le Tableau 1.2 présente les principales propriétés du verre textile. C'est un très bon isolant électrique, ainsi qu'un bon isolant thermique jusqu'à des températures de 300 °C. Au-delà, un ramollissement est visible entre des températures allant de 750 °C à 1000 °C selon la composition du verre. Le point de fusion est compris entre 1200 °C et 1700 °C. Le verre E ne résiste pas aux acides ayant des pH inférieurs à 5. De plus, plus l'acidité est importante, plus le verre sera détérioré. La température joue aussi sur la détérioration du verre textile. Les verres C, A ou S résistent aux acides forts, ils seront donc privilégiés pour des utilisations dans ce type d'environnement. Les différents verres textiles sont dégradés lors de l'utilisation de base forte (pH > 9) à température élevée, seul le verre textile A (alcali-résistant) y résiste. D'un point de vue mécanique, les fils de verre possèdent une meilleure ténacité (0,52 N·g⁻¹·km⁻¹) que les fils métalliques composés d'acier (0,22 N·g⁻¹·km⁻¹), ce qui explique leur utilisation dans les composites. Cependant, elles ne peuvent pas être utilisées nues car elles sont très sensibles à l'abrasion.

1.1.2.2 Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont plus chères que le verre textile mais possèdent une masse volumique plus faible que les fibres de verre (1,75 contre 2,60 pour les fibres de verre) ainsi que de meilleures propriétés mécaniques, comme la ténacité, qui est presque 4 fois supérieure à celle du verre (1,9N/tex contre 0,52 pour le verre). Les articles de Dupuet [62] et le livre *Carbon Fibers and their composites* [149] donnent un aperçu global des techniques de fabrication et des propriétés des fibres de carbone. Les premières fibres de carbone, obtenues à partir de rayonne et de brai, étaient utilisées pour leurs propriétés thermiques. Au fil du temps, différentes techniques ont permis d'augmenter leurs propriétés mécaniques jusqu'à la mise au point de la fabrication des fibres de carbone à partir du polyacrylonitrile (PAN) déjà filé. Actuellement, les fibres présentes sur le marché du renfort de composites sont en grande majorité issues du PAN ou du brai

Tableau 1.2 – Propriétés des différentes fibres de verres [20].

| | Verre E | Verre A | Verre C | Verre R | Verre S | Verre D |
|--|-----------------|---------|------------|-----------|-----------|---------|
| Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 2,59 à 2,6 | 2,46 | 2,45 à 2,5 | 2,53 | 2,49 | 2,14 |
| Constante diélectrique ϵ' à 1 MHz | 6,4 à 6,7 | - | 6,2 à 6,8 | 5,6 à 6,2 | 5,3 à 6,2 | 3,85 |
| Facteur de perte ϵ'' à 1 MHz | 0,001 à -0,0018 | - | 0,005 | 0,0019 | 0,002 | 0,0005 |
| Module d'élasticité (GPa) | 73 | 71 | 70,3 | 86 | 87 | 55 |
| Contrainte de rupture (MPa) | 3400 | 3100 | 3100 | 4400 | 4600 | 2500 |
| Allongement à la rupture (%) | 4,5 à 4,8 | 4,4 | 4,5 à 4,8 | 5,2 | 5,4 | 4,5 |
| Tenacité (N/tex) | 1,3 | - | 1,24 | 1,74 | 1,84 | 1,17 |

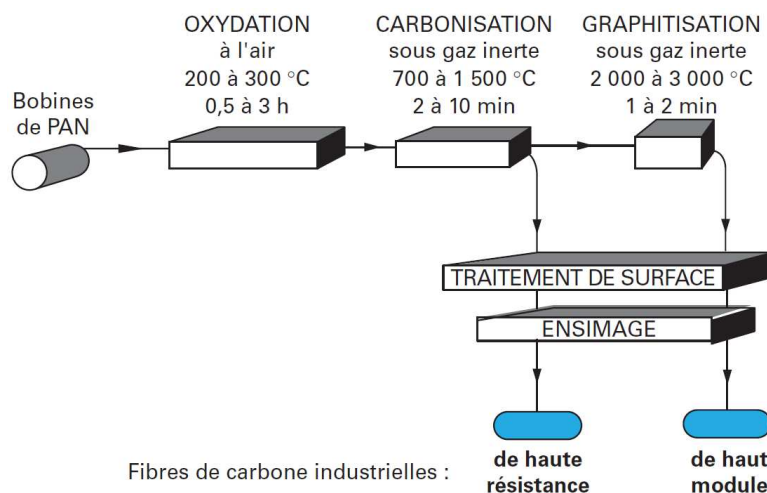


Figure 1.7 – Schéma des étapes de fabrication des fibres de carbone haut module (HM), haute résistance (HR) [62].

mésophase et la technique de fabrication à partir de la rayonne n'est plus industrialisée.

1.1.2.2.1 Techniques de fabrication La fabrication des fibres de carbone repose sur un traitement thermique, appelé carbonisation, d'un précurseur (rayonne, brai isotrope ou mésophase ou PAN) afin de le transformer en carbone. Une étape thermique supplémentaire, la graphitisation peut être effectuée car elle augmente les propriétés mécaniques ainsi que la tenue à la chaleur, voir Figure 1.7. Selon les précurseurs, différents pré-traitements peuvent être nécessaires et les étapes de carbonisation et graphitisation n'ont pas lieu dans les mêmes conditions.

Aucun pré-traitement n'est utile pour la fabrication de fibres de carbone à partir de rayonne, cependant les propriétés mécaniques des fibres obtenues n'étaient pas assez bonnes, donc cette technique a été abandonnée. Le brai est un mélange d'hydrocarbures aromatiques composé de deux phases, une phase isotrope (constitué de molécules de faible masse) et une phase mésophase (constituée de molécules de masse plus importante). Le filage du brai isotrope (principalement composé de phase isotrope) donne des filaments très fragiles et donc difficiles à manipuler. Il est alors possible de réaliser un traitement thermique, avant filage, afin d'augmenter la masse

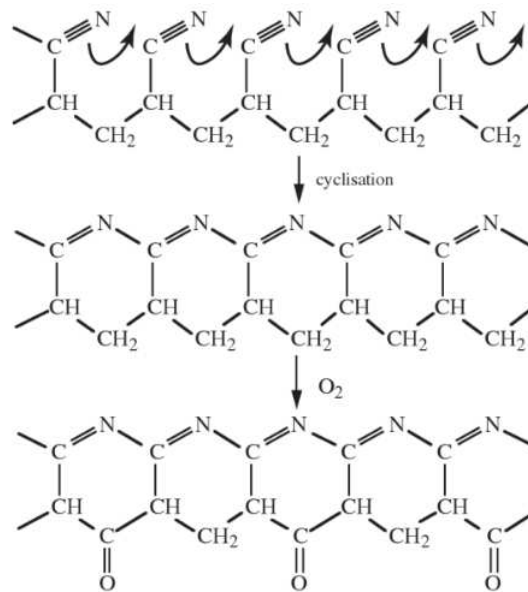


Figure 1.8 – Réaction de carbonisation des fibres de PAN [26].

moléculaire moyenne des molécules, rendant prépondérante la phase mésophase. L'étirage de ce brai mésophase permet d'obtenir des fibres de carbone ayant de meilleures propriétés. En fonction des conditions de filage, deux structures peuvent être obtenues, soit en oignon, soit radiale. Cette structure présentera plus de défauts en surface et donc un comportement fragile. Quel que soit le brai utilisé, une oxydation est nécessaire pour le rendre infusible avant la carbonisation. Ensuite la graphitisation permet d'augmenter les propriétés des fibres.

Les fibres de polyacrylonitrile ont été découvertes en 1942 par les travaux de Rein (Allemagne) et Latham (États-Unis) et sont commercialisées depuis 1948 par Du Pont de Nemours. Les filaments destinés à la production du carbone textile sont filés selon les techniques du filage textile (co-monomères acrylate et méthacrylate de méthyle) et étirés jusqu'à 500% après filage afin de leur donner une orientation préférentielle, importante pour les propriétés des fibres de carbone. Une oxydation est là aussi nécessaire, formant des cycles contenant un hétéroatome d'azote, comme le montre la Figure 1.8. La carbonisation a lieu ensuite sous atmosphère azotée, ce qui provoque un réarrangement lors de l'élimination sous forme de gaz de près de 50% de la masse du PAN.

Les fibres ex-brai ont des propriétés mécaniques inférieures à celles des fibres ex-PAN, cela s'explique par la difficulté à obtenir un brai pur. C'est aussi pour cela que le taux de carbone est inférieur dans les fibres ex-brai que dans les fibres ex-PAN.

1.1.2.2.2 Traitements de surface et ensimage Le carbone est très peu réactif chimiquement, or en tant que renfort de composite, il est important d'avoir une bonne adhésion entre les fibres et la matrice. C'est pourquoi, différents traitements, ainsi qu'un ensimage sont réalisés sur les fibres de carbone. Parmi les traitements existants, certains reposent sur le principe d'une oxydation de la surface des fibres de carbone afin d'introduire des groupements oxygénés à la surface, plus réactifs que le carbone. Pour cela, il est possible d'utiliser des agents oxydants sous forme liquide (acide nitrique), sous forme gazeuse (air, oxygène et CO_2 sous une température élevée) ou bien des traitements plasma. L'une des techniques les plus utilisées consiste à oxyder les fibres de carbone dans un bain électrolytique, dans lequel les fibres de carbone vont jouer le rôle de l'anode. Les électrolytes utilisés sont des acides (nitrique, sulfurique, chlorure de sodium, ...) et lorsqu'un potentiel est appliqué aux fibres, l'oxygène est libéré à la surface. D'autres traitements consistent à déposer des formes actives de carbone à la surface des fibres, ou bien de réaliser la polymérisation par voie plasma de certains monomères, ainsi que le greffage de

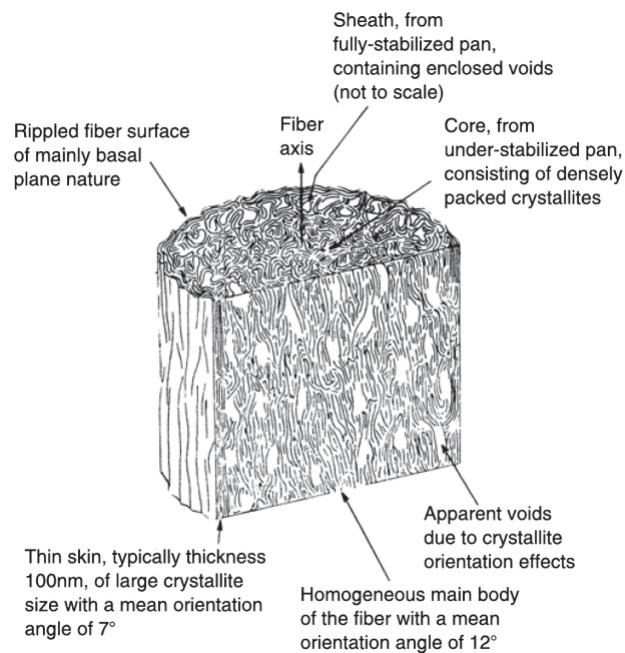


Figure 1.9 – Structure des fibres de carbone [149].

polymère à la surface des fibres. Enfin, il est possible d'utiliser la "whiskérisation" de la surface, ce qui permet de faire croître, à la surface des fibres de carbone, des cristaux de petite taille, tels que le carbure de silicium (SiC), nitrure de silicium (Si_3N_4) et l'oxyde de titane (TiO_2).

En plus de ces différents traitements, un ensimage est mis à la surface des fibres de carbone. L'ensimage a deux fonctions : assurer une bonne adhésion avec la matrice et protéger la surface des fibres lors des différentes opérations d'assemblage textile. Ainsi, le choix de l'ensimage dépend fortement de l'utilisation. Les ensimages les plus connus sont à base d'époxy, d'uréthane ou de polyester. La quantité d'ensimage déposé sur les fibres se situe entre 0,5 et 1,5% en poids des fibres. La méthode la plus répandue pour ensimer les fibres consiste à les faire passer dans un bain contenant l'ensimage. De nombreuses études ont montré que le choix judicieux de l'ensimage en fonction de la résine permettait d'augmenter la résistance de l'interface entre les fibres et la matrice [58, 42].

1.1.2.2.3 Structure La structure des fibres de carbone dépend fortement de la nature des précurseurs utilisés ainsi que des conditions de fabrication des fibres. En effet, les fibres de brai mésophase ont une structure fibrillaire constituée de cristallites, qui se retrouvent dans les fibres de carbone. De même, les fibres de brai isotrope qui sont entièrement amorphes donnent une structure amorphe aux fibres de carbone.

Les fibres de PAN ont aussi une structure fibrillaire donc les fibres de carbone ex-PAN également, dans laquelle les fibrilles sont fortement liées entre elles. Les fibrilles sont constituées de régions cristallines, dans lesquelles les plans graphitiques sont superposés les uns au-dessus des autres par des liaisons de van der Waals, et de régions amorphes où les plans graphitiques n'ont aucune orientation préférentielle [197, 149]. La Figure 1.9 montre une schématisation de la structure des fibres de carbone.

Il est possible que la fibre ait une structure cœur-peau, cela est lié aux températures d'oxydation, mais les structures du cœur et de la peau restent toujours des structures de type fibrillaire.

1.1.2.2.4 Propriétés des fibres de carbone La reprise d'humidité des fibres de carbone est proche de zéro et sa masse volumique se situe entre 1,75 et 1,8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ selon la qualité. Les propriétés électriques des fibres de carbone dépendent de sa microstructure. Les fibres ex-brai,

Tableau 1.3 – Propriétés mécaniques des différentes fibres de carbone [62].

| | Ex-PAN | | | Ex-Brai isotrope | Ex-Brai mésophase | |
|---------------------------------|--------|------|------|------------------|-------------------|------|
| | HR | IM | HM | UG | HM | THM |
| Module d'élasticité (GPa) | 235 | 290 | 449 | 33 | 450 | 790 |
| Contrainte de rupture (MPa) | 4270 | 5490 | 4020 | 750 | 2000 | 2410 |
| Allongement à la rupture (%) | 1,8 | 1,9 | 0,8 | 2,25 | 0,45 | 0,3 |

ayant une structure plus proche du graphite, ont une conductivité électrique plus élevée que les fibres ex-PAN. Les fibres de carbone ont une très bonne tenue en température en atmosphère inerte jusqu'à 2500 °C. Cependant la conductivité thermique varie selon la microstructure. Le coefficient de dilatation thermique tend à être nul à température ambiante pour les fibres de carbone et tend à être négatif pour les fibres à haut degré de graphitisation. Les fibres de carbone sont inertes chimiquement à température ambiante et en présence de la plupart des agents chimiques. Cependant, elles se dégradent à des températures supérieures à 400 °C en milieu oxydant, comme l'air ou l'acide. Leurs propriétés mécaniques dépendent de leur nature (précurseur) ainsi que de leur mode d'obtention. Elles ont de fortes propriétés mécaniques essentiellement en traction, c'est pourquoi elles peuvent être séparées en 5 catégories, selon la valeur du module en traction :

- fibres à usage général (UG) : module inférieur à 200 GPa,
- fibres à haute résistance (HR) : module compris entre 200 et 250 GPa,
- fibres à module intermédiaire (IM) : module compris entre 250 et 400 GPa,
- fibres à haut module (HM) : module compris entre 400 et 600 GPa,
- fibres à très haut module (THM) : module supérieur à 600 GPa.

Selon les fabricants et la voie d'obtention des fibres de carbone, les propriétés mécaniques varient. Le Tableau 1.3 présente les principales propriétés mécaniques des fibres de carbone selon leur type.

1.1.2.3 Structure des renforts textiles

L'entité initiale d'un textile est la fibre (de longueur finie) ou le filament (de longueur quasi-infinie). Plusieurs fibres sont assemblées pour former un fil composé de fibres ou de filaments avec plus ou moins de torsion au sein de la structure. La torsion est l'élément qui donne la cohésion de la structure filaire, en particulier lorsqu'elle est constituée par des fibres, par l'augmentation du frottement au sein de la structure. Des surfaces 2D ou des structures 3D sont obtenues à partir de l'enchevêtrement des fils selon plusieurs directions. Les techniques utilisées pour fabriquer les renforts des composites sont les mêmes que celles utilisées dans le textile traditionnel.

1.1.2.3.1 Renforts 1D Ils possèdent une dimension largement supérieure aux autres dimensions et englobent les fibres et filaments initiaux de longueur plus ou moins précise, voir Figure 1.10a, les fils, dont les rovings (assemblage de filaments sans torsion), voir Figure 1.10b, ainsi que les rubans.

1.1.2.3.2 Renforts 2D Ils réunissent toutes les structures textiles surfaciques, comme :

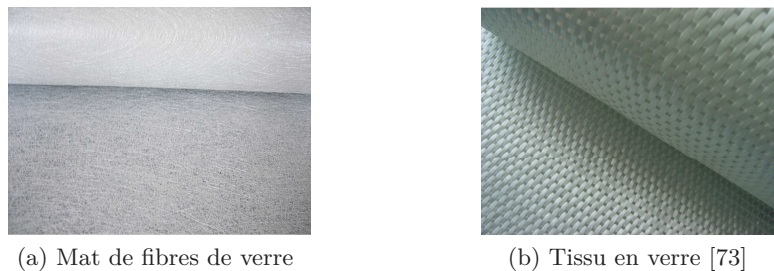
Non-tissés Appelés mats de fibres dans l'industrie composite, ils sont formés à partir d'une nappe de fibres ou filaments dont la cohésion est donnée par aiguilletage mécanique, thermoliage ou liage chimique afin de former une surface textile, voir Figure 1.11a.



(a) Fibres coupées de verre

(b) Roving de verre

Figure 1.10 – Renforts 1D [100].



(a) Mat de fibres de verre

(b) Tissu en verre [73]

Figure 1.11 – Renforts surfaciques.

Tissés Les étoffes tissées sont réalisées à partir d'un enchevêtrement de fils perpendiculaires les uns aux autres sur un métier à tisser. Les fils perpendiculaires au sens du métier sont les fils de trame alors que les fils disposés dans le sens du métier sont les fils de chaîne. L'entrecroisement des fils doit changer à chaque insertion d'un fil de trame afin de donner une cohésion à la structure. L'évolution de l'entrecroisement permet de définir l'armure du tissu, soit le motif répété sur toute la surface, voir Figure 1.11b. Les armures de base sont la toile, le sergé et le satin et ce sont les armures utilisées comme renforts de matériaux composites, voir Figure 1.12. Le liage typique du renfort des composites est le liage unidirectionnel ; il consiste à mettre le maximum de fil dans le sens chaîne et le moins possible de fils de liage dans le sens trame, voir Figure 1.12a. La cohésion de cette structure est donnée par l'alternance de deux fils de chaîne, l'un étant le fil de renfort et l'autre plus fin, permettant ainsi d'avoir une armure toile, mais avec peu de fils de trame.

La cohésion de cette structure est donnée par la présence de fils plus fins, en alternance avec les fils de chaîne de renfort, qui permettent l'entrecroisement des fils.

Tricotés Il existe deux techniques pour fabriquer des tricots ; tout d'abord le tricot trame (Figure 1.13a), qui consiste à réaliser plusieurs boucles avec un seul fil, et le tricot chaîne (Figure 1.13b), qui consiste à réaliser des boucles à partir d'une nappe de fils, dits de chaîne, disposés parallèlement.

1.1.2.3.3 Renforts 3D Les renforts 3D incluent les formes textiles en volume, comme les tresses dont l'enchevêtrement des fils se fait sous forme circulaire (Figure 1.14a), ou les tissus et tricots 3D (généralement avec des épaisseurs tout de même inférieures à 10 cm). Dans le cas des tissus, la structure 3D est donnée par l'entrelacement de plusieurs couches de tissus par des fils de liage qui vont traverser plusieurs couches (Figure 1.14b). Dans le cas des tricots, on parle de « spacer fabrics », lorsqu'il s'agit de tricots épais. Il est également possible d'obtenir des surfaces

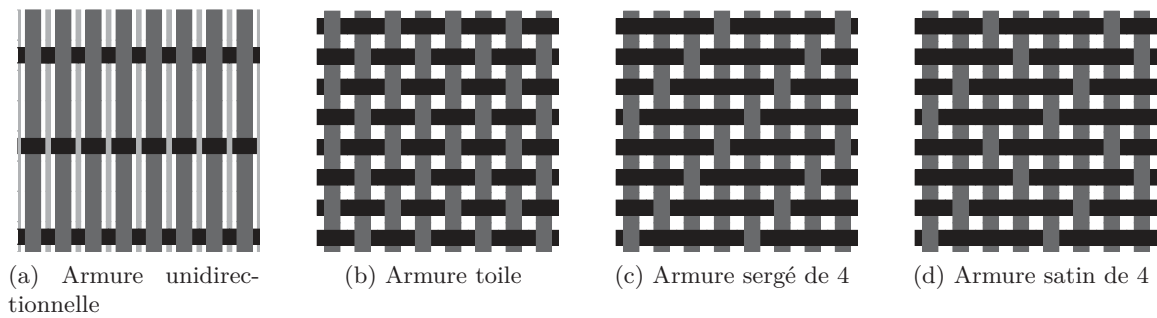


Figure 1.12 – Armures courantes utilisées en renfort de composites.

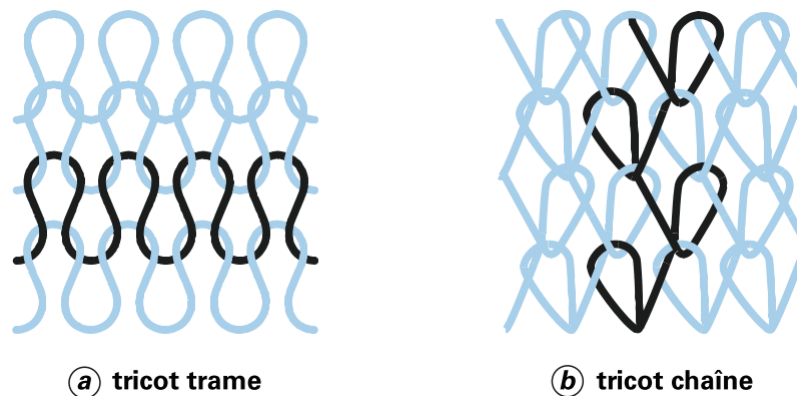


Figure 1.13 – Différentes techniques de tricot : tricot trame (a) et tricot chaîne (b) [31].

complexes directement par tricotage trame, par exemple une calotte sphérique (Figure 1.14c) ou un tube coudé.

1.1.3 Charges et adjuvants

De nombreux autres constituants peuvent être ajoutés dans les composites tels que des charges, des adjuvants et autres.

Les charges sont ajoutées à la matrice dans le but de faciliter la mise en œuvre de la matrice ou afin d'ajouter de nouvelles propriétés au composite [102]. Elles sont le plus souvent minérales (carbonate de calcium, mica, talc, noir de carbone). Leur granulométrie est essentielle, car si elle est supérieure à $43\ \mu\text{m}$, les propriétés du composite vont être détériorées, principalement en flexion [102]. De manière générale, l'ajout de charge dans la résine permet d'ajuster le comportement rhéologique de la résine, de diminuer l'absorption d'eau, d'augmenter la rigidité et la dureté superficielle du composite et de faciliter la mise en œuvre des composites en diminuant l'exothermie de la réaction ainsi qu'en diminuant le retrait. Cependant, l'ajout de charge diminue aussi la résistance en flexion et en traction, ainsi que la tenue aux agents chimiques. De plus, le temps de polymérisation peut être sensiblement augmenté si la viscosité devient trop importante, et la masse volumique du composite est augmentée.

En plus des charges, l'ajout de différents agents conférant des propriétés spécifiques au composite est envisageable, comme :

- l'amélioration du comportement au feu par ajout d'alumine hydratée, d'oxyde d'antimoine, de phosphates d'alkyle ou bien de paraffines,
- l'amélioration des propriétés électriques par ajout de graphite, mica ou ardoise,
- l'augmentation de la dureté de la surface par ajout de silice brute,

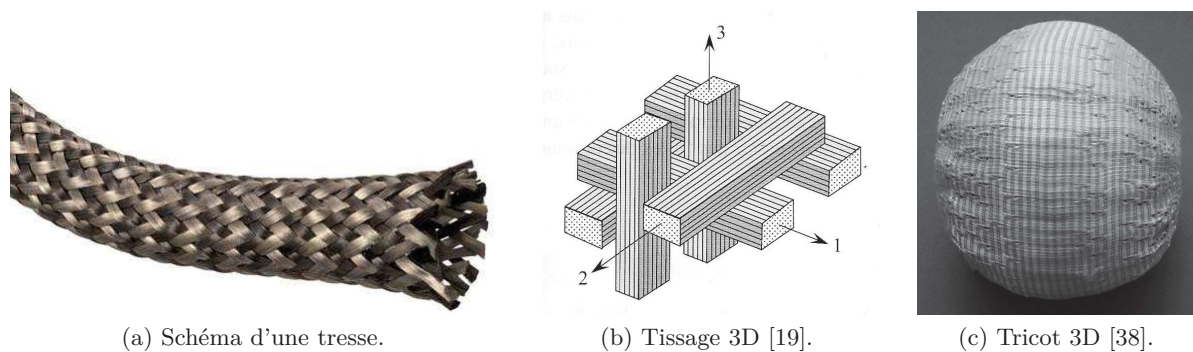


Figure 1.14 – Renfort 3D.

— la résistance aux UV par ajout de benzophénones ou de benzotriazols.

1.1.4 Procédés de fabrication

De nombreuses techniques existent pour fabriquer les matériaux composites, nécessitant toutes le bon déroulement de plusieurs étapes afin que les propriétés des composites soient maximales. Les procédés de fabrication peuvent se regrouper en trois catégories : les techniques de moulage (à la continue ou non), les techniques par enroulement filamentaire et la fabrication de pré-impregnés qui vont être assemblés par la suite pour former des composites.

1.1.4.1 Procédés de moulage

De manière générale, les techniques de moulage consistent à mettre en forme le renfort dans un moule, et à l'imprégner par la résine, par différentes techniques (manuelle, sous vide, par compression à froid ou à chaud, par injection ...). La technique de moulage au contact (voir Figure 1.15a) consiste à imprégner la résine sur le renfort manuellement, puis à débuller. Le débullage permet d'enlever les éventuelles bulles d'air présentes dans la résine, ainsi qu'à bien imprégner la résine. Dans un procédé de fabrication au contact, il est le plus souvent réalisé manuellement avec un rouleau. Une fois que la résine a gélifié, l'opération est répétée le nombre de fois nécessaire. Tout type de renfort peut être utilisé avec ces techniques de fabrication, cependant, il existe des techniques de moulage par projection simultanée, qui implique la projection, sur le moule, d'un mélange constitué de résine et de fibres de renfort coupées.

Les techniques de moulage peuvent être facilement industrialisées, aussi bien pour la production répétée de pièces ou via des procédés à la continue, cas particulier de la fabrication de plaques (voir Figure 1.15b). Pour un tel type de procédé, le renfort est déroulé d'un cylindre d'alimentation et superposé à la résine qui est étalée sur une table. Des films de démoulage sont ajoutés sur chaque face de la plaque afin de faciliter le démoulage. L'imprégnation est forcée via l'utilisation de rouleaux de calandrage. Viennent ensuite les différentes étapes nécessaires à la réticulation de la résine.

1.1.4.2 Procédés par enroulement filamentaire

L'enroulement filamentaire consiste à enrouler le renfort (sous forme de fil ou de ruban) déjà imprégné de résine (via un passage dans un bain de résine) sur un mandrin cylindrique ou de révolution, en rotation (voir Figure 1.16a). Selon l'angle formé entre le mandrin en rotation et le système d'alimentation en renfort, différents enroulements sont distingués (circonférentiel, hélicoïdal, polaire ...). Cette technique permet d'obtenir des composites avec un fort taux en

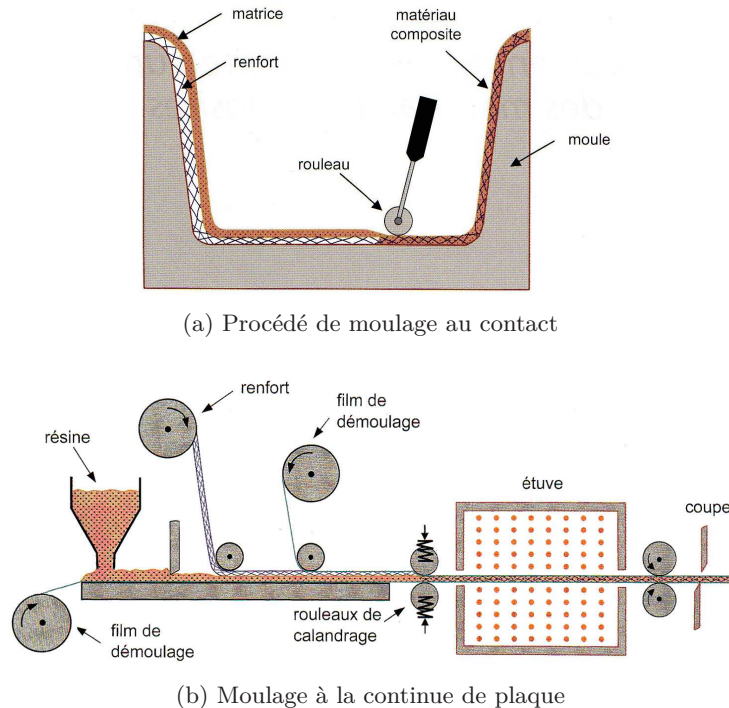


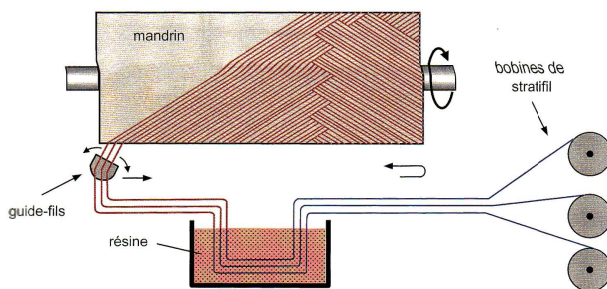
Figure 1.15 – Schématisation du procédé de moulage au contact ou à la continue [19].

renfort, donc avec de bonnes propriétés mécaniques. Adaptée à la fabrication à la continue de tuyaux, cette technique est aussi adaptée aux surfaces cylindriques et sphériques.

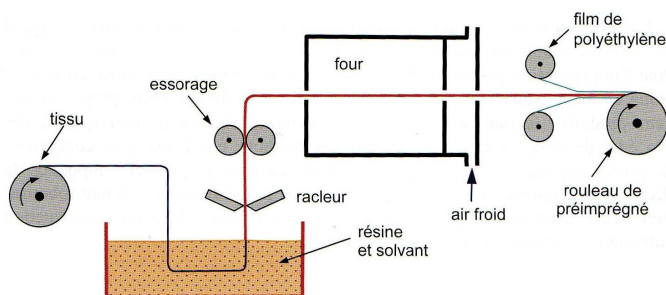
1.1.4.3 Fabrication de pré-imprégnés

Les pré-imprégnés sont des produits semi-finis car le renfort, sous forme de fil ou de bande de tissu, est imprégné par une certaine quantité de résine, dissoute dans un solvant, qui est ensuite partiellement polymérisée via un four. Le pré-imprégné est refroidi pour stopper la polymérisation et enroulé sur un rouleau pour pouvoir être ré-utilisé. L'avantage des pré-imprégnés est d'éviter les manipulations liées à la résine, ils peuvent être ensuite mis en forme avec les techniques de fabrication habituelles.

De manière générale, les procédés de fabrication des composites font intervenir différentes étapes sur les fibres de renfort avant la mise en forme réelle, que ce soit le déroulement des rouleaux de renfort, la mise en place via des cylindres, ou bien l'orientation d'une bande ou d'une nappe de fils via des cylindres d'embarquement, voir Figure 1.17a. Ces étapes vont solliciter les renforts, en particulier lors du déroulement et lors du passage sur les cylindres d'embarquement, sources de frottements. Par la suite, lors de la mise en œuvre des composites, les renforts vont être soumis à différentes sollicitations. Si on considère le procédé de fabrication de moulage au contact, l'un des procédés le plus répandu, schématisé à la Figure 1.17b, les renforts sont sollicités en flexion, selon la géométrie du moule, en compression transversale et en frottement du fait des micro-glissements entre les plis lors de la mise en place des plis et du débullage. Par ailleurs, la mouillabilité du renfort est essentielle pour la bonne mise en œuvre des composites. Pour d'autres procédés de fabrication des composites, d'autres sollicitations peuvent être appliquées aux renforts, en particulier des pressions transversales importantes.

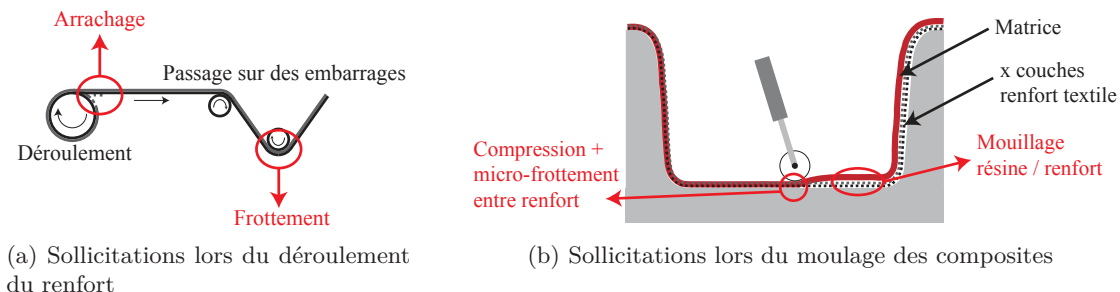


(a) Procédé par enroulement filamentaire hélicoïdal



(b) Principe d'élaboration de pré-imprégné

Figure 1.16 – Schématisation du procédé par enroulement filamentaire et du principe de d'élaboration de pré-imprégnés [19].



(a) Sollicitations lors du déroulement du renfort

(b) Sollicitations lors du moulage des composites

Figure 1.17 – Schématisation des sollicitations auxquelles les renforts sont soumis lors du procédé de moulage au contact.

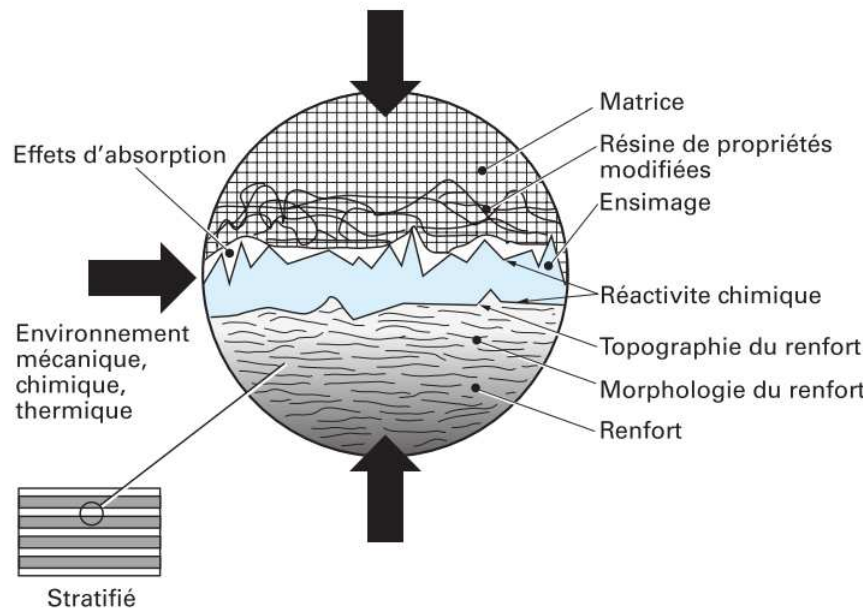


Figure 1.18 – Schématisation de l'interface fibre / matrice [18].

1.1.5 Interface renfort/matrice

La liaison qui se fait entre les fibres de renfort et la matrice, lors de la fabrication des composites, a une importance majeure sur les propriétés des composites. En effet, pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, le transfert des charges entre la matrice et les fibres doit se faire de manière optimale, ce qui conditionne une adhésion parfaite entre les fibres et la matrice [18]. Cependant, les phénomènes qui entrent en jeu au niveau de la liaison sont peu connus et il a été constaté une différence de propriétés aux abords de cette liaison. Ainsi, il est généralement admis qu'il s'agit d'une interphase, plus communément appelée interface, d'épaisseur non nulle, qui prend en compte la différence de comportement au voisinage de la matrice et des fibres de renfort. La Figure 1.18 présente une des schématisations de l'interface entre les fibres et la matrice. Différents phénomènes sont à prendre en compte au niveau de l'interface, comme les interactions physico-chimiques, la topographie de la surface et la présence de défauts.

L'adhésion entre la fibre et la matrice permet de réaliser un bon transfert des charges. De plus, il a été montré qu'une bonne adhésion entre la matrice et les fibres joue un rôle essentiel dans la tenue au vieillissement des composites, en particulier dans des conditions humides. C'est ainsi que le façonnage de l'interface des composites à matrice polymérique renforcées de fibres a beaucoup évolué. Pendant très longtemps, l'amélioration de l'interface a été réalisée par l'utilisation d'ensimages ou de revêtements sur les fibres permettant une bonne adhésion physico-chimique avec les différentes matrices qui sont communément utilisées [53]. Ces procédés sont toujours utilisés et en cours d'amélioration, cependant il est actuellement envisagé d'utiliser un troisième composant afin de renforcer l'interface [176].

1.1.6 Rupture des composites

1.1.6.1 Différentes ruptures observées

La rupture des composites est un phénomène complexe, dans lequel les propriétés des matériaux utilisés jouent un rôle important, ainsi que les traitements de surface et les conditions de mise en œuvre. De manière générale, la rupture du composite commence par des microfissures de la matrice qui vont progresser petit à petit. Elles vont être provisoirement bloquées par les fibres de renfort, mais celles-ci vont finir par se rompre aussi, causant ensuite des phénomènes

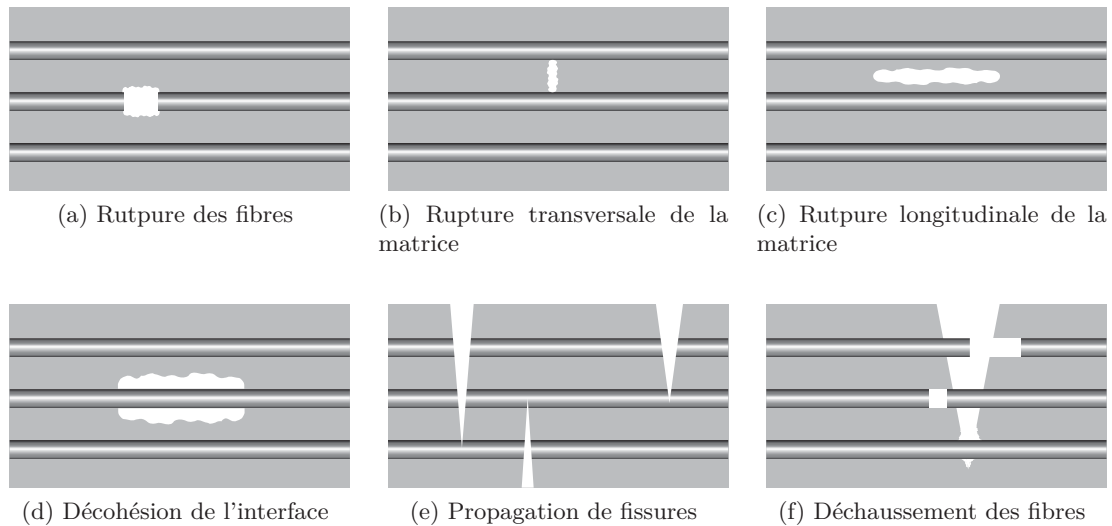


Figure 1.19 – Phénomènes de rupture des composites.

de décohésion interfaciale entre les fibres et la matrice. Les différents phénomènes qui entrent en jeu sont schématisés dans la Figure 1.19. On retrouve la rupture des fibres de renfort dans le cas où elles ont une faible résistance à la traction ou si elles ont un comportement fragile (1.19a), la rupture de la matrice, qu'elle ait lieu dans le sens transversal (1.19b) ou longitudinal (1.19c), qui est due à une faible résistance de la matrice par rapport aux fibres de renfort. Ensuite, différents phénomènes liés au couple fibre/matrice surviennent dans l'ordre suivant : la décohésion de l'interface (1.19d), due à une faible adhésion de la matrice sur les fibres, la propagation des fissures dans la structure (1.19e) et enfin le déchaussement complet du composite (1.19f).

1.1.6.2 Influence de l'interface sur les propriétés mécaniques

Les propriétés finales des matériaux composites sont fortement liées aux propriétés individuelles de la matrice et des fibres de renfort. Il s'avère que la qualité de l'interface entre les fibres et la matrice, en particulier l'adhésion interfaciale [162, 163] est nécessaire pour avoir un bon transfert des contraintes de la matrice aux fibres de renfort.

L'étude de Drzal [57] a mis en évidence l'influence de la résistance de l'interface sur les propriétés mécaniques des composites obtenus. Pour cela, trois états de surface des fibres de renfort en carbone ont été étudiés : des fibres sans aucun traitement effectué après leur fabrication, des fibres de carbone après un traitement d'oxydation électrochimique et des fibres de carbone avec un ensimage à base de résine époxy. En premier lieu, l'étude montre que l'oxydation des fibres augmente de 183% la résistance interfaciale au cisaillement (IFSS) par rapport aux fibres non traitées, et que l'ajout d'un ensimage à base d'époxy augmente l'IFSS de 218% par rapport aux fibres non traitées. Globalement cette étude est très complète sur les propriétés des composites, et montre bien que l'augmentation de la résistance de l'interface (IFSS) permet d'augmenter les propriétés mécaniques des composites (résistance à la traction, flexion et compression longitudinale et à la traction et flexion transversale, ainsi qu'une augmentation de la résistance à la rupture du composite).

1.1.6.3 Renforcement de l'interface

Différents traitements effectués sur les fibres de renfort permettent d'améliorer les propriétés mécaniques des composites. En premier, les ensimages sont actuellement utilisés pour toutes les fibres de renfort. En effet, au-delà d'améliorer l'adhésion avec la matrice, ils permettent aussi de

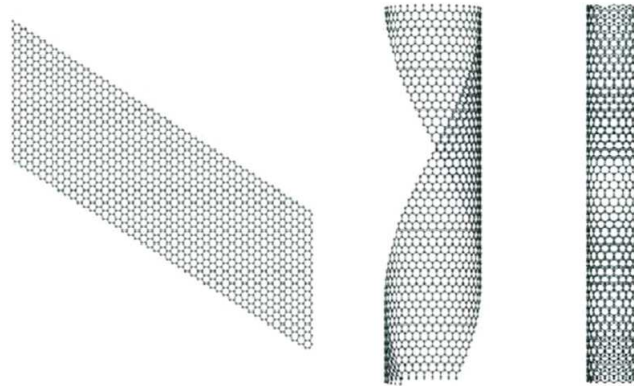


Figure 1.20 – Enroulement d'un feuillet de graphène pour former un nanotube de carbone [8].

protéger les fibres des phénomènes d'abrasion. La gamme d'ensimage disponible sur le marché est vaste car elle est liée au nombre de matrices qui peuvent être utilisées, et donc dépend des fabricants de renfort, des traitements appliqués sur les fibres, de l'usage futur des renforts et autres. Concernant les fibres de carbone, les ensimages les plus courants sont à base d'époxy, afin d'assurer une bonne adhésion avec les matrices époxy.

Au-delà de modifier et d'optimiser la formulation des ensimages, d'autres études portent sur d'autres traitements permettant d'améliorer l'adhésion fibre/matrice. En effet, il est possible de réaliser un traitement thermique sur les fibres de carbone qui permet de modifier les propriétés de surface des fibres, et ainsi d'améliorer les propriétés d'adhésion. Il est aussi possible de venir greffer des composés chimiques plus importants à la surface des fibres de renfort, par exemple, directement des monomères. C'est le cas de l'étude menée par Deng *et al.* [50] qui porte sur le greffage sur des fibres de carbone de copolymères diblocs de taille conséquente, adaptée à une résine époxy, permettant de presque doubler l'IFSS.

Parmi tous les composants de taille nanométrique existants, il est apparu que les nanotubes de carbone semblent être de bons candidats pour améliorer l'interface des matériaux composites. Avant de voir les méthodes de renforcement ainsi que les propriétés des composites obtenus, nous allons tout d'abord nous atteler à définir les nanotubes de carbone, leurs techniques de fabrication et par la suite, faire une revue de leurs propriétés et domaines d'utilisation.

1.2 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC), découverts en 1991 par Sumio Iijima, sont une forme allotropique du carbone au même titre que le graphite, le diamant ou les fullerènes [98]. Le livre de Dresselhaus, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, publié en 2000 [56] est l'ouvrage de référence pour débiter dans la connaissance sur les nanotubes de carbone.

1.2.1 Structure des nanotubes de carbone

Les NTC sont composés de feuillets de graphène (constituants du graphite) enroulés sur eux-mêmes pour former des tubes, comme le montre la Figure 1.20. Un feuillet est constitué uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 , formant ainsi trois liaisons covalentes, s'organisant sous forme d'hexagone.

Les NTC sont considérés comme des structures unidirectionnelles, car leur rapport longueur/diamètre est largement supérieur à 1000. Leur diamètre est de l'ordre nanométrique (de

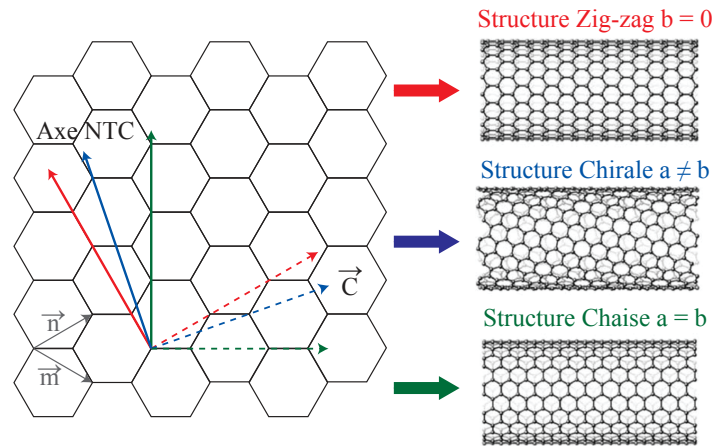


Figure 1.21 – Différentes structures de NTC selon la nature de l'enroulement [99].

1 à 10 nm) alors que leur longueur peut atteindre quelques dizaines de micromètres. Ils peuvent être fermés à leurs extrémités ou non ; pour cela, les atomes s'arrangent en pentagones afin de changer l'orientation de la structure, pour créer une demi-sphère qui va fermer le nanotube. De plus, le nombre de feuillets de graphène peut varier d'un nanotube à l'autre. Lorsqu'un seul tube est présent, il s'agit de nanotube de carbone mono-paroi (noté SWCNT pour Single-Walled Carbon NanoTube). Des nanotubes de carbone multi-parois existent, ils sont alors constitués d'un emboîtement de plusieurs cylindres de feuilles de graphène (notés MWCNT pour Multi-Walled Carbon NanoTubes).

1.2.1.1 Structure cylindrique d'un feuillet

Le feuillet d'un NTC, qu'il soit à simple ou multi-feuillets, est constitué d'une feuille de graphène enroulée autour d'un axe, correspondant à celui du NTC. Le graphène est un plan constitué d'un assemblage hexagonal d'atomes de carbone, ainsi il existe plusieurs manières de faire l'enroulement. Si on note \vec{n} et \vec{m} , les vecteurs de base de la feuille de graphène, ainsi le vecteur chiral \vec{C} est défini comme :

$$\vec{C} = a.\vec{n} + b.\vec{m} \quad (1.1)$$

L'axe du nanotube de carbone est perpendiculaire au vecteur chiral \vec{C} . En fonction des valeurs de a et b , on trouve trois structures, présentées à la Figure 1.21, la structure zig-zag (lorsque $b = 0$), la structure chirale (lorsque $a \neq b$) et la structure chaise (lorsque $a = b$).

1.2.1.2 Nanotubes de carbone à simple feuillet

Les nanotubes de carbone les plus courants sont formés d'un cylindre composé d'une feuille de graphène, voir Figure 1.22a. La plupart des NTC à simple feuillet ont un diamètre d'environ 1 nm et leurs propriétés changent en fonction de la nature de l'enroulement (zig-zag, chirale ...) et si le NTC est fermé à son extrémité [97]. De manière générale, ils ont de très bonnes propriétés mécaniques (module d'Young, ténacité) et sont de très bons conducteurs d'électricité.

Les nanotubes de carbone à simple paroi ont tendance à s'organiser sous forme de faisceaux de plusieurs nanotubes parallèles les uns par rapport aux autres, voir Figure 1.22b. Les tubes s'empilent de façon compacte et forment un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Un faisceau peut comprendre une dizaine de NTC.

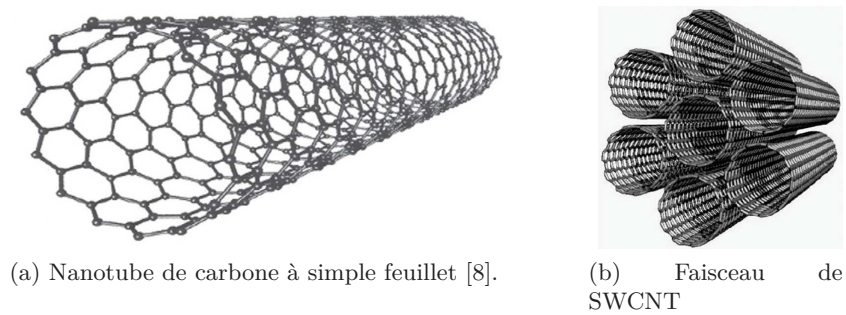


Figure 1.22 – Nanotube de carbone à simple feuillet et faisceau de SWCNT.

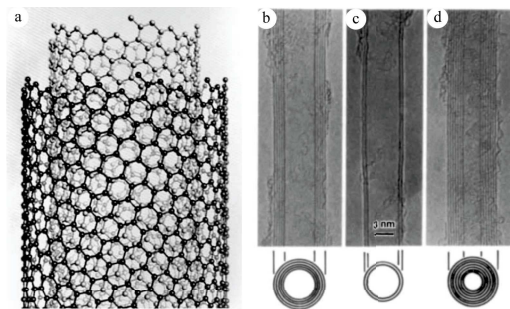


FIG. 1 Electron micrographs of microtubules of graphitic carbon. Parallel dark lines correspond to the (002) lattice images of graphite. A cross-section of each tube is illustrated. a. Tube consisting of five graphitic sheets, diameter 6.7 nm. b. Two-sheet tube, diameter 5.5 nm. c. Seven-sheet tube, diameter 6.5 nm, which has the smallest hollow diameter (2.2 nm).

Figure 1.23 – Schématisation des NTC multi-parois (a) [99] et observation au TEM de NTC multi-parois à 5 feuillets (b), 2 feuillets (c) et 7 feuillets (d) [98].

1.2.1.3 Nanotubes de carbone à multi-feuillets

Les nanotubes de carbone multi-parois sont constitués d'un emboîtement de plusieurs feuillets cylindriques de graphène, allant de 2 à 50 feuillets, comme le montre la Figure 1.23 qui présente des NTC avec un nombre de feuillets différents.

Les diamètres peuvent aller de 2,2 nm pour les tubes intérieurs les plus petits, jusqu'à 6,7 nm pour les tubes extérieurs et sont séparés par une distance d'environ 0,33 nm, grandeur équivalente à celle séparant les différents plans graphitiques dans le graphite [8].

1.2.2 Techniques conventionnelles de fabrication

Les procédés de fabrication des nanotubes de carbone se divisent en 4 grands types de procédés qui sont : la décharge d'un arc électrique, l'ablation laser, le dépôt chimique en phase vapeur et la méthode flamme, schématisés à la Figure 1.24. De nombreux paramètres régissant la production des nanotubes de carbone permettent de l'optimiser dans le but d'obtenir un bon rendement tout en ayant des NTC d'une grande pureté et à moindre coût. Actuellement, les mécanismes qui conduisent à la formation des NTC ne sont pas encore bien connus, ce qui rend compliqué l'optimisation des paramètres de formation et donc le contrôle de la croissance des NTC.

1.2.2.1 Décharge d'un arc électrique

Le procédé par décharge d'un arc électrique est le procédé mis en œuvre par Iijima, lors de sa découverte des NTC [98], voir Figure 1.24a.

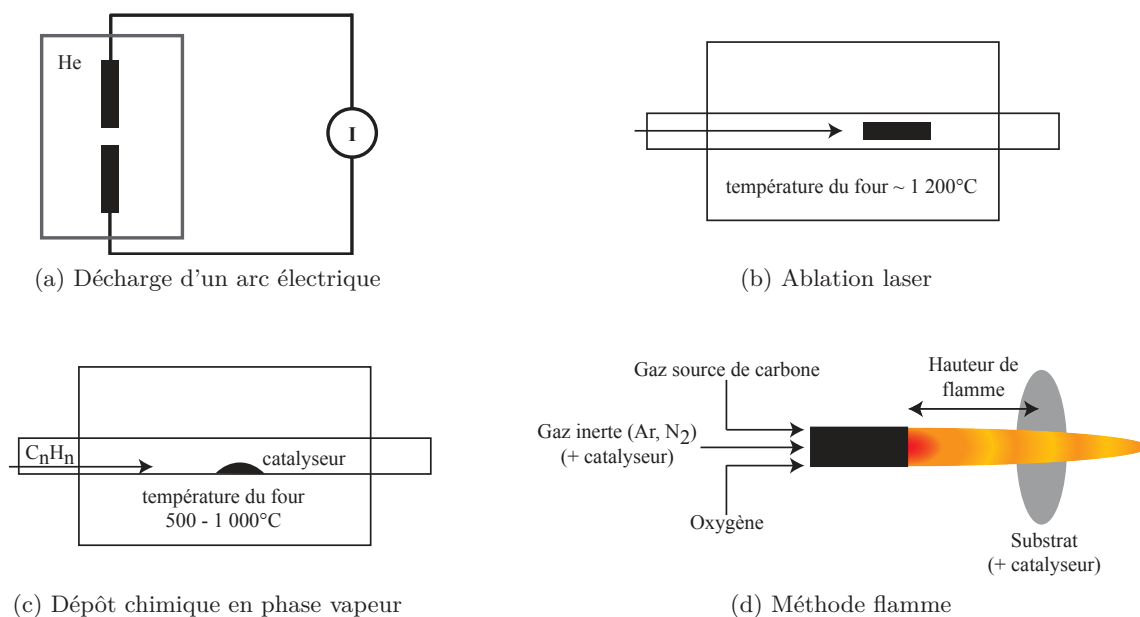


Figure 1.24 – Schématisation des principales techniques de fabrication des NTC [56]

Dans ce procédé, deux électrodes, dont une cathode en graphite recouverte d'un catalyseur, sont placées sous atmosphère inerte d'argon ou d'hélium. Un arc électrique est formé entre les deux électrodes, ce qui provoque par augmentation de la température, la vaporisation des atomes de carbone issus de la cathode. Ceux-ci vont se re-déposer à la surface de la cathode pour ensuite être de nouveau chauffés jusqu'à une deuxième vaporisation, qui leur permet de se combiner sous la forme de nanotubes de carbone [29].

Différents paramètres influencent la formation des NTC, en particulier :

- la nature des électrodes : la cathode est toujours en graphite (pur ou dopé), l'anode en graphite, pur ou dopé (configuration homo-électrode) ou métallique (configuration hétéro-électrode) [177],
- la nature chimique du catalyseur : en métaux de transition, en particulier l'yttrium, le cobalt et le nickel,
- la distance entre les électrodes : elle doit être constante, d'où un asservissement de la position d'une électrode,
- la formation de l'arc : la tension (généralement entre 20 et 30 V), l'ampérage (entre 60 et 120 A, préférentiellement en DC) et la durée de l'arc électrique (variant de 1 à 60 s), influencent la longueur des NTC.

Les NTC, produits à la cathode à la périphérie de l'impact de l'arc, sont principalement des NTC multi-parois, bien que des SWCNT peuvent être obtenus par la présence d'un catalyseur métallique (métaux de transition) à l'anode [178].

1.2.2.2 Ablation laser

Le procédé par ablation laser est une variante du procédé par arc électrique. En effet, une tige en carbone, source de carbone, est soumise à un rayon laser, dans un four si nécessaire, ce qui cause une augmentation de la température, permettant la vaporisation des atomes de carbone. Ces derniers sont ensuite emmenés par l'action d'un courant de gaz inerte sur un collecteur refroidi, sur lequel les NTC vont se déposer [29], voir Figure 1.24b.

Les paramètres qui influencent la formation des NTC sont :

- le type de laser : deux types peuvent être utilisés :

- laser de type Nd-Yag : (four nécessaire, à une température de 1200 °C, sous un flux inerte d'argon) qui envoie deux impulsions à 10 Hz et avec un retard de 50 ns (la première se fait à $\lambda = 532$ nm, avec une énergie d'environ 50 mJ, pour une durée de 6 à 7 ns ; la deuxième se fait à $\lambda = 1064$ nm, avec une énergie de 50 mJ pour une durée de 4 à 6 ns). Cette configuration permet un rendement plus important.
- laser de type CO₂ : qui ne nécessite pas l'utilisation d'un four. L'impulsion est unique, continue, à une longueur d'onde de 1064 nm avec une puissance entre 400 et 900 W.
- l'intensité du laser,
- la nature du catalyseur : un mélange de catalyseur est plus efficace qu'un catalyseur pur,
- la température du four : elle doit être supérieure à 800 °C-900 °C, sinon du carbone amorphe se forme ; la température influence aussi le diamètre des NTC,
- le flux de gaz inerte : influence le diamètre des NTC.

La méthode par ablation laser permet principalement de produire des nanotubes de carbone mono-paroi, assemblés en fagots par des liaisons de van der Waals.

1.2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le système est constitué d'un four tubulaire dans lequel est placé le substrat de nature à catalyser la réaction de croissance des NTC. Le tube est parcouru par un flux de gaz d'hydrocarbure, source de carbone, voir Figure 1.24c. Sous l'action de la chaleur, les molécules d'hydrocarbure vont se dissocier en atomes de carbone, formant ainsi une région riche en espèces carbonées, qui vont réagir avec les particules de catalyseur pour former des nanotubes de carbone à la surface du substrat. Les paramètres qui influent sur la production des NTC sont le débit, la nature et le taux du gaz d'hydrocarbure, la nature du catalyseur et la température du four.

Cette technique permet d'avoir un bon alignement intrinsèque des NTC sur le substrat, ainsi qu'un grand niveau de pureté des NTC. Les NTC sont produits en faibles quantités et présentent de nombreux défauts. Cependant, il s'agit d'une technique très lente, ainsi plusieurs variantes de la technique CVD ont été mises au point afin d'améliorer la qualité des nanotubes comme :

- La CVD thermique (TCVD) ; le substrat est chauffé séparément du four afin d'augmenter la rapidité de la réaction [124].
- La CVD catalytique (CCVD) ou CVD à filament chaud (HFCVD) : un filament de tungstène chauffé entre 1800 °C-2200 °C assiste la décomposition chimique des gaz [52, 142, 155].
- La CVD assistée par plasma (PECVD) qui permet d'augmenter le taux de réaction des précurseurs et la croissance à des températures plus faibles [39].
- La CVD assistée par aérosol (AACVD) : le précurseur est transporté jusqu'au substrat au moyen d'un aérosol liquide. Cette technique est appropriée pour les précurseurs non volatils.
- La CVD par injection (ICVD) permet en particulier la fabrication de NTC orientés [7, 35, 88, 107, 180].
- La CVD à catalyseur flottant (floating catalyst CVD, FCCVD) : le catalyseur est injecté sous forme gazeuse en même temps que les gaz précurseurs [143].

1.2.2.4 Méthode flamme

Le procédé flamme repose sur une combustion incomplète d'hydrocarbures (source de carbone), qui combinée avec un catalyseur, crée un environnement adapté à la formation de NTC à la surface du substrat, voir Figure 1.24d. Cette technique a l'avantage d'être plus facilement industrialisable, tout en réduisant les coûts et la consommation d'énergie.

Les paramètres qui modifient la formation des NTC sont principalement :

- la température de la flamme, contrôlée par la distance entre la flamme et le substrat,
- la nature des gaz, principalement l'acétylène, le méthane et l'éthylène,

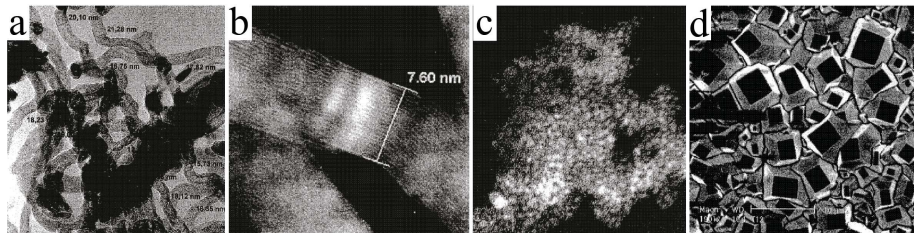


Figure 1.25 – Nanomatériaux produits par la méthode flamme : a) nanotubes de carbone simple-paroi ; b) nanotubes de carbone multi-parois ; c) nanotubes de carbone avec des oignons carbonés ; d) nano et micro-diamants [54].

- la nature du catalyseur, qui peut être déposé à la surface du substrat ou bien transporté par le gaz inerte,
- le ratio entre les différents gaz,
- la durée d'exposition.

En 2001, Yuan *et al.* [218] a réussi à produire des NTC de 20 à 60 nm de diamètre à partir d'une flamme méthane/oxygène sur un substrat en acier avec la présence d'un catalyseur Ni-Cr sous forme de grille disposée sur le substrat. La croissance de NTC n'a lieu qu'en présence de catalyseur et pour des conditions de distance très précises, donnant une température de flamme au niveau du substrat d'environ 1200 °C (1500 K). La même équipe a réalisé un travail similaire avec une flamme éthylène/oxygène [217] et a montré que l'oxydation préalable des catalyseurs permettait la fabrication de NTC à une température de flamme de 1500 °C, ainsi que la fabrication de NTC alignés dans le cas où la flamme est alimentée en nitrogène et que le substrat est recouvert d'une couche de cobalt sous une température de 1200 °C. Deux ans plus tard, Yuan publie sur le mécanisme de croissance des NTC formés par une flamme méthane/oxygène avec un catalyseur Ni-Cr-Fe et propose un mécanisme de croissance par la base, par adsorption-diffusion [216] avec une température de flamme entre 1200 °C et 1500 °C.

En 2006, Liu *et al.* [130] fabriqué des NTC à partir d'une flamme acétylène/oxygène sur un substrat en acier inoxydable recouvert de catalyseur CoCl_2 (dichlorure de cobalt). Le ratio de gaz est de 2 SLM (litre/min dans des conditions standards) d'acétylène et de 0,5 SLM d'oxygène. L'étude en température et en durée de balayage a montré qu'il fallait une température de 950 °C ainsi qu'une durée de balayage de 20 s pour former des NTC multi-parois d'un diamètre de 20 à 30 nm et d'une longueur de quelques μm .

En 2007, Wang *et al.* a fabriqué des NTC de diamètres internes très petits (inférieurs à 10 nm) en utilisant une flamme à l'éthanol [201].

À partir de 2010, la méthode flamme a été brevetée par l'équipe de Donnet *et al.* [55, 54] en utilisant une flamme acétylène/oxygène dans un ratio modifiable. La différence de cette technique par rapport aux autres est l'introduction, une fois la flamme éteinte, d'un liquide de refroidissement afin de terminer les réactions de formation des nanomatériaux. De plus, cette technique permet la production de nanotubes de carbone mono-paroi ou multi-parois, des oignons carbonés et des nano et micro-diamants comme le montre la Figure 1.25.

De nombreuses autres techniques existent, comme la technique par plasma, l'électrolyse et avec l'énergie solaire, mais elles sont encore rares et nous ne les aborderons pas ici.

1.2.2.5 Mécanisme de croissance des nanotubes de carbone

Le catalyseur est un élément essentiel lors de la formation des NTC, car les atomes de carbone se dissolvent dans le catalyseur pour ensuite précipiter sous forme de NTC. Deux mécanismes potentiels ont été proposés, selon l'affinité chimique entre le catalyseur et le substrat. En effet, si l'affinité est grande entre le substrat et le catalyseur, le carbone dissous dans le catalyseur va être repoussé vers l'interface catalyseur/air, et va précipiter sous forme de NTC à la surface du

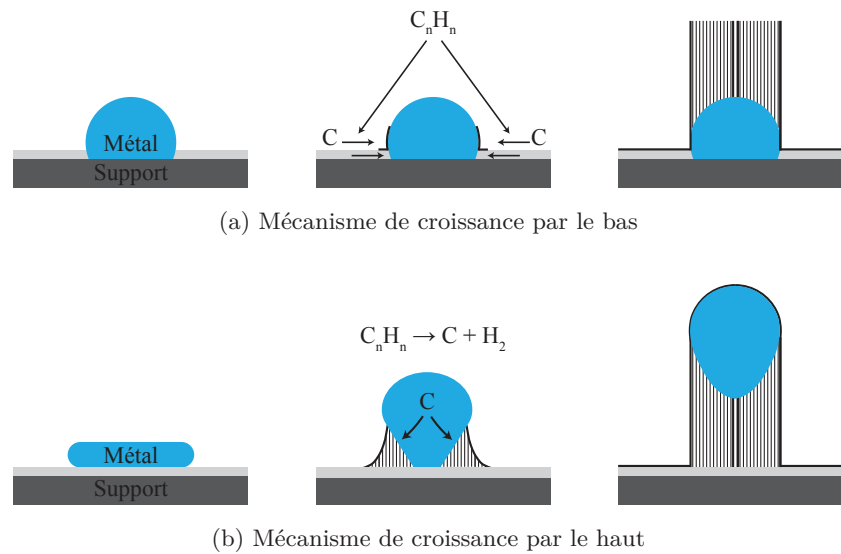


Figure 1.26 – Mécanisme de croissance des NTC [8].

catalyseur. Les NTC croissent sur le catalyseur et celui-ci reste en contact avec le substrat, on parle de croissance par le bas, ou d'extrusion, voir Figure 1.26a. Au contraire si l'affinité entre le catalyseur et le substrat est faible, ils vont vouloir se séparer et donc les atomes dissous dans le catalyseur vont précipiter entre le substrat et le catalyseur. Le catalyseur est donc sur la tête du NTC, donc la croissance se fait par le haut, voir Figure 1.26b.

Les NTC sont fermés par une demi-sphère le plus souvent lorsque la croissance se fait par le bas. Dans le cas de la croissance par le haut, le catalyseur reste présent au bout du nanotube.

1.2.3 Caractérisation structurale des NTC

Au vu du grand nombre de techniques de fabrication existantes, les nanotubes de carbone produits diffèrent par de nombreux paramètres. Il est donc indispensable de les caractériser au mieux, aussi bien pour relier les paramètres structuraux obtenus avec des conditions de fabrication que pour relier ces mêmes paramètres avec leurs propriétés. Ainsi, de nombreuses techniques peuvent être mises en place afin de caractériser les nanotubes de carbone, que ce soit au niveau de leur quantité, qualité ou propriétés.

1.2.3.1 Nombre et diamètre des feuillets

Les observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET) permettent une première observation directe des NTC, donnant ainsi accès à la forme, la taille et la structure générale des NTC. Les analyses au MET sont très utilisées pour mesurer les diamètres intérieurs et extérieurs des NTC multi-parois, ainsi que la distance inter-feuillets. La méthode de diffraction des rayons X (XRD), non destructive, permet d'obtenir une distribution statistique en diamètre et en nombre de feuillets (MWCNT).

1.2.3.2 Chiralité du feuillet

Les analyses par microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy ou STM) permettent d'obtenir la structure atomique. Ainsi la chiralité du feuillet peut être clairement déterminée. De même, la diffraction des rayons X permet d'obtenir la distribution en chiralité de

l'échantillon testé. La diffraction des neutrons est aussi une technique permettant de déterminer la chiralité des NTC de petit diamètre.

1.2.3.3 Défauts structurels

La spectroscopie Raman est l'une des techniques la plus puissante pour caractériser les nanotubes de carbone. En effet, toutes les formes allotropiques du carbone, dont les NTC, sont actives à la spectroscopie Raman. La position, la largeur et l'intensité relative des bandes sont modifiées selon la forme des carbones en présence. Cette technique permet aussi d'avoir une estimation des défauts structurels des NTC et donc de leur qualité.

1.2.3.4 Pureté

La pureté des NTC produits peut être déterminée par des analyses thermiques (TGA - thermogravimetric analysis) qui donnent le degré de pureté des NTC. De même, les spectroscopies d'absorption (UV, IR) permettent d'obtenir la pureté relative des NTC. Les analyses de spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectrometry) permettent d'avoir des informations sur la structure chimique des NTC.

1.2.4 Propriétés des nanotubes de carbone

Des modélisations ont montré que la structure homogène des nanotubes de carbone leur confère des propriétés très intéressantes tant du point de vue mécanique qu'électrique.

1.2.4.1 Caractéristiques dimensionnelles des NTC

La surface spécifique d'un NTC multi-parois est comprise en moyenne entre 50 et 850 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [158, 133, 227], alors qu'elle peut atteindre 1315 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les NTC simple-paroi [9], soit 1000 fois plus qu'une fibre technique conventionnelle. La surface spécifique des NTC présente une gamme importante en particulier à cause de la géométrie des NTC. En effet, selon si les NTC sont ouverts à leurs extrémités ou non, la surface intérieure peut, ou ne peut pas participer à la surface spécifique des NTC [153]. De plus, différents traitements peuvent augmenter la surface spécifique des NTC [186, 153].

1.2.4.2 Propriétés mécaniques

Les applications utilisant les NTC nécessitent la connaissance de leurs propriétés mécaniques, en particulier le comportement élastique ou non, en flexion ainsi que sous tension. De nombreuses techniques ont été utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques, mais il convient de préciser le type de NTC concerné, ainsi que la technique utilisée. De nombreuses théories ont été développées pour prévoir les comportements des NTC dans lesquelles les nanotubes sont considérés comme des cylindres isolés homogènes (solides ou creux) [174]. Le Tableau 1.4 expose les résultats obtenus lors de plusieurs études. En particulier, les NTC possèdent un module d'Young d'environ 1 TPa, ce qui fait d'eux les matériaux les plus rigides.

1.2.4.2.1 Propriétés en compression

Lomov et son équipe [139] ont beaucoup travaillé sur les propriétés des NTC en compression. Tout d'abord, ils ont réalisé un modèle permettant de modéliser le diagramme de charge-déformation pour des assemblages de NTC aléatoires. Leur modèle est basé sur les théories de la compression d'assemblage de filaments ainsi que de la théorie de Van Wyk [195]. Il prend en compte la distribution en orientation des NTC, leur fraction volumique, leur rigidité de flexion et son évolution une fois que le flambage a eu lieu et le frottement entre les NTC. Ainsi le modèle permet d'obtenir une évolution théorique de la pression en fonction de la déformation en prenant en compte la modification de la résistance

Tableau 1.4 – Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

| Structure des NTC | Méthode de mesure | Module de Young | Module de cisaillement | Source |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------|--------|
| NTC isolés | Vibrations intrinsèques au TEM | 1,8 TPa | - | [193] |
| SWCNT isolés | Vibrations intrinsèques au TEM | 1,25 TPa | - | [117] |
| MWCNT isolés | Déplacement pointe AFM | 1,26 TPa | - | [208] |
| MWCNT isolés | Déplacement pointe AFM | 270 à 950 GPa | - | [215] |
| NTC isolé | Modèle force constant | 0,97 TPa | 0,45 TPa | [140] |
| SWCNT en faisceau | AFM : Déflexion entre deux points | 600 GPa | 19,5 GPa | [173] |
| SWCNT en faisceau | Déplacement pointe AFM | 270 à 950 GPa | - | [215] |
| SWCNT | Modèle force constant | 1 TPa | 0,5 TPa | [140] |

à la compression des NTC due à leur flambage. Les essais de compression ont été effectués sur des palets constitués de NTC enchevêtrés et compactés. Le modèle surestime les résultats expérimentaux, ce qui est expliqué par le fait que le modèle prend en compte uniquement la compression des enchevêtrements de NTC et non leur déformation, qui précède cependant leur compression.

1.2.4.2.2 Propriétés tribologiques Les premières études portant sur les propriétés au frottement des NTC ont consisté à déterminer le comportement d'un NTC posé sur une surface de mica ou de graphite et mis en mouvement par une pointe AFM. Suivant la composition physico-chimique (orientation cristallographique) le NTC pivote ou roule avec ou sans stick-slip suivant la nature de la surface sur laquelle il est posé [67, 95, 33].

Par la suite, différentes modélisations ont été réalisées afin de prévoir le comportement au frottement d'un fagot de SWCNT horizontaux ou verticaux et fixés ou non à des surfaces de diamant en mouvement [152]. Les résultats obtenus montrent que :

- pour les NTC couchés sur la surface, la section creuse du NTC s'écrase lors du frottement
- pour les NTC verticaux et fixés par une de leurs extrémités fixées sur la surface en diamant, et frottés en leur sommet avec une surface en diamant, les nanotubes fléchissent
- pour les NTC verticaux et fixés à leurs deux extrémités à deux surfaces en diamant, l'une en mouvement par rapport à l'autre (s'apparente à du cisaillement sur une interface formée par les NTC), les NTC fléchissent, leur structure est détruite pour reformer une autre structure avec leurs voisins, ce ne sont plus des NTC.

Enfin, les études expérimentales sur le comportement au frottement des nanotubes de carbone ont principalement été réalisées sur des réseaux de NTC alignés verticalement sur un substrat.

L'étude de Hirata *et al.* [92] a montré que les NTC alignés verticalement ne résistent pas au frottement contre une bille en acier inoxydable, par manque d'adhésion dans le cas où le substrat est de la silice lisse. En revanche, dans le cas d'un substrat en silice poreuse, les NTC sont accrochés à la surface et ont une bonne résistance au frottement.

Par la suite, le frottement a été mis en œuvre via un frotteur sphérique en or dont l'adhésion est faible avec les NTC, le COF obtenu est élevé ($> 1,5$) ce qui est supposé être dû à la déformation des nanotubes, considérés comme des poutres en flexion, sous l'effet de la rugosité

du frotteur [115].

Concernant l'aspect des NTC pendant et après le frottement, quelques études ont montré que les NTC pouvaient être détachés de la surface initiale, mais aussi être transférés sur le frotteur [1], formant ainsi un film de transfert, qui s'avère être formé de micro et nano-cristallites de graphite. Lorsque les NTC adhèrent à la surface, il a été observé une compaction, une condensation des NTC mais pas de rupture des NTC, formant ainsi un film d'une très grande densité en NTC [150, 175]. Finalement, lorsque les NTC sont non plus alignés verticalement, mais inclinés à la surface, il a été montré que la réalisation du frottement dans différentes directions, orientait à chaque fois, les NTC dans le sens du frottement [229].

L'équipe de Ler *et al.* [125] a montré que la fonctionnalisation des NTC par un traitement plasma permettait de modifier le coefficient de frottement des NTC (0,6 pour les NTC initiaux et 0,3 après un traitement au tétrafluorure de carbone).

De plus, il a été montré que l'humidité relative n'a pas vraiment d'influence sur les valeurs de coefficient de frottement [194].

1.2.4.2.3 Flexion Les propriétés en flexion montrent que les NTC multi-parois sont très flexibles sous grandes contraintes. En effet, des NTC multi-parois ont pu être pliés plusieurs fois à des angles de 180° sans causer de défauts ou de rupture sur les NTC [66], sous une flexion réversible. Par la suite, de nombreuses études ont contribué à la modélisation du comportement de NTC simple et multi-parois sous des contraintes de flexion. Ces études ont permis de mettre en évidence la formation d'ondulation sur le côté du NTC soumis en compression [203, 202], ainsi que l'apparition de points de flexion sur les NTC (entre 1 à 3) [84]. Une étude sur les NTC multi-parois a montré que l'augmentation du nombre de parois augmentait le moment de flexion des NTC [212].

1.2.4.2.4 Torsion Une étude théorique menée par Zhang [221] a permis de réaliser des simulations sur le comportement des NTC à simple-paroi, selon leur chiralité, en torsion. Les résultats ont montré que les SWNTC résistent bien à la torsion, en formant jusqu'à plusieurs tours, avant de rompre. Les NTC à simple-paroi avec une chiralité zig-zag rompent avant ceux en chiralité chaise.

1.2.4.3 Propriétés thermiques

Les nanotubes de carbone sont de très bons conducteurs de chaleur, en effet, leur conductivité thermique est très importante, de l'ordre de 3000 à $6600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [17, 114, 74], alors que celle du graphène est comprise entre 4000 et $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui les rend ainsi de meilleurs conducteurs thermiques.

1.2.4.4 Propriétés électriques - électroniques

Les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon la nature de leur enroulement. Reprenons le vecteur chiral défini au §1.2.1.1 pour réaliser l'enroulement du feuillet de graphène, un nanotube est métallique dans le cas où :

- Structure zig-zag ($b = 0$) avec $a/3$ entier,
- Structure chaise ($a = b$),
- Structure chirale ($a \neq b$) avec $(2a + b)/3$ est un entier.

Dans tous les autres cas, les NTC sont semi-conducteurs, ainsi les NTC sont majoritairement semi-conducteurs [154], mais la structure du feuillet est difficilement contrôlable lors du procédé de fabrication, ce qui rend difficile la différenciation en terme de propriétés électroniques.

Des NTC de bonne qualité ont une conductivité très largement supérieure à celle du cuivre. Les nanotubes de carbone peuvent transporter des densités de courant remarquables, voisines

de $10^{10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit deux fois plus que les métaux) [120], et les MWCNT peuvent être supra-conducteurs à très basse température. La résistivité électrique des nanotubes de carbone est de 10^{-3} à $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ pour les SWCNT métalliques ; $10 \Omega\cdot\text{cm}$ pour les SWCNT semi-conducteurs et $104 \Omega\cdot\text{cm}$ pour les MWCNT. Les propriétés sont meilleures pour les NTC simple feuillet à cause des interactions physiques (van der Waals) entre les différents feuillets de graphène.

1.2.4.5 Propriétés de mouillabilité

La création de nano-rugosité en surface permet de modifier les propriétés en mouillage des surfaces. C'est pourquoi, la mouillabilité de surface recouvertes de NTC a été étudiée. Il s'avère que les NTC créent une nano-rugosité suffisante pour rendre les surfaces hydrophobes, alors que le carbone est hydrophile [123]. Afin d'obtenir des surfaces super-hydrophobes (angles de contact supérieurs à 150°), il est possible de rajouter des traitements chimiques aux NTC, afin d'obtenir des angles de contact avec l'eau pouvant atteindre 163° [106], 160° [108] ou bien 140° [187]. De plus, les NTC sont superoléophiles [123], ce qui permet alors de les utiliser comme filtre.

1.2.5 Domaines d'utilisation des nanotubes de carbone

1.2.5.1 Stockage d'énergie

1.2.5.1.1 Amélioration des batteries au lithium Les batteries au lithium occupent une place prédominante sur le marché de l'électronique portable, car elles possèdent un très bon ratio entre l'énergie délivrée et leur poids/volume. Les batteries Li-ion sont constituées d'une cathode, généralement en métal oxydé contenant du lithium (par exemple LiCoO_2) et d'une anode en carbone (graphite ou carbone amorphe). Leur fonctionnement est basé sur un transfert d'ions lithium (Li^+) de la cathode à l'anode pendant la charge et l'inverse pendant la décharge. Les ions Li^+ ont la capacité de se fixer électrochimiquement au sein des électrodes.

Avec une anode en graphite, les ions Li^+ s'intercalent entre les plans graphitiques car la cohésion (forces de van der Waals) d'un plan est plus importante que celle entre différents plans. La proportion de lithium inséré est de 1 Li^+ pour 6 atomes de carbone [198], ce qui conduit à une capacité de stockage (concentration de saturation du lithium dans le matériau de l'électrode) de $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [198]. L'utilisation d'anodes métalliques (pur ou alliage) contenant du lithium permet d'augmenter la capacité de stockage car la fixation de lithium se fait par formation d'un alliage (et cela permet de stocker un plus grand nombre de Li^+) [47]. Cependant, le volume augmente considérablement (jusqu'à 500%) ce qui peut causer un effritement de l'anode lors de la décharge.

Ainsi, de part leur grande conductivité électrique et leurs bonnes propriétés mécaniques, les nanotubes de carbone sont de bons candidats pour augmenter la capacité de stockage des batteries. Avec une anode en NTC, le phénomène d'intercalation a lieu, et pourrait atteindre jusqu'à 3 Li^+ pour 1 atome de carbone [179]. De plus, la présence de défauts structuraux, qui provoquent des « trous » à la surface des NTC, permettrait l'insertion des ions Li^+ dans la structure même des NTC. Cependant, si la longueur des NTC est trop importante, les ions Li^+ auraient du mal à en sortir [204]. Il a été montré que les NTC métalliques possédaient une capacité plus grande jusqu'à atteindre $641 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [109].

1.2.5.1.2 Stockage d'hydrogène Le stockage de l'hydrogène est un enjeu majeur dans le domaine énergétique du futur. Différentes techniques sont utilisées pour le stocker, en particulier par le biais d'espèces carbonées microporeuses, mettant en jeu le phénomène de physisorption entre les atomes de carbone et d'hydrogène (interactions de van der Waals). Les NTC, grâce à leur microstructure régulière et nanométrique ont de bonnes prédispositions pour le stockage de l'hydrogène. En effet, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbé est fonction de la pression et est libérée si la pression diminue (phénomène réversible) [44]. Pour des SWCNT, le stockage d'hydrogène peut augmenter de 5 à 10% en poids à des températures de 300 K [51]

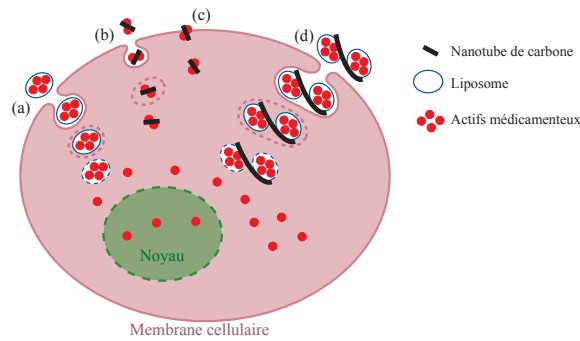


Figure 1.27 – Principe de libération d'un actif médicamenteux dans une cellule eucaryote avec et sans NTC. (a) : liposome comme vecteur médicamenteux ; (b) : NTC vecteur médicamenteux, mécanisme endocytose-phagocytose ; (c) : NTC vecteur médicamenteux, mécanisme de diffusion passive ; (d) : NTC-liposomes conjugués [160].

et 8% en poids à 80 K [213]. L'utilisation de MWCNT donne des résultats moins intéressants, allant de 0,25% en poids à 300 K [210] à 2,5% en poids à 200-400 K pour des MWCNT dopés au lithium [211].

1.2.5.2 Application dans l'électronique

Les propriétés électriques des NTC permettent de les utiliser dans le domaine de l'électronique, en tant que transducteur, c'est-à-dire de convertisseur de signal entre un signal électrique, optique ou mécanique [91]. Concernant les transducteurs de signaux électriques en signaux optiques, l'utilisation se fait principalement dans l'imagerie médicale, ce qui permet d'améliorer les procédés actuellement utilisés, comme l'imagerie par fluorescence, l'imagerie par procédé Raman, l'imagerie photo-acoustique, l'imagerie par résonance magnétique ainsi que l'imagerie nucléaire [79].

1.2.5.3 Application dans la médecine

De par leur petite taille et leur biocompatibilité avec le corps humain, les NTC sont de bons candidats pour être utilisés dans le domaine médical à plusieurs niveaux [160]. Dans le développement de nouveaux traitements, il est essentiel que les espèces puissent traverser la barrière cellulaire, or seules, elles en sont pour la plupart incapables. C'est pourquoi, un vecteur, capable de la franchir, est utilisé. Celui-ci contient l'espèce et la relâche une fois à l'intérieur de la cellule, sans aucune modification. Les liposomes (vésicules artificielles formées de couches lipidiques concentriques) sont les vecteurs couramment utilisés car ils peuvent renfermer une grande quantité de produit actif (voir Figure 1.27a). Cependant, ils sont rapidement éliminés par l'organisme. Les nanotubes de carbone peuvent passer la barrière cellulaire ainsi qu'entrer dans le noyau s'ils sont individualisés. Le passage de la barrière cellulaire se fait via deux mécanismes : l'endocytose-phagocytose (création d'une vésicule, voir Figure 1.27a-b-d) et la diffusion passive (NTC traversent la couche lipidique de la même manière qu'une aiguille, voir Figure 1.27c) dans le cas de NTC de longueur inférieure à 1 μm . Ainsi de nombreuses espèces (protéines, molécules biologiques, enzymes, acides nucléiques ou même des médicaments) peuvent être fixées sur les NTC, par liaison covalente ou non (fonctionnalisation des NTC permet de faciliter la fixation) et relâchées dans la cellule (voir Figure 1.27b-c). Cependant, la quantité médicamenteuse fixée sur les NTC est faible et comme les NTC sont toxiques à forte dose, les NTC ont été fonctionnalisés avec des liposomes afin de conjuguer les propriétés d'absorption des NTC et de stockage des liposomes (voir Figure 1.27d).

Les NTC sont aussi utilisés dans le traitement du cancer en tant que capteurs par voie photo-thermique. Insérés en assez grande quantité dans les cellules cancéreuses, et soumis à un

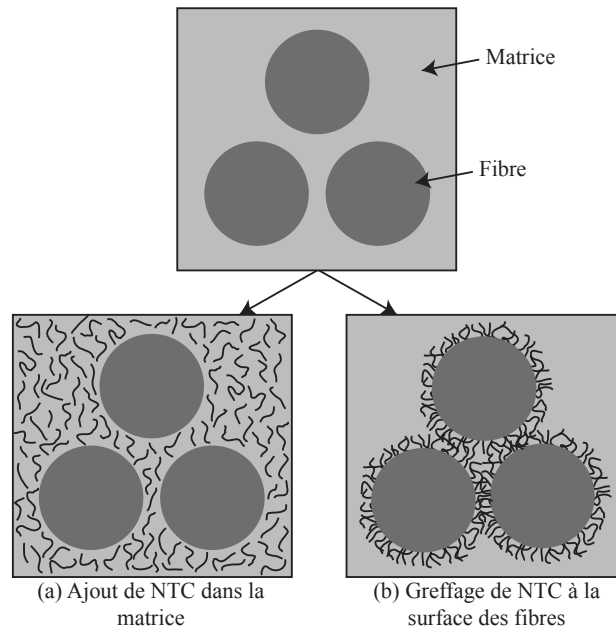


Figure 1.28 – Schéma des techniques de renforcement des composites à fibres de renfort par les NTC [166].

rayonnement dans le proche infra-rouge, ils absorbent les rayons et produisent de la chaleur, ce qui cause la destruction de la cellule cancéreuse. Des marqueurs à la surface des NTC sont nécessaires pour qu'ils se fixent uniquement sur les cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines.

La thérapie génique repose sur l'identification des séquences d'ADN et a pour rôle d'apporter le matériel génétique dans les cellules. Pour cela, des vecteurs sont nécessaires, le plus souvent viraux, alors que les NTC sont des vecteurs non-viraux qui permettent d'entrer directement dans le noyau. La fixation des groupes d'ADN sur les NTC ne pose pas de problèmes mais le groupement doit être protégé sinon il est détruit.

1.2.5.4 Renforcement des composites

Les propriétés mécaniques exceptionnelles des nanotubes de carbone pour leur petite taille en font de bons candidats pour le renfort de pièces diverses. L'essor des composites à matrice organique est important dans les secteurs industriels et comme nous l'avons vu précédemment, les différents défauts se concentrent au niveau de l'interface entre le renfort et la matrice. C'est pourquoi, l'insertion de nanotubes de carbone afin d'apporter leurs propriétés uniques au sein de ces structures pourrait être une avancée majeure dans le domaine des matériaux composites.

Deux principes existent pour renforcer les matériaux composites avec des nanotubes de carbone. Tout d'abord, il est possible de mélanger les nanotubes de carbone à la matrice, voir Figure 1.28a, ou bien de venir greffer les nanotubes directement à la surface des fibres, voir Figure 1.28b.

1.2.5.4.1 Principe de renforcement de la matrice Les NTC sont ajoutés à la matrice ou dans l'un des composés de la matrice, puis ils sont homogénéisés par un mélange mécanique, sonification, ultrasons ou autre. Ensuite les fibres sont imprégnées par la matrice, contenant les NTC, par les techniques standards d'imprégnation.

Les nanotubes de carbone disponibles sous forme commerciale présentent des agrégats d'une taille pouvant aller jusqu'à quelques micromètres, c'est pourquoi il est indispensable de les individualiser afin d'obtenir une répartition homogène dans la résine. Pour cela, il est possible

d'utiliser des techniques mécaniques, par exemple Thostenson, après avoir ajouté les NTC à la résine, a soumis le mélange à des contraintes de cisaillement [191] par l'intermédiaire de deux cylindres calandriers dont l'écartement diminue progressivement. Il a ainsi obtenu une bonne dispersion des NTC dans la matrice, même si quelques agrégats de taille submicronique étaient toujours présents. D'autres méthodes visent à fonctionnaliser chimiquement les NTC permettant ainsi d'augmenter leur individualisation. En particulier, Breton *et al.* [28] a montré que la fonctionnalisation des NTC par oxydation favorisait leur individualisation au sein d'une matrice époxy, ainsi que l'adhésion avec celle-ci, augmentant par conséquent les propriétés mécaniques.

Cependant, la présence de fibres de renfort dans la structure composite complique la fabrication des composites à matrice renforcée de NTC. En effet, les fibres de renfort ont un rôle "filtrant" vis-à-vis des nanotubes, ainsi si l'individualisation des NTC est faible dans la résine, ils n'entrent pas dans la structure fibreuse causant une mauvaise imprégnation du renfort. L'étude réalisée par Fan *et al.* [68] a montré que la méthode utilisée pour réaliser l'individualisation des NTC joue fortement sur leur répartition dans le composite. L'individualisation purement mécanique ne fractionne pas les agrégats de NTC, qui sont alors filtrés par les fibres, rendant la répartition de NTC inhomogène dans la structure. En revanche, l'individualisation des NTC par ultrasons et l'ajout d'un surfactant (augmentant la compatibilité entre la résine et les NTC) est effective et permet d'améliorer leur répartition dans la structure. L'individualisation chimique par oxydation des NTC couplée à une individualisation par ultrasons permet de désenchevêtrer entièrement les agrégats, ainsi la répartition en NTC est quasi homogène. Le couplage de techniques mécaniques et chimiques permet d'obtenir des conditions d'individualisation convenables pour la fabrication de composites. Gojny *et al.* [78] ont utilisé la technique du calandrage pour réaliser des composites à fibres de verre renforcés de NTC, et ont montré qu'avec une proportion de 0,1% en masse de NTC fonctionnalisés par des groupements amines, l'individualisation des NTC était bonne, et l'imprégnation des fibres était complète. Après une fonctionnalisation avec des groupements silanes ou acides, Kim *et al.* [113] a fabriqué des composites à matrice époxy renforcée de 2% en masse de NTC et de fibres de carbone avec une bonne dispersion des NTC. Godara [77] a fabriqué des pré-imprégnés de fibres de carbone avec des NTC (0,5% en masse) répartis dans une matrice époxy afin de s'affranchir des problèmes de dispersion des NTC dans la matrice.

Lors de l'ajout des NTC, la viscosité du mélange augmente fortement, or c'est un paramètre essentiel pour la réalisation des composites. Une étude de Song *et al.* [185] a montré que si le taux de charge augmente (jusqu'à 1,5% en masse), alors la viscosité complexe du mélange NTC/époxy augmente. De plus, si l'individualisation des NTC est faible, la viscosité du mélange augmente encore. C'est pourquoi, le taux de charge doit rester faible, rarement plus de 3% en masse.

1.2.5.4.2 Propriétés des composites à matrice renforcée L'ajout de NTC dans la matrice permet d'améliorer les propriétés des composites, en particulier leur résistance et leur ténacité. Après avoir réalisé des pré-imprégnés carbone/époxy avec une proportion de 0,5% en masse de NTC dans une matrice, Godara [77] a montré une plus grande résistance à l'initiation et à la propagation des fissures. Dans son étude, Kim *et al.* [113] a montré que la fonctionnalisation chimique des NTC permet une augmentation des propriétés en flexion des composites formés, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure. L'individualisation réalisée par Gojny, [78], a permis une augmentation de la résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) des composites, cependant, sans présenter d'augmentation significative au niveau du module de Young ou de la résistance à la traction des composites. Ces résultats sont expliqués par le fait que le module de Young ainsi que la résistance à la traction des matériaux composites sont principalement dûs aux propriétés des fibres de renforts, qui n'ont pas été modifiées. Cependant, l'augmentation de la résistance au cisaillement interlaminaire est expliquée par le fait que la présence des nano-particules dans la résine augmente sa résistance mécanique et surement l'adhésion entre les fibres et la matrice. Une étude, réalisée par Breton *et al.*, a montré que l'ajout de 6% de NTC

multi-parois dans une matrice époxy augmentait le module de Young de 15%, mais avec une diminution de la contrainte à la rupture de 8% [28]. Cependant, avec une oxydation de ces mêmes NTC, il est possible d'avoir une meilleure dispersion des NTC dans la résine, qui engendre une augmentation du module élastique de 30%, et s'ils sont recuits et oxydés, l'augmentation du module élastique est alors de 60%.

Concernant les propriétés tribologiques des composites renforcés par des NTC dans la matrice, de nombreuses études ont été réalisées. Elles ont montré en particulier, que la présence de NTC dans la matrice diminue le coefficient de frottement, ainsi que le volume usé [188]. De plus, le coefficient de frottement diminue d'autant plus que le proportion de NTC augmente [129, 220]. La formation d'un film fin de lubrifiant en carbone, jouant le rôle de troisième corps [129] a été également observé. De plus, il a été montré que plus la charge appliquée (et donc la pression) augmente, plus le coefficient de frottement augmente, et plus l'usure de la surface augmente [41]. Par la suite, une étude a montré que le coefficient de frottement dépendait fortement de l'orientation des NTC dans la matrice, et que celui-ci était plus faible lorsque les NTC étaient normaux à la direction du frottement, plutôt que dans une position longitudinale [200]. Le mécanisme d'usure s'avère être un mécanisme abrasif et le composite a un comportement rigide et fragile.

Ainsi, l'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice permet d'améliorer les propriétés des composites liées à la matrice. Cependant, l'individualisation des nanotubes dans des résines visqueuses est particulièrement délicate à mettre en œuvre, les NTC tendent à former des agrégats qui vont réduire l'imprégnation des renforts fibreux et conduire à des composites dont la répartition en NTC sera hétérogène. Ainsi, après l'ajout de NTC dans la matrice, une nouvelle approche consistant à renforcer les fibres par le greffage de NTC à leur surface, et ceci avant la mise en œuvre des composites, est envisagée. Cette méthode de renforcement nous intéresse tout particulièrement dans le cadre de cette thèse. La partie suivante est donc consacrée à la description des différentes techniques permettant de greffer des nanotubes à la surface des fibres, suivi par les propriétés des fibres greffées de NTC et des composites réalisés avec ce renfort.

1.3 Fonctionnalisation des renforts fibreux par les nanotubes de carbone

Grâce à leurs propriétés mécaniques excellentes, les nanotubes de carbones paraissent être le matériau idéal pour renforcer les composites, afin d'augmenter leur propriétés mécaniques. Comme nous l'avons vu précédemment, la faiblesse des composites se trouve au niveau de l'interface fibre de renfort/ matrice, c'est pourquoi les recherches portent sur l'introduction de NTC, dans l'espoir d'augmenter la résistance de composites, en passant par le renfort de l'interface. Pour cela, il faut fixer les NTC directement sur les fibres de renfort et différentes techniques existent.

1.3.1 Techniques de fonctionnalisation des NTC sur les fibres

La fonctionnalisation des fibres de renfort par les nanotubes de carbone a lieu avant la mise en œuvre du composite et elle peut rajouter une ou plusieurs étapes. La fixation des NTC peut se faire avec différentes fixations : par revêtement des fibres avec un mélange contenant des NTC, dans ce cas, la liaison se fait entre le revêtement et les fibres ; par fixation des NTC par des liaisons chimiques covalentes ou physiques ou par croissance directe des NTC à la surface des fibres.

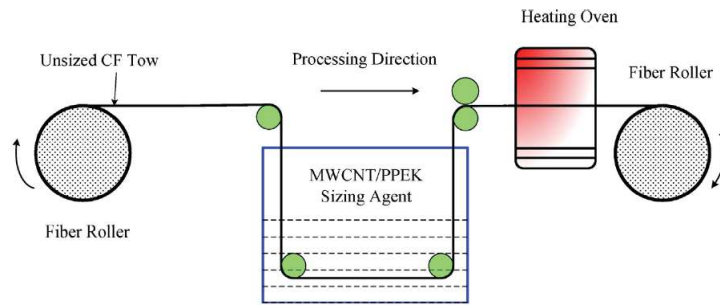


Figure 1.29 – Principe de renforcement des fibres par les NTC via un revêtement [131].

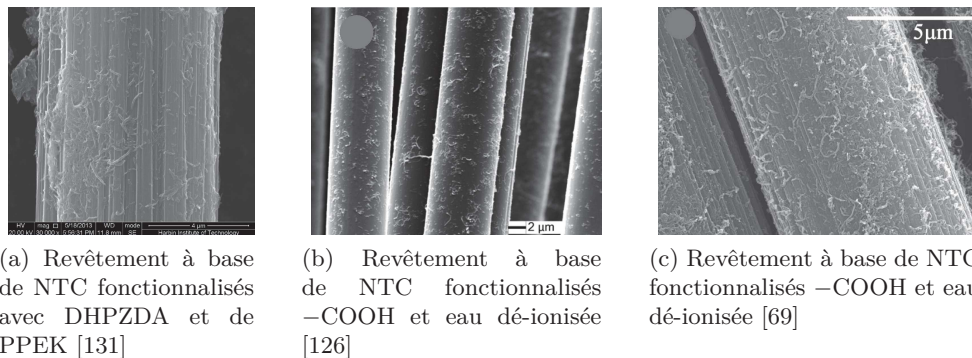


Figure 1.30 – Fibres de carbone fonctionnalisées par différents revêtements contenant des nanotubes de carbone.

1.3.1.1 Revêtement des fibres par un film contenant des NTC

Les fibres de renfort sont toujours ensimées, c'est pourquoi la première technique mise en œuvre pour les renforcer par les NTC est de les ajouter dans l'ensimage. Pour cela, les NTC, produits par voie conventionnelle, sont introduits dans un composé ou un mélange, qui sera la base du revêtement. Ils doivent être individualisés, afin d'éviter les agrégats, le plus souvent par ultrasons. Ensuite les fibres de renfort sont revêtues avec le revêtement contenant les NTC. L'avantage de cette technique est la simplicité de réalisation, car les étapes à ajouter consistent uniquement en un passage dans un bain contenant les NTC en solution, puis un séchage, voir Figure 1.29. Lui *et al.* [131] ont fonctionnalisé les NTC en ajoutant une fonction monomère de diamine (DHPZDA) pour obtenir une meilleure dispersion dans une solution de PPEK/DMF (poly(éther phtalazinone cétone)/N,N-diméthylformamide). La base du revêtement peut être tout simplement de l'eau dé-ionisée, comme l'ont réalisé Li *et al.* [126] et Fang *et al.* [69], en dispersant des NTC fonctionnalisés par des groupes carboxyliques ($-COOH$) dans de l'eau dé-ionisée, avant de tremper les fibres de carbone dans cette solution. D'autres techniques de revêtements plus élaborées ont été testées, comme le mélange d'une solution d'éthanol contenant les NTC dispersés dans une solution de silane, permettant ainsi d'obtenir une fine couche de NTC à la surface des fibres de carbone [103]. De même, la fonctionnalisation par cette technique a été réalisée directement sur des pré-imprégnés de carbone [219]. Pour cela, les NTC ont été dispersés dans du méthanol, puis vaporisés directement à la surface des pré-imprégnés.

L'avantage de ce procédé est qu'il rajoute peu d'étapes supplémentaires, cependant la quantité de NTC fixée à la surface des fibres de carbone est assez faible, comme le montre la Figure 1.30.

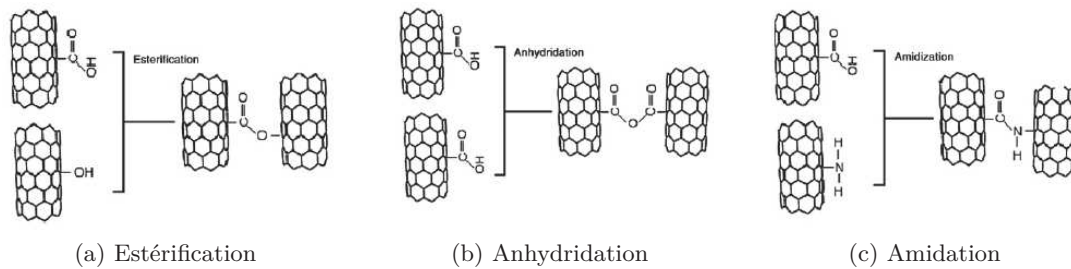


Figure 1.31 – Réactions de greffage chimique entre les fibres de carbone et les NTC [119].

1.3.1.2 Greffage chimique des NTC sur les fibres

Le greffage des nanotubes de carbone par voie chimique consiste à fixer des NTC, produits par voie conventionnelle, par des liaisons chimiques covalentes par l'intermédiaire d'une fonctionnalisation chimique aussi bien des fibres de carbone que des NTC et/ou par l'utilisation d'espèces chimiques spécifiques.

De manière générale, les traitements de base sur les fibres de carbone et les NTC sont des oxydations. Ces oxydations permettent l'ajout de groupements carboxyles ($-\text{COOH}$), carbonyles ($-\text{C}=\text{O}$), hydroxyles ($-\text{OH}$) et amines ($-\text{NH}_2$) à la surface des fibres de carbone et des NTC. Les oxydations peuvent être réalisées avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique dans un solvant aqueux [119], ou bien par de l'acide nitrique suivi d'un traitement à base de chlorure de thionyle [90]. Ces oxydations permettent de fixer des NTC eux aussi oxydés à la surface des fibres de carbone par liaison covalente, par estérification, anhydridation ou bien amidation, comme le montre la Figure 1.31. Cependant, il est possible de réaliser d'autres traitements en plus des oxydations. En effet, afin d'assurer la présence unique de groupements $-\text{OH}$ à la surface des fibres, il est possible de réaliser une réduction de celles-ci [101]. Cette réduction peut aussi servir à venir fixer un composé spécifique [209] qui va par la suite réagir avec les NTC. Après oxydation, les fibres de carbone peuvent aussi subir un traitement à base de chlorure de thionyle, afin de transformer les groupements carboxyliques en groupements chlorures d'acyl [90]. Selon les réactions qui sont réalisées sur les fibres de carbone, les NTC peuvent être utilisés après une oxydation, ou bien après diverses fonctionnalisations, visant par exemple à former des groupements chlorure d'acyl [209], ou bien en réalisant une fonctionnalisation directement avec une diamine telle que l'héxaméthylène diamine [90].

En plus de réaliser des fonctionnalisations chimiques des fibres et des NTC, il est possible d'utiliser des composés chimiques supplémentaires, à base de diamine [127], ou bien la p-nitroaniline [132]. Dans le cas d'une diamine, celle-ci va se fixer sur les fibres de carbone et les NTC oxydés en formant des liaisons $-\text{CO}-\text{NH}-$ [127]. Pour ce qui est de la p-nitroaniline, diverses réactions sont nécessaires pour obtenir des liaisons $-\text{CO}-\text{NH}-$ entre les NTC et les fibres de carbone, mais avec une chaîne carbonée présentant un cycle aromatique.

Il est aussi possible d'utiliser des composés chimiques de taille plus importante, appelés dendrimères. Un dendrimère est une molécule dont la géométrie reprend celle des branches d'un arbre. L'avantage de ce type de molécule est la possibilité de greffer une plus grande quantité de NTC sur une même molécule. Dans la littérature, le dendrimère le plus utilisé est le PAMAM (poly-(amidoamine)), possédant un cœur formé par une liaison $\text{N}-\text{N}$ et chaque embranchement se terminant par une amine primaire ($-\text{NH}_2$). Pour pouvoir fixer le PAMAM aux fibres de carbone, une oxydation préalable est nécessaire [89], avec de l'acide nitrique [159], qui peut être suivi par un traitement au chlorure de thionyle [145, 90]. Concernant les nanotubes de carbone, ils doivent être impérativement oxydés, afin que les groupes $-\text{COOH}$ présents à leur surface puissent réagir avec le PAMAM. La Figure 1.32 présente les différentes étapes de greffage par les dendrimères utilisés par Peng *et al.* [159].

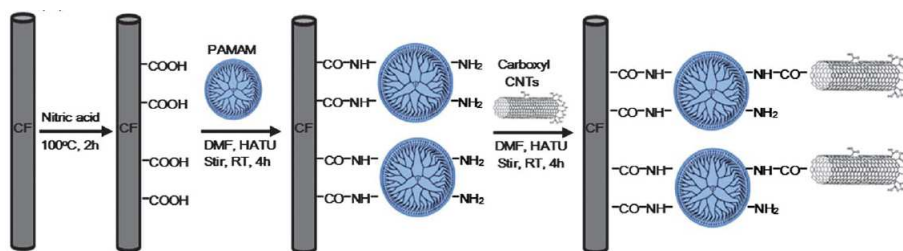


Figure 1.32 – Schématisation des étapes de greffage des NTC sur les fibres de carbone via le dendrimère PAMAM [159].

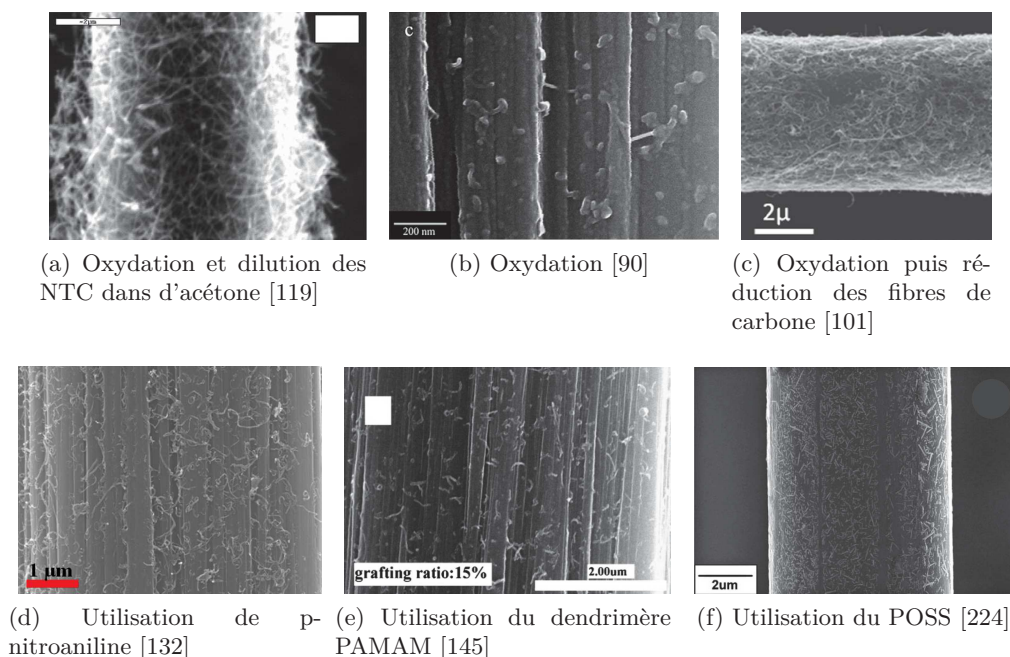


Figure 1.33 – Surface de fibres de carbone après greffage chimique de nanotubes de carbone suivant différentes méthodes.

En plus des dendrimères, il est possible d'utiliser d'autres molécules chimiques de taille importante, comme le silsesquioxane oligomère polyédrique (appelé POSS). Cette molécule est formée d'un cœur composé d'une structure sphérique à base de silice et d'oxygène (silsesquioxane), qui présente 8 branches sur lesquelles il est possible de fixer différents groupements. L'utilisation du POSS nécessite de nombreuses étapes, comme une oxydation des fibres de carbone, des réactions permettant de leur fixer des groupements amines et enfin le POSS peut être greffé, via la formation de liaisons amines. De leur côté, les NTC doivent être fonctionnalisés avec des groupements amines et ensuite ils sont ajoutés à une solution de tétrahydrofurane (THF) contenant les fibres greffées de POSS, et la réaction finale a lieu [224, 225]. Dans ce cas, le POSS sert de lien entre les fibres de carbone et les NTC, cependant, une étude récente [222] a réalisé le greffage chimique de NTC sur les fibres de carbone et par la suite, le greffage de POSS sur les NTC, permettant ainsi d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice.

De manière générale, le greffage chimique permet d'obtenir des NTC à la surface des fibres de carbone, cependant, quelque soit la méthode de greffage utilisée, la quantité de NTC à la surface des fibres reste faible, comme le montre la Figure 1.33. La qualité du greffage est influencée par les conditions de traitement chimique, en particulier les différents solvants utilisés conditionnent la quantité des liaisons fonctionnelles qui se forment. Laachachi [119] a montré que l'acétone

était un meilleur solvant que la DMF et le toluène, permettant ainsi une meilleure répartition des NTC à la surface des fibres.

1.3.1.3 Greffage des NTC par électrophorèse

La technique de dépôt par électrophorèse (electrophoretic deposition - EPD) est une technique largement utilisée dans la réalisation de revêtement d'épaisseur contrôlée et homogène. Le principe repose sur le fait que des particules chargées, en suspension, en poudre ou dispersées dans un solvant, vont être attirées et se déposer à la surface d'un substrat conducteur, de charge opposée, sous l'application d'un champ électrique [21]. Des études ont montré qu'il était possible de réaliser des dépôts de NTC sur des substrats quelconques [10, 59], c'est pourquoi cette technique a été adaptée aux fibres de renfort, en particulier les fibres de carbone, car elles sont conductrices et donc peuvent servir d'électrode sans précaution particulière.

La première étape de l'EPD est la réalisation d'une solution stable contenant les NTC, ainsi ils peuvent être fonctionnalisés afin d'améliorer leur dispersion dans le solvant [83, 82, 81, 223, 49], et permettre aussi de charger électriquement les NTC. Le choix du solvant est quant à lui très important aussi bien pour la qualité de la dispersion que pour celle du dépôt. En effet, dans certaines études, le solvant utilisé était de l'eau dé-ionisée, et celle-ci s'électrolysait lors de la mise sous tension du système, formant des bulles à la surface des fibres de carbone, et empêchant le dépôt d'un film continu de NTC. C'est l'utilisation d'ultrasons lors de l'EPD qui permet de faire partir les bulles [83]. En plus de l'eau dé-ionisée [83, 82, 49], plusieurs solvants peuvent être utilisés, tels que la DMF [223] ou bien des alcools tels que l'isopropanol [184] ou l'éthanol [81]. La géométrie du système d'EPD conditionne le dépôt du film. En effet, il est possible d'utiliser des contres électrodes formées d'une plaque en acier inoxydable, permettant le dépôt d'un seul côté du matériau fibreux (fil, bande de tissu ...) à traiter, mais il est aussi possible d'utiliser une contre électrode circulaire afin de réaliser le dépôt de NTC sur l'intégralité du matériau fibreux. Les tensions appliquées ainsi que les temps d'exposition varient selon les études respectivement entre 20 à 40 V et de quelques secondes à plusieurs minutes. Cependant, les quantités de NTC greffés à la surface des fibres de carbone restent faibles, voir Figure 1.34. L'EPD peut aussi se combiner facilement avec d'autres techniques de fonctionnalisation des fibres de carbone. En effet, un système, à la continue, permet de réaliser l'EPD suivi directement par un ensimage des fibres greffées de NTC [223]. Celui-ci est réalisé avec du PEEK, ce qui permet d'assurer une bonne affinité chimique avec la résine, mais la quantité de NTC est très faible à la surface des fibres, comme le montre la Figure 1.34e.

L'avantage de cette technique est la facilité de la réaliser à la continue, ainsi un système a été mis en place par Guo *et al.* [81], schématisé à la Figure 1.35, constitué d'un bain contenant la dispersion de NTC, et avec une contre-électrode circulaire permettant ainsi d'obtenir un dépôt uniforme autour des fibres. Dans ce cas là, le solvant utilisé est l'éthanol, car il évite l'hydrolyse de l'eau, et un sel est ajouté à la dispersion afin de charger les NTC. Le système à la continue est calibré avec une distance entre les électrodes de 20 mm, une tension de 30 V et l'EPD est réalisée sur une durée de 1 min. Une fois le dépôt réalisé un traitement thermique est nécessaire. La présence de NTC a été confortée par des observations MEB, visibles à la Figure 1.34b. L'avantage de cette technique est qu'elle peut être connectée directement à la production de fibres de carbone.

Il s'agit d'une technique facilement mise en place sur les fibres de carbone car elles sont conductrices, cependant, les fibres de verre présentent également un grand potentiel de renforcement si elles sont fonctionnalisées par les NTC. Une étude récente porte sur le dépôt par EPD de NTC sur des fibres de verre [87]. Les NTC sont dispersés dans le dodécylsulfate de sodium (SDS) et les fibres de verre doivent être fixées sur une plaque en cuivre afin de permettre le dépôt. Cette technique a permis le dépôt d'une grande quantité de NTC à la surface des fibres de verre, voir Figure 1.34f.

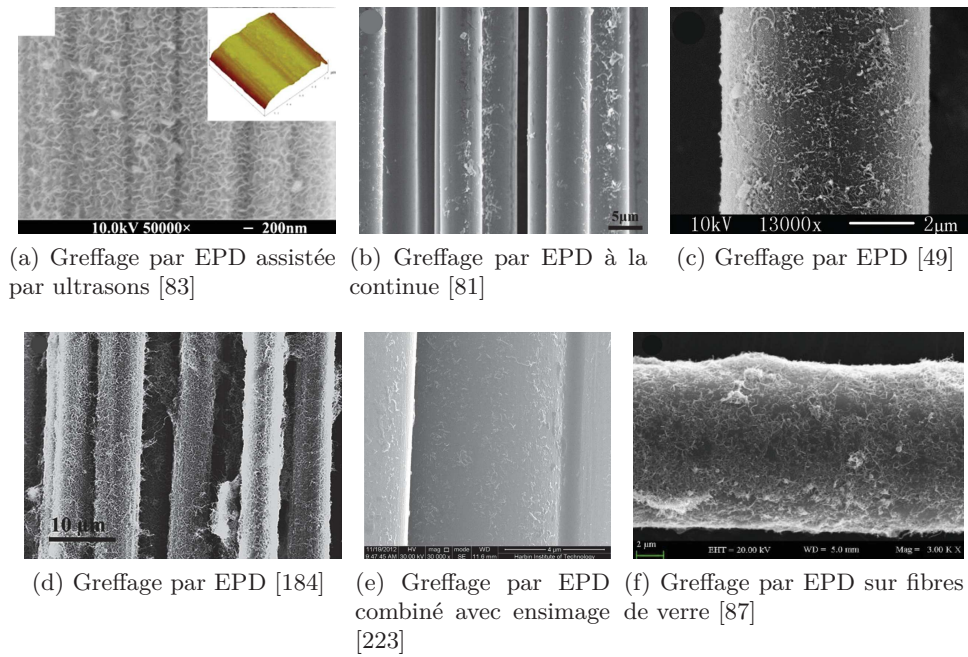


Figure 1.34 – État de surface de fibres après greffage par électrophorèse de nanotubes de carbone.

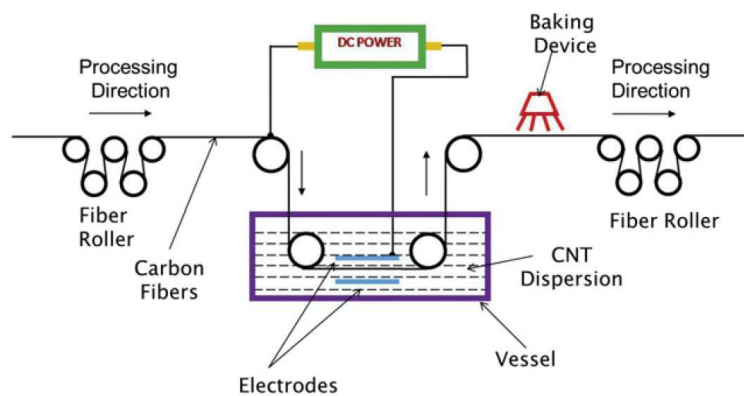


Figure 1.35 – Schématisation du procédé de dépôt par électrophorèse à la continue [81].

Ces techniques permettent de déposer/greffer des NTC à la surface des fibres de renfort, cependant, de nombreuses étapes additionnelles sont nécessaires afin de réaliser cette fonctionnalisation et la quantité de NTC greffés sur les fibres reste faible. Précédemment, les différentes techniques de fabrication des NTC ont été développées. Certaines de ces techniques, en particulier la méthode par CVD et la méthode flamme sont adaptables à différents types de substrats, c'est pourquoi elles ont été adaptées aux surfaces fibreuses.

1.3.1.4 Croissance des NTC par CVD

C'est à partir des années 2001-2002 que la croissance de NTC sur les fibres de carbone par CVD et dérivées a connu un véritable essor. Un nombre impressionnant de variantes du procédé peut être utilisé sur les fibres. La plupart des études portent sur les fibres de carbone mais les plus récentes portent sur les fibres de verre. Le principe de la CVD est inchangé au procédé exposé au §1.2.2.3, il a juste suffi de l'adapter en termes de température, catalyseur et autres.

Quelle que soit la technique de CVD employée (classique, thermique, à injection, à filament chaud ou assisté par aérosol), certains paramètres tels que le gaz source de carbone, l'utilisation d'un gaz porteur ou la présence d'un catalyseur sont communs. Concernant les gaz sources de carbone, l'acétylène (C_2H_2) est le gaz le plus employé [190, 226, 165, 2, 5, 6, 96, 151, 112, 46, 167], viennent ensuite le méthane (CH_4) [230, 111, 182, 183], le xylène [228, 141], le benzène [168, 169] voire même l'éthylène (C_2H_4) [46]. De manière générale, avant la CVD à proprement parler, le four est lavé par un flux d'argon, et selon les cas, il peut être utilisé comme gaz porteur. Cependant, de manière la plus courante, les gaz porteurs utilisés sont l'hydrogène (H_2) et le diazote (N_2), voire le dioxyde de carbone (CO_2), soit seuls, soit en mélange selon un ratio précis.

Du point de vue des catalyseurs, la plupart des catalyseurs utilisés sont des catalyseurs ferreux (métaux ferreux de manière générale, ferrofluide [230], ferrocène [228, 141, 6, 151, 169], nitrate de fer (III) nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) [5, 96, 168] ou Fe^{3+} [226]), des catalyseurs à base de nickel (nickel pur [48, 2, 46, 167], nitrate de nickel (II) hydraté ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [182, 183] ou Ni^{2+} [226]), ou encore des catalyseurs à base de cobalt (Co [46], Co^{2+} [226]), ou des mélanges de plusieurs (Fe_2Ni [46], Fe_2Co [46]).

Les températures de croissance des NTC sont comprises entre 400 et 1000 °C, avec une moyenne d'environ 700 °C. Les durées de croissance varient beaucoup selon les études, et peuvent aller de 5 min pour les plus courtes à 2 h pour les plus longues.

Dans de nombreux cas, les fibres de carbone subissent un désensimage avant la CVD, celui-ci se réalise soit par un traitement thermique [190, 2, 5, 141, 96, 151, 112, 169, 46, 167], soit par un traitement chimique [226, 96]. Ensuite les fibres peuvent subir une oxydation [165, 168] afin d'augmenter la réactivité chimique de leur surface vis-à-vis du catalyseur.

De manière générale, la technique par CVD permet d'obtenir différentes géométries de NTC dont des exemples sont donnés à la Figure 1.36. En effet, il est possible de faire croître des NTC aussi bien enchevêtrés à la surface des fibres, voir Figures 1.36a à 1.36e, qu'alignés perpendiculairement à l'axe de la fibre [5, 168, 141], voir Figure 1.36f. La température influe grandement sur la géométrie des NTC produits. En effet, Zhao a montré que plus la température était élevée, plus les NTC produits étaient longs [228] (voir Figure 1.36a à une température de 900 °C). De plus, les traitements d'oxydation préalables des fibres de carbone, permettent une meilleure fixation du catalyseur à la surface des fibres [226], et donc, une plus grande population de NTC à la surface des fibres, voir Figure 1.36b illustrant la quantité de NTC sans oxydation et Figure 1.36c après oxydation de la surface avec HNO_3 .

Les études traitant de la croissance des NTC sur des fibres de verre sont assez récentes et évoquent les nombreux problèmes qui sont rencontrés lors de ce type de manipulation. Le désensimage des fibres de verre est nécessaire, et est réalisé via un traitement thermique à des températures entre 450 et 600 °C, permettant l'élimination de l'ensimage sans ramollir le verre. Puis la CVD peut être réalisée, avec des catalyseurs identiques à ceux utilisés pour les fibres de carbone, le ferrocène [169] ou le Nickel [167], et avec comme gaz précurseurs de l'acétylène [167]

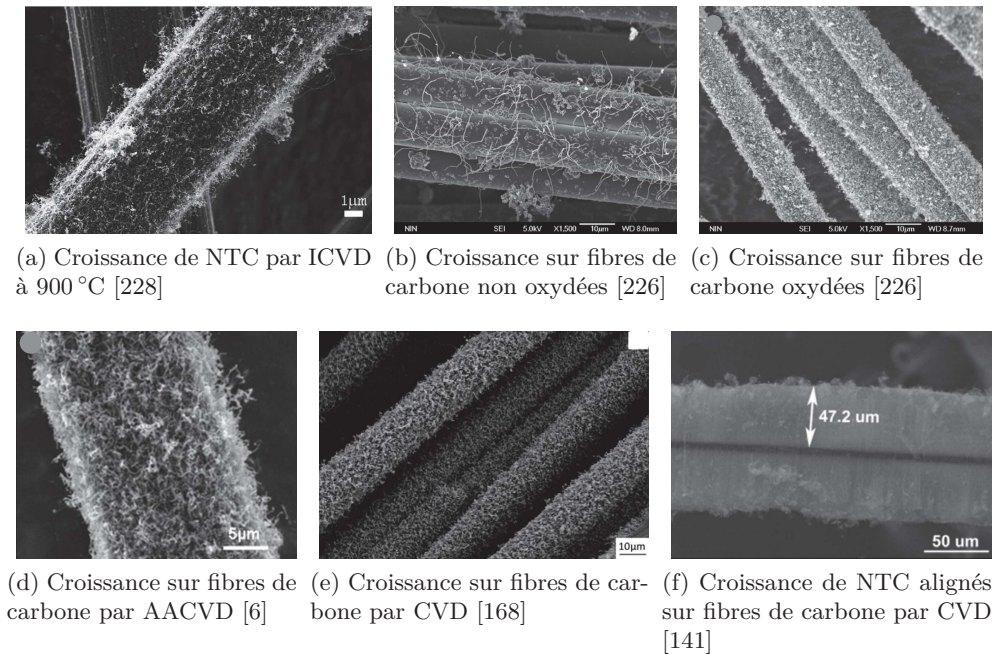


Figure 1.36 – Fibres de carbone après croissance de NTC à leur surface dans différentes conditions.

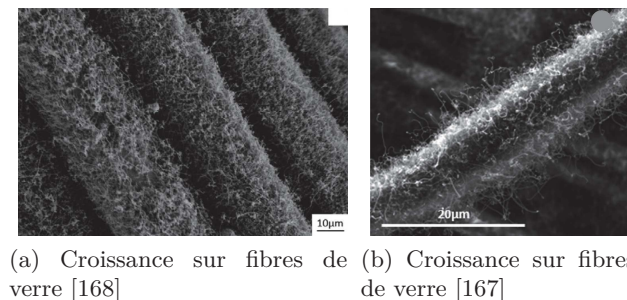


Figure 1.37 – Fibres de verre après croissance de NTC à leur surface dans différentes conditions.

ou du benzène [169]. Cependant, les fibres de verre sont moins résistantes à la chaleur, c'est pourquoi il est important de bien contrôler la température de la CVD afin d'éviter de dégrader les fibres (700 °C au maximum [169]). La Figure 1.37 montre des fibres de verre greffées de NTC par CVD, prouvant bien que cette technique est applicable au verre, en permettant la croissance d'une quantité raisonnable de NTC, répartis et enchevêtrés autour des fibres.

La variété de techniques par CVD permet de faire croître des nanotubes de carbone dans une large gamme de conditions de croissance sur des fibres de carbone comme de verre. Cependant, bien que la technique par CVD permette d'obtenir une grande population en NTC, répartie de manière homogène à la surface des fibres, les temps de croissance sont longs, s'étalant de 10 min à 2 h, avec un temps moyen d'environ 30 min. Ainsi la méthode CVD n'est pas une méthode facilement industrialisable ni adaptable à un procédé à la continue.

1.3.1.5 Croissance des NTC par méthode flamme

La méthode flamme a l'avantage de réaliser la croissance des NTC très rapidement et a été appliquée aux fibres de renfort afin de concurrencer la CVD. La première équipe à avoir travaillé

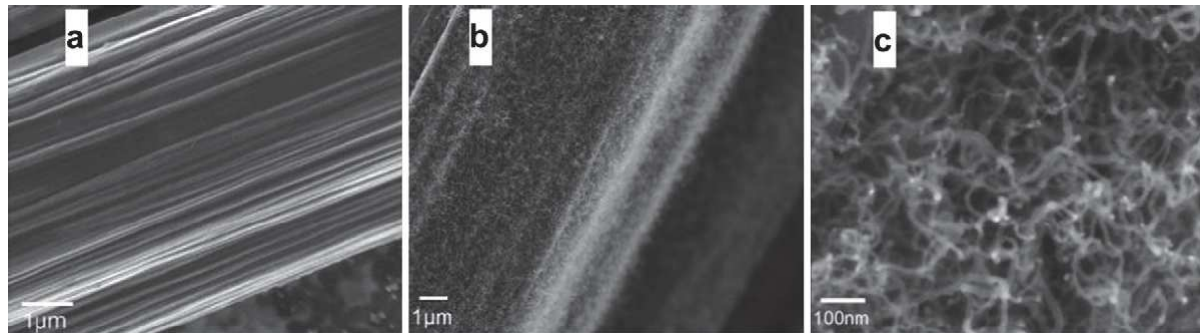


Figure 1.38 – Fibres de carbone (a) avant croissance des NTC, et (b-c) après croissance des NTC via une flamme à l'éthanol [61].

sur l'adaptation de la méthode flamme sur les fibres est l'équipe de Du *et al.*. Deux articles, publiés en 2012 [61] et 2014 [60] présentent un système composé d'une flamme à l'éthanol, ayant un diamètre de 25 mm. Avant le passage à la flamme, les fibres de carbone sont trempées dans le catalyseur, le chlorure de nickel (NiCl_2). Après séchage à 90 °C, la croissance des NTC peut être réalisée en insérant les fibres de carbone dans la flamme, à environ 3 mm au-dessus de la mèche de la flamme, ce qui donne une température de flamme comprise entre 500 et 700 °C. Différentes durées de croissance ont été réalisées allant de 30 s à 5 min. Les NTC produits sont enchevêtrés et ont un diamètre compris entre 5 à 20 nm, leur longueur peut aller jusqu'à 1 μm , ils sont produits de manière homogène à la surface des fibres de carbone, comme le montre la Figure 1.38. La croissance des NTC à la surface des fibres dépend de la concentration en catalyseur. En effet, Du et son équipe ont montré que si la concentration en catalyseur était trop faible les NTC étaient épars, et à l'inverse, si la concentration est trop forte, les diamètres des NTC produits sont supérieurs à 35 nm et des sphères de carbone sont créées en plus des NTC.

Comme nous l'avons vu au §1.2.2.4, une autre méthode flamme basée sur la combustion d'une flamme en oxygène-acétylène a été développée et a permis de réaliser la synthèse de nombreux composés carbonés, en particulier les NTC. Ces travaux ont été adaptés à des substrats fibreux au sein du Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles, et ont donné naissance à un brevet de la technique flamme publié en 2015 [64].

Cette dernière étude montre la possibilité de réaliser la croissance de nanotubes de carbone à la surface de tissus en carbone, via une technique industrialisable, à de faibles températures de croissance et sur des temps de dépôt très courts [156]. Afin de réaliser une croissance de NTC à la continue, le système utilisé comprend une table de dépôt mobile selon 3 axes.

Avant le passage à la flamme des tissus, ils doivent être recouverts de catalyseur. Le catalyseur utilisé est le ferrocène, celui-ci est dilué dans l'éthanol sous ultrasons, à différentes concentrations pendant 15 min pour être ensuite vaporisé sur les tissus. Après un séchage de 10 min sous atmosphère ambiante, le traitement à la flamme peut être réalisé, avec une flamme en acétylène/oxygène, selon un ratio compris entre 1,3 et 1,45 et avec une distance entre le substrat et la flamme entre 6 et 10 mm, ce qui permet d'avoir une température sur le substrat entre 500 et 650 °C. La vitesse de la table est comprise entre 1 et 2 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure 1.39 présente l'aspect des fibres de carbone après la croissance de NTC multi-parois à leur surface. Les conditions de croissance via la flamme qui permettent d'obtenir les meilleurs NTC sont un ratio acétylène/oxygène de 1,3, une distance flamme/substrat de 8 mm, donnant ainsi une température de 600 °C, avec une vitesse de la table de 1 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ et une concentration en catalyseur de 0,15 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Les diamètres extérieurs des MWCNTs produits varient de 20 à 40 nm et leur longueur est importante, entre 4 et 5 μm . Les NTC produits sont enchevêtrés à la surface des fibres, mais recouvrent uniformément celles-ci.

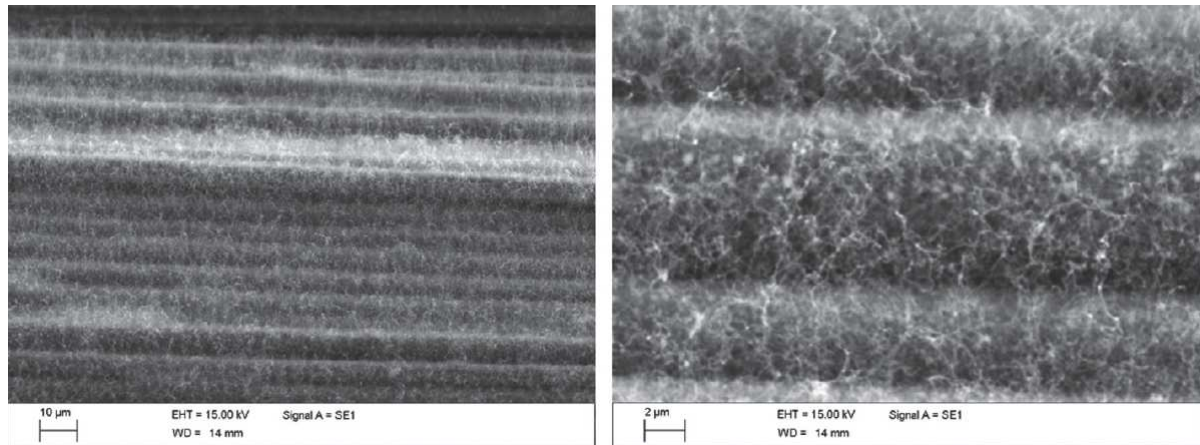


Figure 1.39 – Fibres de carbone après croissance de NTC via une flamme à l'oxygène-acétylène [156].

1.3.2 Propriétés des fibres recouvertes de NTC

1.3.2.1 Propriétés mécaniques

Une fois que la fonctionnalisation des renforts via les NTC est réalisée, les propriétés mécaniques des fibres ainsi que les propriétés de l'interface sont les plus étudiées. Sur des fibres de renfort fonctionnalisées, la première propriété à déterminer est la résistance à la traction, car c'est elle qui va conditionner les propriétés des composites. Si la fonctionnalisation des fibres dégrade leurs propriétés mécaniques, alors les propriétés des composites risquent d'être amoindries, ce qui n'est pas le but de la fonctionnalisation. De plus, le rôle de la fonctionnalisation, en particulier celle avec les NTC, consiste à améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice, ainsi à augmenter la résistance de l'interface. Pour cela, différents essais permettent de caractériser l'IFSS (Interfacial Shear Strength - résistance au cisaillement interfacial), qui représente la résistance de l'interface entre les fibres et la matrice. Le Tableau 1.5 présente les résultats des essais mécaniques concernant le comportement en traction et l'IFSS des fibres de renfort fonctionnalisées par l'ajout de NTC à leur surface et avec différentes techniques de fonctionnalisation.

Les différents résultats montrent que les propriétés en traction des fibres varient fortement selon la technique de renforcement des fibres. Concernant la résistance au cisaillement interfacial, elle augmente toujours par la fonctionnalisation des fibres par les NTC, ce qui prévoit une augmentation des propriétés des composites.

1.3.2.2 Propriétés électriques

Les NTC ayant de très bonnes propriétés électriques, l'ajout de NTC sur des fibres de carbone vont permettre de modifier leur comportement électrique, voire, dans le cas des fibres de verre (qui sont isolantes) de leur conférer des propriétés électriques (conductivité). Des études ont mis en évidence la conséquence du greffage de NTC aussi bien sur les fibres de carbone que les fibres de verre. Après avoir réalisé un greffage par voie chimique de NTC sur les fibres de carbone, Islam [101] a montré une augmentation de la capacitance spécifique (capacité des fibres à stocker de l'électricité) de 3,5. Sur les fibres de verre, Hao [87] a montré une diminution de 70% de la résistance électrique des fibres de verre après le greffage par électrophorèse de NTC. De même, l'étude de Rahaman [167] a montré que le fait de faire croître des NTC à la surface des fibres de verre permettait d'augmenter la conductivité électrique des fibres de verre de $1,9 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les fibres vierges à $9,6 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les fibres de verre après croissance de NTC à 700 °C. Ainsi les fibres de verre avec des NTC permettent de se rapprocher de la conductivité électrique des fibres de carbone (estimée à environ $1,25 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Tableau 1.5 – Augmentation en pourcentage des propriétés en traction des fibres de renfort fonctionnalisées par les NTC, et de la résistance au cisaillement de l'interface (IFSS).

| Méthode de renforcement via NTC | Résine | Résistance en traction | IFSS | Réf |
|--|---------|------------------------|-------|----------|
| Revêtement via NTC fonctionnalisés DHPZDA | époxy | - | 69,6% | [131] |
| Revêtement via NTC fonctionnalisés –COOH | époxy | - | 43% | [126] |
| Revêtement via NTC fonctionnalisés –COOH | époxy | identique | - | [69] |
| Revêtement SWCNT fonctionnalisés –COOH dans silane | époxy | - | 70% | [103] |
| Greffage chimique via dendrimère PAMAM | époxy | - | 111% | [159] |
| Greffage chimique via p-nitroaniline | époxy | 9,55% | 114% | [132] |
| Greffage chimique via 1,3-propodiamine | époxy | identique | 41% | [127] |
| Greffage chimique via POSS | époxy | identique | 105% | [224] |
| Greffage électrophorétique | époxy | 16% | 68,8% | [83, 82] |
| Greffage électrophorétique + ensimage | PEEK | - | 76% | [223] |
| Greffage électrophorétique | Carbone | 71% | - | [184] |
| Greffage électrophorétique | époxy | - | 60,2% | [49] |
| Croissance par CVD | PMMA | -17% | 26,4% | [165] |
| Croissance des NTC par CVD catalytique | époxy | -4% | 107% | [5] |
| Croissance par CVD par injection | époxy | -7% | 44% | [141] |
| Croissance CVD | époxy | 14% | 474% | [112] |

1.3.2.3 Mouillabilité

La mouillabilité d'une fibre est sa capacité à avoir une affinité avec différents liquides, elle se caractérise par la mesure d'un angle de contact entre la fibre et le liquide utilisé, qui peut être de l'eau ou bien la résine qui sera utilisée lors de la fabrication des composites. L'utilisation de la résine permet d'appréhender au mieux le comportement du renfort lors de la mise en œuvre des composites.

Plusieurs études concernant la mouillabilité des fibres greffées de NTC ont montré de manière générale une diminution de l'angle de contact entre l'eau et la fibre [127, 209, 224, 225, 222, 49], comprise entre 17% [222] et 34% [49]. Cependant, si on considère un tissu, le greffage de NTC à la surface de celui-ci a la propriété de le rendre hydrophobe [5], comme nous l'avons vu pour tout type de surface recouvert de NTC au §1.2.4.5. Concernant le mouillage avec différentes résines, Guo [82] a montré une diminution de l'angle de contact dynamique de 28,4% avec une résine époxy après un greffage par électrophorèse des NTC, alors que An [5] a montré une augmentation de l'angle de contact de 14% avec une résine époxy après croissance de NTC à la surface des fibres par CVD. Avec la résine PEEK, Zhang a montré une diminution de l'angle de contact de 51% après greffage de NTC par EPD puis ensimage [223]. Avec le PMMA, Qian [165] a montré une diminution de l'angle de contact de 21% après croissance de NTC par CVD.

1.3.2.4 Propriétés tribologiques et d'adhésion

Dans la littérature, aucune étude ne porte sur les propriétés au frottement des surfaces textiles renforcées par les NTC.

Concernant l'adhésion des nanotubes de carbone aux fibres de renfort, quelques études avaient pour but de déterminer l'ancrage des NTC sur les fibres. Pour cela, des techniques qualitatives ont été utilisées, visant à tremper les fibres sur lesquelles la croissance de NTC par CVD a eu lieu, dans différentes solutions de solvant et avec des contraintes par ultrasons [48].

Les résultats ont montré que les NTC restaient bien ancrés à la surface des fibres après 5 min de traitement à l'ultrasons aussi bien dans l'eau dé-ionisée que dans l'acétone.

Différentes études ont porté sur la mesure de l'adhésion des NTC sur les fibres. Pour cela, un unique NTC est soumis à une traction et la force nécessaire pour le décrocher de la surface est mesurée. Ce type de manipulation, très sensible, est réalisée via l'utilisation d'un Microscope à Force Atomique (AFM), qui permet de manipuler des nano-objets. Différents mécanismes de rupture entrent en jeu dans ce type de manipulation, il faut donc prendre les résultats avec précaution. Après un greffage chimique via l'utilisation du dendrimère PAMAM, He *et al.* [89] ont réalisé le détachement de 8 nanotubes et ont trouvé des forces de greffage comprises entre 50 et 950 nN. Les forces mesurées ont deux origines : soit les interactions de type van der Waals entre les fibres et les NTC, soit les interactions chimiques dues au greffage via le dendrimère. Une modélisation des forces mises en jeu a été réalisée par Wang *et al.* [199] et a montré une assez bonne corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus par He et le modèle. Par la suite, la force de greffage de NTC, greffés chimiquement sur les fibres de carbone a été mesurée pour 3 NTC [101]. Les valeurs obtenues de la force d'adhésion sont beaucoup plus importantes, comprises entre 588 et 2141 nN. Celles-ci sont dues au fait que les NTC n'ont pas été arrachés de la surface, mais qu'ils se sont rompus lors des essais. Finalement, la force d'adhésion des NTC qui ont crû à la surface de fibres de carbone par la méthode flamme a été déterminée par Du *et al.* [61]. La force d'adhésion obtenue est de 307 nN, sachant que le NTC a rapidement été décroché de la surface.

1.3.2.5 Propriétés en compression

L'équipe de Lomov *et al.* a beaucoup travaillé sur les phénomènes de compression des NTC, en particulier sur des tissus et fils greffés de NTC par CVD. Sa première étude, publiée en 2010, présente la mise en place d'un modèle de compression adapté à la compression d'un tampon fibreux aléatoire de NTC greffés sur des fibres de carbone [135]. Le modèle est par la suite confronté à des essais expérimentaux réalisés sur des tissus en sergé 2/2. Les résultats montrent que les tissus greffés de NTC sont beaucoup moins compressibles que les tissus initiaux. De plus, la théorie développée par le modèle est assez proche des expérimentations. Par la suite, des essais de compression ont été réalisés sur des tissus en toile et en satin [137] avec un contact plan/plan de diamètre 70 mm et avec une vitesse de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Les essais ont été réalisés aussi bien avec 1 seul pli, qu'un empilement de 4 plis, sous une charge normale maximale de 0,9 kN, afin d'obtenir une pression de 0,5 MPa. Cette étude montre que la croissance de Nanotubes de carbone et Nanofibres de carbone (NFC) par CVD augmente l'épaisseur des tissus entre 21% et 37%, et que l'imbrication entre les différents plis n'est pas influencée par la présence des NTC/NFC. De même, les tissus ont une plus grande résistance à la compression une fois la croissance des NTC/NFC réalisée, et le satin est plus résistant à la compression que la toile. Par la suite, une autre étude a permis l'approfondissement des résultats obtenus précédemment [136]. Cette fois, les essais de compression sont réalisés sur des fils extraits de tissus (toile et satin identiques à l'étude précédente) et donc avec des surfaces de contact plus petites et sous une charge de 3 N. Les résultats en résistance en compression montrent les mêmes évolutions (plus résistant pour les fils issus du satin), cela est expliqué par des phénomènes intra-fil ou bien inter-fibres. Finalement, un nouveau modèle a été développé, concernant la compression d'un fil recouvert de NTC [138]. Le modèle permet de combiner les paramètres géométriques des NTC ainsi que leurs propriétés (flexion, frottement ...) et les propriétés des fibres/fils. De plus, le modèle prend en compte deux densités de NTC différentes, l'une dans le cas où les NTC ne recouvrent que la surface des fibres avec une épaisseur constante et l'autre dans le cas où les NTC remplissent entièrement l'espace entre les fibres. Les deux modèles permettent d'obtenir les courbes présentant l'épaisseur en fonction de la pression pour les fils greffés de NTC. Il s'avère que le modèle considérant des NTC d'une épaisseur régulière autour de chaque fibre corrèle beaucoup mieux les mesures expérimentales issues d'une étude précédente [136]. De plus,

Tableau 1.6 – Augmentation en pourcentage des propriétés des composites renforcés via l'utilisation de NTC.

| Méthode de renforcement | Module - Traction | ILSS | Module - Flexion | Impact | Fissure - Mode I | Réf |
|--|-------------------|--------|------------------|--------|------------------|-------|
| Revêtement de CFs via NTC fonctionnalisés –COOH | 0,10% | 12,90% | - | - | - | [126] |
| Revêtement de CFs via NTC fonctionnalisés –COOH | - | 63% | - | - | - | [69] |
| Revêtement de CFs via NTC à 0,02wt% | - | - | - | - | 22% | [219] |
| Greffage chimique sur CFs - résine MPSR | - | 53,10% | - | 33% | - | [209] |
| Greffage chimique sur CFs via POSS | - | 36% | - | - | - | [225] |
| Traitement oxydant des NTC + greffage par électrophorèse sur CFs | - | 60,20% | - | - | - | [49] |
| Croissance sur CFs par CVD catalytique | - | 206% | - | - | - | [182] |
| Croissance sur GFs par CVD | 40% | - | 43% | 24% | - | [169] |
| Croissance sur CFs par CVD | 57% | - | 35% | 34% | - | [169] |
| Croissance sur GFs par CVD thermique | 27% | - | - | - | - | [167] |
| Croissance sur CFs par CVD catalytique | - | - | 28,9% | - | 46% | [111] |
| Croissance par méthode flamme à l'éthanol | - | - | - | - | 67% | [60] |
| Croissance par méthode flamme à l'éthanol | 20% | - | 16% | - | - | [121] |

il s'avère que l'épaisseur de la couche de NTC ne semble pas avoir une grande importance sur les courbes obtenues, alors que le module de Young des NTC a lui une influence plus importante sur le modèle.

1.3.3 Propriétés des composites

1.3.3.1 Propriétés mécaniques

De nombreuses études sont réalisées afin de déterminer les propriétés des composites fabriqués avec des renforts textiles renforcés de NTC. Les principaux essais consistent à déterminer les propriétés mécaniques des composites, en particulier via des essais en traction, de délamination, de flexion, de résistance à l'impact voire de résistance à la fissure. Le Tableau 1.6 présente quelques résultats obtenus avec différentes techniques de renfort. Ces résultats montrent tous une augmentation de l'une ou l'autre caractéristique mécanique.

1.3.3.2 Propriétés électriques

Les nanotubes de carbone sont de très bons conducteurs comme nous avons pu le voir précédemment, c'est pourquoi il est possible de réaliser des composites avec de très bonnes propriétés électriques et conductrices. C'est plus particulièrement le cas pour les composites renforcés de fibres de verres car l'ajout de NTC peut tout simplement rendre ces composites conducteurs d'électricité. Une étude, menée par Rahaman [167] a mis en évidence que la croissance de NTC à la surface de fibres de verre permettait de modifier les conductivités électriques de composites fabriqués avec une résine époxy. En effet, la conductivité électrique des composites avec fibres de verre, sans NTC est de $6,06 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors qu'elle est de $0,27 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ avec la présence de NTC sur les fibres.

1.4 Enjeu et problématique du greffage sur les fibres

Au cours de ce chapitre à vocation bibliographique, nous avons pu voir que la fabrication de matériaux composites permet d'obtenir une grande gamme de produits, que ce soit au niveau de la nature des renforts, de la résine ou bien au niveau des procédés de fabrication. Ajouté à cela, de nombreuses techniques existent afin d'améliorer les propriétés des composites, en particulier via l'utilisation des nanotubes de carbone qui présentent de nombreuses propriétés exceptionnelles grâce à leur petite taille et leur matériau constitutif. Dans le cas précis de ces travaux de doctorat, les nanotubes de carbone sont fabriqués par la méthode flamme directement à la surface des renforts textiles. Cependant, comme nous l'avons vu à travers la présentation des techniques de fabrication des composites (voir §1.1.4), différentes étapes faisant intervenir des cylindres d'embarrage ou des enroulements-déroulements vont avoir lieu sur les renforts. Par exemple dès la fonctionnalisation des fibres par les NTC, la méthode de greffage des NTC par électrophorèse à la continue (voir au §1.3.1.3), implique le passage du renfort sur de nombreux cylindres d'embarrage qui sera suivi probablement par une étape d'enroulement. Ainsi, il est donc naturel de se demander quelle va être la conséquence de ces différentes étapes, sur les nanotubes de carbone, d'un point de vue de leur comportement et de leur tenue. En effet, le but des techniques de fonctionnalisation des fibres de renfort par les NTC consistent à ajouter des NTC soit enchevêtrés, soit alignés à la surface des fibres. Cependant, si l'industrialisation de la fabrication des composites vient réduire ou supprimer tous les bénéfices apportés par l'ajout des NTC, principalement au niveau des propriétés mécaniques ou électriques, alors l'ajout des NTC devient inutile.

Chapitre 2

Matériaux et caractérisation physico-chimique

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Matériaux textiles et croissance des nanotubes de carbone | 50 |
| 2.1.1 | Tissus initiaux | 50 |
| 2.1.2 | Croissance des nanotubes de carbone par la méthode flamme | 51 |
| 2.2 | Caractérisation mécanique des surfaces textiles | 56 |
| 2.2.1 | Rappels sur la théorie de Hertz | 56 |
| 2.2.2 | Détermination du module de Hertz du couple acier-textile et du module de Young de la surface | 56 |
| 2.3 | Caractérisation physico-chimique de la surface et des NTC | 60 |
| 2.3.1 | Caractérisation morphologique de la surface par Microscopie Électronique à Balayage | 61 |
| 2.3.2 | Caractérisation structurale des NTC par Spectroscopie Raman | 67 |
| 2.3.3 | Analyse chimique de la surface par EDX | 72 |
| 2.4 | Caractérisation de l'adhésion des NTC sur le renfort | 73 |
| 2.4.1 | Présentation et principe | 76 |
| 2.4.2 | Mise en place du protocole de mesure | 77 |
| 2.4.3 | Influence des conditions de croissance des NTC sur l'adhésion des NTC | 80 |
| 2.4.4 | Influence de la matière des renforts sur l'adhésion | 83 |
| 2.4.5 | Influence de l'armure d'une surface en verre sur l'adhésion des NTC | 85 |
| 2.5 | Conclusion | 88 |

La structure étudiée, composée d'un textile en carbone ou en verre recouvert de nanotubes de carbone est destinée à renforcer des composites. L'étude du comportement et donc des propriétés de cette structure est essentielle pour la bonne mise en œuvre des composites, afin de connaître les contraintes maximales applicables à la structure sans en détériorer les propriétés. Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés, avec leurs caractéristiques techniques, la méthode flamme et les conditions de croissance des nanotubes de carbone. Ensuite, la caractérisation morphologique, physique et chimique des NTC produits à la surface des renforts sera présentée.

2.1 Matériaux textiles et croissance des nanotubes de carbone

2.1.1 Tissus initiaux

Les textiles utilisés sont des tissus composés de fils multi-filamentaires, donc chaque fil est constitué d'un certain nombre de filaments d'une grande longueur. Les fils sont assemblés par tissage selon différentes armures. La croissance des NTC ayant lieu à l'échelle nanométrique, il est indispensable de connaître les caractéristiques des fils utilisés pour former les tissus.

2.1.1.1 Caractéristiques des filaments

Les multi-filaments de carbone sont des filaments HTA 40 E 13 6K 400 tex fabriqués par Teijin Toho Tenax. Ils sont composés de 6000 filaments de carbone de diamètre $7\ \mu\text{m}$. Les filaments ont été traités par ensimage à base d'époxy avec un taux de 1,3% en masse. Les caractéristiques techniques des multi-filaments sont données par le fournisseur, en particulier la résistance en traction (3950 MPa), le module de traction (238 MPa), l'allongement à la rupture (1,7%) et la masse volumique ($1,76\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

2.1.1.2 Mise en forme textile

Les fils multi-filamentaires ont été mis en forme par l'entreprise Chomarat Textiles Industries selon différentes armures dont les caractéristiques sont données dans les paragraphes suivants.

2.1.1.2.1 Verre Les fils multi-filamentaires en verre ont été tissés selon plusieurs armures. Les trois armures qui ont été utilisées sont présentées à la Figure 2.1. La première armure utilisée est une armure toile (notée Toile), équilibrée, avec des fils de chaîne et de trame identiques, dont la représentation schématisée est présentée à la Figure 2.1d, et le rendu à la Figure 2.1a. Ensuite, les fils sont tissés selon une autre armure toile (voir Figure 2.1e), avec cette fois-ci des fils de verre différents en chaîne et en trame. Les fils de trame sont beaucoup plus fins que les fils de chaîne et le duitage est très faible (très peu de fils de trame par cm) (voir Figure 2.1e). Cette armure donne ainsi un effet d'armure unidirectionnelle plus qu'un effet de toile, c'est pour cela que cette armure sera notée Toile-UD. Finalement, la dernière armure utilisée est un sergé 2/2 ou sergé croisé, qui sera notée Sergé croisé, dont l'armure est présentée à la Figure 2.1f. Ce tissu est réalisé avec des fils beaucoup plus fins que ceux des autres armures (voir Figure 2.1c).

2.1.1.2.2 Carbone Les fils multi-filamentaires de carbone ont été tissés afin d'obtenir des tissus présentant des armures différentes. Les deux armures utilisées dans cette étude sont une armure unidirectionnelle (notée UD), et l'armure Toile-UD présentée pour le verre. Les tissus en carbone présentant une armure unidirectionnelle sont composés d'une alternance de fils de chaîne en carbone et en verre, présentant une armure toile avec une trame en verre (voir Figure 2.2c). Cependant, le duitage étant faible et les fils de chaîne en verre étant très fins comparés aux fils de chaîne en carbone, cette armure présente un aspect unidirectionnel. Des bandes d'une largeur de 10 mm sont coupées pour réaliser la croissance des NTC. Un aperçu d'une bande de carbone-UD

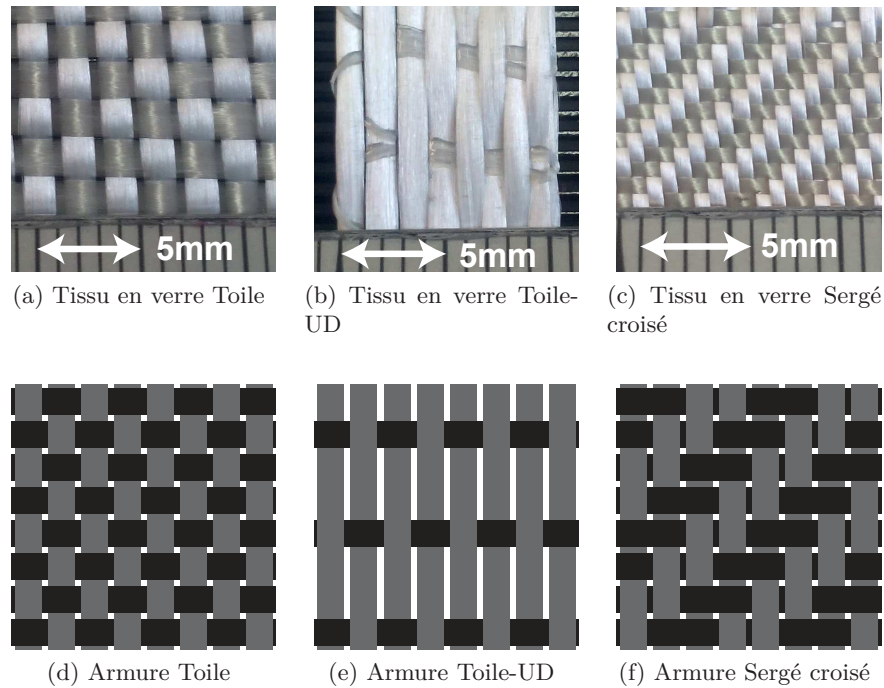


Figure 2.1 – Tissus et armures en verre.

est présenté à la Figure 2.2a, elle possède 5 fils de chaîne en carbone par cm. L’armure Toile-UD est tissée directement en bandes de 10 cm de large, avec des trames en verre, voir schématisation à la Figure 2.2d. La technique de tissage utilisée consiste à insérer des doubles trames afin de former des boucles d’un côté de la bande, voir Figure 2.2b, sur 7 fils de large.

2.1.1.3 Caractéristiques géométriques des textiles

Il est essentiel de connaître différents paramètres structuraux des armures étudiées, comme :

- le compte en chaîne, soit le nombre de fils de chaîne par cm,
- le duitage, soit le nombre de fils de trame par cm,
- le titre des fils (masse linéique ayant une influence sur le diamètre des fils et l’épaisseur apparente au sein de la structure textile),
- largeur et longueur des flottés de chaîne et trame dans la structure textile,
- le rapport d’armure.

Le Tableau 2.1 présente les différentes caractéristiques des armures étudiées, en particulier le compte et le duitage, ainsi que l’épaisseur et d’autres paramètres géométriques comme les largeurs et longueurs apparentes des flottés de chaîne et trame. Les valeurs géométriques ont été déterminées directement sur les images MEB prises des différentes surfaces au cours des différents essais.

2.1.2 Croissance des nanotubes de carbone par la méthode flamme

2.1.2.1 Principe de la méthode flamme

La technique mise en œuvre pour réaliser la croissance des NTC sur des tissus en carbone ou en verre est issue de la technique flamme mise au point par Donnet *et al.* [55, 54], présentée au §1.3.1.5. Comme nous l’avons vu, de nombreuses études ont eu lieu afin d’adapter la croissance des NTC à des substrats fibreux, tout en obtenant des NTC sans pour autant dégrader les propriétés des renforts.

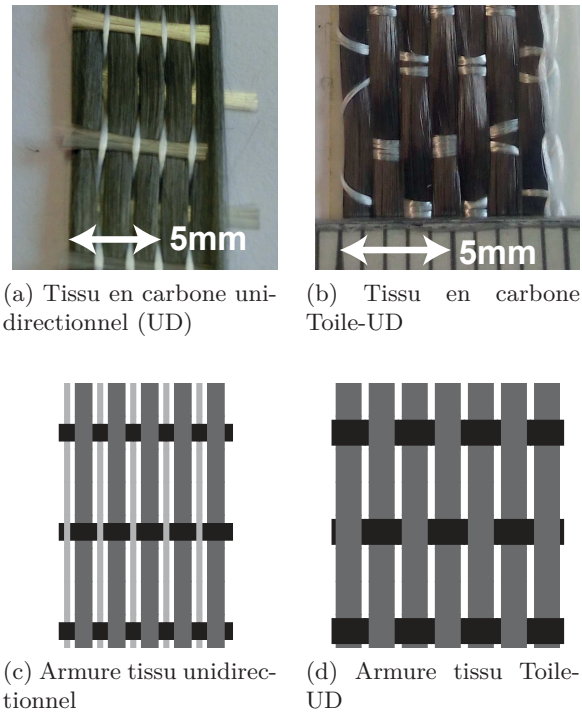


Figure 2.2 – Tissus et armures en carbone.

Tableau 2.1 – Caractéristiques géométriques des différentes armures.

| | UD | Toile | Toile-UD | | Sergé croisé |
|--|-----------------------------------|-------|----------|-------|--------------|
| | Carbone | Verre | Carbone | Verre | Verre |
| Matière | Carbone | Verre | Carbone | Verre | Verre |
| Compte (nb fil de chaîne/cm) | 8,9 | 5,3 | 7,3 | 7,3 | 14,5 |
| Duitage (nb fil de trame/cm) | 3,1 | 4,7 | 3,2 | 2,2 | 13,6 |
| e_{fil} Épaisseur (mm) | 0,54 | 0,53 | 0,54 | 0,69 | 0,45 |
| Diamètre filament chaîne (μm) | 7 | 17 | 7 | 17 | 17 |
| Nb filaments / fil de chaîne | 6000 | - | 6000 | - | - |
| l_{CH} Largeur apparente fil de chaîne (mm) | Carbone : 1,09 Verre : 0,37 | 1,54 | 1,42 | 1,45 | 0,67 |
| L_{CH} Longueur apparente fil de chaîne (mm) | Carbone : 5,10 Verre : 2,89 | 2,47 | 5,16 | 8,26 | 1,47 |
| l_{TR} Largeur apparente fil de trame (mm) | 0,80 | 1,70 | 1,04 | 1,07 | 0,79 |
| L_{TR} Longueur apparente fil de trame (mm) | 0,95 | 2,02 | 1,25 | 1,17 | 1,30 |

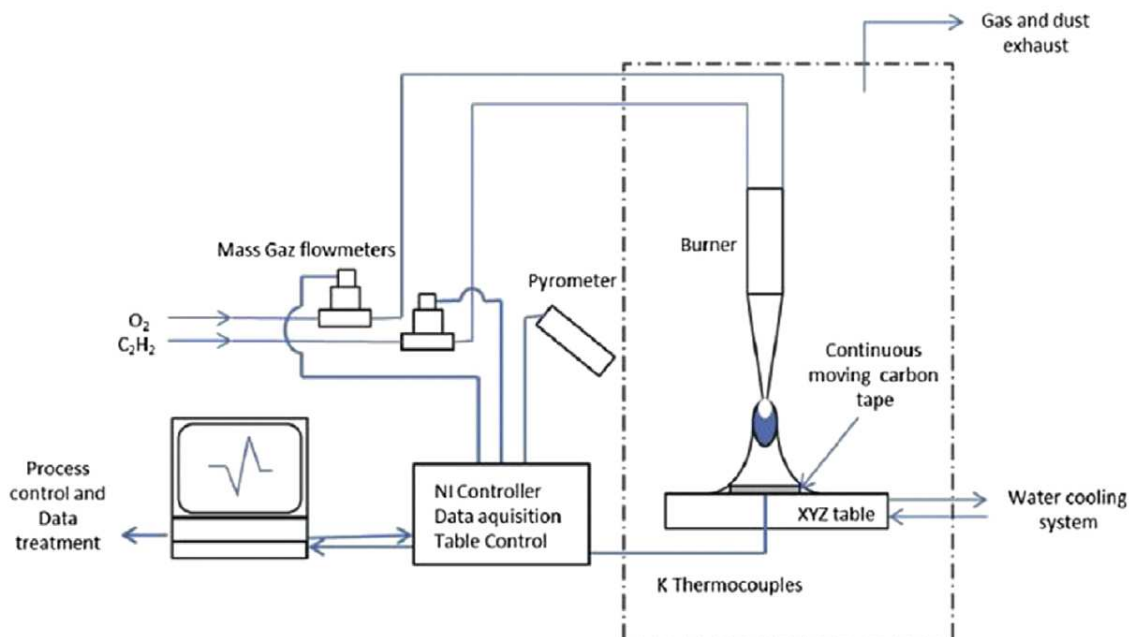


Figure 2.3 – Schématisation du procédé flamme [121].

Le procédé, présenté de manière schématique à la Figure 2.3 est constitué d'une table de translation, sur laquelle va être fixé le tissu à traiter. Celle-ci est alors présentée sous un brûleur, permettant la formation d'une flamme alimentée en acétylène (C_2H_2) et en oxygène (O_2) selon un ratio bien précis. Un déflecteur en cuivre, présent au-dessus de la bande, permet de diminuer la température à laquelle la surface est exposée, par le biais d'un système de refroidissement interne au déflecteur. La vitesse de déplacement de la table de translation est choisie selon la durée de balayage de la flamme souhaitée. Différents systèmes permettent de contrôler les différents organes de l'appareil tout en mesurant certains paramètres, en particulier la température. L'appareil final est présenté à la Figure 2.4.

De nombreux paramètres peuvent influencer la croissance des NTC, en particulier :

- le ratio du mélange comburant/combustible : acétylène/oxygène,
- le catalyseur,
- la hauteur de flamme (distance entre le substrat et la flamme),
- la position du déflecteur,
- la vitesse de balayage.

2.1.2.2 Traitements préalables

2.1.2.2.1 Désensimage De manière générale, les fils achetés dans le commerce ont subi un ensimage afin de faciliter la manipulation et en particulier le tissage. Cependant, l'ensimage modifie l'environnement qui se forme autour des filaments lors du passage de la flamme, et ne le rend plus propice à la formation de nanotubes de carbone. C'est pourquoi, si les renforts sont ensimés, une étape de désensimage est nécessaire avant toute autre opération.

Les matériaux utilisés dans cette étude sont ensimés, ainsi un désensimage par un traitement à l'acide sulfurique à 5% en volume est réalisé.

2.1.2.2.2 Catalyseurs Dans les travaux précédents, en particulier la thèse de Fabrice Laurent [121], de nombreux catalyseurs métalliques ont été testés et ont permis de mettre en évidence le fait que certains catalyseurs permettent d'obtenir des NTC de bonne qualité (régularité, longueur...), et ce dans des conditions de croissance similaires. C'est pourquoi, dans ces travaux de thèse,



Figure 2.4 – Photographie du montage du procédé flamme [121].

nous avons choisi de travailler avec deux catalyseurs en particulier, le Fe_3O_4 et le Ferrofluide, car les conditions optimales pour avoir de bons NTC sont identiques. Par la suite, nous avons réalisés quelques études en ajoutant les catalyseurs Fe_2O_3 et Ferrocène, afin de corrélérer certains résultats avec ceux des études précédentes.

Le Tableau 2.2 présente les différentes caractéristiques ainsi que différentes propriétés des catalyseurs utilisés pour ces travaux. Trois des catalyseurs ont été achetés dans le commerce, cependant le cas du Ferrofluide est particulier, car il a été synthétisé au sein de l'Université de Haute-Alsace, au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM).

Chaque catalyseur a été déposé sur la surface textile avant la croissance des NTC selon les étapes suivantes :

- mélange du catalyseur dans un solvant adapté, sous ultrasons, pour assurer la distribution la plus fine possible en particules de catalyseur,
- pulvérisation homogène de la solution de catalyseur à la surface du tissu,
- séchage à température ambiante pour évaporer le solvant, pendant 5 min,
- passage à la flamme, selon les conditions précisées ci-dessous.

2.1.2.3 Paramètres de la flamme



Des études préalables ont permis de déterminer avec précision les conditions de croissance qui permettent d'obtenir des NTC de la meilleure qualité possible, et ce, quel que soit le catalyseur de la gamme choisie. Dans nos études, les paramètres de croissance sont gardés constants, seul la nature du catalyseur varie.

Les paramètres de croissance des NTC sont :

- ratio $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ de 1,54,
- hauteur de flamme de 8,1 mm,
- vitesse de balayage de $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$,
- position du déflecteur de 6 mm.

Ces différents paramètres permettent d'avoir une température, mesurée au pyromètre entre 850 et 900 °C (température de flamme), ainsi qu'une température d'exposition mesurée au thermocouple de 507 °C (température de la table).

Tableau 2.2 – Caractéristiques des catalyseurs utilisés.

| Nom commun catalyseur | Fe ₃ O ₄ | Ferrofluide | Fe ₂ O ₃ | Ferrocène |
|---|--|--|---|--|
| Formule chimique | (FeO, Fe ₂ O ₃) soit Fe ₃ O ₄  | ferrofluide de γ-Fe ₂ O ₃ | α-Fe ₂ O ₃ | Fe(C ₅ H ₅) ₂  |
| Désignation commune | Magnétite ; Oxyde de Fer II, III | Ferrofluide de maghémite | Hématite ; Oxyde de Fer III | Ferrocène |
| Aspect | poudre noire ; traces de Mg, Zn, Mn, Ni, Cr, Ti, V et Al | liquide brunâtre | poudre rouge/brune | poudre orangée |
| Masse molaire (g·mol ⁻¹) | 231,53 | - | 159,7 | 186,04 |
| Densité à 20 °C | 5,18 | - | 5,24 | 2,69 |
| Solubilité | acide chlorhydrique et toluène | - | acides forts | solvants organiques |
| Température de fusion (°C) | 1538 | - | 1565 | 173 |
| Fournisseur | Strem Chemicals ou Sigma Aldrich | Laboratoire LPIM | Carl Roth | Acros Organics |
| Pureté | > 95% | - | > 96% | 98% |
| Propriétés magnétiques | aimantation spontanée importante | aimantation spontanée faible | aimantation spontanée très faible | pas d'aimantation spontanée |

2.2 Caractérisation mécanique des surfaces textiles

2.2.1 Rappels sur la théorie de Hertz

La théorie du contact a été étudiée par de nombreux chercheurs. La théorie de Hertz (1882) porte sur le contact normal statique de solides élastiques et lisses et permet d'analyser les contraintes au contact. Différentes relations en fonction de l'effort normal appliqué, des propriétés élastiques et de la géométrie du contact sont déduites.

2.2.1.1 Hypothèses initiales

La théorie de Hertz pour un contact élastique est la première théorie qui permet d'analyser de manière satisfaisante les contraintes au contact de deux solides élastiques et lisses de forme sphérique. Les informations suivantes sont issues du livre *Contact Mechanics* de Johnson [104]. Il pose plusieurs hypothèses, qu'il est nécessaire de valider par la suite (avec a le rayon de contact et R le rayon de courbure moyen des solides en contact) :

- 1^{ère} hypothèse : les surfaces sont continues, lisses et non conformes.
- 2^{ème} hypothèse : les déformations sont faibles ($a \ll R$).
- 3^{ème} hypothèse : chaque solide peut être considéré comme un demi-espace élastique.
- 4^{ème} hypothèse : les contacts sont sans frottement.

2.2.1.2 Définitions

Soit un contact entre deux solides (S_1 et S_2) ayant une symétrie de révolution, de rayon de courbure R_1 et R_2 , de module de Young E_1 et E_2 et de module de Poisson ν_1 et ν_2 . Ainsi, on définit le rayon de courbure moyen, R par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.1)$$

De plus, le module de Hertz, ou module de Young équivalent E^* , est défini par :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2.2)$$

2.2.1.3 Résultats

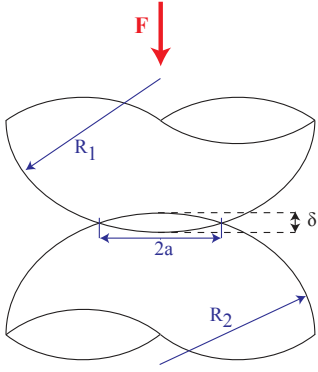
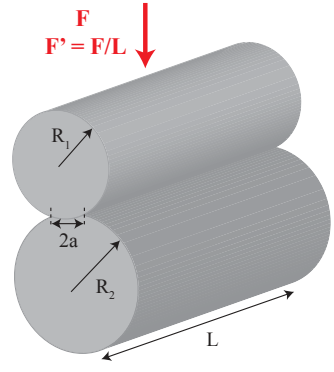
Les deux contacts pris en compte par la théorie de Hertz sont les contacts entre solides de révolution de type sphère-sphère ou cylindre-cylindre. Leurs schématisations ainsi que les paramètres géométriques de contact et les pressions obtenues sont présentés au Tableau 2.3.

Ces résultats peuvent être généralisés à différents contacts, en particulier dans le cas où l'une des surfaces est plane (soit de rayon infini), de même le contact entre deux cylindres perpendiculaires est équivalent à un contact sphère-sphère.

2.2.2 Détermination du module de Hertz du couple acier-textile et du module de Young de la surface

Dans le cas présent, la surface du tissu n'est pas lisse et du fait de la mobilité des filaments il ne peut pas être considéré comme parfaitement lisse. Cependant, afin d'appréhender le module de Young transverse de ces tissus, la théorie de Hertz a été utilisée. Pour ce faire, à partir d'un essai d'indentation, le module de Hertz du couple indenteur/surface a été obtenu, et de là le module de Young de la surface.

Tableau 2.3 – Résultats de la théorie de Hertz [22].

| | Contact solide de révolution | Contact cylindre-cylindre |
|-------------------------------------|---|--|
| |  |  |
| Géométrie surface contact | Cercle de rayon a | Rectangle de longueur L et de largeur 2a |
| Force normale | F : force normale (N) | F' : force normale linéique ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) |
| Grandeur caractéristique du contact | a : rayon de contact (m) | a : demi-largeur de contact (m) |
| | $a = \left(\frac{3.F.R}{4.E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.3)$ | $a = 2. \left(\frac{F'.R}{\Pi.E^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$ |
| Approche normale δ (m) | $\delta = \frac{a^2}{R} \quad (2.5)$ | $\delta = \frac{2.F'}{\pi} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} \left(\ln \left(\frac{4.R_1}{a} \right) - \frac{1}{2} \right) \right) + \frac{2.F'}{\pi} \left(\frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \left(\ln \left(\frac{4.R_2}{a} \right) - \frac{1}{2} \right) \right) \quad (2.6)$ |
| Pression maximale de contact (Pa) | $P_0 = \frac{3.F}{2.\Pi.a^2} \quad (2.7)$ | $P_0 = \frac{2.F'}{\Pi.a} \quad (2.8)$ |
| Pression moyenne de contact (Pa) | $P_m = \frac{2}{3}.P_0 \quad (2.9)$ | $P_m = \frac{\Pi}{4}.P_0 \quad (2.10)$ |

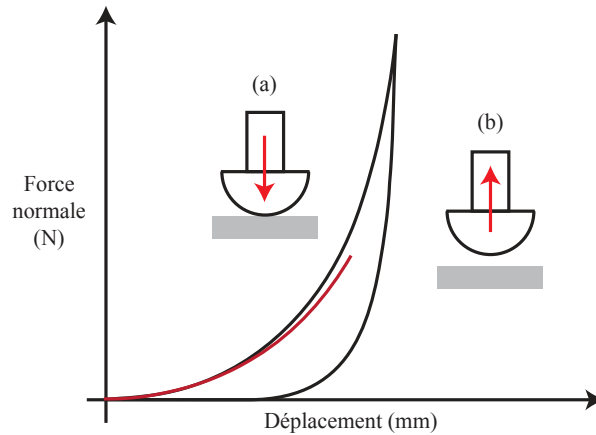


Figure 2.5 – Courbe obtenue lors d’un essai d’indentation.

2.2.2.1 Principe d’un essai d’indentation

Un essai d’indentation consiste en une charge suivie d’une décharge à vitesse contrôlée entre un indenteur (pouvant présenter différentes géométries) et un échantillon dont on souhaite déterminer les propriétés mécaniques. L’essai d’indentation peut se faire jusqu’à atteindre une charge fixe ou bien un enfoncement fixe. La courbe force-déplacement obtenue lors de ces essais est représentée à la Figure 2.5.

2.2.2.1.1 Détermination du module de Young À partir de ce type de courbe, il est possible de remonter au module de Young E du matériau, en fonction de la nature de l’indenteur. Dans notre cas, nous avons choisi un indenteur sphérique, nous considérons donc un contact sphère-sphère avec une sphère de rayon infini, soit un plan. À partir de la formule 2.5, il vient :

$$F = \frac{4}{3} \cdot E^* \cdot R^{\frac{1}{2}} \cdot \delta^{\frac{3}{2}} \quad (2.11)$$

Pour ce faire, un ajustement de la courbe expérimentale de chargement est réalisé en fonction du module d’Young équivalent E^* selon la méthode développée par Luc Carpentier (Femto-ST, Besançon) et expliqué dans l’article [40]. Un exemple de courbe d’ajustement obtenue est illustré dans la Figure 2.5. Ainsi, à partir de l’équation 2.2, en connaissant le module de Young de l’indenteur, il est possible de déterminer la valeur du module de Young de la surface étudiée.

2.2.2.1.2 Conditions d’essais Les essais ont été réalisés sur le rhéomètre Anton Paar MCR 500, utilisé pour réaliser l’indentation et constitué d’un mobile sur lequel il est possible de fixer de nombreux indenteurs avec des géométries de contact différentes. Pendant les essais, la force normale appliquée ainsi que l’enfoncement de l’indenteur sont enregistrés. Cinq essais ont été réalisés sur chacune des surfaces étudiées, sous une charge normale maximale de 1 N, pour se rapprocher des conditions de pression utilisées pour les essais de frottement, et avec une vitesse de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. L’indenteur utilisé est un indenteur sphérique, de diamètre 23,53 mm, choisi afin de se rapprocher du diamètre du cylindre utilisé lors des essais de frottement. Il est en acier-inox 304L et possède un module de Young de 203 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3. Les essais ont été effectués sur les tissus en carbone UD et Toile-UD, ayant un coefficient de poisson de 0,3 [75] ainsi que les tissus en verre Toile-UD, ayant un coefficient de poisson de 0,22 [19].

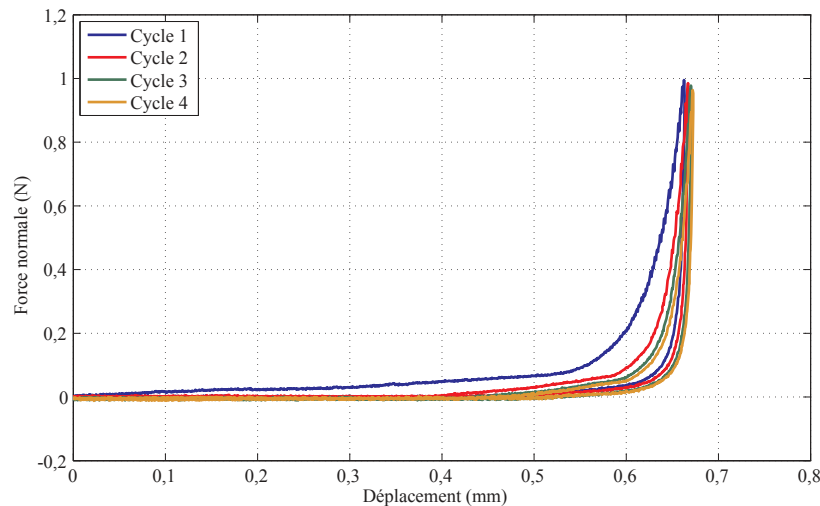


Figure 2.6 – Influence du nombre de cycle sur les courbes de charge-décharge.

2.2.2.2 Influence du nombre de cycles sur les courbes d'indentation

Étant donné que les surfaces étudiées sont des surfaces textiles et qu'elles présentent une réorganisation de la structure sous différentes sollicitations, il a fallu dans un premier temps, déterminer si le nombre de cycles influait sur l'allure des courbes de charge-décharge obtenues. Pour cela, 4 cycles ont été réalisés consécutivement sur un même échantillon. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 2.6, et montrent clairement une grande différence entre la courbe de charge-décharge du premier cycle et les courbes suivantes. À partir du deuxième cycle, les courbes sont proches les unes des autres, ainsi la surface se stabilise, ce qui est en accord avec d'autres résultats expérimentaux [137]. C'est donc à partir de la courbe de charge du deuxième cycle de chaque essai que sera déterminé le module de Hertz.

2.2.2.3 Détermination des différentes zones sur les courbes expérimentales

Quelle que soit la matière utilisée, les courbes expérimentales obtenues présentent, comme le montre la Figure 2.6, une zone d'indentation où la force normale est faible en fonction du déplacement, puis la force commence à augmenter légèrement pour finalement augmenter très rapidement avec le déplacement. Ce comportement est typique de la compression des textiles, [137], et trois zones peuvent être déterminées sur ce type de courbe, correspondant aux différentes réponses de la structure textile. En effet, la structure textile à l'avantage d'être mobile, c'est-à-dire que les fils vont pouvoir se déplacer les uns par rapport aux autres et ainsi créer une réorganisation de la structure. La Figure 2.7 présente les 3 zones définies qui sont :

- Zone 1 : correspond à l'indentation lente et légère du matériau, ce qui traduit l'arrangement réversible de la structure textile, soit la réorganisation réversible des filaments au sein des multi-filaments par déformation élastique de chacun d'entre eux. Cette réorganisation est réversible car la courbe de charge revient à zéro, ainsi lorsque la charge est enlevée, les fils reviennent dans leur position initiale. C'est un comportement élastique. Dans cette partie, la résistance à l'indentation est donnée par la résistance à la flexion des fibres.
- Zone 2 : correspond au moment où l'indentation devient plus prononcée, il s'agit alors de l'écrasement de la structure textile, et donc de l'indentation de la surface.
- Zone 3 : correspond à la zone où l'indentation est très rapide, en fin de cycle de charge, il s'agit alors de l'indentation du matériau. Les fibres n'ont plus la capacité de fléchir, et la résistance à la compression est définie par un contact de Hertz plutôt que par la flexion des fibres.

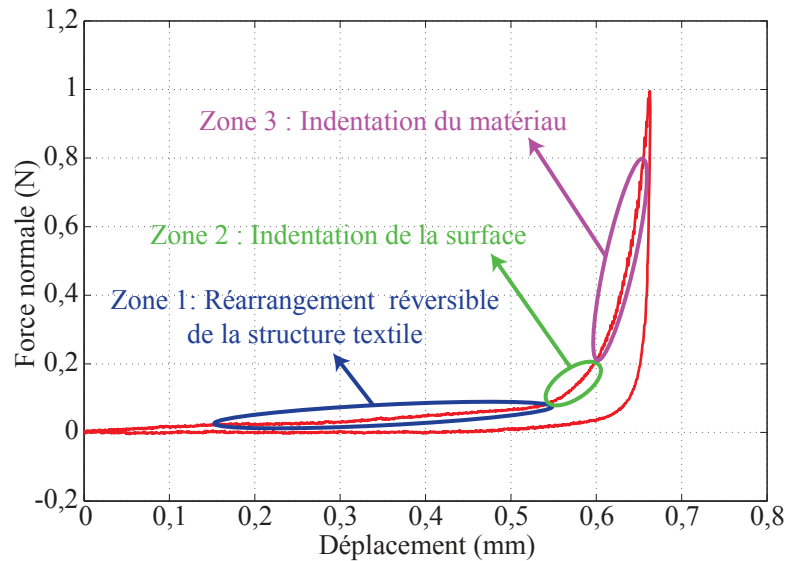


Figure 2.7 – Détermination des différentes zones d'indentation sur les courbes expérimentales obtenues.

Tableau 2.4 – Modules de Hertz et de Young obtenus pour les trois surfaces.

| | Carbone UD | Carbone Toile-UD | Verre Toile-UD |
|---|-----------------|------------------|-----------------|
| Module de Hertz du couple acier-textile (MPa) | $1,46 \pm 0,24$ | $3,55 \pm 0,22$ | $1,73 \pm 0,38$ |
| Module de Young du textile (MPa) | $1,33 \pm 0,22$ | $3,23 \pm 0,20$ | $1,65 \pm 0,36$ |

Ainsi, on peut définir 3 zones sur les courbes d'indentation. Cependant, dans le but de déterminer le module de Young de la surface, nous nous intéresserons à la zone correspondante à l'indentation de la surface.

2.2.2.4 Courbes finales

La Figure 2.8 présente les trois courbes expérimentales obtenues pour les trois surfaces étudiées, ainsi que les courbes théoriques approximant au mieux le début des zones de charge des courbes expérimentales. Les charges sont plus rapides pour les deux surfaces présentant une armure Toile-UD que le carbone présentant une armure unidirectionnelle. En effet, une structure Toile-UD présente beaucoup plus de points de liage que l'armure unidirectionnelle, la structure est bloquée, et sa capacité à se réorganiser est plus faible, ainsi la charge a lieu plus rapidement.

Le Tableau 2.4 présente les résultats de module de Hertz et de module de Young obtenus pour les trois surfaces étudiées.

2.3 Caractérisation physico-chimique de la surface et des NTC

Avant tout essai, quel qu'il soit, il est essentiel de caractériser les surfaces obtenues, en particulier les surfaces après croissance des nanotubes afin de déterminer la morphologie de ceux-ci.

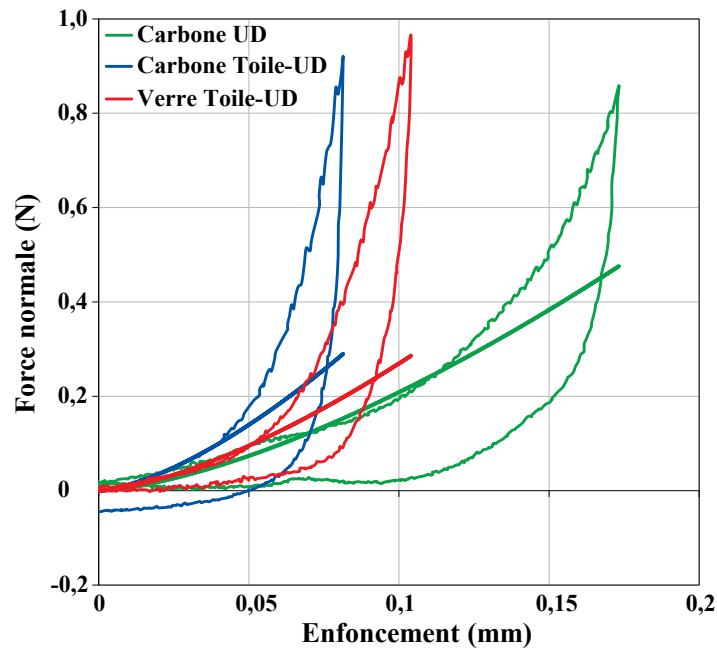


Figure 2.8 – Courbes expérimentales et leurs courbes issues de l’ajustement selon la théorie de Hertz pour les trois surfaces étudiées.

2.3.1 Caractérisation morphologique de la surface par Microscopie Électronique à Balayage

2.3.1.1 Principe et présentation

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est la technique de base permettant l’observation d’une surface et de sa topographie à des grossissements pouvant aller jusqu’à $\times 40000$. Les articles de Ruste [172, 171] présentent d’une manière complète les différentes technologies de MEB. La microscopie MEB repose sur le balayage d’une surface par un faisceau très fin composé d’électrons incidents et l’observation des électrons secondaires émergents de la surface, ce qui permet d’obtenir une image de la topographie de la surface observée. Le principe de la mesure, ainsi que les différents constituants sont présentés à la Figure 2.9. L’appareil est constitué d’une colonne électronique, composée d’un canon à électrons, qui permet de générer un faisceau d’électrons, en général via le chauffage à haute température d’un filament en tungstène ou bien à effet de champ. Ensuite le faisceau est condensé et focalisé par l’action de plusieurs lentilles, des condenseurs, permettant ainsi l’obtention d’un faisceau très fin et d’intensité adaptée. Un système de balayage permet au faisceau de balayer la zone de l’échantillon ligne par ligne à une vitesse réglable. En bas de la colonne se situe l’échantillon, placé sur une platine mobile. L’ensemble de la colonne est placé sous vide poussé. À l’intérieur de la colonne, de nombreux détecteurs peuvent être placés afin de réaliser différentes observations. Le détecteur de base est le détecteur des électrons secondaires, qui permet de former l’image topographique de haute résolution spatiale. Les électrons secondaires sont issus de l’interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons de valence de la surface, avec une énergie très faible, c’est pourquoi ils sont très sensibles aux irrégularités de la surface. Ensuite, il est possible d’avoir un détecteur des électrons rétrodiffusés. Ces électrons sont issus des chocs élastiques ou quasi-élastiques avec la surface, ils ont donc une énergie proche de l’énergie incidente. L’émission rétrodiffusée est sensible à la fois au relief de l’échantillon, et à la composition chimique de celui-ci (uniquement si la surface est plane).

Afin de compléter les systèmes d’observations des MEB, il est possible d’ajouter un détecteur de rayons X, afin de réaliser des microanalyses élémentaires. Ce procédé d’observation repose sur

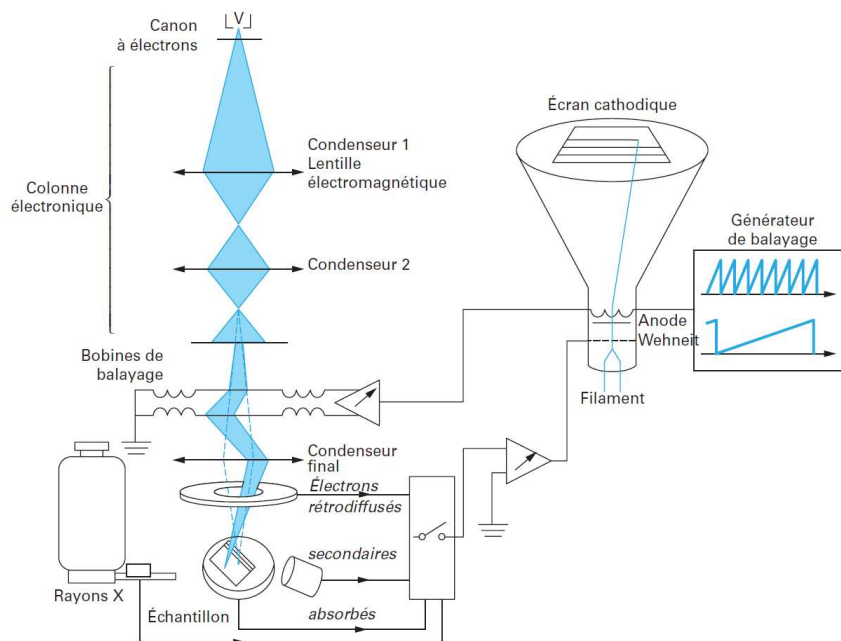


Figure 2.9 – Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage [172].

le fait que lors d'une interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'un niveau de cœur, un transfert d'énergie capable d'ioniser le niveau a lieu. Cela crée un réarrangement de la structure électronique, conduisant à la libération d'une énergie qui se manifeste par la libération d'un photon X ou par une transition Auger. Ces deux émissions sont caractéristiques de la nature de l'atome ionisé, donc permettent de déterminer la composition de la surface. Le détecteur de rayons X permet l'obtention d'un spectre de rayons X, qui permet une analyse qualitative locale de la composition chimique sur des échantillons.

Finalement, différents systèmes permettent la visualisation des informations obtenues par ces techniques d'acquisition. Les images sont obtenues, point par point au cours du balayage de l'échantillon. Afin d'obtenir des images de bonne qualité, il est possible de diminuer la vitesse de balayage, ou bien en accumulant un grand nombre de balayages plus rapides.

2.3.1.2 Aperçu des surfaces

La Figure 2.10 présente l'évolution de l'état de surface des fibres de carbone au cours des étapes menant à la croissance des NTC. La présence de l'ensimage donne aux fibres un aspect lisse, voir Figure 2.10a, alors qu'une fois désensimées, les fibres laissent apparaître des rainures à leur surface, voir Figure 2.10b. Lors du passage à la flamme, l'absence de catalyseur empêche la formation de nanotubes de carbone, cependant, la présence d'atomes de carbone dans l'environnement des fibres permet le dépôt d'une fine couche de carbone amorphe (sous forme de suie) à la surface des fibres, voir Figure 2.10c. Le passage à la flamme, avec la présence de catalyseur permet la croissance de nanotubes de carbone à la surface des fibres. La Figure 2.10d montre clairement la présence des nanotubes de carbone, enchevêtrés à la surface des fibres, formant un tapis à la surface de celles-ci.

La Figure 2.11 présente l'aspect des fibres de carbone obtenues après la croissance des NTC avec les quatre catalyseurs étudiés. On voit très clairement que la population en NTC est importante sur toutes les surfaces, ce qui est le fruit d'une préalable optimisation des conditions de croissance des NTC pour chaque catalyseur utilisé [121]. Il peut être noté que la longueur et le diamètre des NTC varie fortement selon les catalyseurs. Dans les travaux précédents [121], il a été montré que le diamètre de NTC était peu contrôlé lors de la croissance.

La Figure 2.12 présente les fibres de verre ensimées avant la croissance des NTC (Figure

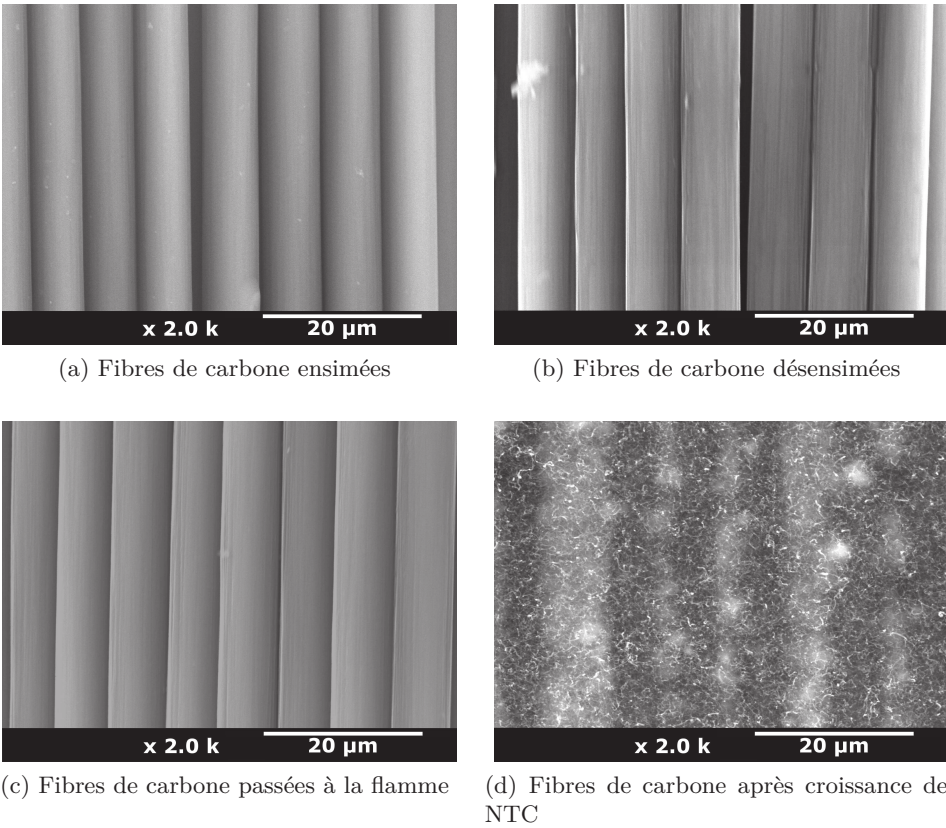


Figure 2.10 – Différents états de surface des fibres de carbone.

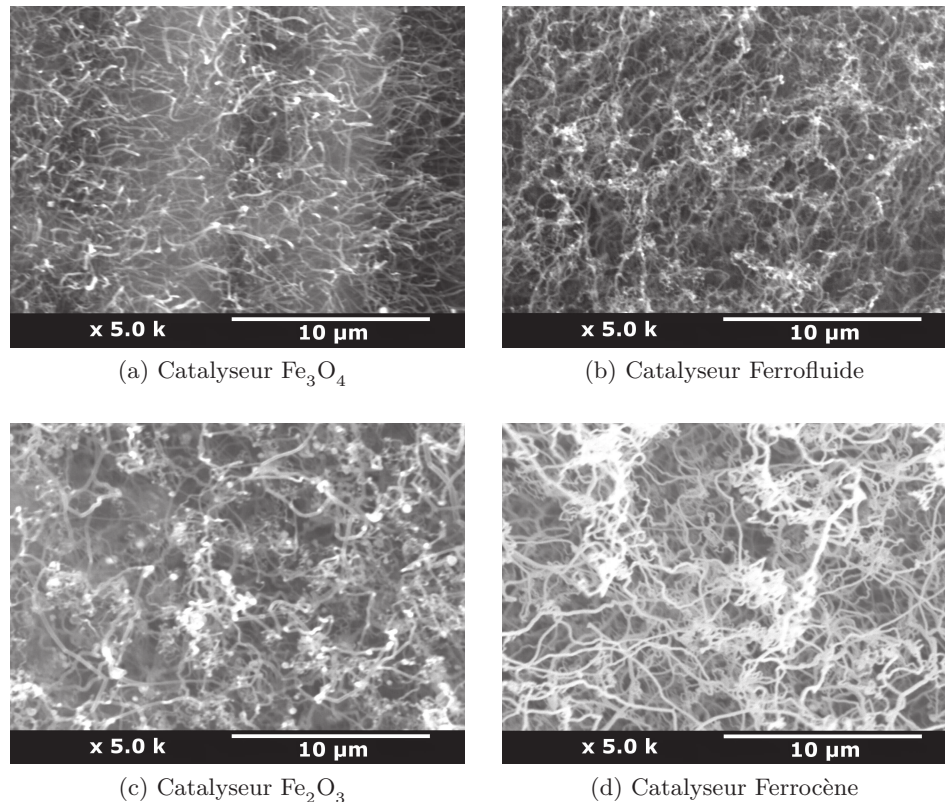


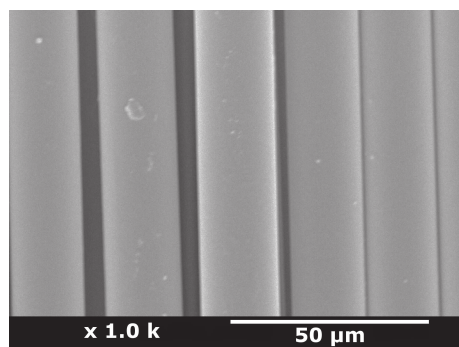
Figure 2.11 – Croissance de NTC sur des renforts en carbone avec différents catalyseurs.

2.12a) ainsi que l'aspect des fibres de verre après la croissance de NTC avec les quatre mêmes catalyseurs. L'utilisation des catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide permet d'obtenir une population en NTC importante et ceux-ci forment un tapis sur les fibres de verre, alors que l'utilisation des catalyseurs Fe_2O_3 et Ferrocène permettent uniquement d'obtenir des NTC de longueur faible, qui se situent autour de chaque fibre, sans former de tapis recouvrant la surface.

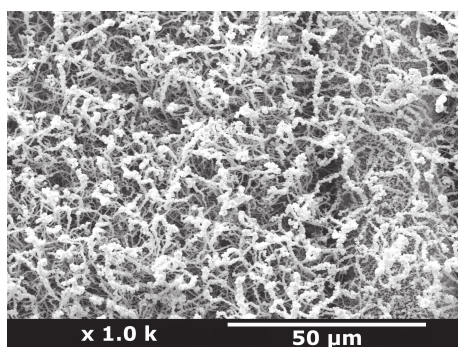
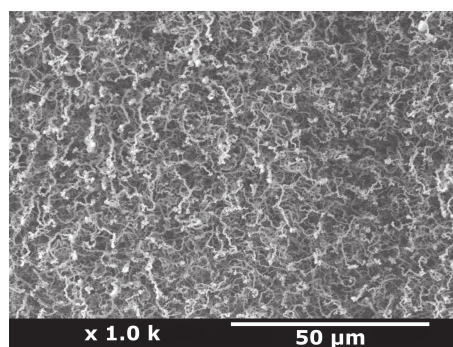
2.3.1.3 Mesure des diamètres des NTC

Les diamètres des NTC ont été mesurés directement sur les images MEB obtenues au plus fort grossissement ($\times 10000$). Pour chaque condition, un maximum de mesures a été réalisé afin d'obtenir les résultats les plus significatifs possible. La méthode flamme permet de faire croître les NTC de manière rapide, mais cependant, le diamètre des NTC ainsi produits n'est pas contrôlé, et donc il faut s'attendre à de très grandes variations de diamètres. Le Tableau 2.5 présente les résultats de diamètre obtenus pour toutes les surfaces étudiées, ainsi que les diamètres max et min, et différents paramètres statistiques. De plus, pour les échantillons identiques à ceux des travaux précédents, les valeurs obtenues au cours de ces travaux sont indiquées, pour comparaison. De manière générale, les valeurs de diamètre moyen obtenues par analyse MEB sont dans la gamme des diamètres moyens indiqués dans le manuscrit de thèse de Fabrice Laurent [121]. La Figure 2.13 présente les résultats de la mesure des diamètres sous forme d'histogramme. Les valeurs obtenues permettent de comparer les surfaces, cependant aucunes tendances liées à la nature du catalyseur ou à la nature des fibres ne peuvent être conclues. Les NTC les plus gros sont obtenus sur les fibres de verre avec le catalyseur Fe_3O_4 et les NTC les plus fins sont obtenus avec les fibres en carbone avec le catalyseur Ferrofluide ainsi que sur les fibres de verre avec le catalyseur Fe_2O_3 .

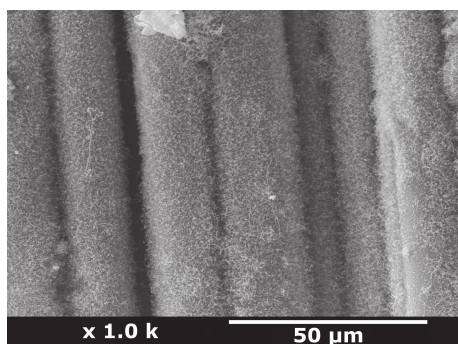
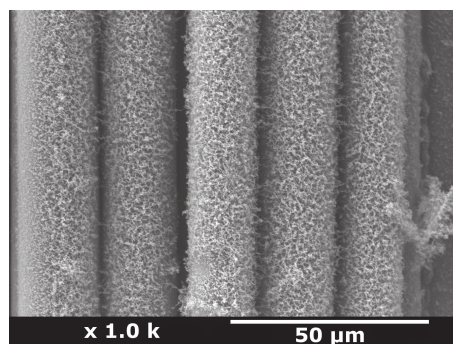
Les valeurs moyennes des diamètres varient fortement selon la nature du catalyseur, et les



(a) Fibres de verre avant croissance

(b) Catalyseur Fe₃O₄

(c) Catalyseur Ferrofluide

(d) Catalyseur Fe₂O₃

(e) Catalyseur Ferrocène

Figure 2.12 – Croissance de NTC sur des renforts en verre avec différents catalyseurs.

Tableau 2.5 – Diamètre en nm des NTC obtenus.

| | Nb mesures | ϕ_{moy} (nm) | ϕ_{max} (nm) | ϕ_{min} (nm) | CV% | $\phi_{FLaurent}$ (nm) [121] |
|-----------------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----|------------------------------------|
| Carbone - Fe_3O_4 | 1400 | 102 | 412 | 37 | 50% | 20-150 |
| Carbone - Ferrofluide | 1900 | 86 | 218 | 11 | 30% | 80-130 |
| Carbone - Fe_2O_3 | 1000 | 146 | 674 | 55 | 40% | 80-140 |
| Carbone - Ferrocène | 500 | 123 | 439 | 44 | 35% | 20-180 |
| Verre - Fe_3O_4 | 600 | 225 | 508 | 56 | 25% | - |
| Verre - Ferrofluide | 200 | 191 | 329 | 104 | 23% | - |
| Verre - Fe_2O_3 | 500 | 86 | 158 | 40 | 26% | - |
| Verre - Ferrocène | 300 | 122 | 218 | 68 | 21% | - |

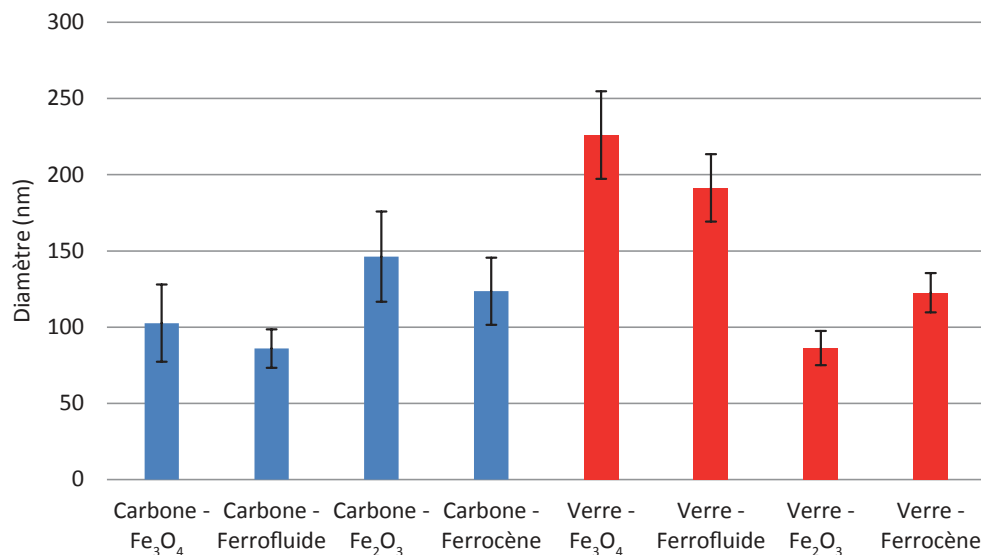


Figure 2.13 – Évolution des diamètres selon le catalyseur et la nature de la surface utilisée.

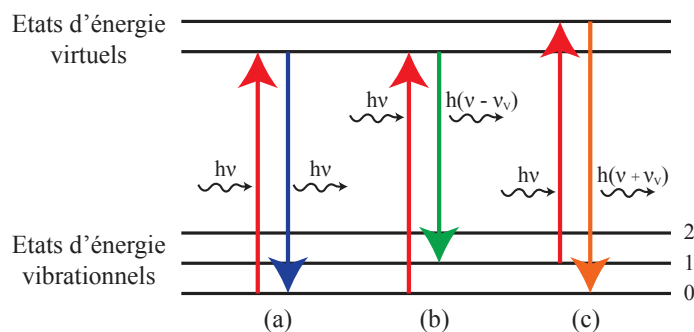


Figure 2.14 – États d'énergie impliqués lors de la spectroscopie Raman.

variations de diamètre pour un même catalyseur sont importantes.

Pour le carbone, on a :

$$\phi_{Fe_2O_3} > \phi_{\text{Ferrocène}} > \phi_{Fe_3O_4} > \phi_{\text{Ferrofluide}} \quad (2.12)$$

Pour le verre, on a :

$$\phi_{Fe_3O_4} > \phi_{\text{Ferrofluide}} > \phi_{\text{Ferrocène}} > \phi_{Fe_2O_3} \quad (2.13)$$

2.3.2 Caractérisation structurale des NTC par Spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découvert en 1928, simultanément par C.V. Raman (prix Nobel en 1930) en Inde ainsi que Landsberg et Mandelstam en Russie. C'est une méthode non destructive de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. L'effet Raman est basé sur le phénomène physique selon lequel un milieu, soumis à un rayonnement incident, modifie légèrement la fréquence de la lumière ré-émise. Le décalage de fréquence obtenu est caractéristique de la structure du matériau. Cette introduction à la spectroscopie Raman est basée sur les articles de Barbillat [11] et sur le livre *Chemical applications of Raman spectroscopy* de Grasselli [80].

2.3.2.1 Principe de la spectroscopie Raman

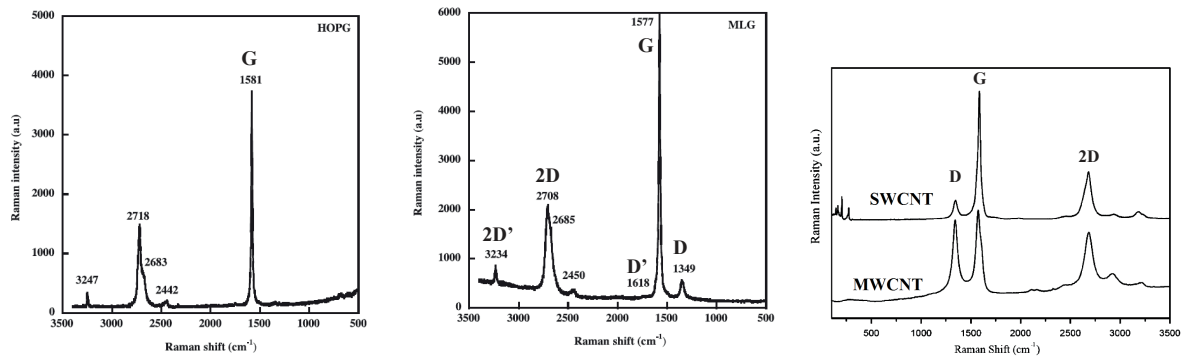
Lorsqu'un matériau est soumis à une lumière incidente monochromatique (caractérisée par un photon d'énergie $h\nu$), il va ré-émettre une radiation diffuse. Ce phénomène de diffusion se divise en plusieurs cas :

- diffusion élastique de photons d'énergie $h\nu$, de même fréquence que la lumière incidente, il s'agit de la diffusion de Rayleigh - correspond au cas Figure 2.14a,
- diffusion inélastique de photons d'énergie $h(\nu - \nu_V)$, à une longueur d'onde différente de la longueur incidente, il s'agit de la diffusion Raman Stokes - correspond au cas Figure 2.14b. ν_V est la fréquence de vibration de la molécule considérée,
- diffusion inélastique de photons d'énergie $h(\nu + \nu_V)$, à une longueur d'onde différente de la longueur incidente, il s'agit de la diffusion Raman Anti-Stokes - correspond au cas Figure 2.14c.

La diffusion Rayleigh est plus importante que les deux autres diffusions, cependant, il est possible de récupérer le spectre de diffusion inélastique, c'est celui-ci qui permet de déterminer la structure du matériau utilisé, via l'interprétation des bandes obtenues sur le spectre.

Selon le type de matériau étudié, le spectre Raman permet d'accéder à plusieurs informations :

- position de la bande dans le spectre : liée à la fréquence de vibration,
- intensité de la bande : liée au nombre de molécules diffusant et au mode de vibration,



(a) Graphite pyrolytique hautement orienté - nombre d'onde décroissant [25] (b) Graphène multi-couche - nombre d'onde décroissant [25] (c) SWCNT et MWCNT avec un laser de $\lambda = 514$ nm - nombre d'onde croissant [157]

Figure 2.15 – Spectres Raman caractéristiques des différentes espèces carbonées.

— état de polarisation : renseigne sur la symétrie du mode de vibration.

Plutôt que d'utiliser la fréquence du rayonnement (ν), une autre grandeur, appelée nombre d'onde (cm^{-1}), proportionnelle à la fréquence du rayonnement est utilisée :

$$\text{Nombre d'onde} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.14)$$

avec : c la vitesse de la lumière ; λ la longueur d'onde du rayonnement.

2.3.2.2 Spectres Raman des matériaux carbonés

2.3.2.2.1 Aperçu des spectres Les spectres Raman peuvent prendre de nombreuses formes selon les espèces étudiées. Les espèces carbonées présentent des spectres Raman avec de nombreux points communs, qui sont présentés à la Figure 2.15. Tout d'abord, le graphite pyrolytique hautement orienté présente plusieurs pics, dont l'un à 1581 cm^{-1} , appelée bande G, qui est caractéristique de tous les matériaux graphitiques, ainsi que trois bandes comprises entre 2442 et 2718 cm^{-1} , ce sont des pics de dispersion de deuxième ordre. La présence de désordre dans la surface graphitique est associée à la présence d'un pic aux environs de 1350 cm^{-1} , la bande D, ainsi qu'à la présence d'un léger pic, appelé D', aux environs de 1620 cm^{-1} , visibles sur le spectre du graphène multi-couche (voir Figure 2.15b), car il possède des défauts de structures contrairement au graphite pyrolytique hautement orienté. Leur faible intensité montre cependant que la quantité de défauts est faible. Les bandes à environ 2708 et 3234 cm^{-1} sont associées aux premiers harmoniques des bandes D et D', appelées respectivement 2D et 2D'. Les nanotubes de carbone sont faits de feuillets de graphène enroulés sous une forme cylindrique, ce qui induit que leurs spectres Raman présentent les bandes G ainsi que les bandes D et D'. Cependant, la bande D' est souvent très proche de la bande G qu'elle n'est pas visible indépendamment de G. De même, la bande 2D étant l'harmonique de la bande D, elle est visible sur les spectres Raman des NTC.

La différence entre les NTC à simple-paroi et les NTC multi-parois est identifiable par l'aspect du spectre. En effet, les NTC à simple-paroi, ont une structure qui se rapproche plus de la structure graphitique, ainsi, la présence de défauts est faible, ce qui se traduit, par la présence de faibles pics D sur les spectres, comme le montre la Figure 2.15c. À l'inverse, les NTC multi-parois sont composés d'un emboîtement de plusieurs feuillets cylindriques de graphène, ainsi leur structure se rapproche plus de celle du graphène multi-couche, avec la présence de défauts, et donc d'un pic D beaucoup plus marqué, voir Figure 2.15c.

2.3.2.2.2 Interprétation des spectres des NTC multi-parois Pour les nanotubes de carbone multi-parois, les pics caractéristiques sur les spectres Raman sont :

- pic à $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ - bande D - représentative du désordre présent dans la structure carbonée,
- pic à $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ - bande G - caractéristique des vibrations dans le plan d'une liaison sp^2 initiale - représentative de la structure cristalline,
- pic à $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ - bande 2D - c'est le premier harmonique de la bande D.

Sur un spectre correspondant à un spectre de nanotubes de carbone, quatre intensités peuvent être déterminées :

- I_D : intensité de la bande D,
- I_G : intensité de la bande G,
- I_{2D} : intensité de la bande 2D,
- $I_{\text{carbone amorphe}} = I_{CA}$: intensité sous les bandes D et G ; traduit la présence de carbone amorphe sur la surface greffée de NTC.

À partir de ces pics, il est possible d'estimer la proportion de défauts dans les NTC produits, en utilisant l'un ou l'autre des ratios suivants :

- ratio I_D/I_G : c'est le ratio des intensités entre le pic D et le pic G. Permet d'obtenir une appréciation de la proportion de défauts des nanotubes de carbone. Plus le ratio est important, plus la proportion de défauts est importante. Les défauts pris en compte comprennent les défauts structurels ainsi que les défauts dans la composition chimique.
- ratio I_{2D}/I_G : c'est le ratio des intensités entre le pic 2D et le pic G. Dans ce ratio, on retrouve aussi bien la présence des NTC que celle du carbone amorphe présent à la surface. Ainsi ce ratio a vraiment un sens, seulement si les NTC ont été purifiés : c'est-à-dire qu'il n'y a ni catalyseur, ni carbone amorphe à la surface.
- ratio I_{CA}/I_{D+G} : c'est le ratio des intensités correspondant au carbone amorphe sur les intensités totales des pics D et G. Ce ratio permet d'obtenir une appréciation de la proportion de carbone amorphe sur la surface. Cependant, aucune étude n'utilise ce ratio afin d'estimer la proportion de carbone amorphe, ainsi les résultats sont à prendre avec précaution.

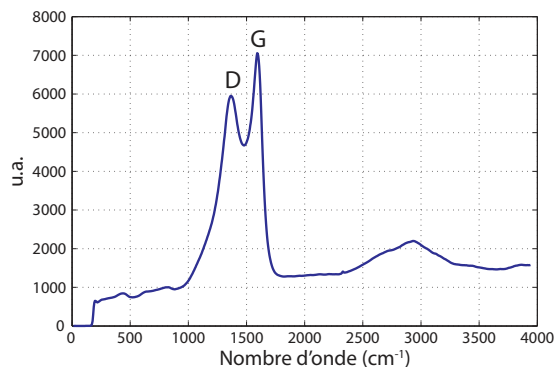
2.3.2.3 Matériel et condition de mesure

Les essais de spectroscopie Raman ont été réalisés à l'IS2M (Mulhouse), avec un spectromètre Raman Horiba modèle Labram BX40. Trois surfaces tissées selon l'armure Toile-UD ont été étudiées, les fibres de carbone désensimées, avant tout traitement de croissance de NTC et les fibres de carbone après croissance de NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide. Chaque surface a été testée en trois endroits différents et chaque mesure a été réalisée trois fois à chaque endroit afin d'obtenir neuf spectres Raman pour chaque surface étudiée, pour s'assurer de la représentativité des résultats. Les conditions d'essais de la spectroscopie Raman sont les suivantes :

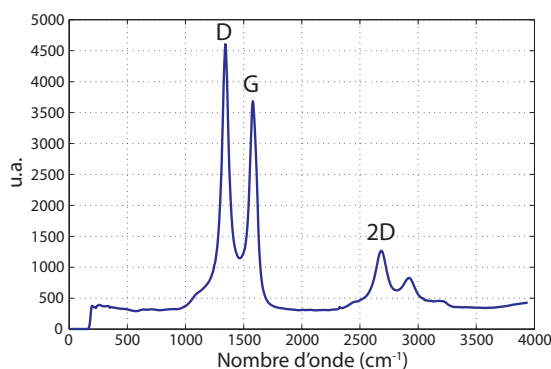
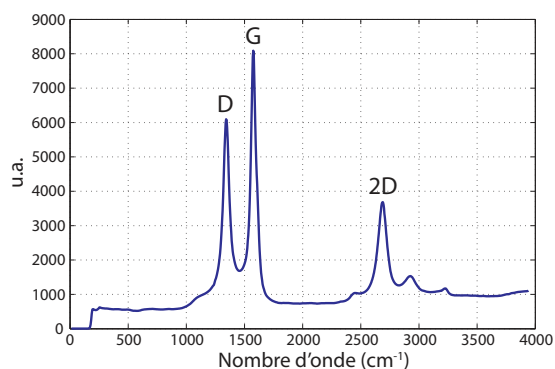
- Fréquence laser : 532 nm
- Puissance laser : 1 mW
- Résolution axiale maximale : 1,3 μm
- Durée du balayage : entre 30 sec et 180 sec
- Plage de longueur d'onde balayée : 250 et 3800 cm^{-1}
- Objectif x50

2.3.2.4 Résultats

Sur les neuf spectres obtenus pour chaque surface, il arrive que le bruit vienne brouiller un essai qui est alors éliminé, néanmoins des résultats significatifs ont été obtenus. La Figure 2.16a montre l'allure du spectre obtenu pour les fibres de carbone désensimées. On voit clairement la



(a) Fibres de carbone désensimées

(b) Fibres de carbone avec NTC - catalyseur Fe_3O_4 

(c) Fibres de carbone avec NTC - catalyseur Ferrofluide

Figure 2.16 – Spectres Raman obtenus sur les surfaces en carbone.

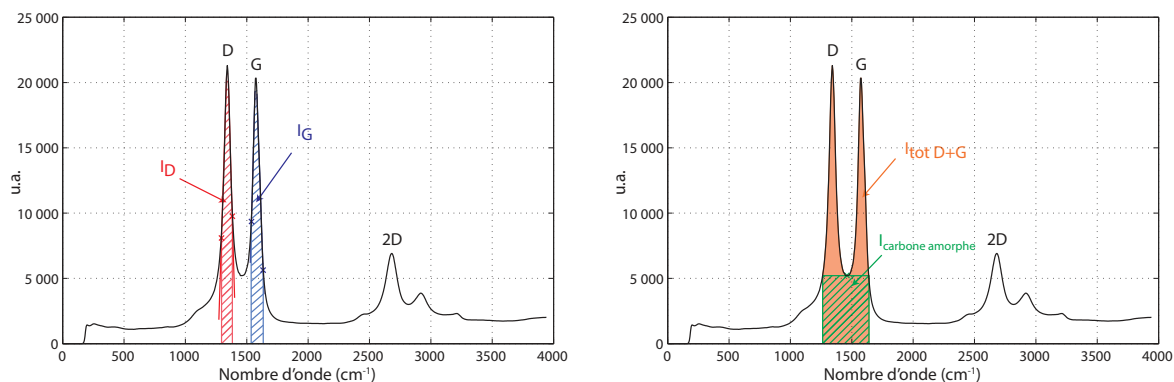
présence des bandes D et G, mais la bande 2D est inexistante. La valeur minimale entre les deux bandes D et G est très grande (environ 5000 en unité arbitraire).

La Figure 2.16 montre les spectres obtenus pour les surfaces textiles en carbone après croissance des NTC pour le catalyseur Fe_3O_4 (voir Figure 2.16b) et le catalyseur Ferrofluide (voir Figure 2.16c). Les bandes D et G sont clairement visibles, avec une valeur minimale entre les deux bandes beaucoup plus faible (entre 1000 et 2000 en unité arbitraire) et la bande 2D est, elle aussi, bien visible.

2.3.2.5 Interprétations à partir du spectre Raman

À partir des spectres Raman, différents ratios peuvent être mesurés, afin de déterminer la proportion de défauts et la proportion de carbone amorphe. Dans le cas de la proportion de défauts, étant donné que les surfaces ont été testées brutes, sans aucune purification des NTC, le ratio I_D/I_G a plus de sens que le ratio I_{2D}/I_G . Ensuite, pour la détermination de la proportion de carbone amorphe, c'est le ratio I_{CA}/I_{D+G} qui est considéré.

Afin de déterminer les intensités des pics sur chaque spectre, plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre. Ici, la technique suivante a été utilisée : pour un pic donné, prendre les deux tangentes aux côtés du pic ; trouver les points où le spectre s'éloigne de la tangente ; à partir de ces points, rejoindre l'axe des abscisses verticalement ; calculer l'aire de la surface ainsi obtenue. La Figure 2.17a schématise la technique pour mesurer les intensités des pics. Pour obtenir les intensités nécessaires à la détermination du ratio I_{CA}/I_{D+G} , il faut, d'une part, considérer les pics D et G comme un seul pic, et ne considérer les tangentes qu'aux extrêmes. Pour mesurer



(a) Méthode de détermination graphique des intensités des différentes bandes

(b) Méthode de détermination graphique des intensités pour la détermination de la proportion de carbone amorphe

Figure 2.17 – Spectres Raman obtenus sur les surfaces en carbone.

Tableau 2.6 – Estimation obtenue des proportions de défauts et de carbone amorphe des NTC produits.

| | Ratio I_D/I_G | CV% | Ratio I_{CA}/I_{D+G} | CV% |
|---|-----------------|------|------------------------|-----|
| Fibres de carbone désensimées | 1,296 | 8,5 | 0,864 | 2,7 |
| Fibres de carbone avec NTC catalyseur Fe_3O_4 | 1,2 | 6,6 | 0,486 | 7,6 |
| Fibres de carbone avec NTC catalyseur Ferrofluide | 1,021 | 20,1 | 0,505 | 7,7 |

l'intensité I_{CA} , il suffit de prendre le point le plus bas entre les pics D et G et de tracer le rectangle rejoignant le spectre et d'en mesurer son aire, voir Figure 2.17b.

2.3.2.6 Estimation des proportions de défauts et de carbone amorphe

D'après les formules précédentes et les méthodes de mesure, les proportions de défauts, ainsi que de carbone amorphe peuvent être déterminées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.6. Les proportions de défauts et de carbone amorphe des fibres de carbone désensimées sont très importantes, ce qui traduit la microstructure semi-cristalline des fibres de carbone, constituée d'une grande proportion de carbone amorphe. Concernant les nanotubes de carbone qui ont crû à la surface des fibres, on trouve des ratios I_D/I_G légèrement différents, ce qui montre que les NTC produits avec le catalyseur Ferrofluide présentent moins de défauts à leur surface (car ratio plus faible). La proportion de carbone amorphe est au contraire légèrement plus élevée avec le catalyseur Ferrofluide que le catalyseur Fe_3O_4 . Cela signifie que la proportion de carbone amorphe (suie) produite lors de la croissance des NTC par la méthode flamme serait plus importante avec le catalyseur Ferrofluide. Le carbone amorphe peut se situer de manière généralisée à la surface des fibres de carbone, et plus particulièrement, se déposer autour des NTC, à leur surface, au fur et à mesure que leur croissance a lieu.

2.3.3 Analyse chimique de la surface par EDX

La technique EDX (Energy Dispersive X-ray) est une technique couramment utilisée qui permet d'analyser de manière locale l'environnement chimique des éléments qui constituent la surface.

2.3.3.1 Principe et présentation

Cette technique repose sur le principe que chaque élément possède une structure atomique propre, et donc un spectre propre d'émission de rayons X. Afin d'exciter la surface, un faisceau de particules chargées à haute énergie (électrons en particulier) est projeté sur la surface à analyser. Cela crée une ionisation d'un niveau électronique, ce qui provoque un réarrangement de la structure électronique, soit un transfert d'électrons entre deux niveaux d'énergie, traduit par la libération d'un photon X. L'énergie de chaque photon X libéré est caractéristique de la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie et donc de l'élément chimique correspondant. Ainsi il est possible d'analyser de manière précise la composition chimique de la surface.

En pratique, cette analyse est couplée à de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB-EDX), permettant ainsi d'utiliser le même faisceau d'électrons que l'observation MEB. Il suffit d'ajouter un détecteur de rayons X, ainsi qu'un analyseur. Deux techniques existent pour analyser les rayons X obtenus, la technique d'analyse dispersive en énergie (EDX) et l'analyse dispersive en longueur d'onde.

2.3.3.2 Matériel et conditions de mesure

Les mesures de la composition chimique des NTC produits par la méthode flamme ont été réalisées par observation MEB couplée à une sonde EDX au sein du Cetim-Cermat (Mulhouse), sur un MEB Philips XL30. La détection des éléments se fait à partir du Bore et pour que les éléments puissent être détectés par la sonde, ils doivent être présents à au moins 0,1%. La répartition des éléments peut être obtenue sous forme de spectre, mais aussi sous forme de cartographie.

Les surfaces étudiées sont les surfaces en carbone, avec une armure Toile-UD, après la croissance de NTC avec les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide. Sur chaque surface, deux zones ont été analysées, afin d'obtenir plusieurs spectres représentatifs des surfaces observées.

2.3.3.3 Résultats

La Figure 2.18 présente les spectres obtenus pour les surfaces en carbone après la croissance NTC avec les deux catalyseurs utilisés. Ils sont sensiblement similaires, avec la présence majoritaire de carbone, qu'il provienne des NTC ou du carbone amorphe. En effet, aucune différence n'est faite selon la nature des espèces carbonées. Ensuite, la présence du catalyseur est bien présente, avec le pic de l'Oxygène ainsi que les trois pics caractéristiques du Fer. Cela montre qu'une partie du catalyseur est située en surface des NTC, car la mesure par EDX ne permet de tester que la surface de l'échantillon et non le massif.

Quelle que soit la nature du catalyseur, différentes espèces chimiques sont présentes en faible quantité, comme le Phosphore et le Soufre, qui sont des résidus issus de la technique de croissance des NTC. Cependant, sur la surface obtenue avec l'utilisation du catalyseur Ferrofluide, un très légère présence d'Aluminium a été détectée, qui n'est pas présente sur la surface avec le catalyseur Fe_3O_4 . Celui-ci peut être un autre résidu de la méthode flamme, mais lié à la présence du catalyseur Ferrofluide.

L'avantage de la mesure par EDX est d'obtenir une cartographie des différents éléments chimiques obtenus, ce qui permet de situer leur présence et donc de déterminer avec précision la composition chimique des différents éléments visibles dans la zone étudiée. Les Figures 2.19

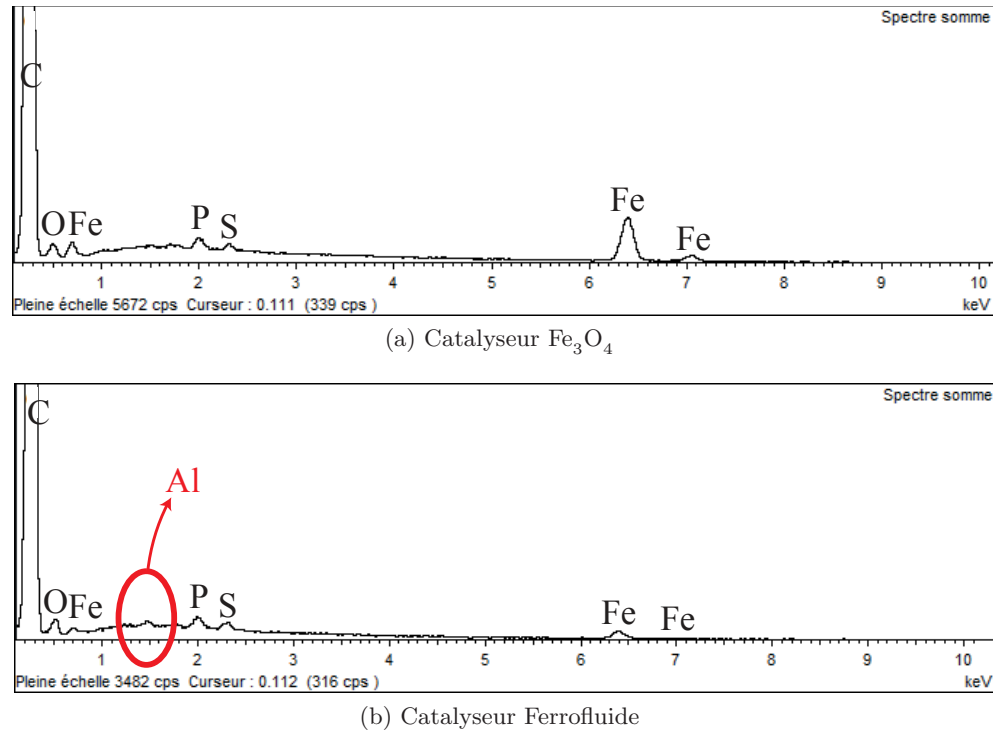


Figure 2.18 – Spectres EDX obtenus pour les surfaces en carbone après croissance de NTC avec catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide.

et 2.20 présentent, pour les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrofluide respectivement, les surfaces observées avec précision ainsi que les cartographies des éléments associés pour les quatre éléments principaux : le Carbone, le Fer, l'Oxygène et le Phosphore.

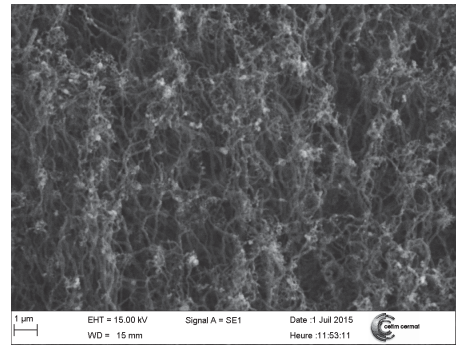
Le Carbone est présent de manière continue sur toute la surface observée, ce qui correspond avec le fait que les NTC sont eux aussi présents sur toute la surface. Le Fer et l'Oxygène sont présents de manière plus parsemée, la présence des points blancs plus soutenus correspond, sur les images MEB respectives, à la présence des zones blanches, ainsi cela montre que les points blancs observés sur les NTC sont dus à la présence de particules de catalyseurs, situés à l'extrémité des NTC. Par la suite, la présence de Phosphore est répartie faiblement sur toute la surface des NTC.

Dans cette partie, nous avons pu voir que la nature du catalyseur ainsi que la nature des fibres de renfort influencent pour beaucoup la géométrie des NTC produits (diamètre), la structure des NTC (quantité de défauts) ainsi que la composition chimique de la surface.

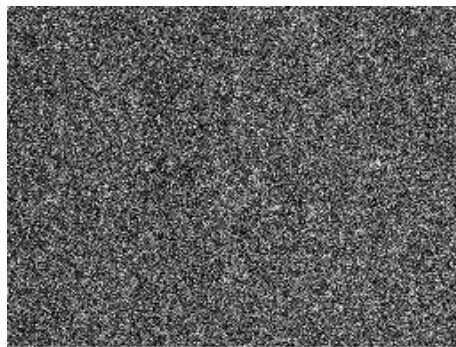
Par la suite, afin de caractériser l'interface entre les fibres de renfort et les NTC produits, l'adhésion des NTC sur le renfort sera mesurée.

2.4 Caractérisation de l'adhésion des NTC sur le renfort

La mesure de l'adhésion des NTC sur les fibres de renfort permet de caractériser la résistance de l'interface entre les NTC et les fibres, ainsi que de déterminer les conditions de croissance permettant d'avoir l'interface la plus résistante.

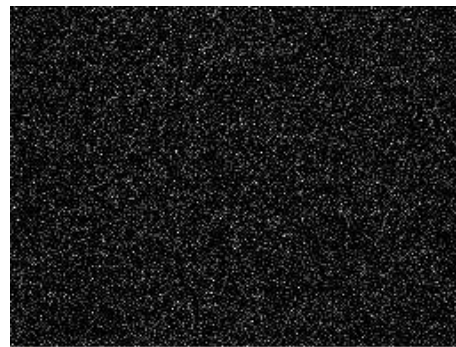


(a) Image MEB de la surface étudiée



C Ka1_2

(b) Carbone



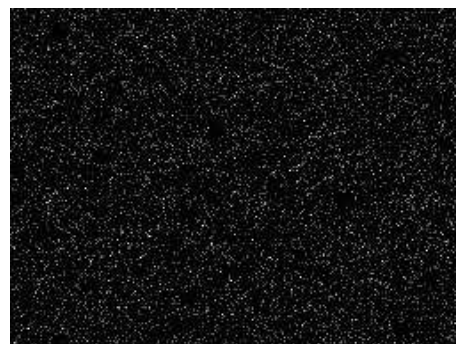
Fe Ka1

(c) Fer



O Ka1

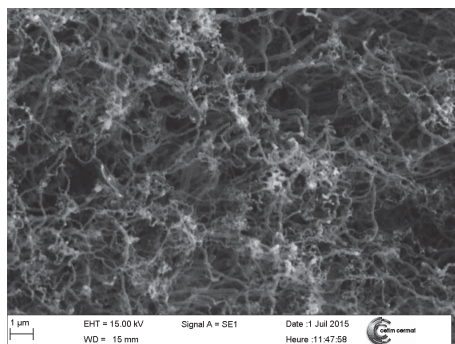
(d) Oxygène



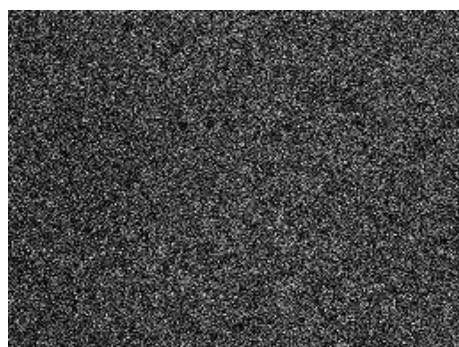
P Ka1

(e) Phosphore

Figure 2.19 – Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Fe_3O_4 .



(a) Image MEB de la surface étudiée



C Ka1_2

(b) Carbone



Fe Ka1

(c) Fer



O Ka1

(d) Oxygène



P Ka1

(e) Phosphore

Figure 2.20 – Cartographie des éléments chimiques pour la surface en carbone après croissance de NTC avec le catalyseur Ferrofluide.

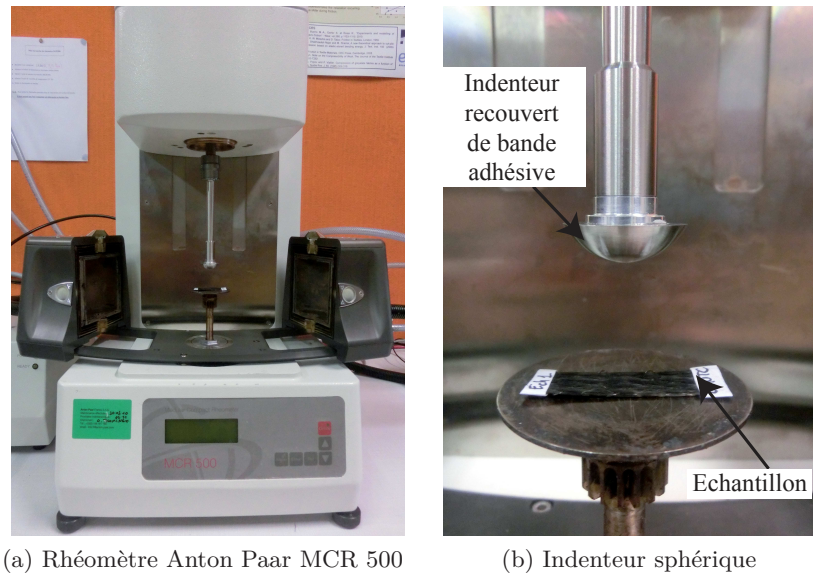


Figure 2.21 – Appareillage utilisé pour les essais d'adhésion.

2.4.1 Présentation et principe

De nombreuses normes existent afin de mesurer l'adhésion d'un revêtement ou d'un adhésif sur une surface, cependant, elles ne sont pas adaptées à des surfaces fibreuses. Dans la littérature, les essais d'adhésion réalisés sur les NTC sont soit réalisés à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire sur un unique NTC qui est arraché de la surface sur laquelle il est fixé [89, 101, 61], soit à l'échelle macrométrique, en observant si les NTC se dispersent dans certains solvants après greffage sur une surface [48]. Cependant, aucune de ces techniques ne correspond à l'étude envisagée ici, c'est pourquoi, nous avons dû développer notre propre méthode de test. La méthode mise en place consiste à arracher, à l'échelle micrométrique, de nombreux NTC. Pour cela, une surface recouverte d'un adhésif va venir indenter les surfaces après croissance de NTC, afin d'arracher les NTC lors de la rupture du contact.

Les essais d'adhésion consistent à réaliser un essai de charge - décharge à une vitesse contrôlée entre un poinçon et un échantillon recouvert d'un revêtement dont on souhaite déterminer les propriétés d'adhésion. Dans notre étude, ils ont pour but de comparer la résistance de l'interface fibre/NTC en fonction de différents paramètres tels que la matière des fibres de renfort, de la nature du catalyseur ainsi que l'influence de la structure textile.

Les essais d'adhésion ont été réalisés sur un rhéomètre Anton Paar MCR 500, utilisé comme indenteur, voir Figure 2.21. Les échantillons sont placés sur le plateau inférieur fixe. L'indenteur utilisé est un indenteur sphérique en acier, d'un diamètre de 23,53 mm, identique à celui utilisé lors des essais d'indentation afin de déterminer le module de Hertz. Celui-ci est recouvert d'une bande adhésive afin d'assurer l'arrachement des NTC (voir Figure 2.21b). Les essais sont réalisés jusqu'à atteindre une charge normale fixée, et la charge normale ainsi que le déplacement de l'indenteur sont enregistrés afin d'obtenir des courbes de force-déplacement, voir Figure 2.22.

Au cours des essais, lors de la décharge, la force normale devient négative, c'est l'étape d'adhésion. Ainsi deux valeurs peuvent être calculées à partir de ce type de courbe [148] :

- la force d'adhésion, définie comme la force négative la plus basse atteinte lors de l'essai (N),
- l'énergie d'adhésion, définie comme l'aire sous l'axe des abscisses de la courbe (N·m).

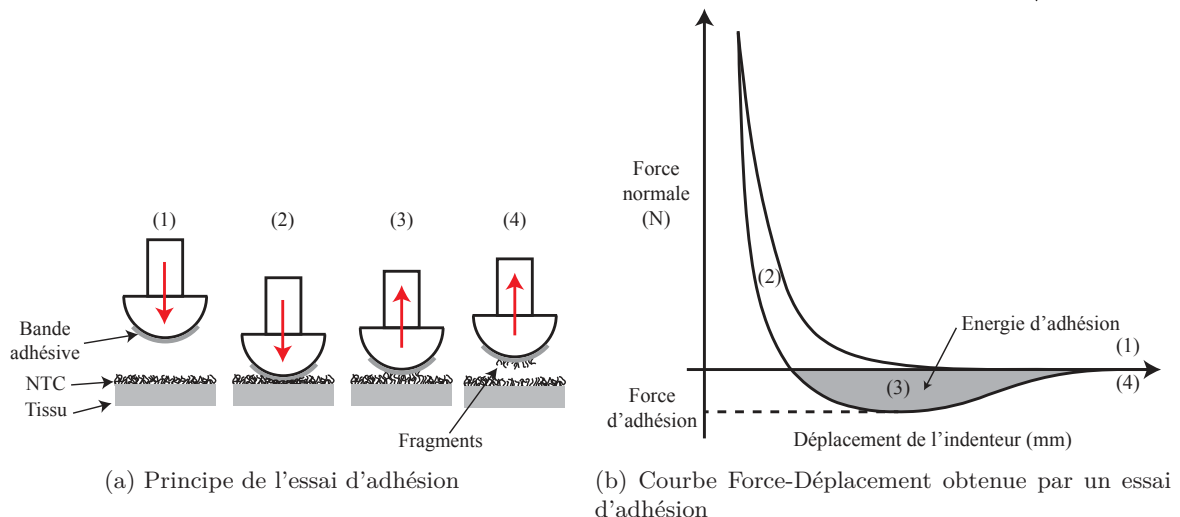


Figure 2.22 – Principe des essais d'adhésion.

2.4.2 Mise en place du protocole de mesure

Étant donné que la réalisation de ces essais ne peut suivre aucune norme, il a tout d'abord fallu mettre en place un protocole de mesure, afin de tester différents paramètres de mesures, pour finalement choisir les conditions expérimentales qui seront appliquées pour la suite des essais.

2.4.2.1 Conditions des essais

Les premiers essais ont été réalisés avec deux bandes adhésives, afin de déterminer quel pouvoir adhésif est nécessaire pour réaliser l'arrachage des NTC :

- bande adhésive de type Post-it, de l'entreprise 3M, de 9 mm de large, ayant un faible pouvoir adhésif,
- bande adhésive de type Double-face, de l'entreprise Scotch, ayant un fort pouvoir adhésif.

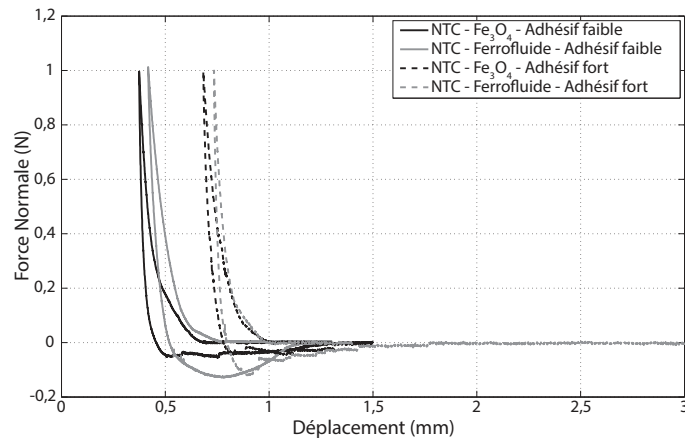
Ensuite, les essais ont été réalisés sous trois charges normales maximales différentes : 1, 2 et 5 N dans le but d'optimiser les essais, soit des pressions comprises entre 170 et 295 kPa (d'après la formule 2.9). La vitesse de charge-décharge des essais a été fixée à $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Chaque condition expérimentale a été répétée trois fois afin d'obtenir des essais significatifs. Les essais préliminaires ont été réalisés sur les surfaces en carbone avec une armure Toile-UD et deux catalyseurs différents : le Fe_3O_4 et le Ferrofluide.

2.4.2.2 Résultats préliminaires

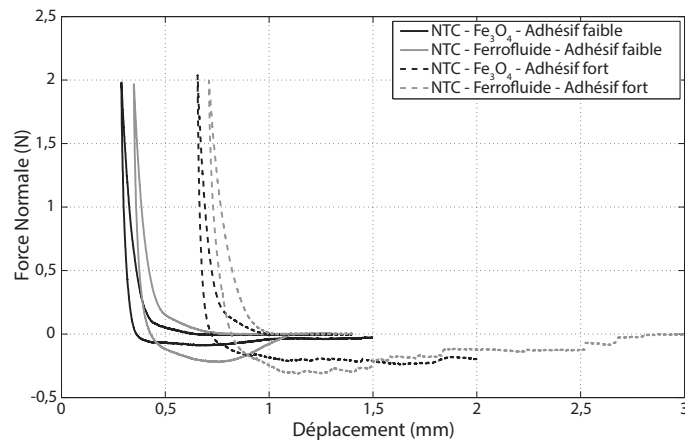
La Figure 2.23 présente les courbes force-déplacement obtenues pour chaque condition de test. Elles présentent l'aspect des courbes souhaitées, avec une charge, plus ou moins rapide, puis une décharge qui comprend une partie négative liée à l'adhésion des NTC. Pour la plupart des courbes, la force normale revient à zéro avant la fin de l'essai, mais cela n'est pas le cas pour tous les essais, ce qui signifie que le contact n'est pas rompu lors de la fin de l'essai.

L'évolution de la force normale présente des décrochements lors de l'étape d'adhésion, cela est dû au contact entre l'adhésif et les NTC qui se rompt progressivement, entraînant des ruptures brusques du contact et donc un retour à zéro rapide de la force normale.

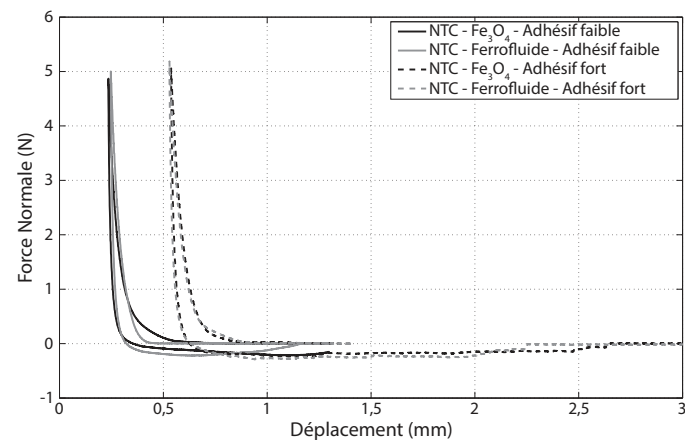
Des observations au MEB, des surfaces textiles ainsi que des adhésifs, sont nécessaires afin de déterminer les différents phénomènes qui ont lieu lors des essais. Le but des essais est d'arracher



(a) Charge normale maximale 1 N



(b) Charge normale maximale 2 N



(c) Charge normale maximale 5 N

Figure 2.23 – Allure des courbes obtenues sous différentes charges et pour les deux adhésifs et les catalyseurs Ferrofluide et Fe_3O_4 .

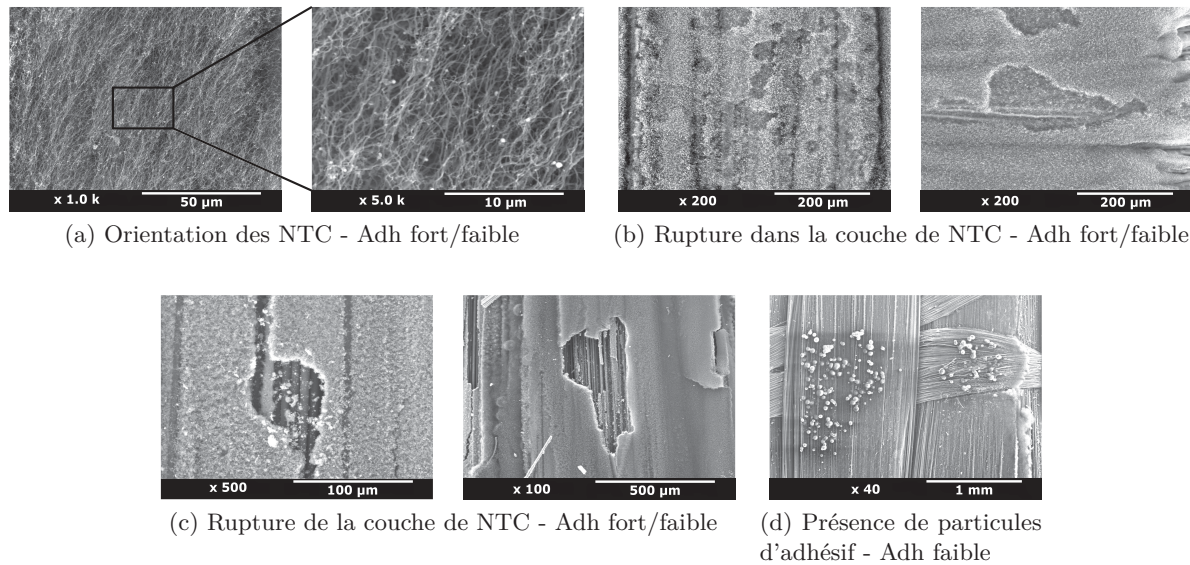


Figure 2.24 – Images MEB des différents mécanismes observés sur les surfaces textiles. Les mécanismes de (a) à (c) se produisent pour les deux adhésifs alors que le cas (d) n'est visible que pour l'adhésif faible.

les NTC de la surface textile et uniquement les NTC. La Figure 2.24 présente les différents cas observés sur les surfaces textiles :

- une orientation des NTC dans le sens de la traction, due au contact entre l'adhésif et les NTC, cependant, la rupture a eu lieu sans causer de dégâts aux NTC, c'est-à-dire entre l'adhésif et les NTC, voir Figure 2.24a,
- une rupture partielle des NTC, c'est-à-dire uniquement une partie de la couche des NTC est rompue. La rupture se fait donc au sein même des NTC, qui sont cassés en plusieurs parties, voir Figure 2.24b,
- une rupture totale de la couche de NTC, qui se traduit par la vision des fibres de renfort situées sous la couche de NTC. Dans ce cas, c'est l'interface NTC/fibre qui se rompt, voir Figure 2.24c,
- la présence de petites particules rondes, qui s'avèrent correspondre aux particules d'adhésifs de l'adhésif faible, voir Figure 2.24d, c'est un phénomène gênant qu'il faut éviter. Ce phénomène n'est apparu que pour les essais réalisés avec l'adhésif ayant un faible pouvoir adhésif, et ce à toutes les charges normales.
- le décollement des fils de chaîne hors de la structure textile, avec un retour dans la structure lors de la rupture du contact ou non. Il s'agit aussi d'un phénomène non souhaité étant donné que l'énergie mesurée va prendre en compte celle nécessaire à soulever les fils hors de la structure, et non pas uniquement celle pour arracher les NTC. Ce phénomène est apparu uniquement avec l'adhésif ayant un fort pouvoir adhésif et ce sous de fortes charges normales.

Ensuite, les observations MEB sur les bandes adhésives, voir Figure 2.25, ont montré les phénomènes inverses à ceux observés sur les textiles :

- présence de NTC sous forme de couche plus ou moins fine, selon l'épaisseur de la couche initiale de NTC et de la zone de rupture des NTC, voir Figures 2.25a et 2.25b,
- présence de morceaux de couche de NTC, voir Figure 2.25c,
- présence de morceaux de couche de NTC, ayant la géométrie des fibres de renfort, montrant bien que les NTC croissent tout autour des fibres, voir Figure 2.25d.

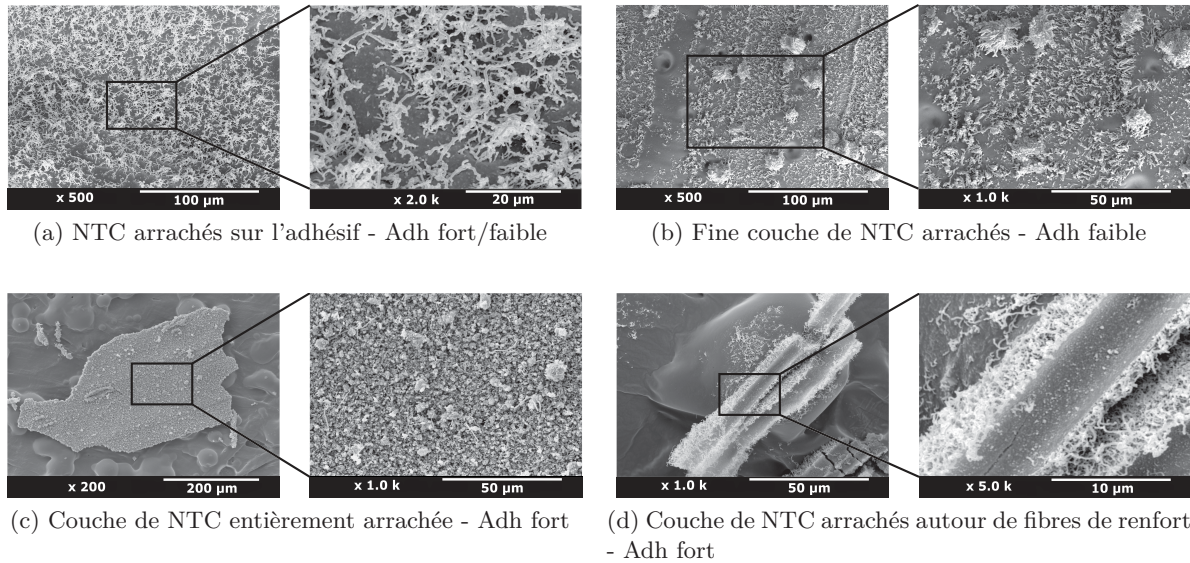


Figure 2.25 – Images MEB des différents phénomènes observés sur les bandes adhésives. Le mécanisme (a) se produit pour les deux adhésifs alors que le mécanisme (b) se produit uniquement pour l'adhésif faible et les mécanismes de (c) et (d) se produisent pour l'adhésif fort.

2.4.2.3 Choix des conditions d'essais finales

À l'issue de ces essais préliminaires, nous avons pu voir que différents types de rupture ont lieu sur les NTC lors de ces essais, cependant, beaucoup des essais sont couplés à des phénomènes indésirables, comme le décollement des fils ou la décohésion de l'adhésif. Les phénomènes que nous cherchons à garder lors de ces essais sont les suivants :

- non arrachage des NTC - contact adhésif / NTC a lieu - rupture sans dégrader les deux surfaces en contact,
- arrachage d'une partie de l'épaisseur de NTC - contact adhésif / NTC a lieu - rupture au sein de la couche de NTC,
- arrachage de la totalité de l'épaisseur de NTC - contact adhésif / NTC a lieu - rupture de l'interface NTC / fibre.

Ainsi, afin de s'affranchir des phénomènes perturbateurs, nous avons décidé de réaliser les tests suivants dans les conditions suivantes :

- adhésif à fort pouvoir adhésif,
- force normale faible, de 1 N, soit une pression de 170 kPa,
- 3 répétitions de chaque test pour une même condition.

Avec ces différentes conditions d'essais, nous avons réalisé plusieurs études, qui consistent à déterminer l'influence des conditions de croissance des NTC sur l'adhésion des NTC ainsi que l'influence de l'armure de la surface textile sur l'adhésion des NTC.

2.4.3 Influence des conditions de croissance des NTC sur l'adhésion des NTC

Il est essentiel de déterminer l'influence des conditions de croissance des NTC, soit du catalyseur, sur l'adhésion des NTC à la surface textile. De plus, il est essentiel de séparer les essais selon la nature des fibres de renfort. Les essais ont donc été réalisés avec les quatre catalyseurs présentés précédemment (Fe_3O_4 , Ferrofluide, Fe_2O_3 et Ferrocène), ainsi que sur les surfaces en verre et en carbone, et ce avec la même armure, qui est l'armure Toile-UD.

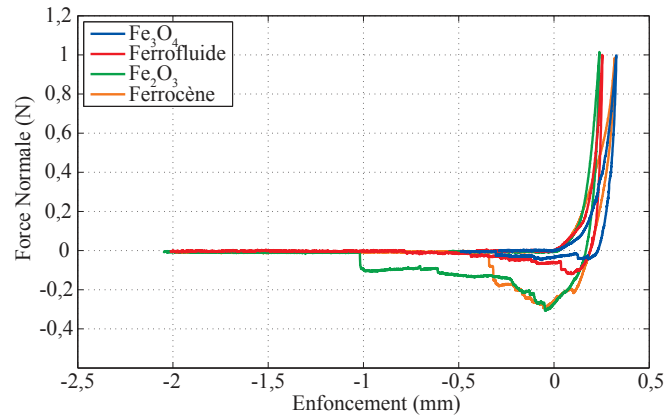


Figure 2.26 – Courbes d’adhésion pour le carbone selon les différents catalyseurs.

2.4.3.1 Carbone

La Figure 2.26 présente les quatre allures de courbes force-enfoncement obtenues pour les textiles en carbone, avec les différents catalyseurs utilisés.

Tout d’abord, les valeurs d’enfoncement maximum sont différentes pour les différents catalyseurs, de 0,24 mm pour les catalyseurs Ferrofluide et Fe_2O_3 , alors que l’enfoncement est de 0,31 mm pour les catalyseurs Fe_3O_4 et Ferrocène. Cela peut tout simplement être dû à une différence d’épaisseur des NTC produits qui seraient plus longs avec les catalyseurs Ferrofluide et Fe_2O_3 .

Au cours de l’étape d’adhésion, les comportements sont très différents selon les catalyseurs. En effet, l’adhésion est très faible avec le catalyseur Fe_3O_4 , alors qu’elle est plus importante avec le catalyseur Ferrofluide, et le catalyseur Ferrocène et finalement, elle est la plus grande pour le catalyseur Fe_2O_3 . Sur chaque courbe, on remarque de manière plus ou moins nette, la présence de rupture dans la partie adhésive de la courbe. Ces décrochements sont dus à la rupture progressive du contact entre l’adhésif et les NTC. Lorsqu’une partie du contact se rompt, la force diminue et si le contact est assez résistant, alors la force augmente de nouveau, en négatif, jusqu’à la prochaine rupture.

Sur les courbes obtenues, les paramètres de force d’adhésion ainsi que d’énergie d’adhésion ont été déterminés et sont représentés aux Figures 2.27a et 2.27b respectivement. La force d’adhésion la plus faible est obtenue pour le catalyseur Fe_3O_4 et la plus grande est obtenue pour le catalyseur Fe_2O_3 . Concernant les énergies d’adhésion, l’évolution est sensiblement identique, le catalyseur Fe_3O_4 donne l’énergie d’adhésion la plus faible, alors que le catalyseur Fe_2O_3 donne l’énergie la plus importante. L’énergie d’adhésion représente l’énergie qu’il faut développer pour séparer les deux surfaces, ainsi plus elle est importante, plus il est difficile de rompre le contact adhésif/NTC. Lors de la séparation des deux surfaces, la rupture peut avoir lieu avec et sans rupture des NTC. Ces deux phénomènes engendrent l’apparition d’une énergie, ainsi l’énergie totale mesurée ne suffit pas. On a :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{avec rupture}} + E_{\text{sans rupture}} \quad (2.15)$$

avec :

- $E_{\text{avec rupture}}$ l’énergie nécessaire pour arracher une partie des NTC de la couche de NTC ou la couche de NTC des fibres de renfort - dépend uniquement de l’adhésion entre les NTC et les fibres de renfort.
 - $E_{\text{sans rupture}}$ l’énergie nécessaire pour séparer les NTC de l’adhésif sans aucune rupture - dépend de l’adhésion entre les NTC et les fibres de renfort ainsi que de l’adhésif utilisé.
- Cependant, lors des essais, il a été clairement montré que les débris de NTC arrachés sont

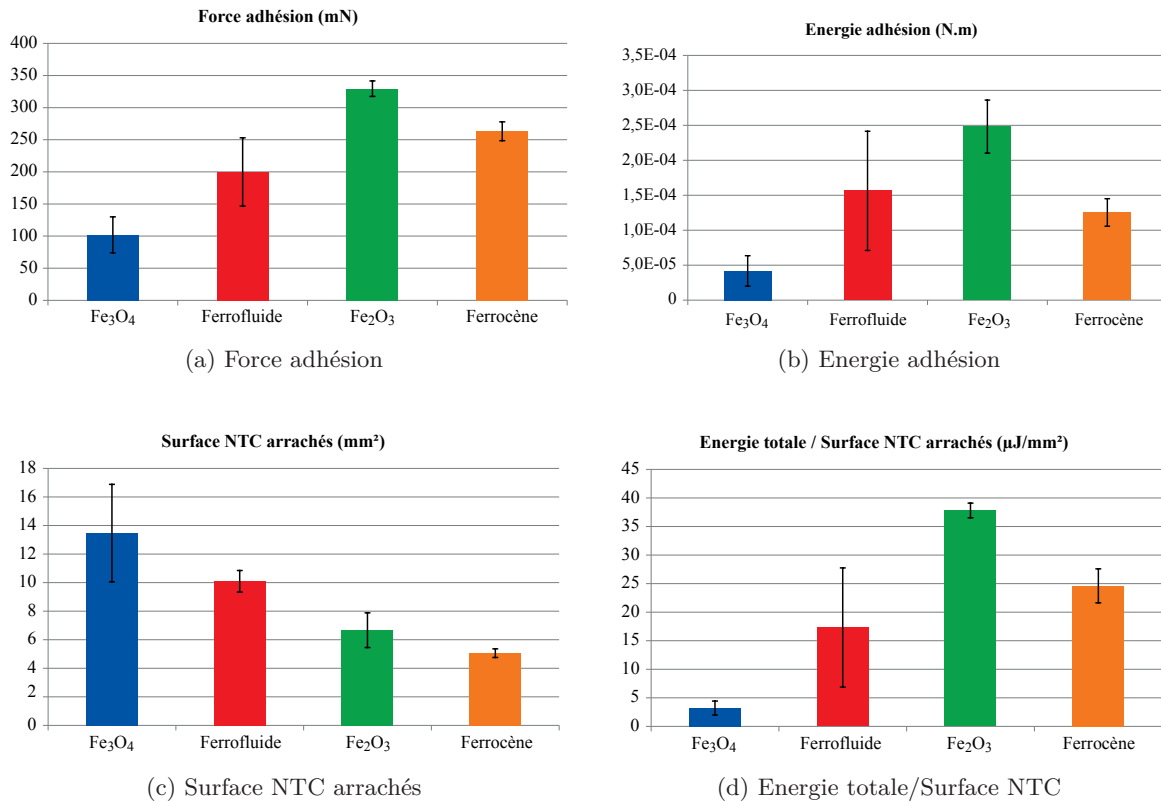


Figure 2.27 – Influence du catalyseur sur l'adhésion des NTC sur le carbone.

clairement visibles sur l'adhésif. Ainsi, ils ont été étudiés et leurs images ont été binarisées afin de déterminer la surface de débris arrachés lors des essais. Il vient :

$$\frac{E_{\text{totale}}}{S_{\text{NTC}}} = \frac{E_{\text{avec rupture}}}{S_{\text{NTC}}} + \frac{E_{\text{sans rupture}}}{S_{\text{NTC}}} \quad (2.16)$$

avec $\frac{E_{\text{totale}}}{S_{\text{NTC}}}$ qui représente l'énergie nécessaire, en $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$, pour arracher les NTC de la surface. Cela permet d'obtenir une énergie indépendante de la quantité de NTC arrachée, et donc comparable entre les différents catalyseurs utilisés.

Les valeurs de surfaces de NTC arrachés sont présentées à la Figure 2.27c, et montre que le catalyseur Fe₃O₄ donne la plus grande quantité de NTC arrachés, alors que le catalyseur Ferrocène génère très peu de débris de NTC. Ensuite, la Figure 2.27d présente l'évolution du ratio entre l'énergie d'adhésion totale mesurée et la surface de NTC arrachés. Ainsi, ce ratio étant le plus important avec le catalyseur Fe₂O₃, cela signifie que l'énergie nécessaire pour arracher la même surface est supérieure pour le catalyseur Fe₂O₃ que Fe₃O₄, et par conséquent l'interface est plus résistante. On peut noter de le Ferrofluide donne des surfaces assez inhomogènes en terme d'adhésion des NTC.

On peut classer la résistance de l'interface pour une surface en carbone, selon les catalyseurs :

$$\text{Interface}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} > \text{Interface}_{\text{Ferrocène}} > \text{Interface}_{\text{Ferrofluide}} > \text{Interface}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (2.17)$$

2.4.3.2 Verre

La même étude a été réalisée sur les surfaces en verre, avec une armure Toile-UD, après croissance de NTC avec les quatre mêmes catalyseurs. La Figure 2.28 présente les 4 allures

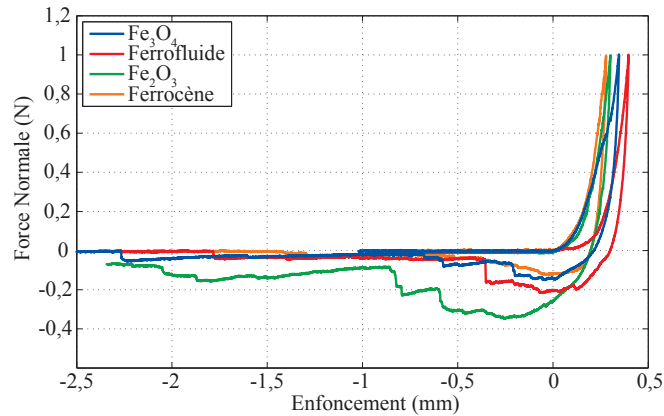


Figure 2.28 – Courbes d'adhésion pour le verre selon les différents catalyseurs.

de courbes force-enfoncement obtenues pour les textiles en verre, avec les différents catalyseurs utilisés.

Les valeurs d'enfoncement maximales sont différentes pour les quatre catalyseurs, ce qui montre que l'épaisseur de la couche de NTC varie selon le catalyseur. Lors de l'étape d'adhésion, les différences entre les catalyseurs sont très importantes. En effet, le contact est beaucoup plus long que dans le cas du carbone. Les décrochements au niveau des parties adhésives des courbes sont beaucoup plus marqués et plus nombreux.

La Figure 2.29 présente l'évolution des différents paramètres pour les surfaces en verre. Tout d'abord, la force d'adhésion et l'énergie d'adhésion sont maximales pour le catalyseur Fe₂O₃ et minimales pour le catalyseur Ferrocène. La quantité de débris mesurée est très importante pour le catalyseur Fe₃O₄ alors qu'elle est faible pour le catalyseur Ferrocène. Finalement, de manière globale, l'énergie nécessaire pour arracher 1 mm² de NTC est quatre fois plus importante pour le catalyseur Fe₂O₃ que pour les autres catalyseurs. Cela montre que l'interface fibre/NTC est la plus résistante avec le catalyseur Fe₂O₃, tout comme pour le carbone.

Le classement de la résistance de l'interface pour une surface en verre, selon les catalyseurs est le suivant :

$$\text{Interface}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} > \text{Interface}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > \text{Interface}_{\text{Ferrofluide}} > \text{Interface}_{\text{Ferrocène}} \quad (2.18)$$

2.4.4 Influence de la matière des renforts sur l'adhésion

Les essais permettent de comparer le comportement à l'adhésion des surfaces selon la matière des renforts utilisés. La Figure 2.30 montre l'évolution de l'énergie nécessaire pour arracher 1 mm² de NTC. Il s'avère que quel que soit le catalyseur utilisé, celle-ci est toujours plus grande pour les surfaces en verre que les surfaces en carbone, ce qui confère ainsi une interface fibre/NTC plus résistante pour le verre que le carbone.

Rappelons que les fibres de carbone sont composées à plus de 90% de carbone et donc de liaisons C – C, c'est donc une matière homogène au niveau de la composition chimique. Ainsi, lors de la formation des NTC, les liaisons formées sont majoritairement des liaisons C – C, comme le montre la Figure 2.31a.

Quant aux fibres de verre E, elles ont une composition plus hétérogène (voir §1.1.2.1), étant donné qu'elles sont constituées de différents oxydes, et majoritairement de dioxyde de silicium (SiO₂). De manière globale, les atomes présents dans la structure des fibres de verre sont l'Oxygène, le Silicium, l'Aluminium, le Calcium, le Magnésium et le Bore. La proportion d'Oxygène est plus importante que pour les autres atomes étant donné que la base d'un oxyde est de posséder de l'oxygène. Ainsi lors de la croissance des NTC, les liaisons qui vont se former sur les

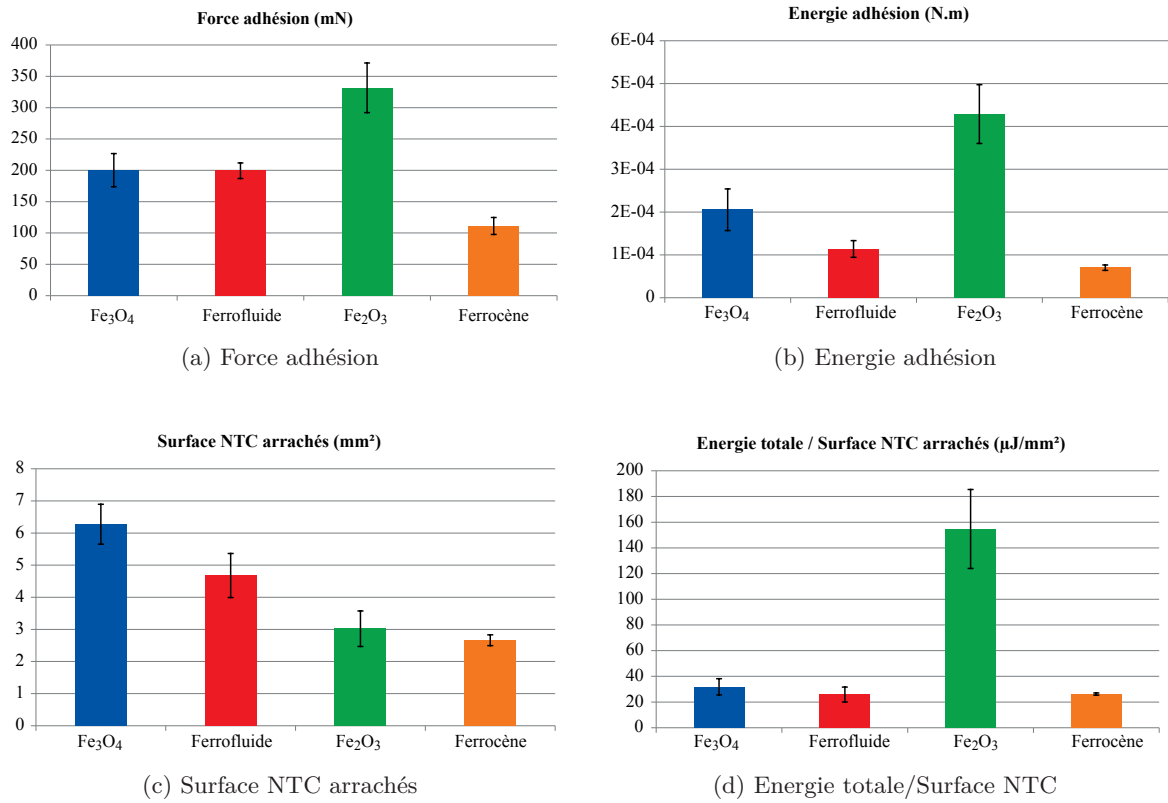


Figure 2.29 – Influence du catalyseur sur l'adhésion des NTC sur le verre.

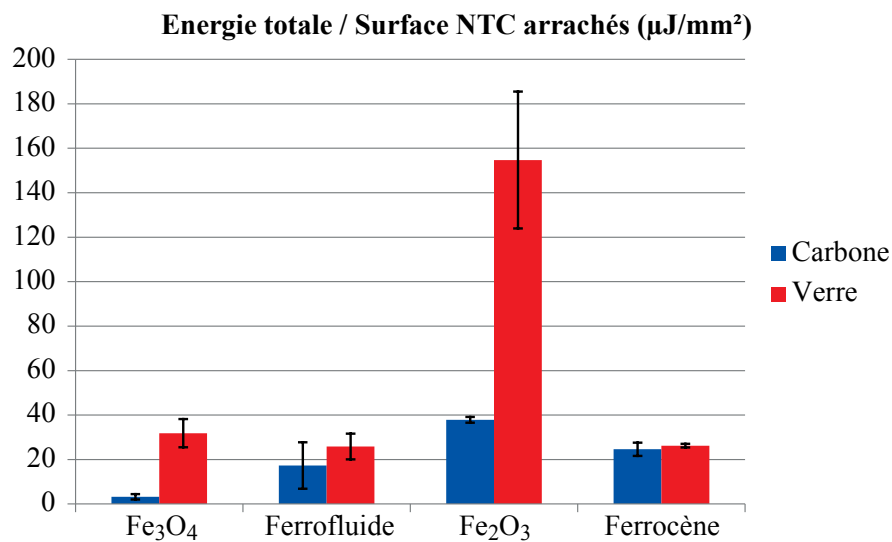


Figure 2.30 – Influence de la matière sur l'adhésion des NTC pour chaque catalyseur.

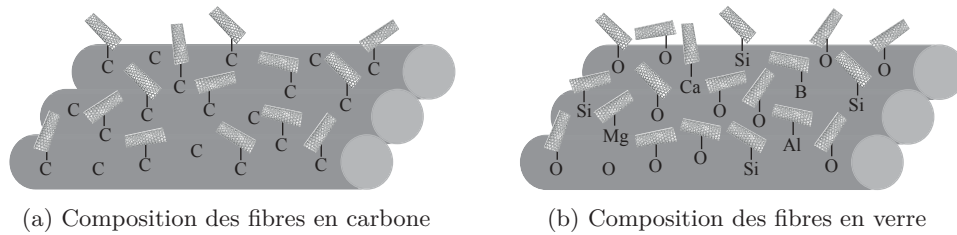


Figure 2.31 – Composition chimique des surfaces textiles.

Tableau 2.7 – Énergies de dissociation de différentes liaisons chimiques [128].

| Liaison | Énergie de dissociation à 25 °C en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------|--|
| C – C | 610 ± 2 |
| C – O | $1076,5 \pm 0,4$ |
| C – Si | 451,5 |
| C – B | 448 ± 29 |
| C – Mg / C – Ca / C – Al | - |

fibres de verre sont des liaisons entre les différents atomes et le carbone, en particulier les liaisons C – O et C – Si, comme le montre la Figure 2.31b.

Le Tableau 2.7 présente les différentes valeurs des énergies de dissociations des différentes liaisons qui peuvent se former entre un NTC et les fibres de carbone ou de verre lors de la croissance des NTC.

Les énergies ne sont pas disponibles pour toutes les liaisons possibles, cependant, elles le sont pour les principales liaisons qui sont mises en jeu lors de la croissance des NTC. Il s'avère que l'énergie de dissociation de la liaison C – O est plus importante que celle de la liaison C – C, ce qui signifie qu'une plus grande énergie est nécessaire pour rompre la liaison C – O, faisant d'elle la liaison la plus résistante mise en jeu dans cette étude. Étant donné qu'il s'agit de la liaison principale ayant lieu sur les fibres de verre et que la liaison C – C, plus faible, a lieu sur les fibres de carbone, ces valeurs indiquent que la croissance des NTC sur les fibres de verre est plus résistante que sur les fibres de carbone. Ainsi le comportement observé lors des essais d'adhésion est cohérent avec la résistance des liaisons chimiques.

$$\text{Interface}_{\text{Verre}} > \text{Interface}_{\text{Carbone}} \quad (2.19)$$

2.4.5 Influence de l'armure d'une surface en verre sur l'adhésion des NTC

Dans cette partie, nous mettrons en évidence l'influence de la structure textile sur les résultats d'adhésion, en considérant les surfaces en verre sur lesquelles la croissance des NTC a eu lieu avec le catalyseur Ferrofluide. Les trois surfaces que nous allons étudier présentent trois armures différentes, qui sont les armures qui ont été illustrées à la Figure 2.1. D'un point de vue structurel, la différence entre toutes ces surfaces est essentiellement au niveau du nombre d'entrecroisements des fils de chaîne et de trame et donc de la longueur des flottés.

La Figure 2.32 présente les trois courbes de force-enfoncement obtenues pour les trois armures étudiées. Premièrement, les trois courbes présentent des valeurs d'enfoncement à 1 N très différentes, cela est lié à l'épaisseur initiale des tissus, en effet, les échantillons sont fabriqués avec le même catalyseur, ainsi, l'épaisseur des NTC est supposée identique. Cependant, l'armure Sergé croisé présente l'enfoncement le plus faible et la Toile-UD présente l'enfoncement le plus important, alors que les mesures d'épaisseur réalisées préalablement ont montré que l'armure

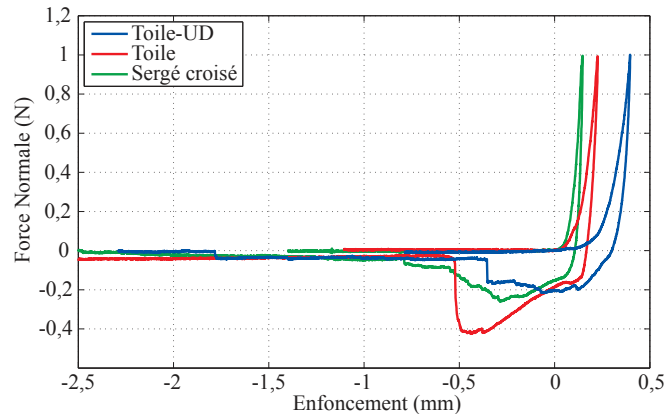


Figure 2.32 – Courbes d’adhésion pour le verre, avec le catalyseur Ferrofluide, selon les différentes armures.

Sergé croisé est le tissu le plus fin (0,45 mm) et que la Toile-UD est l’armure la plus épaisse. Ainsi, un autre phénomène entre en jeu dans cette étude. Il s’agit de la capacité du tissu à se réorganiser sous des contraintes normales. En effet, les points de liage de l’armure (voir Figures 2.2 et 2.1) (points d’entrecroisement entre chaîne et trame) sont plus espacés dans la structure Toile-UD que dans les autres structures, ainsi les flottés de chaîne ont une longueur atteignant 8 mm (voir Tableau 2.1), ce qui confère à la structure une grande possibilité de réorganisation, au niveau des fils mais aussi au niveau des filaments à l’intérieur des fils, permettant un enfoncement plus grand, car la réorganisation est grande. Pour la structure Sergé croisé, les points de liaages sont très proches, ce qui engendre des flottés de chaîne et de trame de petite longueur. Les fils n’ont donc que très peu de possibilités de se réarranger lorsqu’ils sont soumis à des contraintes, empêchant la déformation de la structure textile et conduisant à de faibles valeurs d’enfoncement.

Différents paramètres ont été mesurés, et sont présentés sur la Figure 2.33. Tout d’abord, les Figures 2.33a et 2.33b montrent respectivement l’évolution de la force d’adhésion et de l’énergie d’adhésion pour les trois armures étudiées. Les évolutions sont identiques et sont plus importantes pour l’armure Toile, puis le Sergé et finalement pour l’armure Toile-UD. La mesure de la surface de débris arrachés durant les essais d’indentation montre clairement que celle-ci est plus importante pour la Toile-UD, que pour la Toile et le Sergé croisé. Cela est en adéquation avec le fait que la structure est plus serrée pour la Toile et encore plus pour le Sergé croisé. En effet, plus la structure est serrée, moins la surface peut se réarranger, ainsi le matériau est plus dur, causant ainsi une aire de contact entre l’adhésif et le matériau plus faible et donc une quantité de débris de NTC potentiellement plus faible et ce, indépendamment du catalyseur ou de la matière utilisée. Finalement le ratio entre l’énergie totale d’adhésion et la surface de NTC arrachés montre que l’interface fibre/NTC est plus résistante pour l’armure Toile, puis pour l’armure Sergé et que finalement, c’est l’armure Toile-UD qui se trouve être la moins résistante. C’est pourtant cette armure qui a été utilisée pour réaliser la grande majorité des études présentées dans ces travaux de thèse, tout simplement car c’est celle qui présente le caractère unidirectionnel le plus marqué, et a été à ce titre choisie pour tester les propriétés des composites obtenus avec et sans NTC dans la thèse de Fabrice Laurent [121].

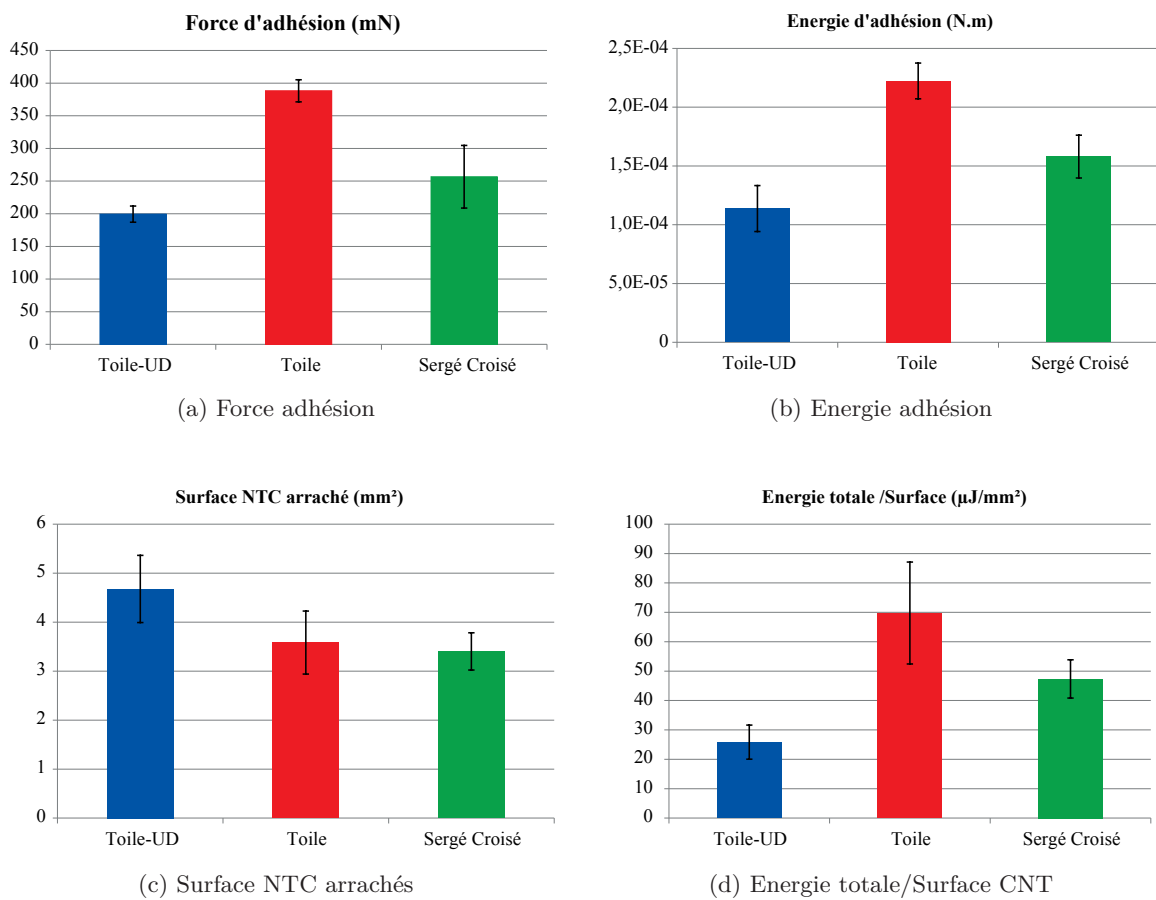


Figure 2.33 – Influence de l'armure sur l'adhésion des NTC.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différents matériaux utilisés lors de ces travaux de thèse constitués de tissus de carbone ou de verre de différentes armures. La méthode flamme adaptée aux renforts textiles a été détaillée et les conditions de croissance des nanotubes de carbone ont été développées. Par la suite, des analyses ont été réalisées sur les renforts avant la croissance de nanotubes de carbone, en particulier la détermination du module de Young de chaque textile. Ensuite, une caractérisation des surfaces après la croissance des nanotubes de carbone a été réalisée, portant principalement sur la morphologie des nanotubes de carbone par la détermination de leurs diamètres, la quantification des défauts par une analyse Raman, ainsi qu'une analyse de la chimie de la surface par EDX. Ces analyses sont essentielles dans ce type d'étude car elles permettent de disposer de certaines informations sur les matériaux qui vont par la suite subir différentes contraintes. En effet, la première contrainte étudiée dans ce chapitre est l'arrachage des nanotubes de carbone du renfort textile, qui peut avoir lieu lors du déroulement du renfort pour la mise en œuvre des composites. Cette étude a permis de mettre en évidence que la nature du renfort textile a un rôle important sur la résistance de l'interface entre les fibres et les nanotubes de carbone. De plus, nous avons pu voir que la nature chimique du catalyseur influence fortement la résistance de l'interface entre les fibres et les nanotubes de carbone. La sollicitation la plus importante qui se produit sur les renforts textiles après le déroulement de celui-ci d'un cylindre est une sollicitation de frottement, contre un cylindre d'embarrage et le chapitre 3 va être consacré à son étude.

Chapitre 3

Tribologie des tissus après croissance de NTC

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 3.1 Tribologie | 90 |
| 3.1.1 Généralités sur le frottement | 90 |
| 3.1.2 Frottement des surfaces textiles | 92 |
| 3.2 Réalisation des essais de frottement | 93 |
| 3.2.1 Conditions de frottement | 93 |
| 3.2.2 Macrotribomètre linéaire alternatif | 96 |
| 3.2.3 Géométrie des frotteurs | 96 |
| 3.2.4 Conditions finales des essais | 97 |
| 3.3 Pressions de contact - aire de contact réelle | 97 |
| 3.3.1 Méthode de calcul | 97 |
| 3.3.2 Calcul des incertitudes relatives | 97 |
| 3.3.3 Résultats | 98 |
| 3.4 Étude de la résistance sur le long terme des NTC | 100 |
| 3.4.1 Essais préliminaires | 100 |
| 3.4.2 Influence de la charge sur le frottement | 107 |
| 3.4.3 Mise en évidence de l'usure des NTC | 112 |
| 3.4.4 Influence de la pression sur l'usure de la surface | 115 |
| 3.4.5 Influence de l'état de surface | 116 |
| 3.4.6 Influence des conditions de croissance des NTC | 118 |
| 3.5 Étude statistique du frottement à l'échelle industrielle | 120 |
| 3.5.1 Influence de la matière du renfort | 120 |
| 3.5.2 Influence des conditions de croissance des NTC | 120 |
| 3.5.3 Caractérisation de l'usure occasionnée | 121 |
| 3.5.4 Détermination des interactions liées au frottement | 128 |
| 3.6 Influence de l'humidité et de la température sur le frottement | 136 |
| 3.7 Détermination de la surface réellement usée, en lien avec l'armure et la charge | 136 |
| 3.7.1 Surfaces initiales | 138 |
| 3.7.2 Étude théorique | 138 |
| 3.7.3 Étude expérimentale | 144 |
| 3.8 Conclusion | 146 |

Après la fonctionnalisation des renforts par la croissance de nanotubes de carbone à leur surface, les renforts vont être déroulés et amenés, lors de la mise en œuvre des composites, jusqu'au moule, via l'utilisation de cylindres d'embarrage. Ces cylindres, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, vont causer des contraintes de frottement sur les renforts et il s'agit là d'un frottement dans une seule direction et dont la contrainte dépend de la tension de déroulement du renfort. Les nanotubes de carbone, présents à la surface des renforts textiles, vont subir directement les contraintes de frottement à chaque passage du renfort sur un nouvel embarrage. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de déterminer le comportement des nanotubes de carbone sous des contraintes de frottement correspondantes aux contraintes appliquées industriellement. Différentes études ont été menées, tout d'abord afin de déterminer la résistance des nanotubes de carbone sous des sollicitations répétées. Ceci nous a permis de mettre en évidence une usure de la surface. Ensuite, nous avons étudié l'influence de la température et de l'humidité relative sur les résultats obtenus. Finalement, nous avons pu développer un petit modèle permettant d'approcher le pourcentage de la surface qui est réellement soumise aux contraintes de frottement.

3.1 Tribologie

La tribologie, issu du grec « tribos », signifiant « frottement », est la science qui étudie les interactions entre deux surfaces en contact, en particulier au niveau du frottement, de l'usure ainsi que de la lubrification. La tribologie s'applique à tous les domaines, aussi bien aux matériaux, à l'ingénierie mécanique et au génie civil mais aussi à des domaines beaucoup moins connus comme le médical (fonctionnement des articulations, développement des prothèses. . .), la science du toucher, la musique (frottement d'un archet contre des cordes) jusqu'à l'archéologie (compréhension des techniques de fabrication via l'analyse des traces d'usure). Bien entendu les matériaux textiles sont eux aussi étudiés d'un point de vue tribologique en particulier concernant leur comportement dans le temps. Des ouvrages rappellent les principes de base de la tribologie des textiles, en particulier les livres *Friction in textiles* de Howell et Tabor [94] et *Friction in textile materials* de Gupta [85].

3.1.1 Généralités sur le frottement

Lors d'un contact entre deux solides, différents éléments interviennent dans les forces de frottement qui sont mises en jeu, en particulier les propriétés volumiques des corps en contact, les propriétés de surface des matériaux ainsi que la notion d'interface entre les deux corps, liée à un contact avec ou sans mouvement.

Les forces de frottement sont opposées au mouvement d'un solide par rapport à l'autre. Deux types de frottement peuvent avoir lieu, le frottement par roulement et le frottement par glissement. Le frottement par roulement nécessite moins de force que le frottement par glissement, cependant, ces deux types peuvent être conjugués.

3.1.1.1 Contact tribologique entre deux surfaces

Lorsque deux matériaux sont en contact, de nombreux paramètres influencent le contact :

- les matériaux : rugosité de surface, composition chimique ainsi que leur comportement mécanique,
- notion d'interface entre les deux matériaux, aussi appelé troisième corps,
- l'environnement, en particulier la température et l'humidité relative,
- le système mécanique défini par la force normale appliquée au contact, la cinématique et la vitesse de mouvement ainsi que la géométrie du contact, si le frottement se fait en circuit fermé ou ouvert et la présence d'un lubrifiant.

La surface de contact entre les deux matériaux dépend de la géométrie des rugosités des deux surfaces, de la force normale appliquée ainsi que des propriétés mécaniques des matériaux. De

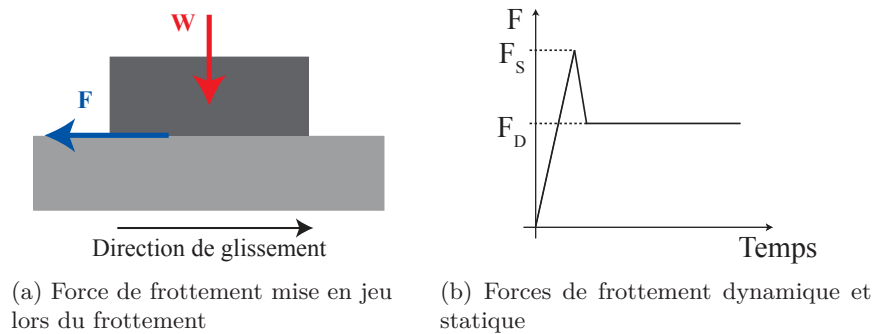


Figure 3.1 – Lois de frottement

manière générale, les géométries de contact peuvent générer des surfaces de contact ponctuelles, linéaires ou surfaciques.

Les matériaux subissent des déformations lors d'un contact tribologique. Il existe des déformations purement élastiques, qui disparaissent dès que la charge normale est enlevée du système, des déformations plastiques, qui sont irréversibles une fois la charge normale enlevée, et des déformations viscoélastiques qui, une fois la charge normale enlevée, vont disparaître mais pas instantanément.

Les forces de frottement dépendent du système tribologique, des déformations entre les deux surfaces ainsi que des phénomènes d'adhésion entre les deux surfaces.

3.1.1.2 Lois de frottement

Les premières traces de l'étude de la tribologie remontent à Léonard De Vinci, qui, au $XV^{\text{ème}}$ siècle, a mesuré la force de frottement entre différents objets sur des surfaces horizontales et planes. Les lois découvertes par De Vinci ont été redécouvertes en 1699 par Amontons et peuvent se définir comme suit, voir Figure 3.1a :

- la force de frottement, F , est proportionnelle à la force normale W , impliquant que le rapport $\frac{F}{W}$, appelé coefficient de frottement, est une constante pour une paire donnée de corps,
- la force de frottement est indépendante de l'aire de contact,

Ces lois ont été démontrées et complétées en 1785 par Coulomb, qui a montré que la force nécessaire pour initier le mouvement (force de frottement statique F_S) est supérieure ou égale à la force de frottement nécessaire pour l'entretenir (force de frottement dynamique F_D), voir Figure 3.1b. De plus, il postule aussi que la force de frottement dynamique est généralement indépendante de la vitesse de glissement.

Les différentes lois de frottement se résument sous la forme suivante :

- $F \propto W$, soit il existe un coefficient de frottement, μ tel que :

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (3.1)$$

- F indépendant de la surface de contact,
- $F_S \geq F_D$ soit, $\mu_S \geq \mu_D$,
- F_D indépendant de la vitesse de glissement.

Par la suite, différentes théories ont permis d'expliquer l'apparition des forces de frottement, en particulier, la théorie de frottement par adhésion - déformation qui ont conduit à la loi de Bowden et Tabor.

3.1.1.3 Frottement par adhésion - déformation

Le frottement par adhésion est le modèle classique du frottement. Lorsque deux matériaux sont en contact, des jonctions sont formées. Les pressions locales au niveau de chaque point de jonction sont donc nettement supérieures à la pression moyenne théorique sur toute la surface apparente. De plus, lors du frottement une déformation de la matière à l'avant du frotteur peut se produire. En plus de la force de déformation, une force est nécessaire pour cisailer les jonctions, il s'agit d'une force d'adhésion.

$$F = F_{\text{adhésion}} + F_{\text{déformation}} \quad (3.2)$$

3.1.1.4 Notion d'usure

Lors d'un contact entre deux matériaux, l'usure se définit comme un déplacement ou une perte de matière progressive à la surface d'un ou des deux matériaux. Selon les propriétés des matériaux mis en contact, ainsi que le milieu ambiant, l'usure n'apparaît pas selon les mêmes phénomènes. De manière générale l'usure est définie comme une perte ou un déplacement de volume ou de masse. L'usure est communément divisée en quatre types principaux.

3.1.1.4.1 Usure adhésive : caractérisée par l'apparition de jonctions entre les surfaces (dues à l'augmentation des forces physico-chimiques entre les deux matériaux). La rupture peut avoir lieu au niveau des jonctions si celles-ci ont une résistance faible, ou au sein du matériau si les jonctions ont une forte résistance. Ainsi l'usure sera faible ou bien conduira à un transfert de matière.

3.1.1.4.2 Usure abrasive : se produit lorsque le contact entre deux matériaux conduit à une déformation irréversible, avec ou sans enlèvement de matière (rayure, rainure). Elle peut avoir lieu entre les deux matériaux, ou bien faire intervenir un troisième corps (particule abrasive) venant d'un apport extérieur ou qui se détache et reste dans le contact ou s'en échappe.

3.1.1.4.3 Usure par fatigue : apparaît lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte cyclique. Des contraintes apparaissent dans les couches superficielles des matériaux, ce qui provoque des fissures qui vont se propager à l'intérieur des matériaux, générant ainsi des débris. On parle aussi d'usure par délamination.

3.1.1.4.4 Usure tribochimique : met en jeu la croissance d'un film de produits de réaction, lié aux interactions chimiques entre les surfaces en contact avec l'environnement voisin. La triboxydation est la forme la plus courante d'usure tribochimique.

3.1.2 Frottement des surfaces textiles

Les matériaux textiles sont des matériaux possédant en général un comportement viscoélastique, et toutes les lois exprimées précédemment ne s'appliquent pas aux matériaux textiles, en particulier la loi d'Amontons selon laquelle la force de frottement est proportionnelle à la force normale appliquée. Le frottement est omniprésent dans une structure textile, que ce soit entre les fibres, afin de donner la cohésion au fil, ou bien entre les fils entrelacés afin de donner la cohésion à la structure textile. Les études réalisées sur les fibres naturelles et synthétiques ont montré que le coefficient de frottement n'était pas une propriété du matériau, mais une fonction de la force normale et de la géométrie de contact. Ainsi une augmentation de la force normale conduit à une diminution du coefficient de frottement. Cependant, d'autres paramètres doivent être pris en compte, comme la taille de la fibre, la texture lisse de la surface ainsi que la nature du contact.

Ainsi, la relation empirique proposée par Bowden et Young, initialement énoncée pour les céramiques, s'applique aux matériaux fibreux [27, 94] :

$$F = K.W^n \quad (3.3)$$

Ainsi

$$\mu = K.W^{n-1} \quad (3.4)$$

avec K et n des constantes empiriques. La valeur de n est inférieure à 1 et généralement comprise entre $2/3$ et 1 [27, 31, 207].

3.1.2.1 Influence de la pilosité et de la rugosité

Une surface textile présente une certaine rugosité, liée à l'entrecroisement des fils lors de la fabrication des surfaces textiles. De plus, les fils présentent une certaine pilosité, due aux extrémités des fibres qui s'échappent de la structure textile ou bien aux opérations de grattage ou d'émerisage des surfaces, visant à rendre les textiles plus doux. Cependant, la pilosité peut aussi être due à des phénomènes non contrôlés, comme une conséquence de l'utilisation des textiles, du porter ou bien des lavages et séchages répétés. La présence de la pilosité est la conséquence de l'usure de la surface textile, usure qui peut être abrasive (rupture des fibres) ou bien tribochimique (dégradation chimique des fibres due à la présence d'enzyme par exemple).

La pilosité rend difficile la mesure de l'épaisseur de la surface textile ainsi que de sa rugosité. En effet, une mesure sans contact va être faussée et ne va pas représenter l'épaisseur et la rugosité mis en jeu lors d'un contact. Lors d'un contact, la pilosité va s'écraser, et la rugosité de la surface va changer selon la charge normale appliquée. En effet, la structure textile a la capacité de se réorganiser, donc les fils vont s'écraser, donnant ainsi une plus grande surface de contact, et une rugosité plus faible. Ainsi, plus la charge normale augmente, plus la rugosité de la surface diminue. Cela peut provoquer une augmentation du coefficient de frottement, à cause d'une augmentation de l'aire de contact réelle entre la surface et le frotteur, ou bien le diminuer car la rugosité est plus faible, donc les aspérités de surfaces sont moins hautes à franchir.

La présence de pilosité augmente en général le coefficient de frottement de la surface. Dans le cas d'un frottement alternatif, la pilosité va être contrainte alternativement dans deux sens, engendrant ainsi une étape de rebrousse poils qui va conduire à des valeurs importante de frottement [30]. Cependant, dans le cas d'un frottement unidirectionnel, la pilosité va être en quelque sorte orientée dans un seul sens, ainsi les variations de frottement seront moins importantes. De plus, l'usure de la surface textile peut faire apparaître une pilosité (augmentation du coefficient de frottement), qui va s'user avec le frottement (diminution du coefficient de frottement) et une nouvelle pilosité va être créée, formant ainsi un phénomène cyclique [32].

3.1.2.2 Frottement instantané

Le signal de frottement en fonction du temps est représentatif de la surface étudiée. En effet, la rugosité de la surface textile influe sur à la force de frottement. Le signal présente des pics et des creux, représentatifs de la rugosité de la surface.

3.2 Réalisation des essais de frottement

3.2.1 Conditions de frottement

La croissance de nanotubes de carbone à la surface des renforts textiles destinés à la fabrication des matériaux composites va rajouter des étapes supplémentaires dans le processus de fabrication, comme le montre la Figure 3.2, et différentes contraintes vont être appliquées sur le renfort tout au long de ce procédé, principalement lors de la mise en œuvre des composites,

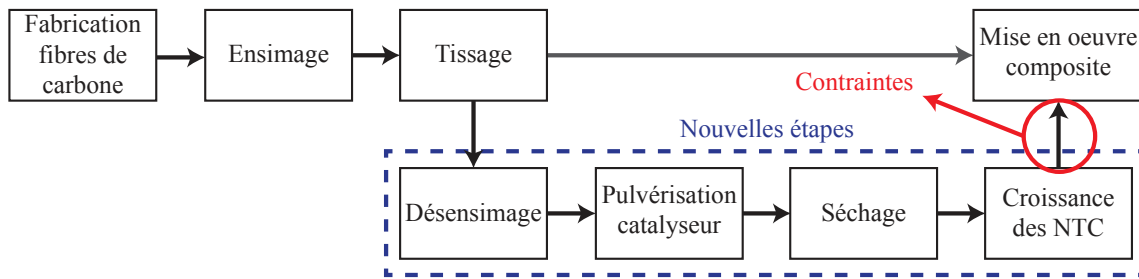


Figure 3.2 – Schématisation des étapes du procédé de fabrication des composites avec la croissance des NTC.

voir §1.1.4. Faisons le point sur les différentes contraintes appliquées sur les renforts au cours des étapes présentées à la Figure 3.2.

3.2.1.1 Étapes industrielles

3.2.1.1.1 Mise en forme du renfort - cas du tissage Le métier à tisser est alimenté en fils de chaîne via une ensouple. Les fils sous forme de nappe sont alors orientés et amenés au métier à tisser via l'utilisation d'œillets ou de cylindres en céramique ou en acier inoxydable, recouverts de polyuréthane afin d'éviter les glissements.

Lors du tissage à proprement parler, les fils de chaîne sont soumis à des contraintes de tension liées à l'ouverture et la fermeture de la foule. La tension est de l'ordre de 2 à 4 cN/tex par fil pour du carbone.

Ensuite, le tissage se fait à une certaine vitesse (coups/min), ce qui conditionne la vitesse de défilement du tissu produit ainsi que son enroulement sur le cylindre d'appel. Dans le cas du carbone, un tissage à 200 coups/min est une vitesse classique. Si on considère une armure avec 10 duites/cm, alors la vitesse de défilement est :

$$V_{\text{défilement}} = \frac{\text{vitesse}(\text{coups}/\text{min}) \cdot 1\text{cm}}{\text{duitage}} = 20\text{cm}/\text{min} = 3\text{mm}/\text{s} \quad (3.5)$$

À la fin du tissage, le tissu est stocké sur des rouleaux qui vont par la suite être déplacés afin d'alimenter les autres étapes de la fabrication des composites.

3.2.1.1.2 Croissance de NTC à la continue Après la mise en forme du renfort, la croissance des NTC peut être réalisée sur les tissus. Actuellement la technique flamme est réalisée uniquement sur des bandes de tissu prédécoupées, cependant, cette technique est facilement industrialisable à la continue ; pour cela, les tissus à traiter seront stockés sous forme de rouleau, puis ils devront être déroulés, afin de réaliser les différentes étapes nécessaires à la croissance des NTC, telles que le désensimage, la pulvérisation du catalyseur, le séchage et ensuite la méthode flamme, comme le présente la Figure 3.3. Toutes ces étapes seront réalisées sous tension, à une vitesse contrôlée et conditionnée par la durée du balayage de la flamme sur le tissu. De plus, entre les différentes étapes, des cylindres d'embarrage seront positionnés afin d'assurer une bonne alimentation et une bonne orientation du tissu, ce qui engendrera des contraintes sur le tissu. Une fois la croissance des NTC réalisée, le tissu fonctionnalisé devra être de nouveau enroulé.

3.2.1.1.3 Prélèvement pour la mise en œuvre composite La mise en œuvre des composites débute par la mise en forme du renfort dans le moule. Pour cela, le renfort doit être déroulé et positionné dans le moule. Le prélèvement du renfort se fait à des vitesses peu connues, étant donné que de manière générale, cette étape est très peu industrialisée. Cependant, la vitesse

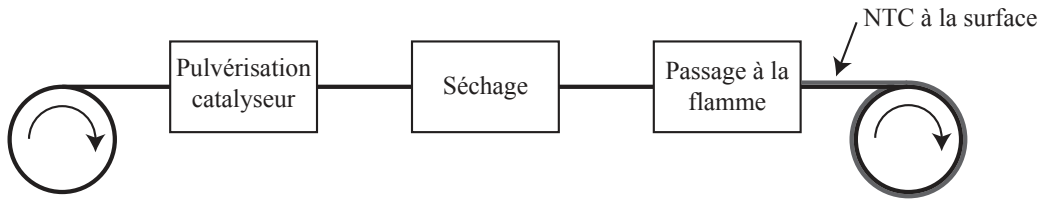


Figure 3.3 – Schématisation des étapes du procédé de fabrication des nanotubes de carbone à la continue par la méthode flamme.

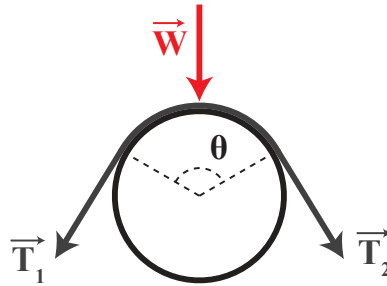


Figure 3.4 – Schématisation du système de type cabestan à l'équilibre.

de prélèvement du carbone ne va pas dépasser $10 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ soit $2,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui est largement inférieur aux vitesses de prélèvement du verre.

3.2.1.2 Adaptation des conditions industrielles à l'échelle du laboratoire

Les tensions appliquées sur les renforts correspondent aux tensions qui ont lieu lors du déroulement d'un textile d'un support ainsi que le défilement d'un textile sur des cylindres d'embarage. Une précédente étude, réalisée en 2011 [118], a permis de modéliser le déroulement d'un tissu à partir d'un cylindre simulant le rouleau stockant la matière. Les essais ont été réalisés sur des bandes de 10 cm de large, et sous des tensions comprises entre 5 N et 20 N , permettant de reproduire les tensions classiques d'un déroulement (rapportées à la largeur de bande). Ainsi, si on exprime la tension appliquée lors du déroulement par unité de largeur, on obtient une tension comprise entre $0,5 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $2 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Si le textile est déroulé sous une tension T , lorsqu'il va passer sur les cylindres d'embarage, il va être soumis à deux tensions T , de chaque côté du textile, comme le montre la Figure 3.4. Les points d'applications des deux tensions forment un angle noté θ et une charge normale est alors appliquée au centre des deux tensions T . Dans l'industrie textile, les valeurs de l'angle θ sont généralement comprises entre $\pi/4$ et π au maximum, dans le cas d'un retournement du textile.

À l'équilibre, les deux tensions sont équivalentes à une charge normale W appliquée au centre de la zone de contact. Ainsi, il vient :

$$W = T \sin \frac{\theta}{2} + T \sin \frac{\theta}{2} = 2.T. \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.6)$$

L'évolution de la fonction sinus entre $\pi/8$ et $\pi/2$ est croissante, ainsi la valeur maximale est obtenue pour $\theta = \pi$ et elle permet d'obtenir une force normale maximale égale à $2.T$.

Les tissus techniques, en particulier les tissus en carbone et en verre, sont déroulés sous des contraintes moins importantes que les textiles usuels. Ainsi, en considérant une tension de déroulement de $1 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$, la charge normale appliquée est de $2 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les bandes de renfort

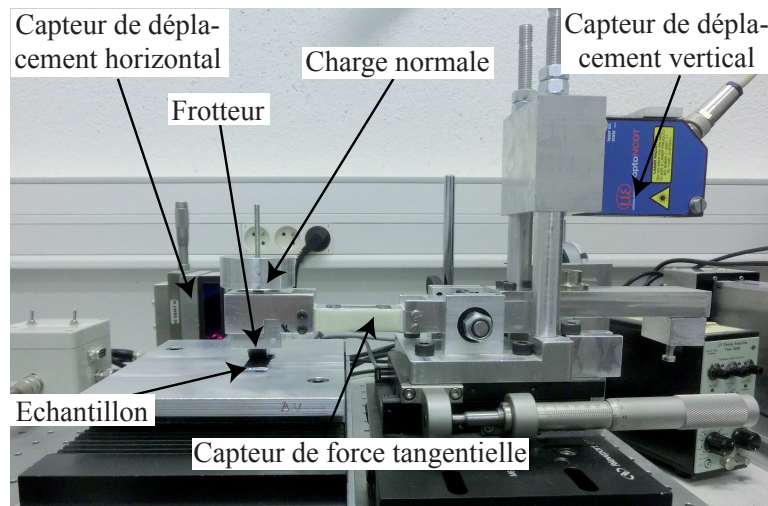


Figure 3.5 – Macrotribomètre alternatif et linéaire.

étudiées sont des bandes de 10 mm de large, ainsi les essais préliminaires ont été réalisés sous une charge de 2 N.

3.2.2 Macrotribomètre linéaire alternatif

Les essais de frottement ont été réalisés sur un tribomètre alternatif linéaire, voir Figure 3.5, conçu au laboratoire [14], permettant de réaliser une large gamme d'essais. Il est composé d'une table de translation oscillante, permettant un déplacement maximal de 60 mm, sur laquelle les échantillons vont être fixés. La table est contrôlée via un programme en Visual Basic qui lui confère un mouvement sinusoïdal. Un bras mobile permet de réaliser le contact sur les échantillons via la mise en place, à une extrémité, d'un frotteur à géométrie variable. À l'autre extrémité du bras mobile, un contre-poids permet d'annuler la masse apportée par la présence du frotteur (qui varie d'un frotteur à l'autre). La charge est appliquée sur le frotteur par le biais de poids de masse contrôlée (masse morte). Divers capteurs sont installés sur l'appareil, en particulier un capteur de force est positionné sur le bras mobile, permettant d'acquérir la force de frottement. De plus, des capteurs lasers sont positionnés afin de mesurer le déplacement horizontal de la table de translation ainsi que le déplacement vertical du frotteur durant les essais. Les masses applicables sur le frotteur sont dans la gamme de 10 à 300 g.

Les différents signaux sont traités via le logiciel Pulse (Bruël & Kjaer), qui permet de visualiser les signaux de frottement et de déplacement en fonction du temps, mais aussi de réaliser différents traitements sur ceux-ci, comme des intégrations pour obtenir l'évolution de la vitesse de la table de translation en fonction du temps. Par la suite, les différents signaux intéressants ont été exportés sous forme de fichiers textes et traités par la suite via des programmes Matlab, en particulier dans le but de déterminer le coefficient de frottement.

3.2.3 Géométrie des frotteurs

Ce tribomètre, appelé macrotribomètre, a été conçu de manière à accepter une géométrie de frotteur quasi-infinie. En effet, chaque frotteur doit posséder une base identique, permettant la fixation sur le macrotribomètre. Ensuite, la partie modifiable du frotteur permet de réaliser la géométrie de contact souhaitée. De plus il est possible d'utiliser de nombreux matériaux, ainsi que de rajouter des revêtements sur les frotteurs.

Le frotteur utilisé pour ces essais de frottement a été réalisé en acier inoxydable 304L, est de forme cylindrique, avec un rayon de 20 mm et une longueur de 10 mm, voir Figure 3.6a. Il est solidaire d'un support permettant de le fixer sur le bras du macrotribomètre, comme le montre

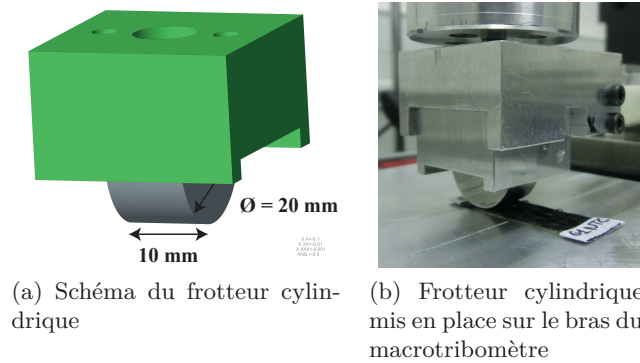


Figure 3.6 – Géométrie et photo du frotteur cylindrique.

la Figure 3.6b. L'usinage du frotteur a été réalisé afin d'obtenir une rugosité R_a de $0,52 \mu\text{m}$.

3.2.4 Conditions finales des essais

Les essais de frottement ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- frotteur cylindrique en acier inoxydable 304L,
- 5 charges normales : 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 N,
- distance de glissement de 20 mm,
- vitesse de glissement de $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,
- accélération de $50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-2}$,
- nombre de cycles alternatifs réalisés entre 10 et 2000.

3.3 Pressions de contact - aire de contact réelle

Lors des essais de frottement, l'application d'une charge normale revient à appliquer une certaine pression de contact, qui dépend de la surface de contact, elle-même variant selon la charge. La connaissance de la pression est nécessaire car elle est dépendante de la surface de contact et donc de la géométrie du contact. Afin d'estimer grossièrement la pression de contact, la théorie de Hertz a été utilisée.

3.3.1 Méthode de calcul

Le contact est de type cylindre-plan, ainsi à partir des formules 2.4 et 2.10, la demi-largeur de contact et la pression moyenne de contact sont respectivement calculées. Le rayon de Hertz correspond au rayon du frotteur cylindrique, soit $0,01 \text{ m}$, et le module de Hertz est connu (cf. §2.2.2). Quant à la charge appliquée, elle varie entre $0,5$ et 3 N .

3.3.2 Calcul des incertitudes relatives

3.3.2.1 Sur la pression moyenne

Soit la formule de la pression moyenne :

$$P_m = \left(\frac{\Pi \cdot F' \cdot E^*}{16 \cdot R} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ avec } F' = \frac{F}{L_{\text{frotteur}}} \quad (3.7)$$

Tableau 3.1 – Calcul des surfaces de contact et des pressions de contact pour la surface Carbone UD selon une géométrie Cylindre-Plan.

| Masse (g) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Charge normale (N) | 0,49 | 0,98 | 1,47 | 1,96 | 2,45 | 2,94 |
| a : demi largeur de contact (m) | $6,6.10^{-4}$ | $9,3.10^{-4}$ | $1,1.10^{-3}$ | $1,3.10^{-3}$ | $1,5.10^{-3}$ | $1,6.10^{-3}$ |
| Aire de contact (mm ²) | 13 ± 1 | 19 ± 2 | 23 ± 2 | 26 ± 2 | 29 ± 3 | 32 ± 3 |
| Pression max (kPa) | 48 ± 4 | 67 ± 6 | 83 ± 7 | 95 ± 8 | 107 ± 9 | 117 ± 10 |
| Pression moy (kPa) | 38 ± 3 | 53 ± 5 | 65 ± 6 | 75 ± 7 | 84 ± 7 | 92 ± 8 |

D'où le calcul de l'incertitude suivant :

$$\frac{\Delta P_m}{P_m} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta Force}{Force} + \frac{\Delta L_{frotteur}}{L_{frotteur}} + \frac{\Delta E^*}{E^*} + \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (3.8)$$

Selon les appareils de mesure utilisés, on sait que : $\Delta Force = 0,001$ N ; $\Delta L_{frotteur} = 0,05$ mm et $\Delta R = 0,05$ mm. ΔE^* est connu de par les essais précédents (cf. §2.2.2). Il vient :

$$\frac{\Delta P_m}{P_m} (\%) = \frac{100}{2} \cdot \left(\frac{0,001}{Force} + \frac{\Delta E^*}{E^*} + 0,01 \right) \quad (3.9)$$

3.3.2.2 Sur la surface de contact

Soit la formule suivante :

$$S = 2.a.L_{frotteur} = 4. \left(\frac{Force.L_{frotteur}.R}{\Pi.E^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta Force}{Force} + \frac{\Delta L_{frotteur}}{L_{frotteur}} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta E^*}{E^*} \right) \quad (3.11)$$

De la même manière, on sait que : $\Delta Force = 0,001$ N ; $\Delta L_{frotteur} = 0,05$ mm et $\Delta R = 0,05$ mm. Il vient :

$$\frac{\Delta S}{S} (\%) = \frac{100}{2} \cdot \left(\frac{0,001}{Force} + \frac{\Delta E^*}{E^*} + 0,01 \right) \quad (3.12)$$

L'incertitude absolue est ensuite calculée via le pourcentage d'incertitude relative.

3.3.3 Résultats

Les Tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 présentent respectivement les résultats des calculs des surfaces de contact et des pressions de contact pour les surfaces en Carbone UD, Carbone Toile-UD et Verre Toile-UD. Les résultats montrent que la matière de la surface joue un rôle important sur les pressions moyennes de contact ainsi que sur les surfaces de contact.

Tableau 3.2 – Calcul des surfaces de contact et des pressions de contact pour la surface Carbone Toile-UD selon une géométrie Cylindre-Plan.

| Masse (g) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Charge normale (N) | 0,49 | 0,98 | 1,47 | 1,96 | 2,45 | 2,94 |
| a : demi largeur de contact (m) | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | $5,9 \cdot 10^{-4}$ | $7,3 \cdot 10^{-4}$ | $8,4 \cdot 10^{-4}$ | $9,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Aire de contact (mm ²) | 8 ± 0,3 | 12 ± 0,4 | 15 ± 0,5 | 17 ± 0,6 | 19 ± 0,7 | 21 ± 0,8 |
| Pression max (kPa) | 74 ± 3 | 105 ± 4 | 129 ± 5 | 149 ± 6 | 167 ± 6 | 182 ± 7 |
| Pression moy (kPa) | 59 ± 2 | 83 ± 3 | 101 ± 4 | 117 ± 4 | 131 ± 5 | 143 ± 5 |

Tableau 3.3 – Calcul des surfaces de contact et des pressions de contact pour la surface Verre Toile-UD selon une géométrie Cylindre-Plan.

| Masse (g) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Charge normale (N) | 0,49 | 0,98 | 1,47 | 1,96 | 2,45 | 2,94 |
| a : demi largeur de contact (m) | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | $8,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Aire de contact (mm ²) | 12 ± 1 | 17 ± 2 | 21 ± 2 | 24 ± 3 | 27 ± 3 | 29 ± 3 |
| Pression max (kPa) | 52 ± 6 | 74 ± 9 | 90 ± 1 | 104 ± 12 | 116 ± 13 | 127 ± 15 |
| Pression moy (kPa) | 41 ± 5 | 58 ± 7 | 71 ± 8 | 82 ± 9 | 91 ± 11 | 100 ± 12 |

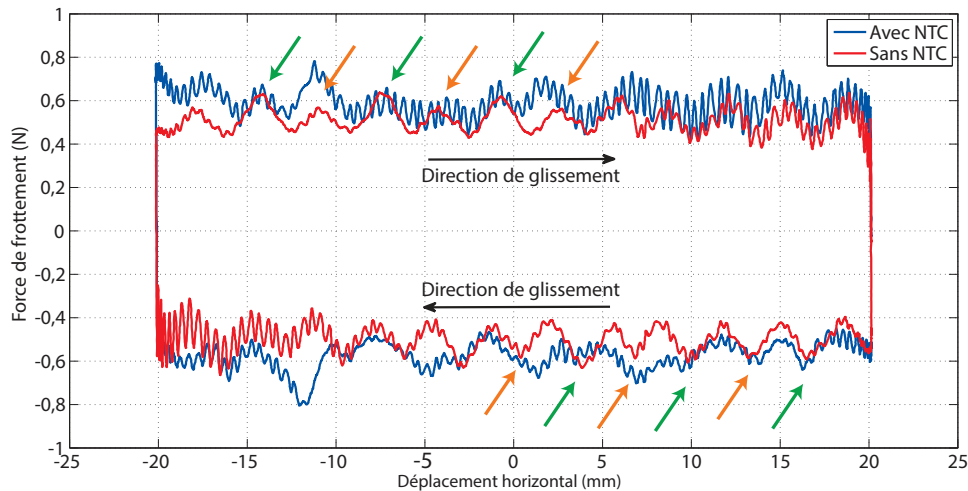


Figure 3.7 – Évolution des premiers cycles de frottement force-déplacement pour les surfaces avec et sans NTC.

3.4 Étude de la résistance sur le long terme des NTC

3.4.1 Essais préliminaires

Les premiers essais de frottement ont consisté à étudier l'influence de la présence des NTC sur le comportement au frottement des surfaces avec et sans NTC. Ces premiers essais ont été réalisés avec la surface en carbone UD sur laquelle les NTC ont crû mais dans des conditions de croissance qui n'étaient pas encore bien contrôlées. Les essais ont été réalisés sur 100 cycles de frottement afin de voir l'évolution du frottement, avec une charge de 2 N. Par manque de matière première, ces essais ont été réalisés uniquement une seule fois.

3.4.1.1 Évolution du premier cycle de frottement

La Figure 3.7 présente les allures des cycles de frottement, soit l'évolution de la force en fonction du déplacement, correspondant au premier cycle de frottement pour la surface sans NTC et la surface après croissance de NTC.

Les signaux obtenus présentent de fortes oscillations d'amplitude ainsi que la présence de pics répétés à intervalles réguliers. Ceux-ci sont plus visibles pour la surface sans NTC (courbe rouge). Les pics sont distants de 3,24 mm en moyenne, ce qui est caractéristique de l'armure UD, possédant un duitage de 3,1 fils/cm donc deux trames sont consécutives d'une distance de 3,2 mm, ainsi chaque pic correspond au passage d'une trame par le frotteur. L'amplitude des pics est plus ou moins importante, et ce alternativement, ce qui correspond au passage des trames visibles par le frotteur (causant une plus grande rugosité ponctuelle sur la surface, voir Figure 3.8a) et des trames non visibles par le frotteur (causant une rugosité plus faible, voir Figure 3.8b). Ainsi l'amplitude des pics correspond à la force nécessaire pour franchir les rugosités de la surface.

Les pics sont visibles aussi bien sur le frottement à l'aller et au retour du frotteur, cependant, leur position est légèrement décalée, ce qui est du à la largeur de contact du frotteur sur la surface [30]. En effet, à partir d'images prises de profil lors du frottement, il a été possible d'estimer la largeur du frotteur qui est en contact avec la surface. Celle-ci est d'environ 3,23 mm. Considérons plusieurs cas de figures, schématisés à la Figure 3.9c. Dans le cas (1), à l'aller, c'est l'avant du frotteur (partie droite) qui engendre la force de frottement, et nous considérons que nous sommes au niveau d'un pic de trame visible sur la courbe 3.9a, ainsi, la première moitié du frotteur se situe sur la trame visible, comme représenté à la Figure 3.9c Cas (1). Si le frotteur avance, alors