



HAL
open science

Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement

Khalil Hamdi

► **To cite this version:**

Khalil Hamdi. Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2017. Français. NNT : 2017COMP2388 . tel-02073075

HAL Id: tel-02073075

<https://theses.hal.science/tel-02073075>

Submitted on 19 Mar 2019

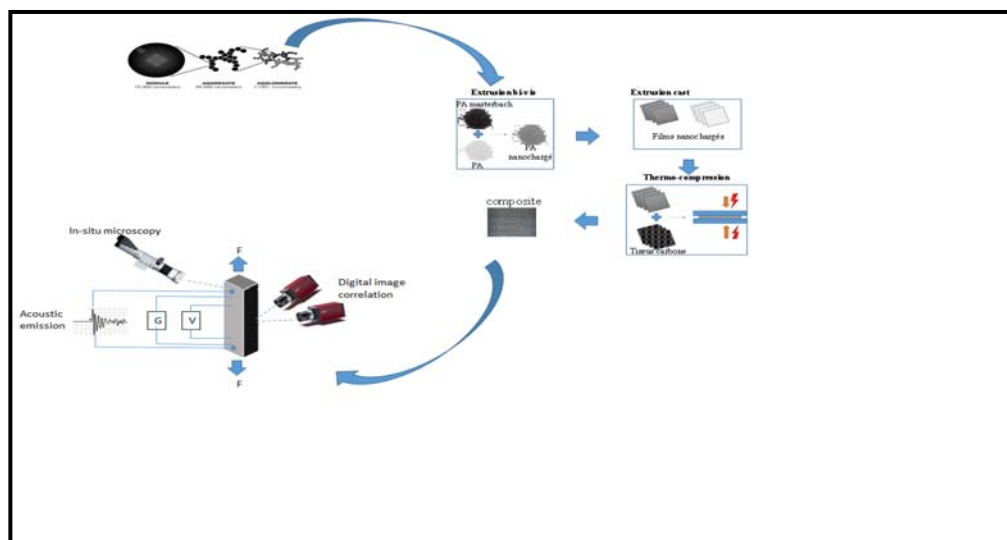
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Par **Khalil HAMDI**

Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement

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



Soutenu le 12 décembre 2017

Spécialité : Mécanique Avancée : Unité de recherche en Mécanique - Laboratoire Roberval (UMR-7337)

D2388

Université de Technologie de Compiègne
Laboratoire Roberval UTC UMR CNRS 7337

Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement

Par **Khalil HAMDI**

Thèse de doctorat

En vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Technologie de Compiègne
Spécialité : Mécanique Avancée

Soutenue le 12 Décembre 2017

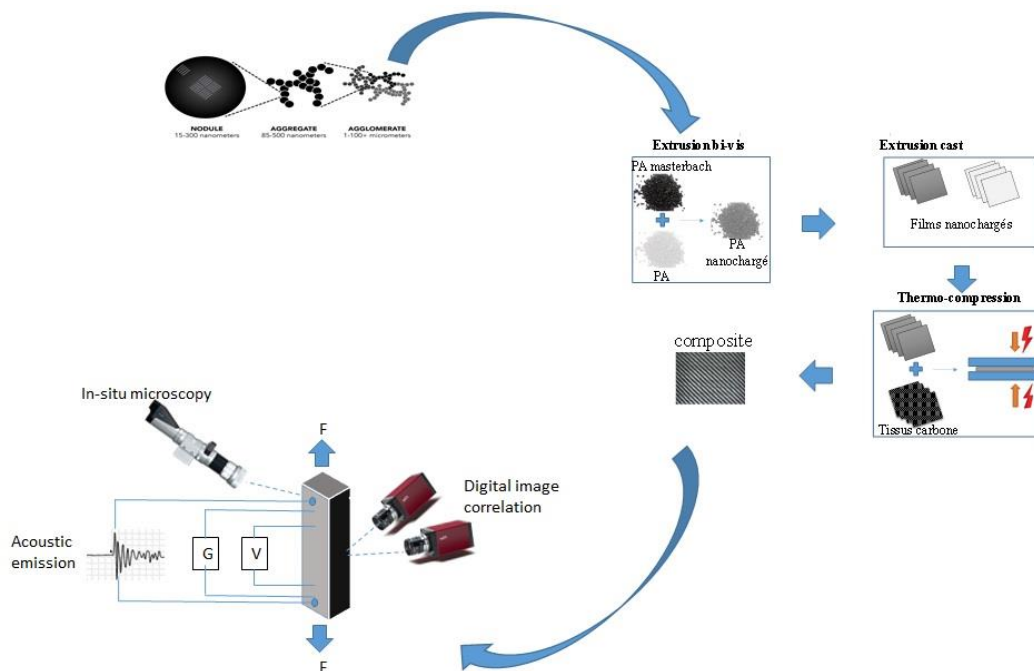
Jury de Soutenance

Damien SOULAT	Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, Roubaix	Rapporteur
Gilles HIVET	Polytech Orléans, Ecole d'Ingénieurs de l'Université d'Orléans	Rapporteur
Philippe MARGUERES	Université Paul Sabatier, IUT de Toulouse	Examineur
Marion RISBET	Université de Technologie de Compiègne	Examinatrice
Kamel KHELLIL	Université de Technologie de Compiègne	Co-directeur de thèse
Zoheir ABOURA	Université de Technologie de Compiègne	Directeur de thèse
Walid HARIZI	Université de Technologie de Compiègne	invité

Par Khalil HAMDI

Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement

Manuscrit de thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC



Remerciement

Mes travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne sous la direction de Pr. Zoheir Aboura et Dr. Kamel Khellil dans le cadre d'un financement du ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation.

Mes premiers remerciements s'adressent aux Pr. Zoheir Aboura et Dr. Kamel Khellil, qui m'ont suivi pendant mes travaux de recherche en master et en doctorat, qui m'ont donné gout au travail scientifique. Leur enthousiasme et qualités humaines exceptionnelles m'ont permis de s'épanouir de sein de l'équipe. Je les remercie aussi pour leur grande confiance en ma personne, l'autonomie qu'ils m'ont accordé, des détails qui m'ont permis de donner le meilleur de moi-même.

Je tiens aussi à remercier Dr. Walid Harizi qui m'a suivi pendant mes travaux, qui était toujours disponible, dans la vie du laboratoire et celle de tous les jours, pour le bon conseil et les remarques pertinentes. Avec lui, j'ai pu apprendre les petits détails qui font la différence dans la carrière d'un chercheur.

Je remercie encore, Pr. Damien Soulat et Pr. Gilles Hivet d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. De même, mes remerciements vont à Dr. Philippe Marguerès et Pr. Marion Risbet d'avoir examiné mes travaux de recherche. Je les remercie tous pour leurs conseils et remarques fructueuses.

Je prends l'occasion pour remercier Pr. Alain Rassineux de m'avoir accordé la chance de faire partie de l'équipe d'enseignement de TN20 pendant 2 ans, ce fut une expérience riche et intéressante.

J'aimerais aussi remercier tous les enseignants du laboratoire avec qui on a toujours des discussions enrichissantes, et particulièrement Dr. Nicolas Buiron et Pr. Aissa Ould Driss.

Je tiens à remercier tous le personnel de l'entité de recherche du LEC, pour leur aide et disponibilité, particulièrement Khadija El kadri BenKara. Sa présence m'a beaucoup aidé dans la compréhension et la mise en place des mesures électriques.

Toute ma gratitude va vers tous le personnel technique : Gérard, JP, Nicolas, Isabelle et Loic, et administratif : Valérie, Nathalie, Brigitte. Leurs disponibilité et qualités humaines nous sont indispensables dans la vie de tous les jours au laboratoire.

L'un des points importants quand on adhère au laboratoire Roberval, est l'ambiance agréable et l'amitié qu'on tisse avec les collègues. C'est ainsi que le lourd travail de recherche devient supportable et même agréable. Je remercie, donc, tous mes amis/collègues : Céline (Martensite), Alan (le bêtiseur), Sitou (sacré), Guillaume (le belgo-allemand), Amine, Dounia, Augustin, Guillaume-David (Iron man), Corentin, Mohamed, Sylvain, Madjid, Justine, Nicolas, pour les moments décalés de pur plaisir, les sorties en groupe et surtout quand il le faut, les discussions scientifiques enrichissantes et l'entraide dans les manips.

Particulièrement, je remercie Abir pour sa présence et son soutien surtout pendant la dernière phase délicate de la rédaction, qui m'a permis de gravir un à un les échelons jusqu'au bout.

Au final, ma gratitude va à ma famille : Ma mère, mon frère Mohamed, mes sœurs Haifa, Olfa et Amira et mon beau-frère Daly. Votre soutien m'a toujours poussé vers l'avant et m'a permis d'aller jusqu'au bout de mon rêve.

Je tiens enfin à dédier ce travail à la mémoire de mon père Mekki : Ingénieur des travaux minier, Papa le plus adorable et protecteur avec un grand cœur et pour moi, une source d'inspiration et de motivation. Coriace comme il est, malheureusement, sa maladie l'a contraint à baisser les bras juste avant la fin de ma thèse, j'espère que tu es fier de moi, Papa.

Table des matières

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>2</u>
<u>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	<u>7</u>
I.1. INTRODUCTION	7
I.2. LES NANOCHARGES	7
I.2.1. LES NANOTUBES DE CARBONE NTC	8
I.2.2. LE NOIR DE CARBONE NC	10
I.3. TRAITEMENT DES NANOCHARGES DE CARBONE	11
I.4. MODES DE RAJOUT DE CHARGES AUX RESINES	12
I.5. INFLUENCE DES NANOCHARGES SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES	15
I.5.1. MORPHOLOGIE	15
I.5.2. THERMODYNAMIQUE	15
I.5.3. PROPRIETES THERMIQUES	16
I.5.4. PROPRIETES ELECTRIQUES	17
I.5.5. CARACTERISTIQUES MECANIQUES	19
I.5.6. CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES	20
I.6. FONCTIONNALISATION DES COMPOSITES A RENFORT CONTINU, PAR DES NANOCHARGES	21
I.6.1. INFUSION SOUS VIDE	22
I.6.2. MOULAGE PAR INJECTION RTM (RESIN TRANSFER MOULDING)	28

Table des matières

I.6.3. PREIMPREGNES ET AUTRES	35
I.7. SUIVIE DE L'ENDOMMAGEMENT ET DE LA DEFORMATION MECANIQUE	36
I.8. CONCLUSION	38
<u>II. MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES</u>	<u>41</u>
II.1. INTRODUCTION	41
II.2. LES MATERIAUX	42
II.2.1. LES MATRICES	43
II.2.2. LES FILMS	47
II.3. PROPRIETES DES FILMS	47
II.3.1. PROPRIETES RHEOLOGIQUES	47
II.3.2. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES	50
II.4. FABRICATION DES PLAQUES COMPOSITES : MATERIELS ET METHODES	52
II.4.1. METHODES DE MISE EN ŒUVRE	52
II.4.2. THERMOCOMPRESSION AVEC CADRE	54
II.4.3. THERMOCOMPRESSION AVEC MOULE FERME	58
II.5. EVALUATION DE LA QUALITE DU PROCEDE A PARTIR DES PROPRIETES ELASTIQUES MESUREES	61
<u>III. PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSITES NANOCHARGES</u>	<u>65</u>
III.1. INTRODUCTION	65
III.2. OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	65

III.3. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE : EFFET DE LA METHODE	68
III.3.1. MATERIELS ET METHODES	68
III.3.2. INFLUENCE DE LA METHODE DE MESURE SUR LES RESULTATS	70
III.4. EFFET JOULE ET PROPAGATION DE LA CHALEUR	77
III.4.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	77
III.4.2. CHOIX DU TYPE DE MONTAGE	79
III.4.3. AVANTAGE DE LA METHODE 1	80
III.5. CONCLUSIONS	83
<u>IV. EXPLOITATION DE LA REPOSE ELECTRIQUE DES MATERIAUX COMME INDICATEUR D'ENDOMMAGEMENT</u>	<u>86</u>
IV.1. INTRODUCTION	86
IV.2. MOYENS ET INSTRUMENTATIONS	87
IV.3. INSTRUMENTATION ELECTRIQUE DES EPROUVETTES DE TRACTION	92
IV.4. INFLUENCE DES ELECTRODES ET DES CONNECTIQUES	93
IV.5. ANALYSE DE LA REPOSE EN RESISTANCE ELECTRIQUE DANS UN ESSAI DE TRACTION EN CHARGE-DECHARGE	102
IV.5.1. DESCRIPTION DE L'ESSAI	102
IV.5.2. RESULTATS OBTENUS	104
IV.6. CONCLUSION	119
<u>V. EXPLORATION D'AUTRES VOIES DE FONCTIONNALISATION/ REFLEXIONS SUR LES RETOMBEES DES RESULTATS DE CES TRAVAUX</u>	<u>122</u>

Table des matières

V.1. INTRODUCTION	122
V.2. COMPOSITE A GRADIENT DE PROPRIETES	123
V.3. MATERIAUX COMPOSITES COUSUS	129
V.4. SERIE D'APPLICATIONS DE MATERIAUX INTELLIGENTS	136
V.5. CONCLUSION	140
<u>VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	<u>142</u>
<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>145</u>

Introduction générale

Actuellement, la présence des matériaux composites dans l'industrie est une réalité. Il est évident que le potentiel de ces matériaux est considérable et les gains sont certains. Maintenant, tous les efforts fournis visent à améliorer leurs performances pour ouvrir plus de champs d'applications. L'un des axes de recherche en émergence concerne les matériaux composites à résines thermoplastiques et à renfort continu.

Malgré les nombreux avantages des matériaux composites à matrice thermoplastique, leur essor semble tout de même freiné. Les industriels sont réticents vis-à-vis de leur emploi, ceci est en rapport avec quelques désavantages liés aux résines thermoplastiques. Muzzy et Kays recensent dans le tableau 1 une comparaison entre les procédés thermoplastiques et thermodurcissables (Muzzy & Kays 1984).

Aspect	Avantage	Reason
Prepreg Formation		
Viscosity	TS	Lower
Solvents	TS	Greater choice
Hand	TS	More flexible
Tack	TS	Prepolymer variable
Storage	TP	Not reactive
Quality Control	TP	Fewer variables
Composite Fabrication		
Layup	TS	Ease of handling
Degassing	TP	Fewer volatiles
Temperature Changes	TP	Fewer
Maximum Temperature	TS	Lower
Pressure Changes	TP	Fewer
Maximum Pressure	TS	Lower
Cycle Time	TP	Lower
Post Cure Cycle	TP	Not required
Repair	TP	Remelt
Post Forming	TP	Remelt

Tableau 1 : Comparaison entre les composites à matrices thermoplastiques et thermodurcissables (Muzzy & Kays 1984).

Dans ce tableau, on peut malgré tout voir qu'il existe de nombreux avantages avec les composites à matrices thermoplastiques. À titre d'exemple, on cite le temps total du cycle, la possibilité de thermoformage ainsi que la possibilité de recyclage. A cette liste, il faut rajouter également une bonne tenue aux chocs pour la majorité des résines thermoplastiques (Harizi, Kaidi, et al. 2015).

Introduction générale

Vieille et al présentent des possibilités d'application de ces matériaux en aéronautique (Vieille et al. 2013). Dans la figure 1, ils montrent deux pièces de l'inverseur de poussée dans la nacelle d'un avion susceptibles d'être fabriquées en composites à matrice thermoplastique (figure 1).

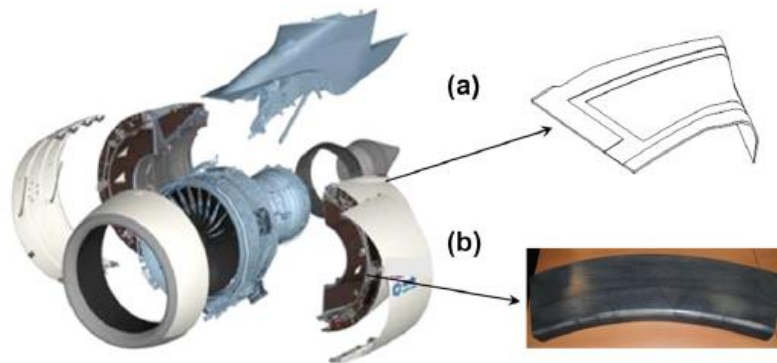


Figure 1 : Les parties de la nacelle d'un avion susceptibles d'être fabriquées en composite à matrice thermoplastique (Vieille et al. 2013).

D'un autre côté, les travaux de recherche visant à améliorer les performances de ces matériaux sont nombreux. Dans certains cas, l'application visée nécessite l'utilisation d'un matériau conducteur (électriquement ou thermiquement). Dans ce cas précis, les composites (renfort+matrice) ne seront pas favorisés par rapport aux matériaux métalliques conducteurs vu leurs médiocres propriétés de conductivité. Ainsi, rajouter cette fonctionnalité aux composites reste une problématique d'actualité dans la recherche. L'une des méthodes de fonctionnalisation des composites consiste à les doper par des nanocharges. Ces nanocharges sont capables de rajouter des fonctionnalités telles que la conductivité électrique. D'autre part, leur présence renforce la structure hiérarchisée des composites. Ce qui est considéré, par certains travaux, comme un renfort mécanique supplémentaire. Le rajout des nano particules au sein des matériaux composites à renforts fibreux continus permettra d'élargir leur champ d'application. En effet, outre le choix du type, de la nature du renfort et de la résine, le concepteur disposera d'un large choix de nano particules permettant de fonctionnaliser les matériaux composites. Cela augure de très nombreuses perspectives mais soulève en même temps de nombreux challenges, en commençant par la capacité d'élaborer ces matériaux avec une bonne santé matière et un coût raisonnable mettant cette technologie à la portée du plus grand nombre d'utilisateurs. Les verrous qui suivent résident bien évidemment dans la maîtrise du comportement physico-chimique et mécanique des matériaux qui seront élaborés. Bien comprendre l'apport des nano particules, nécessitera de nombreux travaux scientifiques

Introduction générale

en vue de déployer ces nouveaux matériaux. Il est en effet illusoire de penser que les avantages de chaque composant s'additionneront. La notion de compromis demeurera le maître mot des composites au sens large du terme (incluant les nanoparticules). L'amélioration d'une propriété se fera généralement au détriment d'une autre. Ce compromis devra être compris et maîtrisé et pour cela il nécessitera le développement d'outils de modélisation qui seront obligatoirement multiphysiques. Ce point constitue le dernier verrou, mais loin d'être le plus simple à lever afin de clore le triptyque : élaboration-caractérisation-modélisation.

C'est dans cet état d'esprit que s'inscrit ce projet de recherche. La première problématique à aborder est la mise en œuvre des composites à matrice thermoplastique. Les procédés existants étant encore en-cours de développement, donc un travail d'amélioration de la qualité des composites obtenus est nécessaire. L'incorporation des nanocharges est aussi d'une importance majeure.

Le second volet est de déterminer l'impact de la fonctionnalisation sur les propriétés des composites. Le but est de rendre conducteurs les matériaux composites sans pour autant compromettre leurs propriétés mécaniques. On s'est intéressé aux conductivités électriques et thermiques. Le lien entre la dispersion des composites et la variation de ces propriétés est établi.

Le troisième volet de ce travail consiste à profiter de l'amélioration des propriétés électriques des composites pour les utiliser comme porteurs d'informations. L'idée est d'estimer la variation de la résistance électrique du matériau au cours d'un essai mécanique. En premier lieu, il s'agit de corrélérer cette composante avec la déformation vue par le matériau. Ensuite, le lien entre la résistance électrique des matériaux et l'endommagement sera déterminé.

La dernière partie porte sur des applications de matériaux composites fonctionnalisés. L'étude a mis en œuvre deux types de matériaux composites 'hybrides'. Le matériau à gradient de nanocharges avec une configuration basique (deux blocs de taux de nanocharges différents). Une seconde configuration est élaborée en rajoutant des coutures aux matériaux nanochargés. Dans les deux cas, on a étudié le rôle des hétérogénéités dans la modification des propriétés des composites.

Introduction générale

Ce travail est alors clos par une conclusion rappelant les principaux apports et perspectives de cette recherche.

I. Etude bibliographique

I.1.Introduction

Dans cette partie, un bilan des travaux portant sur l'étude des nanocomposites de carbone sera mené. On appelle nanocomposites ou composites nanochargés, tous matériaux solides multiphasés dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres (résines nanochargées par exemple).

La revue de l'état de l'art s'articulera principalement autour :

- Des nanocharges de carbone ; nous mettrons l'accent sur les nanocharges qui seront utilisées durant ce projet.
- L'apport des nanocharges ; nous traiterons donc l'influence des nanocharges sur les propriétés des résines.
- La fonctionnalisation des composites à renforts fibreux et continu ; nous mettrons en relief dans cette partie les verrous rencontrés lors de la mise en œuvre de ces composites.
- Les fonctionnalités 'éventuellement intelligentes' des composites nanochargés ; la question des composites actifs (smart composites) sera traitée.

Il est à noter que même si cette revue de l'état de l'art n'est pas exhaustive, elle nous servira de repère par rapport aux objectifs de notre travail. C'est pour cela que la trame de cette partie reprend globalement le cheminement et la démarche expérimentale que nous avons suivie. Par contre, nous avons jugé plus pertinent de garder quelques parties bibliographiques spécifiques en relation avec notre travail (tels que le choix des connectiques électriques ou la préparation des éprouvettes) au moment de présenter les résultats expérimentaux.

I.2.Les nanocharges

Dans le domaine des composites, on trouve une grande variété des nanocharges utilisées. Ces nanoparticules trouvent leurs applications en fonction de la fonctionnalisation souhaitée des nanocomposites.

Le tableau I.1 récapitule les charges les plus utilisées ainsi que leurs apports souhaités aux matériaux. Dans notre cas, on s'intéresse essentiellement aux nanocharges de carbone. Ces

Etude bibliographique

nanocharges peuvent être classées en deux catégories selon leurs facteurs de forme. Ainsi on distingue les nanocharges de carbone à haut facteur de forme tel que les nanotubes de carbone (NTC) et les nanocharges de carbone à faible facteur de forme (sphérique) tel que les noirs de carbone (NC) et les nanopertes de carbone.

charge	applications
Alumine	Résistance à l'abrasion, résistivité électrique, conductivité thermique
Aluminium	Résistance à l'impact, conductivité thermique
Noir de carbone	Pigmentation, renforcement, conductivité
Argent	conductivité thermique, conductivité électrique
Mica	Propriétés diélectriques, résistance à la corrosion, barrière humidité

Tableau I.1: Les différents types de charges ainsi que leurs applications (El-sawi 2010).

I.2.1. Les nanotubes de carbone NTC

Les NTC représentent l'une des microstructures des groupements de carbone. Ils ont un très haut facteur de forme (pouvant atteindre 100000 (Saifuddin et al. 2013)). Ils peuvent être décrits comme des feuilles de graphène enroulées. Selon le nombre de parois, les NTC peuvent être mono paroi 'Simple Walled (SW)' ou multi paroi 'Multi Walled (MW)' comme on peut le voir sur figure I.1.

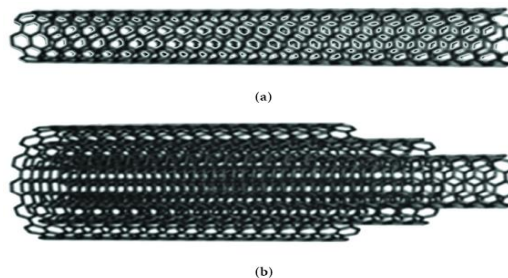


Figure I.1: Deux variétés de NTC (a) SWNTC (b) MWNTC (Saifuddin et al. 2013).

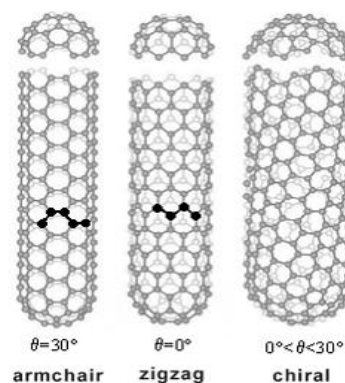


Figure I.2: Trois types de SWNTC, armchair, chiral et zigzag (El-sawi 2010).

Etude bibliographique

Pour les SWNTC, l'enroulement de la feuille de graphène peut varier et donne ainsi trois variétés de SWNTC comme indiqué dans la figure I.2.

Les NTC chiral et armchair sont considérés comme étant des semi-conducteurs à l'encontre des NTC zigzag qui présentent des valeurs de conductivité proches de celles des métaux (Dai 2002).

La production des NTC peut se faire soit par sublimation du carbone (graphite) soit par solidification d'un gaz de carbone (C_2H_2 par exemple) (Prasek et al. 2014). Pour le premier cas de synthèse, on trouve essentiellement deux méthodes ; la sublimation du carbone par arc électrique ou l'ablation laser. Dans le cas de l'arc électrique, cela consiste à créer une décharge entre deux cathodes de graphite sous une atmosphère inerte. Ainsi on obtiendra un plasma chaud de carbone. Certaines molécules vont se regrouper pour donner ainsi des NTC (Prasek et al. 2014). Cette méthode est connue par la possibilité de produire des SWNTC à grande pureté (Szabó et al. 2010; El-sawi 2010; Dai 2002). L'autre moyen de synthèse des NTC est la déposition chimique CVD. La vapeur de carbone est portée à haute température ($1200^\circ C$) ou mise dans une atmosphère plasma. Le gaz carboné se décompose et permet ainsi de former des NTC (Prasek et al. 2014). Dans le cas de la fabrication des SWNTC, le processus nécessite la présence d'un catalyseur (métallique en général). Ceci n'est pas nécessaire pour obtenir les MWNTC (Szabó et al. 2010).

Étant difficile à manipuler, il n'est pas évident d'accéder aux propriétés individuelles des nanotubes de carbone. Certains chercheurs ont eu recours à la pointe de l'AFM ou du MEB pour appliquer des sollicitations mécaniques sur un NTC individualisé et récupérer ainsi sa réponse. Le module d'élasticité trouvé est de l'ordre de 1-3TPa (Salvetat et al. 1999; Mittal et al. 2015; Frank et al. 1998; Dai 2002). La contrainte à la rupture est estimée aux alentours de 11-63GPa (Mittal et al. 2015).

Les NTC sont des matériaux conducteurs dans la majorité des cas (Mittal et al. 2015)(Dai et al, 1996). Le rajout de ces nanoparticules à des matrices polymères peut les rendre légèrement semi-conductrices (Sandler et al. 1999).

Finalement, les MWCNT (MWNT) sont plus utilisés en comparaison avec les Simple Walled NT (SWNT) vu leur faible coût relatif et leur facilité relative de dispersion. Mais ces derniers semblent plus prometteurs dans des applications nécessitant de très grandes conductivités thermiques et électriques (Moisala et al. 2006).

I.2.2. Le noir de carbone NC

Ce type de nanocharges est très répandu dans le domaine des nanocomposites vu son coût très faible. Il est très utilisé dans le renforcement des pneus de voiture (Hassar 2013) ou dans la fonctionnalisation des résines de polymères résistives pour améliorer leurs propriétés électriques ou thermiques (Cong et al. 2014). Il se compose d'un ensemble de sphéroïdes de carbone de diamètres très variés (figure I.3). La poudre se présente à l'échelle macro sous la forme d'agglomérats pouvant atteindre 0,1 mm de taille (Hassar 2013).

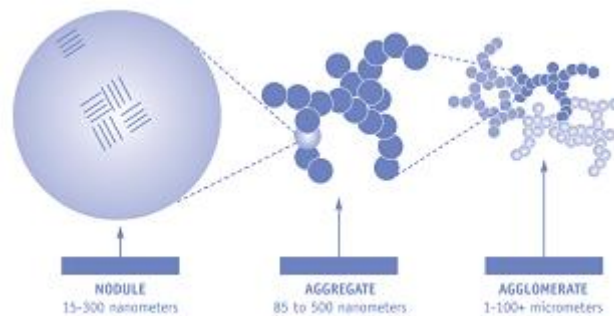


Figure I.3: Le noir de carbone sous plusieurs échelles (Hassar 2013).

Le NC est obtenu par décomposition ou combustion incomplète des gaz carbonés. Selon les conditions de combustion et la matière utilisée, on peut trouver plusieurs variétés. La variété la plus performante en termes de pureté est celle obtenue à partir de l'acétylène. La combustion est faite à la température de 2000°C. Le diamètre des particules obtenues dans ce cas est de l'ordre de 35-70nm.

Les nanoperles de carbone sont une nouvelle variété de poudre de carbone nanométrique (Levesque et al. 2004). Ces nanocharges sont des nanosphères de carbone, ayant un diamètre moyen de l'ordre de 80 nm. La dispersion autour du diamètre moyen n'est pas importante d'où la grande pureté de ces nanocharges par rapport au NC. Elles se présentent sous la forme d'agrégats faciles à dissocier vu qu'elles sont maintenues par des forces électrostatiques (figure I.4).

Les nanoperles sont obtenus par la technique de la déposition chimique de vapeur (CVD). La réaction de dissociation de l'acétylène se fait à 700°C en présence des atomes de Nickel (Ni). Il est à noter que le processus de formation des nanoperles est piloté par la température. En effet, à 600°C il a été prouvé qu'on favorise la formation de NTC comme impureté avec les nanoperles.

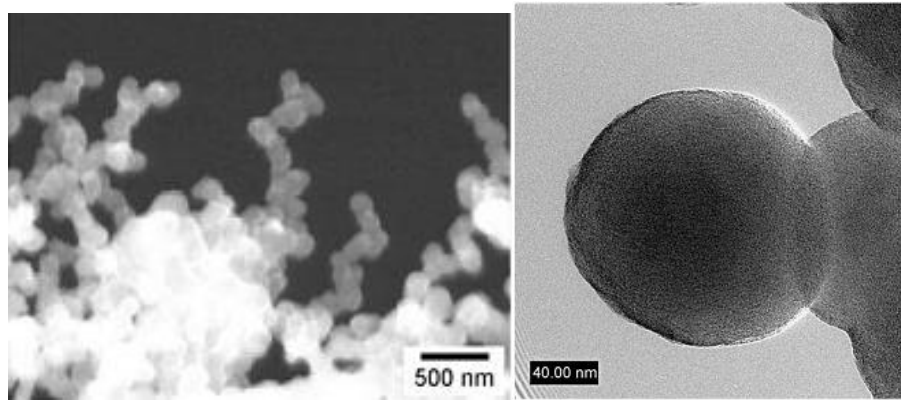


Figure I.4: Les nanoperoles à deux échelles d'agrandissement différentes (Levesque et al. 2004).

I.3. Traitement des nanocharges de carbone

Il est commun dans le cas de composites nanochargés de traiter chimiquement les nanocharges afin d'améliorer leurs dispersions (dans les résines). Ceci permet de rendre l'interface nanofibre/matrice plus résistante par la formation des liaisons covalentes entre nanofibres et matrices. Donc, la transmission de l'effort mécanique de la matrice aux renforts est plus facile, ce qui améliore le comportement global des matériaux. Yang et al ont montré qu'à 0,6wt% de NTC, la résistance au choc est de l'ordre de 15KJ/m² pour les NTC-non traités contre 20KJ/m² pour NTC-traités. Cette amélioration des interfaces nanofibres/matrice est aussi susceptible d'améliorer les propriétés thermiques des nanocomposites à nanocharges traitées chimiquement. Les auteurs de cette même étude ont montré que la modification des NTC par traitement chimique n'a pas altéré leur cristallinité (Yang et al. 2009). Dans une autre étude, l'effet des NTC amino-fonctionnalisés sur les résines a été investigué. Il a été constaté que ce type de fonctionnalisation des NTC a surtout un effet sur le module d'élasticité (3,5GPa à 0,1wt% de NTC amino-traités contre 3,39GPa à 0,1wt% de NTC non traités). Ceci a été expliqué par le fait de la création de liaisons fortes entre la résine et les groupes fonctionnels (NH₂). Tout de même, l'amino-fonctionnalisation des NTC est susceptible de diminuer les conductivités des nanocomposites (Gojny et al. 2006). Ceci a été expliqué par l'altération de la structure cristalline des NTC et donc la baisse de leur conductivité. Aussi, le traitement chimique permet d'éviter la formation d'agglomérats de nanocharges. Une dispersion excessive des nanocharges barre la formation d'un chemin de courant (Gojny et al. 2006). Ce phénomène lié à la bonne dispersion a été aussi remarqué par Lee et Nho. L'augmentation de la température de la mise en dispersion est accompagnée d'une augmentation de la résistivité électrique des matériaux. Ceci est expliqué par l'effet

d'individualisation des nanocharges dans la résine sous l'effet de la température (Lee & Nho 2001).

La fonctionnalisation est un terme très général. Dans notre cas, la fonctionnalisation fera référence au dopage des composites à renforts continus par des nanocharges. Néanmoins, nous nous sommes concentrés sur les moyens de dispersion mécanique (voie fondue). La piste de traitement chimique n'a pas été privilégiée pour des raisons de moyens expérimentaux à disposition.

I.4.Modes de rajout de charges aux résines

Si on parle des modes de rajout de nanocharges aux résines, on s'intéresse essentiellement à la mise en dispersion de ces particules. Cette étape est très importante. Elle permet d'obtenir le mélange le plus homogène possible entre les nanocharges et le composite et éviter la formation d'agglomérats de nanocharges. Le moyen de mise en dispersion dépend de la nature des nanocharges mais surtout du type de la résine (Blake 2001).

On trouve les méthodes se basant sur l'agitation mécanique dans le cas des résines thermodurcissables (Hassar 2013) ou thermoplastiques dissoutes par voie solvant (Reynaud 2000). Dans le second cas, on trouve aussi les méthodes de rajout par voie fondue.

Concernant la dispersion des nanocharges dans les résines par action mécanique, il est évident que la matrice doit être liquide ou mise sous forme liquide. Les paramètres à maîtriser dans ce cas sont la durée et la vitesse de mélange (Hassar 2013; Gojny et al. 2006; Gojny et al. 2004; Gojny & Schulte 2004; Moisala et al. 2006; Sandler et al. 1999; Chen et al. 2009) ainsi que la viscosité des résines dans le cas des méthodes par voie solvant (Reynaud 2000). La mise en dispersion peut donc être faite à l'aide d'un simple mélangeur à hélice (Hassar 2013) comme indiqué dans la figure I.5.a. Ce dispositif ne permettant pas de monter à des vitesses de rotation assez élevées et peut être remplacé par un mélangeur à haut cisaillement (Moisala et al. 2006) susceptible d'optimiser le mélange que ce soit grâce à la forme particulière de la tête du mélangeur ou grâce à la grande vitesse atteinte en rotation (figure I.5 b et c).

Le mélange à haut cisaillement est accompagné d'une hausse de température surtout dans le cas de l'utilisation d'une grande concentration de nanocharges. D'où la nécessité de mettre en place un bain de refroidissement du mélange en-cours.

Etude bibliographique

Il est très commun aussi d'avoir recours aux ultrasons pour améliorer la dissociation des nanocharges et casser les agglomérats (Sandler et al. 1999; Chen et al. 2009; Gojny et al. 2004). Cette méthode est en général couplée à un traitement chimique de surface des nanocharges pour faciliter leur dispersion. Finalement, la dispersion peut être faite à l'aide d'une calandre à trois rouleaux (Gojny et al. 2006). Ce procédé permet d'appliquer la dispersion sur tout le volume de la solution et localement à chaque révolution des cylindres.

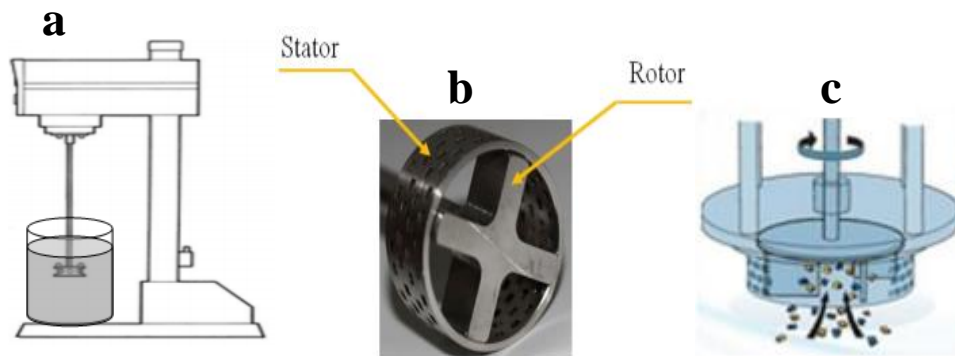


Figure 1.5: Différents mélangeurs mécaniques (a) à hélice (b) et (c) à haut cisaillement (Hassar 2013).

D'autres études ont combiné ultrasons, traitement chimique et mélange mécanique afin d'obtenir une dispersion optimale (Umer et al. 2015; Li-Yu et al. 2006). Les ultrasons restent quand même le moyen le plus efficace et le moins dégradant.

Dans le cas des polymères thermoplastiques, les résines peuvent être mises en solution afin de rajouter les nanocharges. Cette technique nécessite l'utilisation de grande quantité de solvant ainsi qu'une longue durée d'évaporation de du solvant (Reynaud 2000). Pour cette dernière étude, après un mois d'évaporation, des traces du solvant ont été détectées dans la résine PMMA. Une alternative dans ce cas est le mélange par voie fondue. Socher et al ont mis en œuvre des résines nanochargées PA12/NTC et PA12/NC. Ils ont eu recours à une extrudeuse baxis afin de mélanger les nanocharges avec les résines au-delà de la température de fusion de la résine (Socher et al. 2011). Avec la même démarche, Hooshmand et al ont réussi à mettre en œuvre des résines de copolymères (PA6 + PA12) avec des NTC (Hooshmand et al. 2011). Une autre étude a porté sur l'effet des paramètres de mise en œuvre du PA11 sur les propriétés des résines nanochargées (Carponcin et al. 2012). Les résultats obtenus ont montré la possibilité de détérioration des NTC par une haute température ou un fort cisaillement lors de la mise en œuvre. Une étude similaire a aussi porté sur le Polypropylène nanochargé avec les mêmes constatations précédentes (Dang et al. 2011). Meincke et al, quant à eux, ont montré qu'un mélange de deux polymères ne favorise pas forcément le mélange des

nanocharges entre les deux substances (par voie fondue). La migration des NTC et du NC entre PA6 et ABS (Acrylonitrile/butadiène/styrène) ne s'est pas produite (Meincke et al. 2004). Pötschke et al ont montré que la mise en dispersion par voie fondue ne confère pas aux NTC une direction bien déterminée (Pötschke et al. 2002). Les mêmes auteurs ont démontré dans une seconde étude que plusieurs passages d'extrusion détériorent les propriétés des NTC et diminuent leurs longueurs (Pötschke et al. 2003).

Pour contourner les problèmes liés à la mise en dispersion des nanocharges dans les matrices, Ces nanoparticules peuvent être rajoutées directement aux fibres (Hassar 2013). Cette méthode pose des problèmes relatifs à l'homogénéité de la distribution des nanocharges dans tout le composite. En effet, les nanocharges sont posées sur le renfort fibreux avant qu'il soit imprégné par la résine vierge. La mobilité des nanocharges ainsi peut engendrer leur concentration dans des zones du composite final et compromettre l'homogénéité du matériau obtenu. Warrier et al ont, quant à eux, préparé des pré-imprégnés à base de fibre de verre et résine époxy chargée à 0,5wt% en NTC. Cette méthode leur a permis d'obtenir une dispersion assez homogène des NTC. Les micrographies SEM ont montré que les NTC ont pu pénétrer jusqu'au cœur des torons et remplir les vides entre les fibrilles de verre comme indiqué dans la figure I.6.

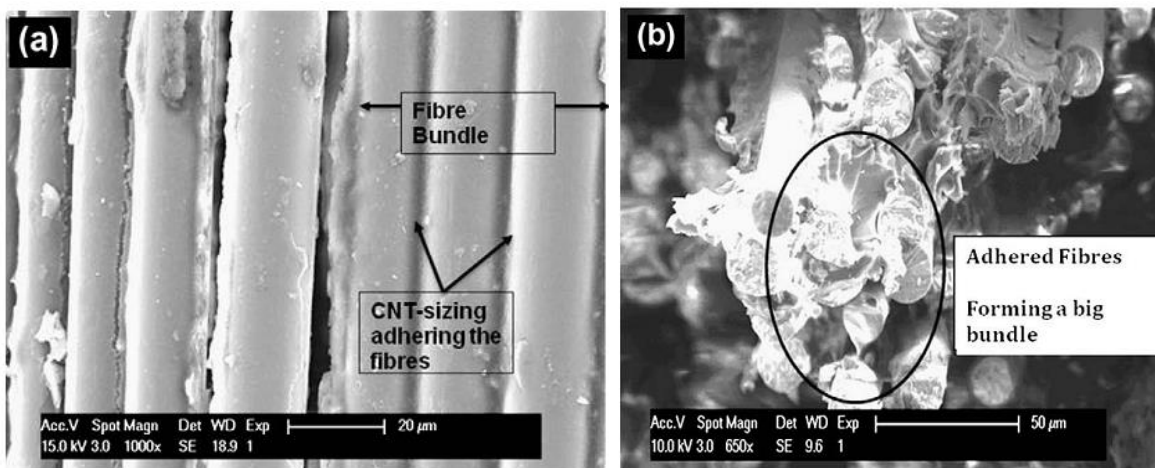


Figure I.6: Micrographie de préimprégné de verre/époxy à 0,5wt% en NTC (Warrier et al. 2010).

Pour finir, la dispersion des nanocharges est primordiale afin d'obtenir un composite homogène ayant une tenue mécanique convenable. Par contre, la diminution de la taille des agrégats de nanocharges peut engendrer l'isolement de ces particules et empêcher la formation d'un réseau conducteur. Il est important de noter le long de ces travaux que

l'amélioration de certaines propriétés telle que la conductivité électrique se fera d'une manière générale au détriment d'autres propriétés des composites telle que les caractéristiques mécaniques (Kim et al. 2006; Socher et al. 2011).

I.5. Influence des nanocharges sur les propriétés des composites

I.5.1. Morphologie

La microstructure des résines aux alentours des fibres change énormément suite au rajout des nanocharges. Les observations de Chen et al aux MEB et TEM ont révélé que les résines pures ont la forme lisse sans aucune orientation définie de croissance des couches. Le rajout des nanocharges a permis de créer des directions de croissance des lamelles. Ces lamelles nanochargées sont orientées suivant des directions de convergence vers les fibres comme on peut le voir dans la figure I.7.

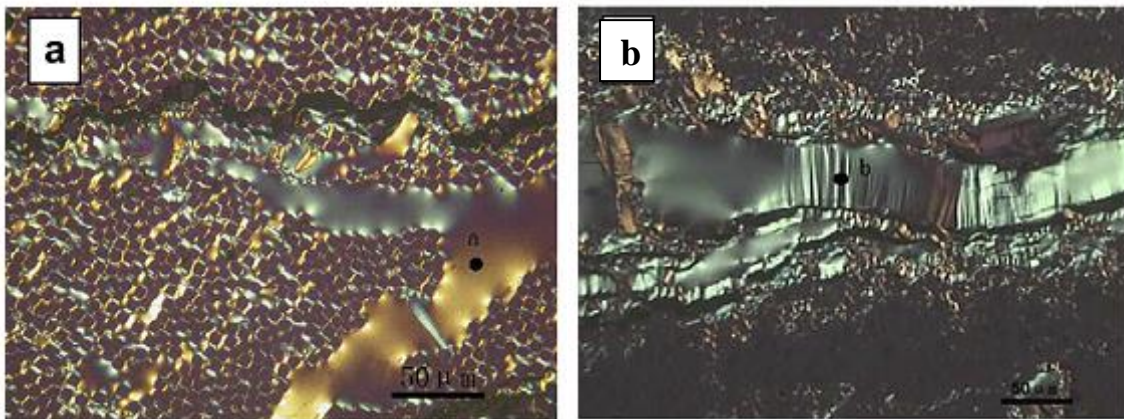


Figure I.7: Microstructure, aux alentours d'une fibre, de (a) la résine pure et (b) chargée à 0,5% en NTC (Chen et al. 2009).

D'autre part, à une échelle plus grande, la présence des nanocharges est accompagnée par l'apparition d'agglomérats de ces particules (leur taille dépend de la qualité de la dispersion) et de porosité dépendamment de la maîtrise du processus de mise en œuvre (Allaoui et al. 2002; Hassar 2013).

I.5.2. Thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques des résines (thermodurcissables ou thermoplastiques) sont des paramètres importants dans l'étude des matériaux composites. Pour ces polymères en

général, on s'intéresse principalement aux températures de changement d'état, notamment la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f). Ces températures sont importantes à déterminer, vu qu'au-delà de celles-ci, les propriétés des matériaux changent radicalement (Lecomte-Beckers, 2014).

Dans le cas des résines nanochargées, selon plusieurs études, la T_g est susceptible d'être affectée par les nanoparticules. Gojny et Schulte ont montré que le rajout des nanotubes de carbone permet d'augmenter la T_g . Cette température est passée de 64°C à 80°C pour un taux massique de 0,75% en MWNTC. La même étude a montré que les NTC amino-fonctionnalisés permettent d'augmenter encore plus cette température. En effet, pour la même quantité de MWNTC rajoutée à la résine époxy, la T_g est de l'ordre de 83°C (Gojny & Schulte 2004).

Allaoui et al ont montré que la morphologie des NTC influe sur la variation de la T_g . Les SWNTC, dans ce cas, permettent de diminuer la T_g des résines tandis que les MWNTC permettent d'augmenter cette température. La baisse de la T_g suite au rajout des SWNTC a été expliquée par leur plus grande tendance à s'agglomérer (Allaoui 2009).

L'influence du noir de carbone sur la température de transition vitreuse des résines est controversée. Dans la majorité des cas, on peut dire que le noir de carbone est susceptible de diminuer la T_g des composites. Yang et al ont étudié l'effet de NC sur les propriétés des composites à base de polyuréthane. Les résultats obtenus ont montré que la T_g a baissé en fonction de la concentration de noir de carbone rajoutée. D'ailleurs, la T_g est passée de 52°C pour les composites non chargés à 46°C pour les nanocomposites à 15wt% (Yang et al. 2005). A l'encontre de ce résultat, B. B. Zhang et al ont montré que le rajout du noir de carbone augmente la T_g de l'ABS (B. B. Zhang et al. 2015).

I.5.3. Propriétés thermiques

Plusieurs études se sont intéressées à l'effet des nano charges sur la conductivité thermique des composites. Moisala et al ont montré que le rajout des NTC a amélioré légèrement la conductivité thermique (sauf pour les SWNTC la conductivité a diminué par rapport à la résine pure). Mais les valeurs restent loin de celles estimées (Moisala et al. 2006). Ce résultat a été confirmé par Gojny et al. Ils ont trouvé que les SWNTC ne sont pas favorables à la conductivité thermique (Gojny et al. 2006). Ceci a été expliqué par la présence des zones

interfaciales importantes défavorables à la propagation des flux de chaleur. Par contre, ils ont démontré que les MWNTC permettaient une légère amélioration des propriétés thermiques. Contrairement à ce résultat, Sanada et al ont montré que les NTC et précisément les MWNTC permettent d'améliorer la conductivité thermique et ceci à partir d'un taux de 3% en masse (matrice époxy préchargée en micro charge d'alumine). L'amélioration des propriétés thermiques des résines a été expliquée par le fait de la création des lignes de champs grâce aux importants facteurs de forme des MWNTC (Sanada et al. 2009).

Le noir de carbone est lui aussi utilisé pour améliorer les propriétés thermiques des composites. Cong et al ont étudié l'effet du noir de carbone sur plusieurs propriétés d'un copolymère Styrène-Butadiène. Concernant la conductivité thermique, le saut est obtenu à partir d'un taux de charge de l'ordre de 15% (Cong et al. 2014).

I.5.4. Propriétés électriques

L'étude de l'évolution des propriétés électriques des nanocomposites nécessite l'introduction de la notion de percolation. Ce terme, d'une manière générale indique le passage d'un état à un autre d'un matériau. La quantification de ce changement est en général faite par le moyen d'un paramètre de connectivité au niveau de la microstructure du matériau (Celzard 1995). Dans le cas des propriétés électriques, la percolation est détectée par la chute de la résistivité du matériau (figure I.8).

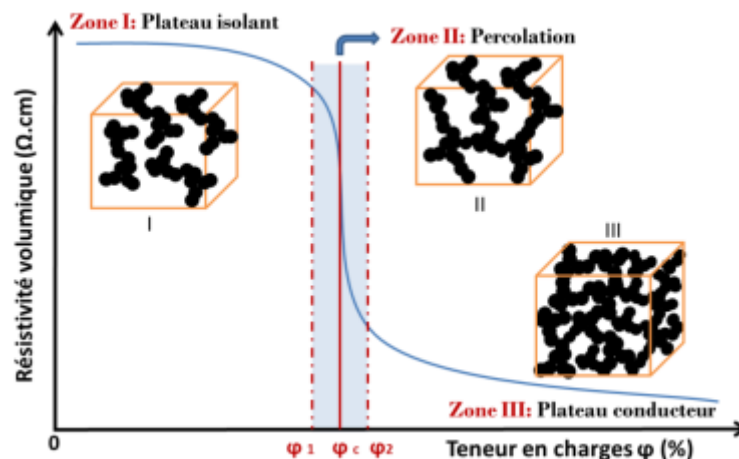


Figure I.8: Evolution de la conductivité électrique et détection du seuil de percolation (Hassar 2013).

Les nanocharges de carbone les plus efficaces pour améliorer cette propriété sont les NTC. En effet, ils sont capables d'augmenter la conductivité électrique des composites à très faible taux

Etude bibliographique

massique (<1wt%) (Flahaut et al. 2000; Moisala et al. 2006). Ceci est attribué à la conduction par effet Tunnel. C'est le mode de transfert d'électrons entre deux particules conductrices séparées par une barrière isolante. Le saut d'électrons est attribué, non pas à un contact physique, mais à l'énergie de charge (énergie électrique de saut d'électrons entre les deux grains conducteurs) qui est supérieure à l'énergie thermique. La percolation dans ce cas ne nécessite pas un réseau de connexion tridimensionnel (comme dans le cas des nanocharges à faible facteur de forme). Généralement, le seuil de percolation dépend essentiellement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion et alignement (de Luca et al. 1998).

Nombreuses sont les études qui ont porté sur l'effet des NTC sur la conductivité électrique des résines. Sandler et al ont pu augmenter la conductivité de l'époxy jusqu'à 0,01 S/m avec 0,1vol% en taux de NTC (Sandler et al. 1999). Malgré le traitement des NTC par l'éthanol la dispersion n'était pas parfaite. Par contre, l'amélioration de la conductivité électrique a dépassé celle constatée suite à l'utilisation du noir de carbone. Cette efficacité des NTC en termes des conductivités électriques a été expliquée par leur graphitisation (aptitude à se transformer en électrode sous l'effet thermique) plus facile (vue leur forme fibreuse) (Gojny et al. 2006). Dans cette même étude, il a été démontré que le seuil de percolation pour les nanocomposites époxy/NTC-amino fonctionnalisés est proche de 1wt%. Une autre étude a expliqué que l'amélioration des propriétés électriques des composites par le moyen des NTC est due à leur structure cristalline (Kim et al. 2005). Dans cette étude, les taux de percolation les plus faibles étaient obtenus avec les NTC les moins oxydés (oxydant le moins sévère).

Il est clair donc que les NTC améliorent la conductivité électrique des résines. Toutefois, cette amélioration dépend du type des NTC. Les MWNTC présentent un compromis raisonnable par rapport aux SWNTC ou encore les NTC à double paroi DWNTC (Gojny et al. 2006; Moisala et al. 2006).

Pour ce qui est des résines thermoplastiques, Potschke et al ont étudié l'effet des NTC sur la conductivité électrique d'un mélange Polyéthylène/Polycarbonate. Les résultats obtenus ont montré qu'il y a une baisse significative de la résistivité électrique des résines à partir de 0,41wt% de NTC. Dans cette étude, l'influence de la dispersion sur l'amélioration des propriétés électriques a été étudiée (la meilleure dispersion permet de créer des pontages entre les NTC) (Pötschke et al. 2003). Plusieurs autres études ont aussi mis en évidence l'amélioration des propriétés électriques des résines thermoplastiques par les NTC. Des taux

de percolation qui varient entre 1-3wt% ont été enregistrés (Hooshmand et al. 2011; Meincke et al. 2004; Socher et al. 2011).

Egalement, d'autres travaux ont aussi porté sur l'amélioration de la conductivité électrique par l'ajout du noir de carbone. Les seuils de percolation des nanocomposites de ce type restent élevés par rapport à ceux obtenus avec les NTC. En effet, Hassar a pu améliorer les propriétés électriques des résines vinylester (0,06S/m) à partir d'un taux de charge aux alentours de 5% et ceci en ayant recours à des traitements chimiques (dispersant) ou encore à des procédés de mise en dispersion à haut cisaillement (Hassar 2013). Lee et Nho ont montré que la résistivité du polyéthylène diminue en fonction du taux de noir de carbone. La percolation est obtenue aux alentours de 10wt% en taux de noir de carbone (Lee & Nho 2001). Dans cette même étude, il a été démontré que la résistivité électrique augmente suite au traitement thermique (hausse de température). Dans une autre étude (Flandin et al, 2001) de plus haut seuil de percolation ont été enregistré pour des matrices d'éthylène-octane élastomère. En effet, la conductivité a augmenté à partir d'un taux de charge entre 10-15vol%. Socher et al ont quant à eux enregistré des taux de percolation entre 4-6wt% avec du NC pour des résines PA12 (Socher et al. 2011).

I.5.5. Caractéristiques mécaniques

Les nanocharges de carbone sont susceptibles de modifier les propriétés mécaniques des composites selon plusieurs critères. L'amélioration ou la détérioration de ces paramètres dépend essentiellement de la dispersion, du type et de la quantité des nanocharges.

Le rôle de renforcement des matrices par les NTC a été confirmé par Ci et al. Les NTC à 0,5wt%, ont permis d'améliorer le module de Young et la résistance à la traction même en faisant varier les conditions de réticulation des résines (Ci & Bai 2006). Le fait d'améliorer les propriétés mécaniques suite au rajout d'une faible fraction de NTC a aussi été mis en évidence par Gojny et al. En effet, à 0,1wt% de NTC, le module de Young des résines époxy est passé de 3,27 GPa à 3,5 GPa et la déformation à la rupture a augmenté de 7,3% à 7,7%. Ces résultats ont été comparés à des composites à base de noir de carbone qui étaient largement inférieurs en termes de propriétés mécaniques (Gojny et al. 2004). Dans la même démarche, Meincke et al ont étudié l'effet des NTC et du noir de carbone sur les propriétés mécaniques des composites à base de polyamide (PA). Globalement, les deux types de nanocharges permettent de conférer un comportement plus rigide au PA (en augmentant le

module de Young et diminuant l'allongement maximal). Les résultats obtenus avec les NTC montrent que les nanocomposites résultants sont encore plus rigides que ceux contenant du noir de carbone en ayant en plus une déformation maximale presque similaire (Meinke et al. 2004).

Yang et al ont aussi étudié l'effet des NTC sur les propriétés mécaniques des résines époxy. Cette fois, la caractérisation a été faite en termes de résistance au choc et les résultats ont montré une amélioration de cette propriété suite au rajout des NTC (de 11KJ/m² à 15KJ/m² avec 0,6wt% en NTC). Dans cette même étude, le comportement en flexion a été étudié et il a été démontré qu'au même taux en NTC, la résistance à la flexion passe de 85MPa à 95MPa et le module de flexion passe de 2,21GPa à 2,41GPa. Il est aussi à noter que ces propriétés (choc, flexion) commencent à chuter au-delà de 0,6wt% en NTC (Yang et al. 2009).

I.5.6. Caractéristiques rhéologiques

La viscosité des mélanges résine/nanocharges est très importante et peut renseigner sur la dispersion des nanocharges dans la résine ou sur la faisabilité des composites par injection ou infusion.

Concernant l'aptitude de la résine à être infusée ou injectée (RTM), une faible viscosité est toujours préférable (500 mPa.s). Par contre, une viscosité très faible favorise la formation d'agglomérat de nanocharge lors de l'incorporation des nanocharges à la résine, ou même durant l'injection (Chen et al. 2009). D'une manière générale, les nanocharges font augmenter la viscosité de la résine. Cette augmentation est d'autant plus grande que le taux de charge est important (Cong et al. 2014). Dans cette étude, l'effet des nanocharges de carbone est similaire à celui d'une baisse de la température (augmentation du module élastique complexe). Ce résultat a été confirmé par Meng et al pour des nanocomposites éthylène-glycol/noir de carbone. Le rajout du noir de carbone ou la baisse de la température ont pour effet d'augmenter la viscosité comme montrée dans la figure I.9.

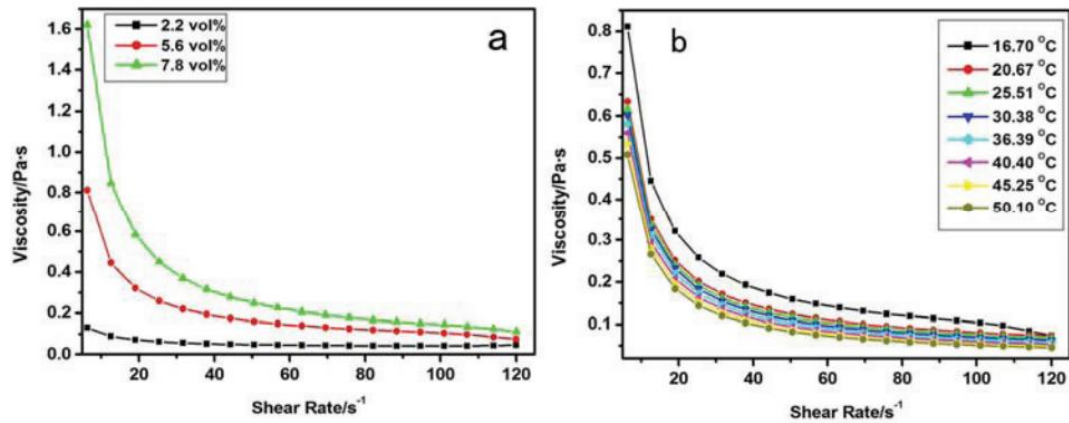


Figure 1.9: Dépendance de la viscosité de la résine EG du taux de charge (a) et de la température (b)(Meng et al. 2012).

Selon plusieurs auteurs, le changement du comportement rhéologique des polymères renseigne sur la percolation. Une analyse oscillatoire pourrait indiquer le passage d'un comportement newtonien à un comportement non newtonien et qui coïncide avec la percolation électrique (Meincke et al. 2004; Pötschke et al. 2002).

Pour conclure cette partie et ce qu'on peut retenir, est que les nanocharges de carbone font varier les propriétés des polymères. Cette variation est tributaire du procédé de mise en dispersion ainsi que des taux de nanocharges utilisés. Pour ce qui est des propriétés électriques, les NTC permettent d'atteindre la percolation avec des taux inférieurs à 2wt%. Dans le cas du NC, les concentrations sont beaucoup plus grandes (10wt% minimum). Ce qu'on retient également est que les nanocharges de carbone permettent d'améliorer les propriétés mécaniques jusqu'à un certain taux. Ces nanoparticules confèrent un comportement plus rigide et donc la déformation maximale baisse. Dans le paragraphe suivant, nous allons remonter à l'échelle des composites à renforts continus. Les verrous actuels relatifs à l'incorporation des nanocharges dans ces composites seront abordés. Il est à noter qu'il existe d'autres aspects portant sur l'influence des nanocharges sur les composites que nous n'avons pas abordé dans ce résumé bibliographique, à savoir, l'interface/interphase entre résine et nanocharge, la taille des nanocharges...

I.6.Fonctionnalisation des composites à renfort continus, par des nanocharges

La fonctionnalisation des résines par les nanocharges a été abondamment traitée dans la littérature. Par contre, dans le cas des composites à renfort fibreux continus, les études sont

moins nombreuses et moins diversifiées. Les raisons sont liées aux verrous associés au procédé de mise en œuvre, en termes de :

- Viscosités des résines élevées en fonction du taux de nanocharges : notamment dans le cas de mise en œuvre par voie liquide.
- Essorage des résines nanochargées par les premières couches de renfort : la taille des agglomérats de nanocharges étant proches de celle des interstices du renfort. Ce qui provoque une distribution non homogène des nanocharges.

Dans ce qui suit, un bilan de quelques exemples d'études traitant de ces problématiques est exposé.

I.6.1. Infusion sous vide

Dans le cas de l'infusion sous vide, les résines thermodurcissables sont utilisées. Un mélange entre résine et nanocharges est effectué. Puis, on rajoute le durcisseur ou catalyseur juste avant de commencer l'imprégnation des tissus. Il est donc évident que l'étape préalable de dispersion des nanocharges dans la résine joue un rôle très important dans la diminution de la taille des agglomérats.

Kanny et Mohan (Kanny & Mohan 2014) ont travaillé sur des stratifiés Verre/époxy nanochargés par des nanoplaquettes d'argile (NPA). Le mélange entre nanoplaquettes et résine est fait pendant 1h à 500tr/min à l'aide d'un mélangeur mécanique. Il a été constaté que la viscosité des résines augmentait en fonction du taux de NPA. Ceci a été expliqué par l'interaction chimique entre les nanoparticules et la résine, ce qui a joué un rôle d'accélérateur de réticulation. Deux constatations sont très importantes à retenir dans cette étude :

- La baisse de la perméabilité des tissus le long du parcours de l'imprégnation dans le cas des résines nanochargées. Cette baisse de perméabilité est proportionnelle au taux de nanocharges. Ce fait n'a pas été constaté dans le cas de résine époxy pure (figure I.10) ce qui signale l'essorage des NPA.

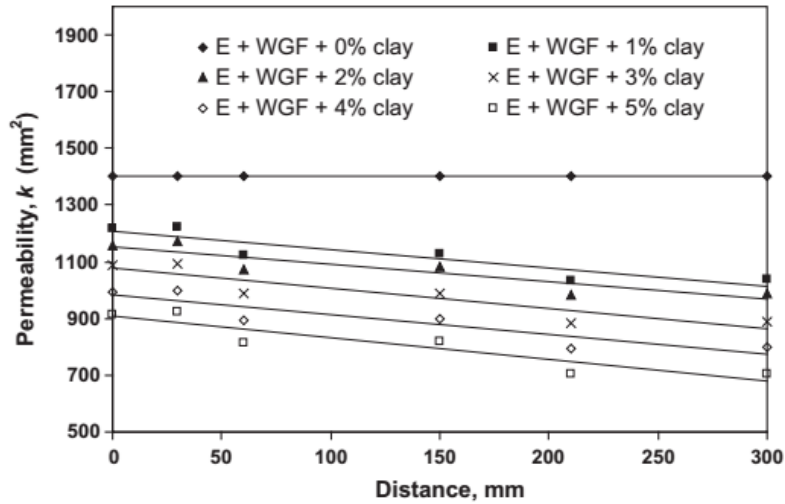


Figure I.10 : Effet des NPA sur la perméabilité des renforts pendant l'infusion (Kanny & Mohan 2014).

- À partir de 3wt% de NPA, l'état de dispersion de ces nanocharges passe d'un état exfolié à un état intercalé. C'est-à-dire qu'il y a eu réagglomération des nanocharges. Ces résultats ont été obtenus par diffraction à rayon X (X-RD) et confirmés par des observations MET (figure I.11). Ce qui a pour conséquence de baisser les propriétés mécaniques.

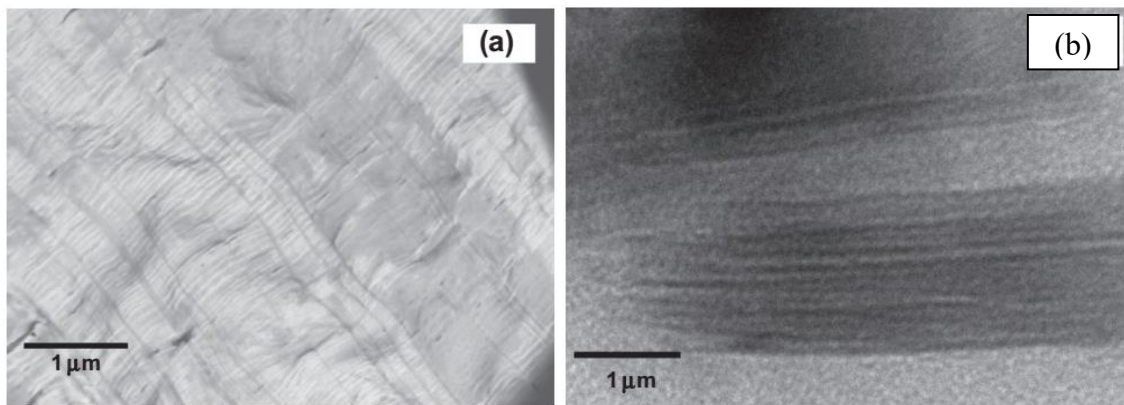


Figure I.11: Images MET des composites à (a) 0.5wt% et (b) 5wt% de NPA (Kanny & Mohan 2014).

L'infusion (Vacuum Assisted Resin Infusion Moulding) a aussi été utilisée par Garg et al comme procédé de mise en œuvre de composites verre/époxy nanochargés par des NTC à 0.1wt% (Garg et al. 2015). Le composite est fabriqué à partir de deux plis de mat de fibre de verre pour faciliter l'imprégnation. L'effet du traitement chimique des NTC par des groupements aminés a été étudié. Une grande importance est donnée à la première étape

Etude bibliographique

d'homogénéisation des NTC dans l'époxy. La dispersion a été faite en suivant un enchainement bien précis entre mélangeur à haut cisaillement (20000 tr/min pendant 5min), puis passage aux ultrasons pendant 10min.

Il est à noter que pour pallier au problème de l'augmentation de la viscosité, la résine nanochargée a été portée à une température de 50°C pour la mise en œuvre. L'utilisation d'un traitement de surface chimique a aussi amélioré la distribution des NTC dans la résine (figure I.12). Ceci a été constaté au niveau des propriétés mécaniques. En effet, les composites contenant des NTC traités chimiquement ont des propriétés meilleures en traction et en flexion. La figure I.12 montre que les agglomérats de NTC sont présents et augmentent avec le taux de nanocharges.

Umer et al ont travaillé sur la fonctionnalisation des composites verre/époxy avec des nanoplaquettes de graphène (NPG) (Umer et al. 2015). Au départ, les nanocharges sont mises en dispersion dans un solvant puis mélangées avec la résine époxy. Le mélange est fait par un barreau magnétique à 100°C pour évaporer le solvant.

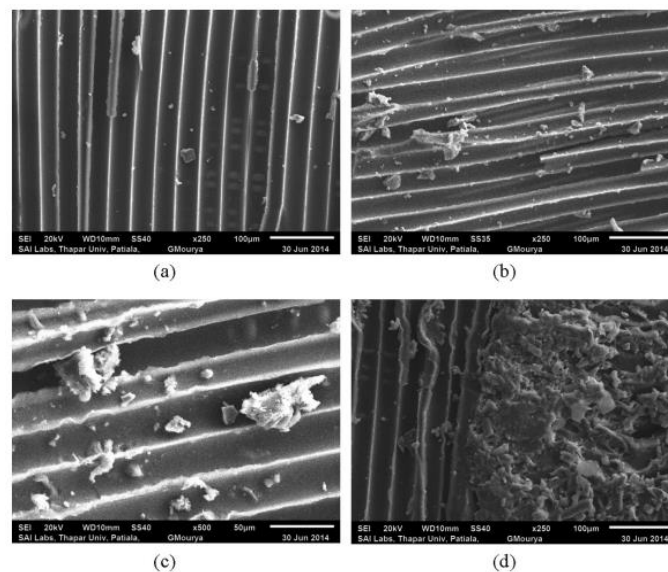


Figure I.12: Fractographie de composites verre/époxy à (a)0wt% de NTC (b) 0.1wt% de NTC traités (c) et (d) 0.1wt% de NTC non traités (Garg et al. 2015).

Une plaque de verre a été utilisée comme support pour l'infusion pour suivre visuellement l'avancée du front de la résine. A 0.2wt% de graphène, l'infusion était incomplète et la résine a réticulé avant imprégnation totale. La diminution du temps de gel en fonction du taux de nanocharges a été confirmée par des essais thermodynamique et rhéologique. Malgré les

Etude bibliographique

problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre, il a été démontré, sur les zones imprégnées du composite, que le graphène améliore les propriétés mécaniques en flexion.

Zhou et al ont étudié l'effet des nanofibres de carbone sur les propriétés des composites carbone/époxy fabriqués par infusion. Il a été reporté que ces nanoparticules améliorent les propriétés mécaniques en flexion des composites à 2wt%. Les observations MEB ont montré par contre une mauvaise adhésion entre fibre/matrice. Dans ce cas, la présence des nanofibres n'a pas amélioré l'interphase fibre/matrice (Zhou et al. 2006).

Li-Yu et al ont aussi eu recours à l'infusion pour fonctionnaliser les composites fibres de verre unidirectionnelles/époxy avec des NPA (Li-Yu et al. 2006). Il a été démontré que la méthode des ultrasons pour mettre en dispersion les NPA dans la résine est beaucoup plus avantageuse que la méthode de mélange mécanique seule ou même par voie chimique. Ils ont aussi comparé l'effet de l'orientation des fibres sur l'imprégnation. Dans le cas de l'infusion de la résine dans le sens longitudinal des fibres, le front de résine avance comme attendu d'une manière relativement rapide et constante. Par contre, dans le cas inverse (fibres dans le sens perpendiculaire au front de résine), l'avancée de la résine semble être freinée au cours du temps. La même constatation, par rapport à la baisse de perméabilité le long du parcours de la résine, a été évoquée dans une autre étude (Zhang et al. 2017). Tout de même, Li-Yu et al ont montré par les observations MEB que des agglomérats de nanocharges sont présents même dans le cas d'imprégnation dans le sens longitudinal des fibres (figure I.13).

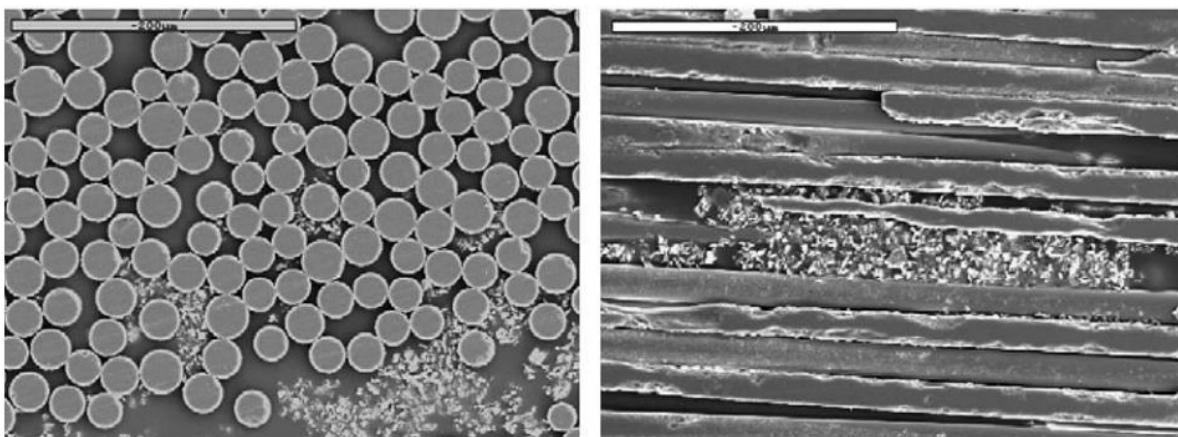


Figure I.13: Agglomérats de NPA dans le cas d'infusion dans le sens longitudinal des fibres (Li-Yu et al. 2006).

Etude bibliographique

Des essais mécaniques sur des échantillons prélevés à différents endroits des composites fabriqués ont confirmé la mauvaise dispersion des nanocharges dans le cas de l'infusion dans le sens transverse des fibres.

Hassar dans ses travaux de thèse, a travaillé sur l'influence du NC (à plusieurs taux) sur les propriétés des composites verre/vinylester. L'infusion a été choisie pour fabriquer les composites. La filtration du NC par les tissus a été constatée vu le contraste de couleur entre le NC et le renfort (figure I.14). L'amélioration du procédé de fabrication a été atteinte par le rajout de points d'injection. Une autre solution a également été testée : il s'agit du poudrage des renforts par les nanocharges avant l'imprégnation. Cette solution de dépôt des nanocharges sur les renforts avant infusion pourrait être une alternative à la dispersion des nanocharges dans la résine dans le but de contourner les problèmes d'augmentation de la viscosité et de la filtration.

On peut également citer l'alternative de tremper les tissus de carbone (ou de verre) dans une solution de nanofibrilles de celluloses (Uribe et al. 2017). Une fois secs, les tissus contiennent un taux de nanoparticules de celluloses de 0.03wt%. Cette fonctionnalisation a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques des composites au délaminage. Il s'est avéré que les propriétés mécaniques des composites, notamment à la flexion, ont augmenté. Les observations MEB ont montré qu'il y'a distinction de phase entre fibre/cellulose et cellulose/résine. Cette méthode pourrait donc être considérée comme étant de l'enduction de la surface des fibres.

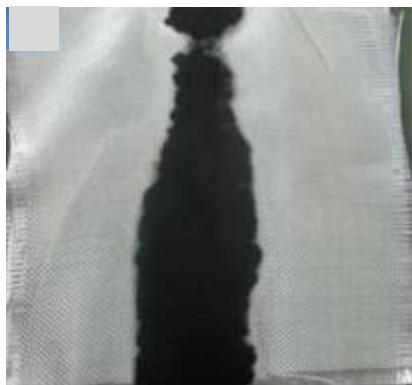


Figure I.14: Essorage du NC lors de l'infusion du composite Vinylester/verre (Hassar 2013).

Une autre alternative à la mise en dispersion des nanocharges dans la résine est l'utilisation d'un substrat (résine) porteur de nanocharges. Donc deux résines sont utilisées : une matrice

Etude bibliographique

nanochargée intercalée directement entre les couches du tissu, et une autre vierge qui servira à l'infusion. La première (nanochargée) pourrait être une résine thermoplastique mise sous forme de film. Dans ce cas, il suffit de monter en température au moment de l'infusion pour faire fondre la résine thermoplastique et fonctionnaliser le composite final. Song a utilisé le polyéthylène glycol comme porteur de NTC. La fabrication des films nanochargés est faite par voie solvant. Les films sont ensuite intercalés entre des tissus d'aramide. L'infusion de la résine époxy a été faite à chaud ce qui a fait fondre la résine thermoplastique et disperser les nanocharges dans le composite. Les propriétés mécaniques en flexion n'ont pas été affectées par la présence des NTC. Par contre, ceci a amélioré la résistance des composites à l'impact (Song 2007).

Movva et al ont comparé deux méthodes : la déposition directe des nanocharges (nanofibres de carbone NFC) sur les renforts et leur dispersion dans la résine polyester (MOVVA et al. 2009). Le but était de fabriquer des composites nanochargés (renfort mat de verre). La méthode de déposition consiste à mettre les NFC en dispersion dans de l'acétone, pulvériser la quantité souhaitée sur les renforts. Par évaporation, le solvant est éliminé et les NFC sont déposées en surface des substrats fibreux. Il s'est avéré que cette méthode (dépôt des nanocharges sur les renforts) est plus avantageuse que la mise en dispersion des nanocharges dans la résine. En effet, l'infusion de la résine nanochargée a donné une distribution clairement inhomogène des NFC (visible à l'œil nu). Ceci avec une durée d'infusion 15 fois plus longue que dans le cas de la dépose des NFC sur les renforts. Même si dans ce dernier cas, la porosité et la perméabilité des mats sont réduites par la présence des NFC. Des essais de flexion 3 points ont confirmé les meilleures propriétés des composites fabriqués par la première méthode.

Zhang et al ont aussi montré que la déposition des nanocharges directement sur le renfort permet d'éviter les problèmes de filtration. Filtration qui a pu être quantifiée : à savoir que les NPG commencent à être essorées à partir de 120mm de longueur infusée.

Ces problèmes liés à la mise en œuvre ne sont pas systématiquement cités. Certaines études (rares), ne signalent pas de problèmes particuliers lors de l'infusion. À titre d'exemple, la bonne dispersion de la résine a suffi à Quaresimin et al pour pouvoir fabriquer des composites verres/époxy+NPA sans relever de problèmes lors de l'infusion. Tout de même, les résultats de la caractérisation mécanique montrent qu'on dégrade les propriétés au-delà de 3wt% de NPA (Quaresimin et al. 2012).

I.6.2.Moulage par injection RTM (resin transfer moulding)

On peut dire que la fabrication par RTM des composites nanochargés est quasiment accompagnée par les mêmes problèmes que dans le cas d'infusion. Une augmentation de la viscosité des résines ainsi que la formation d'agglomérats de nanocharges mènent à une augmentation de la pression dans le moule. Ceci provoque une déformation des préformes sèches ainsi que l'essorage des nanocharges. Hassar a aussi travaillé sur la fabrication des composites verre/vinylester nanochargés en NC avec des concentrations allant jusqu'à 25wt%. Les problèmes de mise en œuvre par RTM ont été rencontrés (figure I.15). Les plaques fabriquées présentent une hétérogénéité en taux de nanocharges et par conséquent en propriétés électriques et mécaniques. Ces problèmes semblent inévitables avec de tels taux élevés de NC.

L'amélioration de la mise en œuvre s'est faite par optimisation de la distribution du NC dans la résine (mélangeur à haut cisaillement). D'autres solutions ont aussi été testées comme le poudrage du NC dans chaque couche de tissu et le rajout de points d'injections de la résine ; sans succès.



Figure I.15 : Distribution inhomogène du NC lors du procédé RTM (Hassar 2013)

Reia Da Costa et al ont investigué la faisabilité du procédé RTM avec des résines époxy+NTC (traités et non traités chimiquement). La mise en dispersion des NTC dans la résine a été effectuée par plusieurs méthodes. Il a été constaté qu'au-delà de 0.25wt% de NTC la solution devient très visqueuse, ce qui compromet le procédé de mise en œuvre. Même en ayant recours à des renforts unidirectionnels (UD), l'injection de la résine à des taux légèrement plus élevés que 0.25wt% a posé des problèmes. La filtration a été quantifiée par

MEB (figure I.16). Des agrégats de nanocharges sont présents dans la zone d'injection de résine. Ceci a été expliqué par le potentiel de réagglomération de NTC non traités (Reia da costa et al. 2012).

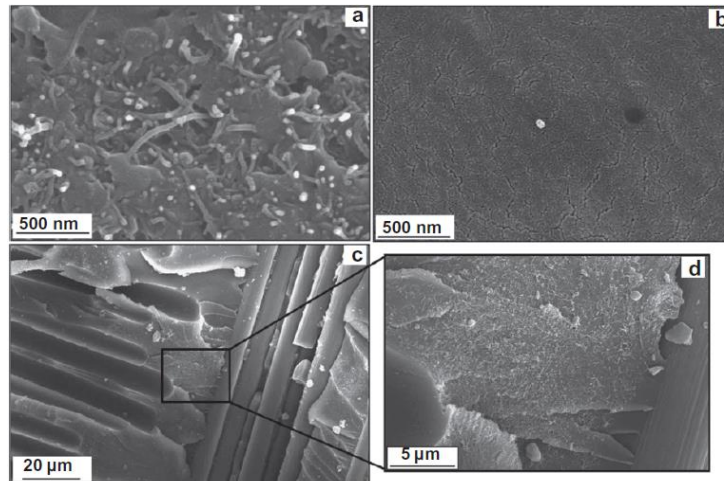


Figure I.16 : Observations MEB de composites nanochargés avec NTC non traités (a) entrée d'injection (b) sortie d'injection (c) et (d) zone interlaminaire montrant une poche de NTC (Reia da costa et al. 2012).

Cette mauvaise distribution a également été vérifiée par des essais de conductivité électrique. Elle baisse en s'éloignant de la zone d'injection du composite. Les auteurs ont enregistré une légère amélioration suite au traitement chimique des NTC.

Fan et al ont étudié l'influence de la dispersion des NTC dans la résine sur les propriétés finales du composite (Fan et al. 2004). Ces composites ont été réalisés à partir de fibre de verre. Le taux volumique de fibre est de 17%. Ceci a, bien évidemment, facilité l'injection de la résine époxy nanochargée à 3wt% de NTC. Plusieurs méthodes de mise en dispersion ont été testées. La dispersion des nanocharges par voie mécanique (mélangeur à hélices par exemple) n'a pas été capable de désagréger les NTC. Dans le cas de la mise en dispersion par voie chimique et encore mieux par ultrasons, les NTC n'ont pas été filtrés et n'ont pas présenté le phénomène de réagglomération. Au final, les résultats confirment que la méthode des ultrasons reste la meilleure méthode de mise en dispersion de NTC dans la résine.

Un résultat similaire est trouvé par d'autres auteurs. Les composites verre/époxy ont été fonctionnalisés par différents types de nanocharges (Wichmann et al. 2006). Selon les auteurs, à cause des problèmes d'essorage et de l'augmentation de la viscosité des résines les taux de nanocharges présentent des limites en vue de la faisabilité des composites. Pour les NTC, le

Etude bibliographique

taux maximal injectable est de 0.3wt%. Tandis que pour les nanocharges de silice le taux massique est de 0.5%. Avec de tels taux de nanocharges, la dispersion des NTC dans le composite semble acceptable (figure I.17). Les plus gros agglomérats de NTC ne dépassent pas 1 μ m.

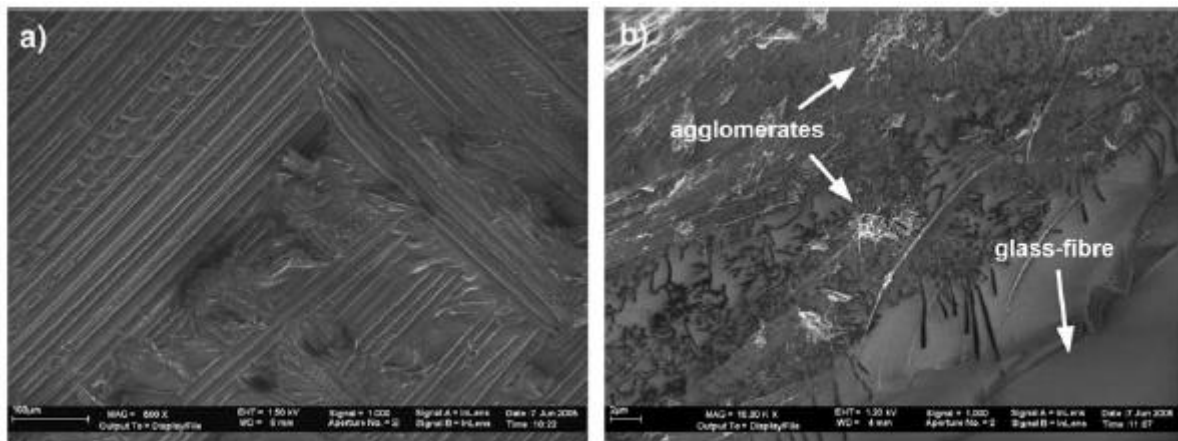


Figure I.17 : Présence de NTC dans une zone de résine autour des fibres de verre (Wichmann et al. 2006).

Ceci a été confirmé par l'amélioration des performances mécaniques. Par contre, bien que le traitement de surface des NTC améliore la dispersion dans le composite et augmente le pontage chimique entre NTC et époxy, il a été montré qu'il dégrade la conductivité électrique.

La mise en œuvre des composites verre/époxy fonctionnalisée par des NTC a aussi été traitée par Gojny et al. Le taux de NTC maximal injectable est de 0.3wt%. Les problèmes de haute viscosité et de réagglomération ont rendu impossible l'injection de la résine à plus de 0.5wt% de NTC. Ceci même dans le cas du traitement chimique de la surface des nanocharges par acide aminé. Visuellement, la distribution des nanocharges est non homogène comme le montre la figure I.18.

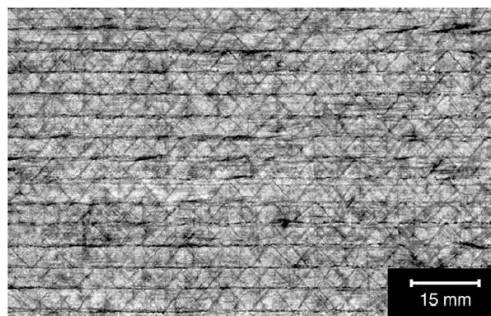


Figure I.18: Distribution non homogène des NTC lors du procédé RTM (Gojny et al. 2005).

La figure I.19 montre une fractographie des composites nanochargés. Le phénomène de réagglomération est ainsi mis en relief.



Figure I.19 : Fractographie des composites nanochargés montrant réagglomération des NTC (Gojny et al. 2005).

Il est à noter que les propriétés mécaniques en traction des composites n'ont pas été affectées. Par contre, les auteurs ont signalé une amélioration de la résistance au délaminage en mode I (essais ILSS). Ce fait a été expliqué par le renforcement de la zone inter torons, par les nanocharges. En ce qui concerne les propriétés électriques, les auteurs ont montré que le traitement chimique dégrade la conductivité électrique des NTC.

La même constatation sur l'amélioration des propriétés mécaniques à la flexion a été présentée dans les travaux de Wang et al. Ceci a été expliqué par l'influence des nanocharges sur l'imprégnation des fibres de carbone par la résine époxy. Cette amélioration est tout de même limitée à de faibles taux de nanocharges avoisinant 0.1wt% (impossibilité de dépasser 1wt% de nanocharges même en chauffant). Les observations MEB montrent une grande différence entre les composites avec et sans nanocharges. Dans le cas de composite nanochargé (0.025wt% de NTC), on remarque la présence de flocons de résine adhérents à la surface des fibres après rupture (figure I.20(b)) ce qui est moins présent dans le cas des composites de référence (figure I.20(a)). Les auteurs présumant que la présence des NTC a contribué aux pontages résine/fibre (Wang et al. 2013).

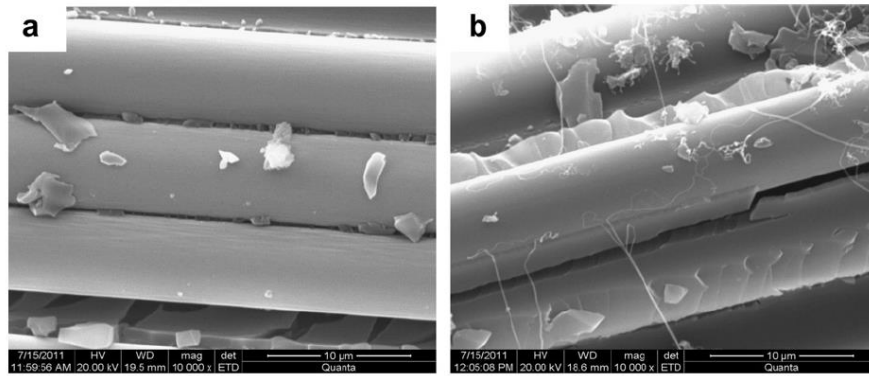


Figure I.20: Fractographie de composites carbone/époxy (a) référence (b) à 0.025wt% de NTC (Wang et al. 2013).

Les auteurs évoquent dans cette étude les mêmes problèmes cités précédemment notamment : la réagglomération, l'essorage et le freinage de l'avancée de la résine malgré la mise en dispersion des NTC par ultrasons.

Comme dans le cas de l'infusion, et afin de contourner les problèmes de filtration et de mauvaise dispersion, Van Velthem et al ont utilisé une résine thermoplastique (phénoxy) comme porteur de NTC et de NPA (Van Velthem et al. 2015). L'idée était de mettre les nanocharges en dispersion dans des films de phénoxy. Ces films seront ensuite intercalés entre les couches de renfort avant injection de la résine époxy (thermodurcissable). Le procédé RTM a été adapté afin d'assurer une migration optimale de la résine thermoplastique dans l'époxy. Les observations MEB et MET ont montré une bonne distribution des nanocharges dans la résine thermoplastique avant injection. La stabilité dimensionnelle des nanocharges dans la résine phénoxy a évité la réagglomération. Il a aussi été démontré que la migration de la résine phénoxy dans la résine époxy est complète bien avant la fin du temps de gel de la résine thermodurcissable. La fabrication des composites à renfort carbone a par contre donné des résultats contraires aux attentes. La figure I.21 montre clairement la filtration des NTC par les fibres.

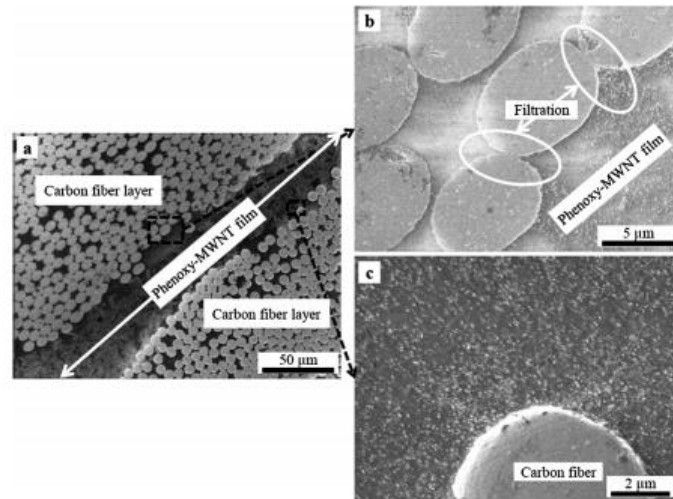


Figure I.21: Image MEB de (a) la zone interlaminaire des composites carbone/époxy+phénoxy+NTC avec le zoom sur la zone de barrière entre NTC et résine époxy (b) et (c) (Van Velthem et al. 2015).

L'essorage des NTC est expliqué par l'inaccessibilité de la résine injectée (époxy). Les fibres de carbone forment une barrière à la migration de la résine phénoxy vers la résine époxy dans la zone intertorons. Ceci a été expliqué par l'effet de colmatage des interstices par les nanocharges. La filtration des NTC (et encore moins les NPA) bloque la diffusion de la résine et la migration époxy/phénoxy. Les essais mécaniques de DCB (double cantilever beam) ont montré que l'amélioration des propriétés des composites est principalement due à la présence de la résine thermoplastique et non pas aux nanocharges. Des observations des fractographies ont montré la présence de micro porosités et des nodules de phénoxy dans ces zones.

Bai et al ont développé une méthode de déposition des NTC directement sur les renforts (Bai et al. 2017). Le tissu utilisé est en fibres de Verre. Deux méthodes de dépôt ont été comparées. On trouve la méthode par voie solvant et la CVD (chemical vapor deposition). Il s'est avéré que la CVD, donne de meilleurs résultats en conductivité électrique que la déposition par voie solvant. Les auteurs ont expliqué cela par l'alignement des NTC dans le premier cas. En effet, pour la CVD, ils ont fait pousser les NTC directement sur la surface de fibres. Ceci forme déjà un réseau de connexion dans le composite dans la direction hors plan. La percolation électrique a été enregistrée à partir de 2wt% en masse de NTC. Dans le deuxième cas, les NTC sont déposés sur la surface des tissus et non pas au sein des torons (voir figure I.22).

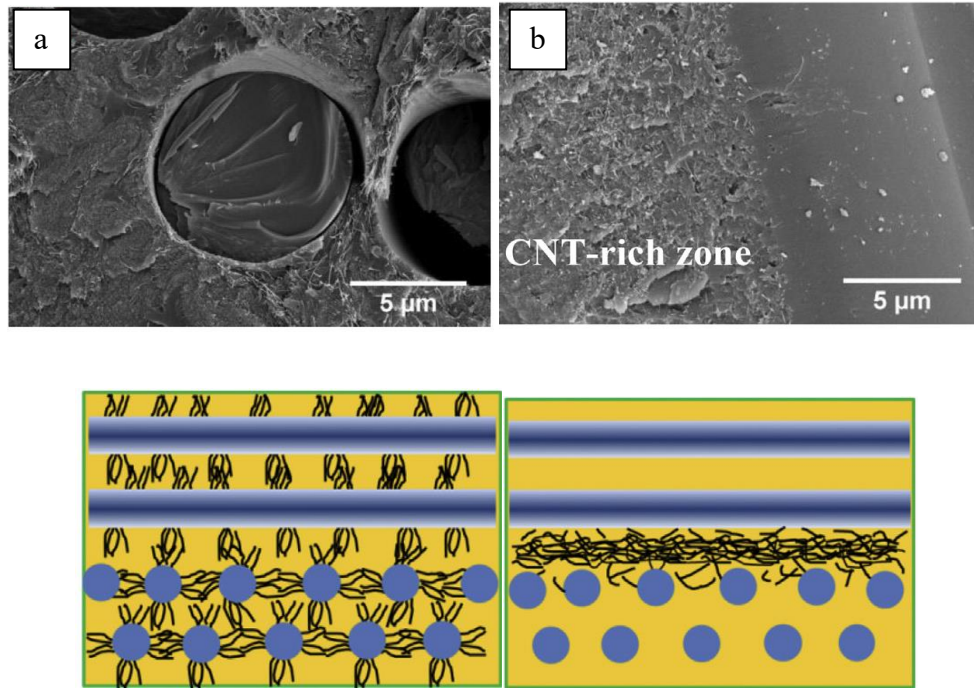


Figure I.22 : Images MEB de la distribution des NTC dans les composites par (a)CVD et (b) par voie solvant ainsi que la schématisation de chaque type de distribution (Bai et al. 2017).

Enduire les renforts par les nanocharges pourrait aussi présenter une solution intéressante pour éviter les problèmes d'essorage des NPG. Kamar et al ont donc utilisé la voie solvant pour déposer les NPG sur le tissu. L'imprégnation par la résine époxy est ensuite effectuée. Les résultats de la caractérisation mécanique montrent une amélioration des propriétés en flexion à 0.25wt% de NPG. Au-delà de ce taux, les propriétés mécaniques baissent (Kamar et al. 2015).

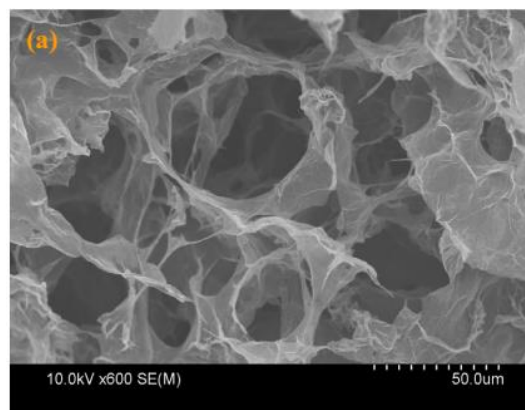


Figure I.23 : Structure poreuse à base de graphène oxyde (Teng et al. 2017).

À titre indicatif, Teng et al ont remplacé le renfort fibreux par une structure 3D poreuse synthétisée à partir de graphène oxyde (figure I.23). La taille des pores de cette structure est

de 30 μ m en moyenne. Le procédé RTM a été choisi pour former le composite final graphène 3D/époxy. L'utilisation d'un tel renfort permet, selon les auteurs, d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et électriques des composites (Teng et al. 2017).

I.6.3. Préimprégnés et autres

Vu les complications et limitations rencontrées lors de la fonctionnalisation des composites à renfort continu, par procédés d'injection (LCM), plusieurs auteurs ont testé la méthode de fonctionnalisation par monocouche. Dans ce cas, l'imprégnation se fait pli par pli. L'ensemble est ensuite assemblé par pression et/ou apport de chaleur.

À titre d'exemple, dans ces études (Alnefaie et al. 2013; Khashaba 2016a; Khashaba 2016b), l'imprégnation à la main (moulage au contact) a été utilisée pour fonctionnaliser les composites. Les couches de renfort sont trempées dans la résine nanochargée. Le surplus de résine est éliminé manuellement. Enfin, une pression est appliquée sur les couches superposées, ce qui permet de se rapprocher du taux de fibres souhaité.

Dans le même contexte, on cite les travaux portant sur les préimprégnés nanochargés. L'une de ces méthodes est de faire pousser les nanoparticules de carbone directement à la surface des monocouches de la préforme sèche. Les NTC sont particulièrement les plus utilisés dans cette application. Le brevet US 2014/0020825 décrit une méthode similaire de fonctionnalisation de composites. Dans ce brevet, l'intérêt de la fonctionnalisation est d'améliorer les propriétés mécaniques de la zone inter torons ainsi que la résistance globale à l'impact. Le dépôt des nanocharges peut aussi bien être effectué sur une face, sur les deux faces d'un préimprégné ou sur un film de résine thermoplastique (Thomas K. Tsotsis 2014).

D'autres études se sont intéressées à ces applications. Les NTC sont fabriqués (par CVD) directement sur un substrat en silicium ou en silicone (Gürkan & Hülya 2016; Garcia et al. 2007; Garcia et al. 2008). Le rajout des nanocharges peut se faire donc à la main (Gürkan & Hülya 2016) après avoir dissout les NTC dans un solvant. Il y a aussi la possibilité de faire dérouler un rouleau de préimprégné sur le substrat contenant les NTC (Garcia et al. 2008). Cette méthode permettra de garder l'alignement des NTC. La longueur des NTC peut être contrôlée. Selon les auteurs, une longueur supérieure à 20 μ m compromet les propriétés mécaniques du composite final. La fonctionnalisation des composites est dans ce cas un renforcement de la zone interlaminaire (voir figure I.24).

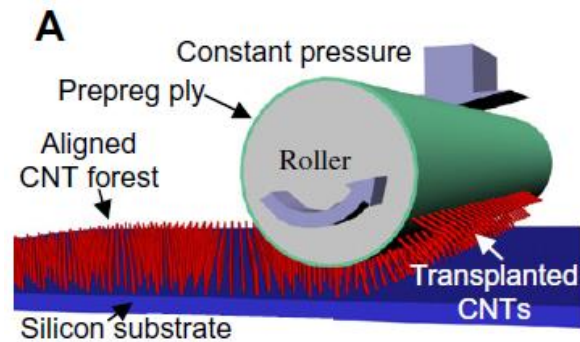


Figure I.24: Mode de transfert des NTC aux préimprégnés par déroulement (Garcia et al. 2008).

Toujours dans la même démarche, Zhang et al ont déposé des NTC sur des préimprégnés via la méthode de revêtement pas pulvérisation (spray coating). Les NTC sont mis en dispersion dans un solvant (méthanol) et par ultrasons. Cette solution sert à alimenter le système de pulvérisation. La position des préimprégnés par rapport au pulvérisateur ainsi que les paramètres de contrôle du jet sont adaptés pour améliorer l'homogénéité du revêtement. Les substrats sont chauffés pendant la phase de pulvérisation afin d'assurer l'évaporation rapide du solvant. Les composites sont ensuite fabriqués par thermocompression sous vide. Le taux de NTC déposé est de 0.047wt%. Selon les auteurs (H. Zhang et al. 2015), ce taux est suffisant pour améliorer la résistance au délaminage ainsi que la possibilité de suivre l'endommagement par l'enregistrement de la variation de la résistance électrique.

I.7. Suivre de l'endommagement et de la déformation mécanique

Il est évident que l'amélioration des propriétés électriques et thermiques des matériaux présente un énorme avantage. Dans le cadre industriel, des composites conducteurs trouveraient leurs applications dans des domaines comme : les boîtiers électroniques dans les avions (dégagement de la chaleur), bords d'attaques ailes d'avions et pales d'éoliennes (dégivrages), retour de courant pour remplacer les câbles en cuivre, protection contre la foudre, etc. D'un point de vue académique, les recherches se focalisent sur ces aspects électriques et thermiques. Un autre volet serait aussi dans la fonctionnalisation pour le transport d'information externe notamment la fonctionnalisation pour le suivi d'état d'endommagement des matériaux (information interne). Ceci étant un axe de recherche en cours de développement afin de présenter une alternative aux méthodes intrusives. En effet, il est possible d'intercaler des capteurs au moment de la mise en œuvre. Ces capteurs peuvent être des pastilles piézo-électriques (Yan & Yam 2002) ou des fibres optiques (Papantoniou et al. 2011; Torres et al. 2011). Ceci, certes, permet de récupérer un signal électrique 'propre'

Etude bibliographique

contenant l'information sur l'état du matériau. Mais, et comme on vient de l'annoncer, ces méthodes sont intrusives et le rajout de ces capteurs est en général accompagné d'une baisse des propriétés mécaniques.

Il est connu que les composites à fibres de carbone peuvent être utilisés comme capteur de déformation mécanique. Ceci en profitant du caractère piézorésistif de ces fibres (Todoroki et al. 2006). Dans ces travaux les auteurs ont étudié la détection de micro fissures d'un composite carbone/époxy. Le caractère piézorésistif des fibres de carbone permet de suivre les déformations dans le domaine élastique. La résistance résiduelle indique la fissuration de la résine.

A. Todoroki s'est particulièrement intéressé à cette problématique dans plusieurs études (Todoroki et al. 2009; Todoroki, M. Tanaka, et al. 2002; Todoroki & Tanaka 2002; Todoroki, Y. Tanaka, et al. 2002; Todoroki et al. 2003). On retiendra de ces travaux que la méthode de 'electric resistance change' est possible dans le cas de composites à fibres de carbone. Ce qui fait que le rôle des nanocharges est d'améliorer la répétabilité des essais en termes de variation de la résistance électrique (H. Zhang et al. 2015).

Boger et al ont travaillé sur la sensibilité des composites verre/époxy nanochargés avec des NTC et du NC (Boger et al. 2008). Les résultats obtenus montrent que la résistance électrique est un indicateur du délaminage même si on la mesure dans la direction des fibres. Les auteurs ont montré que la résistance électrique est sensible à la déformation mécanique (même à de faibles niveaux de déformation : 0.02%). Le NC est moins efficace dans l'amélioration de la conductivité électrique des composites que les NTC. Mais, il est plus efficace pour détecter l'endommagement. Cette différence entre ces deux nanocharges est expliquée par la différence de forme mais surtout l'atteinte de la percolation. La percolation dépassée en taux de nanocharges, les auteurs supposent que les chemins sont redondants ce qui rend le matériau moins sensible à la sollicitation mécanique. L'étude a été étendue à l'étude de l'endommagement en fatigue des matériaux. L'alignement des NTC a été effectué dans le sens perpendiculaire aux fibres (champ électrique au moment de la mise en œuvre). Ceci a permis d'améliorer la conductivité dans l'épaisseur des composites.

H. Zhang et al ont étudié la corrélation entre l'endommagement des composites carbone/époxy nanochargés par NTC et la variation de sa résistance électrique (H. Zhang et al. 2015). L'essai effectué est le DCB (double cantilever beam). Le signal électrique est récupéré entre les deux lèvres d'amorçage du délaminage comme indiqué dans la figure I.25.

Les auteurs ont mis en évidence une forte corrélation entre les variations de la résistance électrique avec celle de la force appliquée dans le cas de matériaux nanochargés. Les NTC confèrent aussi aux matériaux composites une répétabilité de la variation du signal électrique au cours du chargement mécanique.

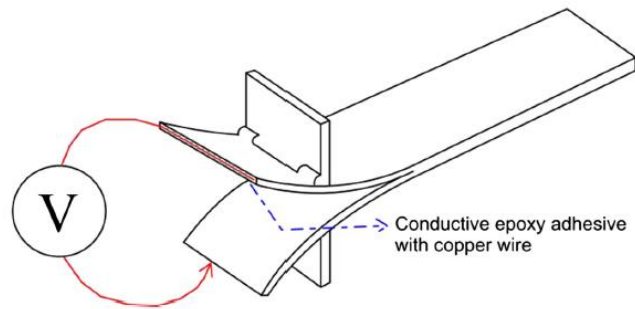


Figure I.25: principe de suivi de la variation de la résistance électrique le long de l'essai DCB (H. Zhang et al. 2015).

Le rôle des nanocharges est donc clair dans le cas des composites à fibre de carbone. Dans le cas de composite à fibres de verre, les nanocharges rendent possible la totalité de la démarche tout en conférant une conductivité suffisamment haute aux matériaux. Wichmann et al ont démontré que la fonctionnalisation des composites verre/époxy permet le suivi de la déformation mécanique par le moyen de la variation de la résistance électrique (Wichmann et al. 2006). Il a également été démontré que l'alignement des NTC par champs électrique lors de la phase de mise en œuvre permet d'améliorer les propriétés électriques des composites.

Kupke et al ont montré que les composites verre/époxy nanochargés avec du NC sont aussi performants que les composites carbone/époxy dans la détection d'endommagement par la méthode résistive. Les auteurs ont montré qu'il est possible de détecter le niveau de chargement mécanique ainsi que les endommagements par le moyen du suivi de la variation de la résistance électrique (Kupke et al. 2001).

I.8. Conclusion

Il y'a un intérêt majeur dans la fonctionnalisation des composites par les nanocharges. Les nanoparticules permettent de raffiner la structure hiérarchique d'un matériau. Vues comme des renforts, leur taille présente un atout dans la structure des composites. En effet, la surface interfaciale augmente. Ceci renforce la capacité de transfert d'effort entre la matrice et les nanoparticules. Évidemment, l'apport sur la tenue mécanique est certain en tenant en compte

Etude bibliographique

des taux rajoutés. L'amélioration des propriétés électriques et thermiques sera donc notre objectif principal. La question qu'on essaiera d'y répondre serait quant à l'apport des nanocharges conductrices ; sachant que les composites à fibres continues carbone sont considérés comme semi-conducteur dans les meilleurs des cas (10^1 - 10^2 S/cm), serait-il possible d'atteindre des ordres de grandeurs de matériaux conducteurs (10^4 - 10^5 S/cm) ?

Si on se focalise sur les nanocharges conductrices, le renforcement à l'échelle nano est considéré comme une fonctionnalisation. Les composites classiques ont fait leur preuve concernant la tenue mécanique excellente couplée à une masse volumique basse. Le handicap de conductivité électrique et thermique pourrait donc être pallié. Dans le cas des nanocharges de carbone conductrices, on a mis en relief l'efficacité des NTC. Malgré leur mise en œuvre difficile, ces nanocharges peuvent améliorer la conductivité des matériaux à des taux très bas. On a aussi montré le potentiel du NC, comme étant des nanocharges à prix très intéressant avec une valeur ajoutée considérable aux matériaux.

La fonctionnalisation dépend essentiellement de la mise en œuvre. Ce qu'on retient des travaux existants est l'importance de l'étape de la mise en dispersion des nanocharges dans la résine. Les étapes qui suivent et notamment l'imprégnation des renforts par la résine nanochargée sont aussi déterminantes. D'ailleurs, dans le cas des composites nanochargés à fibres continus, toute la communauté scientifique admet les difficultés rencontrées. En effet, la mise en œuvre est généralement compromise par des problèmes de filtration des nanocharges et de formation d'agglomérats dans le composite final. Dans notre étude, l'un des verrous majeurs réside dans la mise en œuvre des composites à matrice nanochargée et à renfort continu à des coûts raisonnables. Les limites en termes de taux maximum de nanocharges à mettre en place ne sont pas explicites dans la littérature, on a donc mené un travail exploratoire (en termes de taux de nanocharges) qui sera explicité par la suite.

La fonctionnalisation des composites a pour but d'ouvrir d'autres volets d'applications pour ces matériaux. L'idée est donc de mettre en œuvre des structures actives 'smart composites'. La possibilité est déjà présente dans le cas des composites à renfort carbone. L'apport des nanocharges intervient en termes de stabilisation de l'information électrique récupérée. Un autre défi important dans cette étude est de mettre en place une démarche expérimentale permettant, d'abord de récupérer un signal électrique 'propre' le long du matériau. Puis, il faut faire ressortir la relation entre le signal électrique et réponse mécanique des composites.

II. Mise en œuvre des composites

II.1. Introduction

Comme il a été évoqué précédemment, l'incorporation des nanocharges dans les composites par voie liquide pose énormément de problèmes en termes de filtration des nanocharges par les renforts tissés, et l'augmentation des viscosités des résines nanochargées. Le premier verrou à lever dans ce projet était donc d'améliorer l'imprégnation des composites à matrice nanochargée.

Notre choix s'est rapidement fixé sur la thermocompression. Ce choix était principalement motivé par la possibilité de pouvoir contrôler le taux de nanocharges au sein de chaque pli du composite. De plus, en ayant recours à la thermocompression, l'homogénéité de la distribution des nanocharges par pli est assurée (pas de filtration au niveau du pli supérieur). En effet, chaque couche de fibres sèches est intercalée entre deux couches de résine nanochargée.

Néanmoins, malgré les nombreux avantages des composites à matrices thermoplastiques, la principale contrainte pour ces matériaux réside dans le procédé lui-même. De nombreux problèmes, encore non résolus, sont rencontrés avec ce procédé (de Luca et al. 1998; Gibson & Manson 1992). À titre d'exemple, Vieille et al ont montré que la thermocompression des composites PEEK/carbone donne lieu à des composites à 1% de porosité avec des zones interfaciales riches en résine (Vieille et al. 2014). Souvent, le risque que l'imprégnation incomplète au cœur des torons est élevé. À titre d'exemple, Xu et al dans leur étude (Xu et al. 2016), montrent le blocage de la résine autour des mèches (figure II.1). L'imprégnation a été améliorée par un traitement chimique des fibres de carbone avant imprégnation.



Figure II.1: Fibre sèche dans un composite PA/carbone obtenu par thermocompression (Xu et al. 2016).

D'autres études sur la mise en œuvre des composites carbone/matrice thermoplastique gardent les protocoles de mise en œuvre en confidentialité (Vieille et al. 2014). On souligne surtout une interface fibre /matrice présentant des porosités comme on peut le voir dans la figure II.2

(Cazaux 2017). L'utilisation des nanocharges dans notre cas augmentera encore plus la complexité de la tâche.

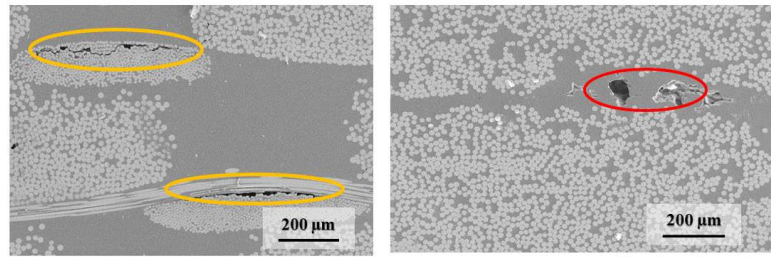


Figure II.2 : Microscopies d'une plaque réalisée par thermocompression (Cazaux 2017).

Dans ce chapitre, la démarche expérimentale permettant la mise en œuvre des matériaux composites sera détaillée. On présentera ensuite les résultats de la caractérisation des matériaux fabriqués. L'influence des paramètres de fabrication de ces matériaux sur leurs propriétés sera aussi abordée.

II.2. Les matériaux

Les matériaux composites sujet de l'étude ont été fabriqués à partir de tissus carbone, ayant une architecture de satin de 5 et une masse surfacique de 500g/m². Les torons de ces tissus sont constitués de 6000 filaments (6K).

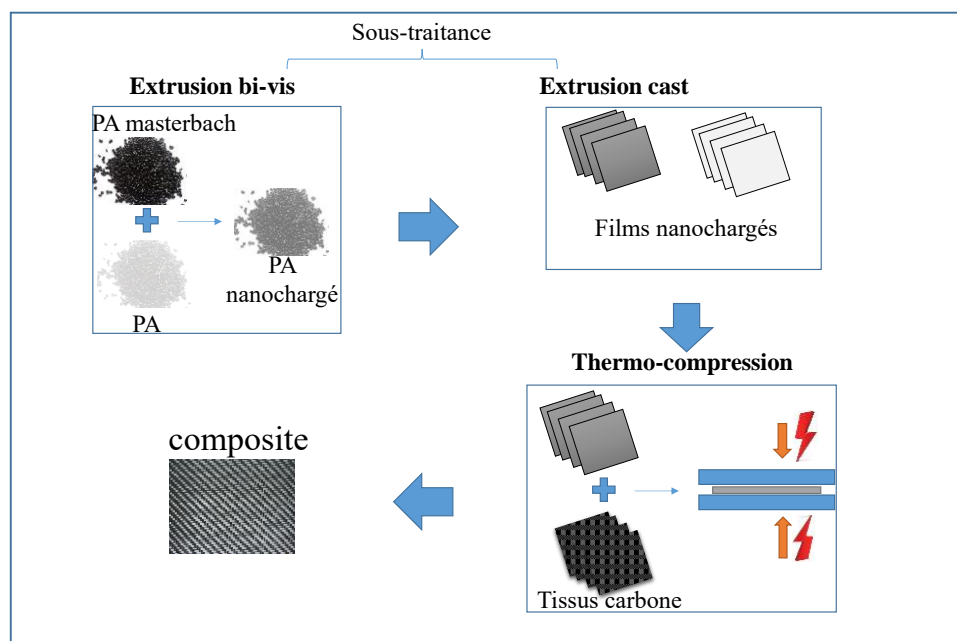


Figure II.3: Les étapes de mise en œuvre des composites à résine thermoplastique par thermocompression.

Mise en œuvre des composites

Dans le procédé de la thermocompression, ces tissus sont intercalés avec des films de résine. Ces films sont obtenus par extrusion cast (extrusion filière plate). L'incorporation des charges à la matrice est faite par extrusion bi-vis. Le schéma de principe ci-dessus résume les principales étapes suivies pour la mise en œuvre.

II.2.1. Les Matrices

Dans ce qui suit, nous allons présenter les matrices utilisées (non chargées et chargées) et leurs propriétés physiques. La démarche entreprise pour la réussite de la fabrication des plaques composites passe par : la maîtrise des températures de transition vitreuse, de fusion et de dégradations et l'évaluation de la viscosité en fonction de la température (matrice nanochargée et vierge). Nous appréhendons les fortes viscosités qui empêcheraient une bonne imprégnation des tissus, et la recherche de hautes températures (qui permettraient de réduire les viscosités) risque de dégrader la matrice.

La résine choisie est un polyamide 6. Au niveau de l'extrusion bi-vis, trois types de granulés ont été utilisés : des granulés de polyamide 6 de la marque DOMO ayant la référence AQL34, grade extrusion, des granulés de polyamide 6 mélangés avec du noir de carbone de la marque PREMIX ayant la référence PRE-ELEC1411, et enfin, les granulés de polyamide 6 mélangés avec des nanotubes de carbone de la marque GRAPHISTRENGTH C M6-25 contenant 25wt% en NTC de type MW (multi-walled).

Dans le cas du PRE-ELEC1411 (noir de Carbone), seules les valeurs de conductivité électrique de ce polymère nous ont été communiquées (<50 Ohm.cm), sans plus de détails concernant le taux de noir de carbone incorporé. Par conséquent, celui-ci a été déterminé par une analyse thermogravimétrique qui nous a permis par la même d'obtenir la température de dégradation de ce polymère. La figure II.4 montre que le taux du noir de carbone incorporé (par extrusion bi-vis) est de 32wt% ($\pm 1\%$). Il est à noter que cette courbe représente un exemple pris dans une série d'essais effectués avec des répétitions égales à 5 échantillons pour chaque type de résine.

Outre cette température de dégradation, deux autres températures de transition sont à considérer, la température de transition vitreuse (température de passage d'un état vitreux à un état caoutchouteux) et la température de 'fusion' (température à laquelle le polymère fond). Ces deux températures de transition sont obtenues par des essais de DSC.

Mise en œuvre des composites

Ces trois températures sont très importantes à prendre en compte dans la mise en forme des polymères thermoplastiques. Si on prend l'exemple d'une application similaire à la nôtre (l'extrusion), il est commun que le fourreau (organe de l'extrudeuse contenant les vis d'extrusion et dans lequel le polymère subit le changement d'état) soit porté à une température dépassant de 20-30°C celle de la fusion. Ainsi, même si les polymères sont de faibles conducteurs thermiques, la température à l'intérieure du fourreau sera supérieure à la température de fusion.

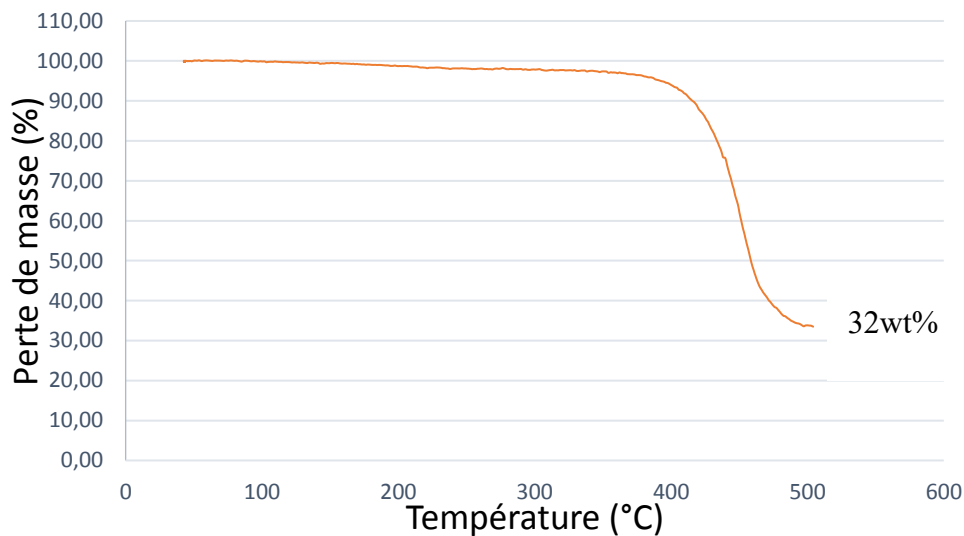


Figure II.4: Exemple de courbe TGA du polyamide compound PRE-ELEC1411.

D'autre part, la dégradation de la matrice commence à partir de 400°C (figure II.4). De plus, il a été indiqué par les fabricants de ces matrices qu'il est souhaitable de ne pas dépasser 300°C dans le processus de mise en œuvre. Pour toutes ces raisons, la limite maximale de la plage de température qu'on s'est fixée est de 300°C.

Dans cette démarche nous avons fait des essais de DSC pour les trois matériaux utilisés dans notre étude. Les figures II.5, II.6 et II.7 montrent les résultats de la DSC effectués sur les granulés de polyamide pur et nanochargés. S'agissant d'un polyamide 6, le changement de pente annonciateur de la Tg dans la DSC est difficilement détectable (Millot et al. 2015). Il est à noter que chaque courbe représente un exemple pris dans une série d'essais effectués avec des répétitions égales à 5 échantillons pour chaque type de résine. Les écarts types entre les températures déterminées ne dépassent pas 2°C et qui est nettement inférieur à celui des machines utilisées.

Mise en œuvre des composites

D'après les résultats de la DSC, les nanocharges de carbone n'ont pas un effet notable sur les températures de transition du PA6. Pour les trois échantillons testés (PA6, PA6+NC, PA6+NTC) la température de transition vitreuse est aux alentours de 46°C. La température de fusion est de 225°C. En référence à ce qui a été dit sur la transformation des polymères, et compte tenu des T_f obtenues pour nos matériaux, l'idée serait de fixer une plage de température de travail approximativement entre 250°C (T_f+25) et 300°C.

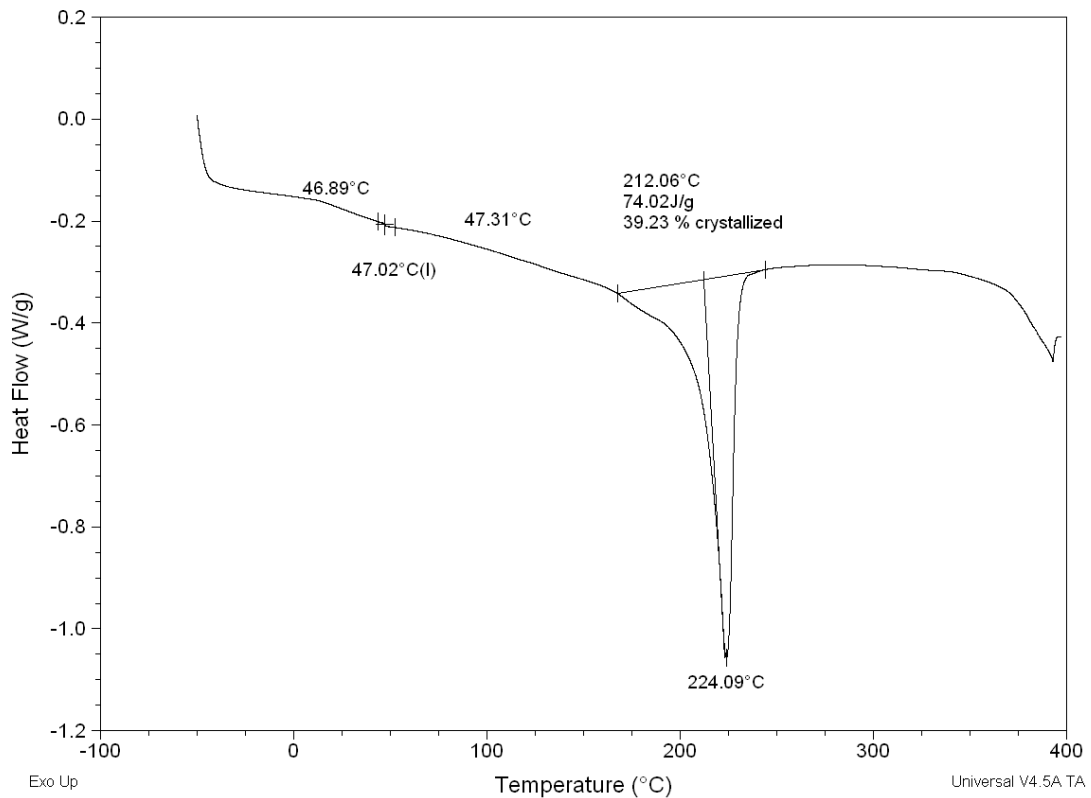


Figure II.5: Cycle de DSC du PA6.

Mise en œuvre des composites

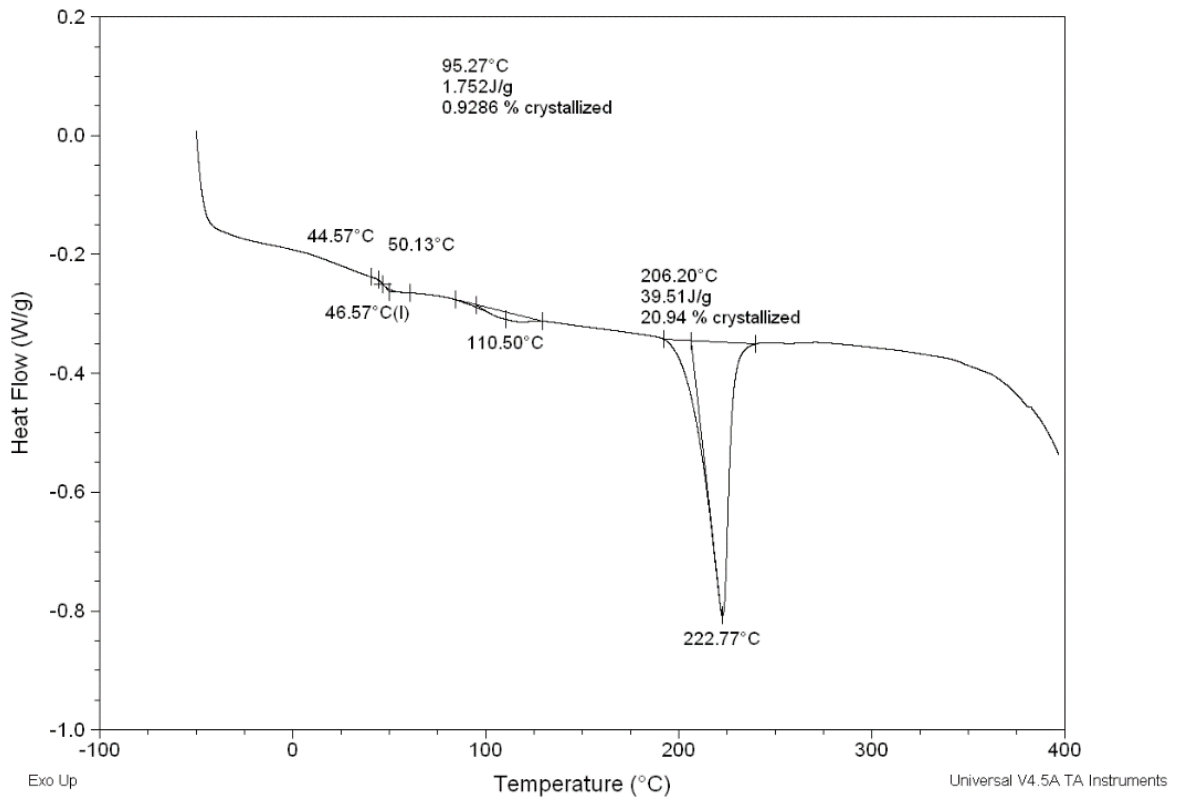


Figure II.6: Cycle de DSC du PA6+32wt% de NC.

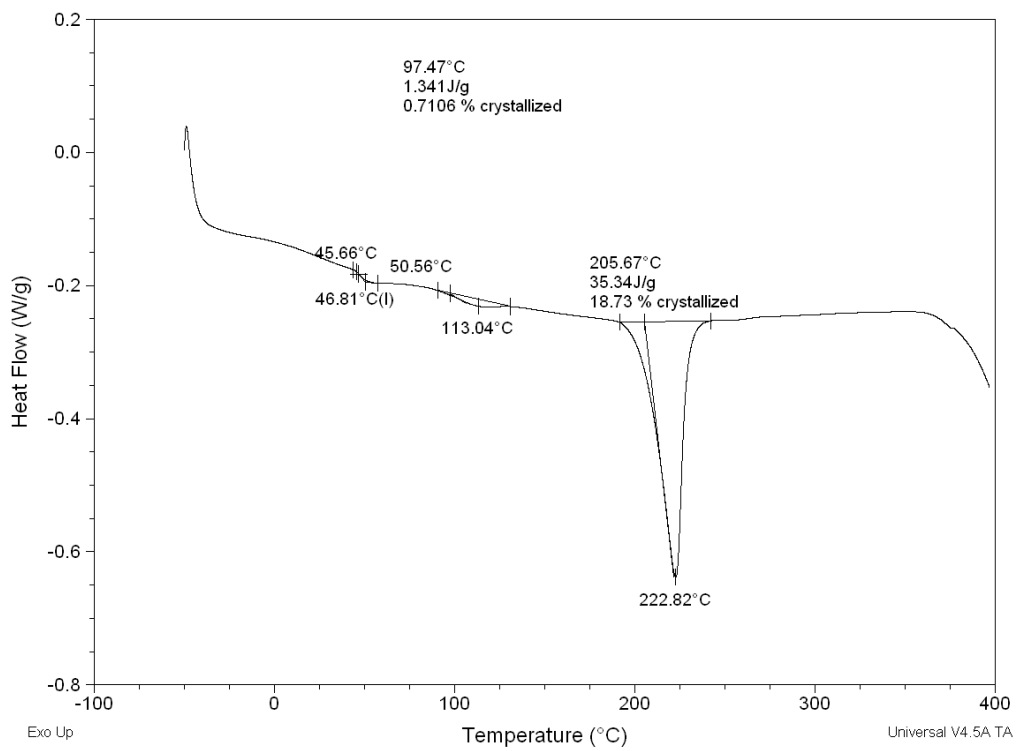


Figure II.7: Cycle de DSC de PA6+25wt% de NTC.

II.2.2. Les films

La fabrication des films par extrusion cast a été réalisée en sous-traitance chez un transformateur de polymère (Vplast, Haute-Loire). Compte tenu de la très haute viscosité à l'état fondu des compounds initiaux (32% de NC et 25% de NTC), la réalisation de films pour ces compounds n'a pas été possible. De plus il n'était pas raisonnable, compte tenu de la littérature, de travailler à ces taux de charges. Nous avons dû procéder à des dilutions de concentration par extrudeuse bi-vis. Pour le NC, à partir de 32wt% nous avons réalisé des granulés de 16 et 8wt%. 16wt% de NC consistait au taux maximum possible en extrusion cast. Le choix de ce taux nous permet donc d'obtenir la borne supérieure de concentration de nanocharge. On a donc choisit un second taux intermédiaire de 8wt% de NC pour enrichir notre étude.

Dans le cas des NTC, la concentration initiale a été divisée par 10, pour atteindre une concentration finale de 2.5wt%. Un seul taux de NTC nous a été imposé à cause de la disponibilité tardive de ces résines.

En résumé, les matériaux composites de notre étude ont été fabriqués à partir de quatre films polymères : PA6, PA6+NC à 8 et 16wt%, PA6+NTC à 2.5wt%.

II.3. Propriétés des films

II.3.1. Propriétés rhéologiques

L'étape préliminaire à la définition du protocole de fabrication consiste à définir les propriétés rhéologiques des thermoplastiques sujets de l'étude. Ceci a été réalisé avec un rhéomètre AntonPaar MCR502 pour des tranches de température allant de 250°C à 300°C. Nous avons rencontré des difficultés pour obtenir les courbes de viscosités des matériaux à fort taux de concentration : 16wt% en NC et 2.5wt% en NTC. La figure II.8 donne la variation de la viscosité en fonction de la température pour les deux autres matériaux.

Mise en œuvre des composites

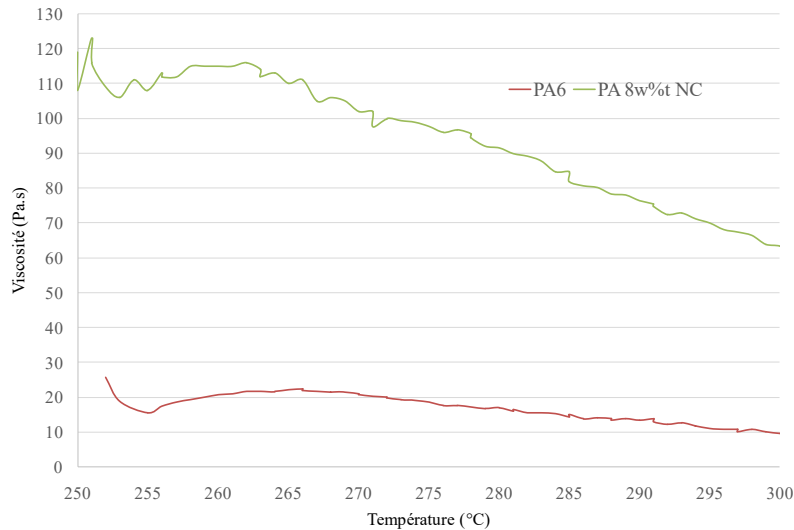


Figure II.8: Viscosité du PA6 à 0 et 8 wt% de nanocharges en fonction de la température.

On constate que les nanocharges augmentent significativement la viscosité du polyamide (à 250°C, passage de 25 à 100 Pa/s avec 8wt% de NC). On constate aussi que la viscosité baisse en fonction de la température. Pour le PA6+8wt% de NC et entre 250°C et 300°C, la viscosité a considérablement baissé (à peu près 50%).

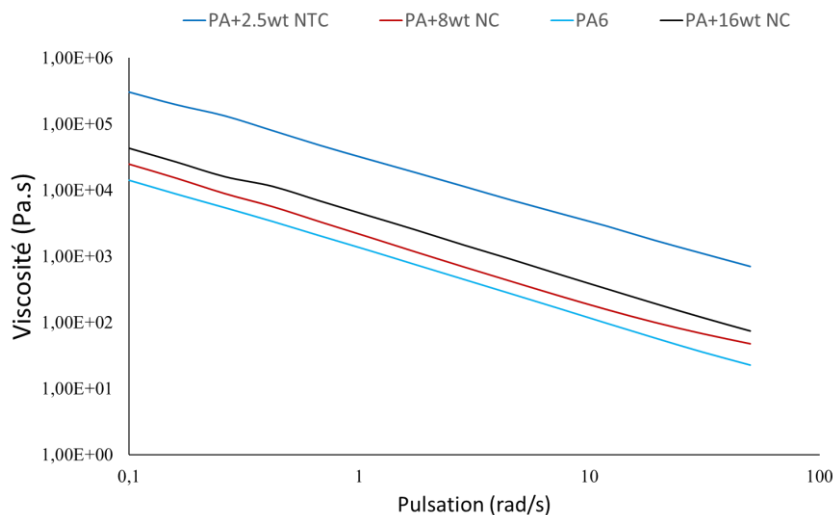


Figure II.9: Viscosités complexes du PA6 nanochargé à 300°C en fonction de la pulsation.

Les essais rhéologiques oscillatoires quant à eux, étaient faisables pour tous les taux de nanocharges. On a donc effectué ces tests avec balayage en fréquence à 250°C, 275°C et 300°C. Prenons l'exemple à 300°C, la variation de la viscosité en fonction de la fréquence de cisaillement pour différents taux de nanocharges est représentée dans la figure II.9. Il est à

noter que chaque courbe représente un exemple pris dans une série d'essais effectués avec des répétitions égales à 3 échantillons minimum pour chaque type de résine.

On remarque que la viscosité complexe baisse avec l'augmentation de la fréquence de cisaillement. Ceci est dû à l'effet de fluidification par cisaillement (shear thinning). Dans la littérature, on l'explique par la différence de vitesse entre les molécules de polymère soumises à différents taux de cisaillement (Bai et al. 2014).

Sur cette figure on constate que le PA6 a, comme les autres compositions, un comportement non-Newtonien. Ceci est paradoxal sachant que ce matériau est connu pour avoir un comportement Newtonien. Ce comportement particulier est très probablement provoqué par l'extrusion cast (lors de la fabrication des films) qui aurait modifié l'organisation des macromolécules. Cette hypothèse a été vérifiée à travers des mesures de viscosité sur les granulés initiaux (extrusion bi-vis avant extrusion cast). Comme le montre la figure II.10, on voit bien que le PA6 a un comportement de type Newtonien.

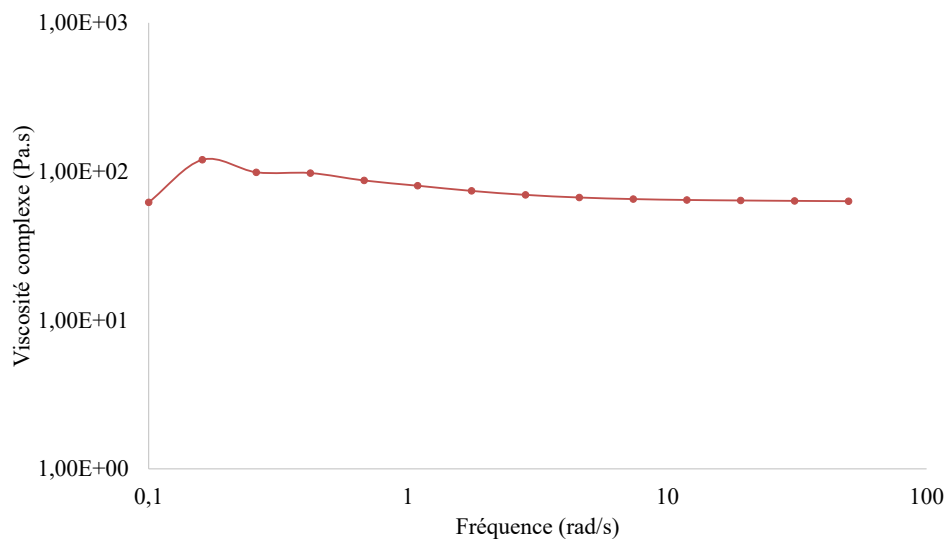


Figure II.10: Viscosité des granulés de PA6 à 300°C.

Un paramètre nous intéresse particulièrement, c'est la viscosité complexe à faible taux de cisaillement appelée viscosité à zéro cisaillement (proche de zéro). En effet, dans notre procédé de fabrication, le cisaillement est très faible (faible gradient de vitesse). Le tableau II.1 représente les viscosités à zéro cisaillement pour les matériaux de l'étude et à différentes températures.

matériaux	viscosité (Pa.s) à 250°C	viscosité (Pa.s) à 275°C	viscosité (Pa.s) à 300°C
PA6	1,22E+05	8,50E+04	1,40E+04
PA6+8wt% NC	1,68E+05	8,70E+04	2,47E+04
PA6+16wt% NC	2,18E+05	1,38E+05	4,30E+04
PA6+2,5wt% NTC	5,07E+05	4,09E+05	3,04E+05

Tableau II.1 : Viscosités des matrices à cisaillement zéro à différentes températures (cisaillement 0.1/s).

Le PA6 nanochargé avec des NTC est le plus visqueux parmi toutes les matrices testées. L'effet de la température sur la viscosité de ce matériau n'est pas très prononcé. A l'encontre du PA+NC, pour lesquels l'effet de la température est important entre 275-300°C. En dessous de 275°C, cet effet sur la viscosité à faible gradient de vitesse est moins important pour toutes les matrices.

II.3.2. Propriétés thermodynamiques

Grâce à la DSC, autre que les températures de transition, on a pu estimer l'effet du couple temps-température sur le comportement des matrices (figure II.11). L'idée est de déterminer l'influence du cycle de fabrication sur les propriétés thermodynamiques résiduelles des résines (propriétés de la résine suite au cycle de fabrication).

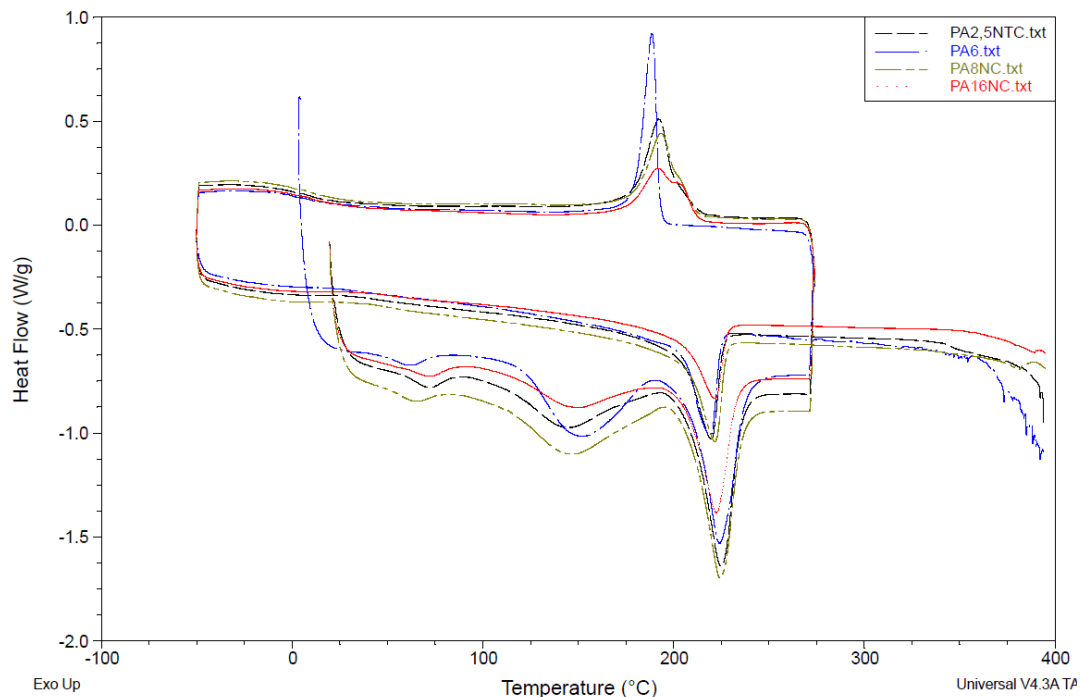


Figure II.11: Cycles DSC du PA6 pur et nanochargé suite aux cycles de fabrication.

Mise en œuvre des composites

Un premier cycle a donc été effectué avec les paramètres d'un cycle moyen de fabrication. La température choisie est de 275°C. Le cycle consiste en une montée en température, un maintien à la température de travail, ensuite le refroidissement. Après ce cycle, une deuxième phase est entamée. Cette dernière servira à déterminer les propriétés résiduelles thermodynamiques des matrices en question.

Dans le tableau II.2 on regroupe les informations recueillies issues des essais de DSC.

	Tg (°C)	Tint (°C)	Tf1 (°C)	Tc (°C)	Tf2 (°C)
PA6	62	152	224	188	219
PA+8wt%NC	66	147	224	193	221
PA+16wt%NC	72	151	222	192	221
PA+2.5%NTC	72	145	224	192	219

Tableau II.2: températures de transition du PA6 pure et nanochargés.

On note par :

Tg : température de transition vitreuse.

Tint : température du second pique intermédiaire avant fusion.

Tf1 : température de fusion pour le premier cycle.

Tc : température de cristallisation.

Tf2 : température de fusion pour le second cycle.

Pour tous les mélanges de PA, on remarque que le cycle de fabrication a principalement trois effets :

- Une légère baisse de la température de fusion.
- Le pique de fusion est moins important.
- La disparition presque totale des pics de transitions vitreuses (deux pics).

Ce qu'on retient de cette démarche est que mis à part l'effacement de l'historique thermique des polymères, le maintien pendant 1h à 275°C n'a presque pas affecté les propriétés de la matrice.

II.4.Fabrication des plaques composites : matériels et méthodes

La fabrication des plaques composites a été réalisée par une presse à plateaux chauffants. Les principales caractéristiques de cette presse sont une température maximale de 350°C, des plateaux 450*450 mm et une pression maximale de 180 bar.

II.4.1.Méthodes de mise en œuvre

Comme annoncée précédemment, la méthode de mise en œuvre est le film stacking. À partir des films et tissus découpés selon les dimensions du composite final souhaité, on effectue le séquençement désiré : alternance entre couches de tissu et couches de films. Le nombre de couches utilisées dépend du taux volumique de fibre visé dans le composite. La formule 1 donne la relation entre le taux de fibre et le nombre de couches de tissu.

$$V_f = (N * M_s) / (\rho_f * e) \quad [\text{II-1}]$$

Avec :

V_f : taux volumique des fibres.

N : nombre de couches de tissu.

M_s : grammage du tissu ; dans notre cas 0.5 Kg/m².

ρ_f : masse volumique de la fibre, dans notre cas on a considéré la valeur de 1760 Kg/m³ pour la fibre de carbone.

e : épaisseur de l'entrefer qui est de l'ordre de 0.003m.

De même que le nombre de couches de films à utiliser est déduit de la formule 2.

$$N_m = (1 - V_f) * (\rho * e) / M_m \quad [\text{II-2}]$$

Avec :

N_m : nombre de couches de films de la matrice.

ρ : densité de la matrice.

M_m : masse surfacique de la matrice.

Dans notre étude, avec un tissu satin de 5 carbone, on a visé un taux de fibre théorique de 50%. Ce qui donne un nombre de plis entre 5 et 6 selon la configuration.

Le protocole de mise en œuvre dont les grandes lignes sont présentées ci-dessous a été appliqué à deux configurations ; cadre (figure II.12) et moule fermé (figure II.17). Dans la

Mise en œuvre des composites

première méthode, on a eu recours à un entrefer (cadre) pour contenir le composite et lui conférer son épaisseur finale. La deuxième méthode consiste à remplacer le cadre par un moule et un contre moule. Les principales précautions à prendre lors de la préparation des plaques sont résumées dans ce qui suit :

- La découpe des tissus, des films et de la bâche à vide (fabrication avec cadre) ont été faites selon la taille du moule utilisé.
- Le séquençement : alterner entre les couches de tissu et de matrice. S'assurer que les faces externes soient de la matrice ; ceci implique que la première et la dernière couche soient couvertes de résine afin d'éviter un mauvais état de surface.
- L'ensemble des tissus et des films doit être couvert par la bâche à vide puis posé dans le cadre ou posé directement dans le moule (traité à l'avance par un agent démoulage).
- Dans le cas de la fabrication par cadre, les thermocouples de suivi de la température de fabrication sont positionnés avant de fermer la bâche à vide par le moyen du joint d'étanchéité. La vérification de l'étanchéité de la bâche à vide doit être effectuée.
- Dans le cas de la fabrication par moule fermé, le contre moule est posé tout en veillant à garder l'alignement des couches.

La thermocompression par cadre, nécessite l'usage de films de mise sous vide ayant une bonne tenue en température. Dans notre cas on a utilisé un film Polyimide (50 μ m d'épaisseur, température maximale 400°C) de chez Diatex POLYIMIDE HM. Le joint d'étanchéité doit également résister à de telles températures. Pour cela on a utilisé le joint SMS5160 résistant à 390°C également de chez Diatex.

Dans les procédés de thermocompression utilisés, nous avons essentiellement fait varier trois paramètres : la température des plateaux chauffants, la pression et la durée du cycle. Les protocoles expérimentaux incluant ces trois paramètres ont été modifiés et améliorés progressivement selon l'expérience acquise le long de l'avancement des travaux. La qualité des plaques était appréciée selon la qualité d'imprégnation inter et intra torons essentiellement (espace plus difficilement accessible aux nanocharges).

Pour se faire, des observations microscopiques ont été entreprises. Ceci dans le but d'apprécier, qualitativement, les porosités, leurs types ainsi que leur localisation. Pratiquement, un microscope optique de type Olympus BX41M pour descendre à l'échelle des mèches a été utilisé. Le choix d'une telle méthode est expliqué par les faibles taux de

porosités mesurés par densitométrie (les taux de porosités ne dépassaient pas 4% avec un écart type souvent élevé (2%) ce qui rendait la comparaison quantitative se basant sur ce paramètre et entre les composites issus de différents cycles de fabrication, impossible avec les moyens à disposition. Il serait aussi possible de mesurer le taux de porosité par les méthodes d'imagerie. Ces méthodes nécessiterais un nombre élevé d'échantillons ce qui n'était pas possible dans notre étude (quantité limitée de matière première à disposition).

II.4.2. Thermocompression avec cadre

L'avantage dans l'utilisation d'un cadre (dimensions dans la figure II.12) pour la thermocompression est la facilité de la mise en œuvre. Le cadre retient la matière au cours de la fabrication et surtout permet de fixer l'épaisseur finale du matériau. L'un des problèmes rencontrés avec cette méthode est le fluage de la matrice à chaud. Le second inconvénient concerne l'impossibilité de maintenir la pression pendant la phase de refroidissement.

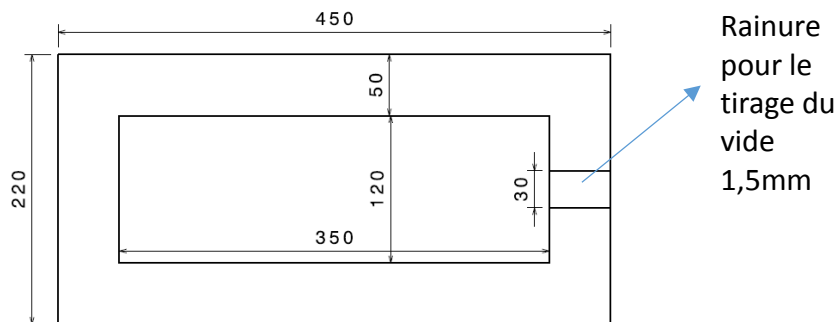


Figure II.12: Dimension du cadre de fabrication (entrefer).

Le protocole de mise en œuvre de départ est le suivant. La durée de séjour à 250°C est de 35 min. Le vide a été appliqué dès le début du cycle de fabrication.

code plaque	Température travail	Durée du tirage du vide à chaud (min)	Pression Pr1 (bar)/durée (min)	Pression Pr2 (bar)/durée (min)	Pression Pf (bar) jusqu'à refroidissement
P0	250	10-15	7 bar/ 6min	10 bar/ 18min	0 bar

Tableau II.3 : Cycle de fabrication de la plaque P0.

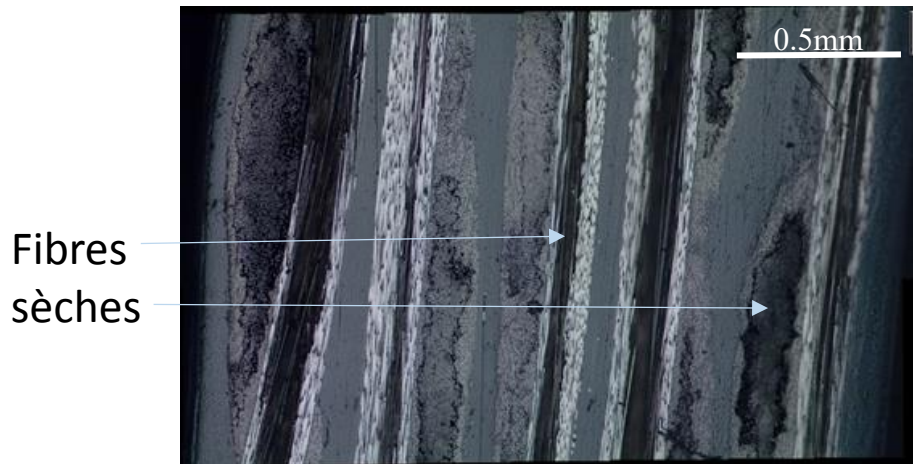


Figure II.13 : Micrographie de la plaque P0.

La plaque obtenue à partir de la résine PA6 présente une imprégnation incomplète au niveau des torons comme on peut le voir dans la figure II.13. On note aussi la présence de quelques porosités inter torons.

La qualité de la plaque obtenue par ce protocole est jugée insatisfaisante (en termes d'imprégnation). Nous avons donc effectué plusieurs expérimentations (en réalisant d'autres plaques) par la modification du procédé de fabrication de départ.

Nous ne détaillerons pas l'ensemble des résultats, nous nous contenterons de résumer les principaux enseignements :

- La bibliographie pointe des ensimages mal adaptés aux résines thermoplastiques. Un traitement de désensimage a été donc effectué. Il a été effectué à la température de 500°C dans un four alimenté en azote (la présence d'oxygène risque d'oxyder les fibres à une telle température). Ce traitement n'a pas permis d'améliorer la qualité d'imprégnation des composites. De plus le désensimage s'accompagne d'un inconvénient majeur lié à la manipulation des tissus. La décohésion totale des mèches et la forte volatilité des monofilaments entraînent un risque pour le manipulateur et l'environnement.
- La durée accordée pour l'homogénéisation de la température du matériau au cours de la fabrication. En effet et comme on l'a exposé dans le paragraphe II.3, les polymères sont 'isolants' thermiquement. Il est alors nécessaire de maîtriser la durée de chauffe afin que la température au cœur du matériau soit la même que celle des plateaux chauffants. Le suivi de la température au cours de la fabrication nous a permis de

Mise en œuvre des composites

déterminer une durée minimale de 15min pour que la température du matériau (3mm d'épaisseur) soit égale à celle des plateaux chauffants. Dans la figure II.14, on montre un exemple de chauffe jusqu'à la température de 275°C (cette température est atteinte au bout de 15min).

- Application des pressions y compris le vide : on soupçonne que l'application des pressions avant l'homogénéisation totale de la température du composite (au cours de la fabrication) retarde la pénétration de la résine au cœur des torons. La décision d'une application progressive de la pression a été prise pour la suite.
- Prolonger la durée de séjour améliore la qualité d'imprégnation (figure II.15). Une durée de cycle supérieure à 12h a été testée (protocole tableau II.4). L'imprégnation est complète comme on peut le constater. Par contre, une telle durée de séjour à chaud altère certainement les matrices. Le rallongement du temps de cycle entraîne des coûts supplémentaires.

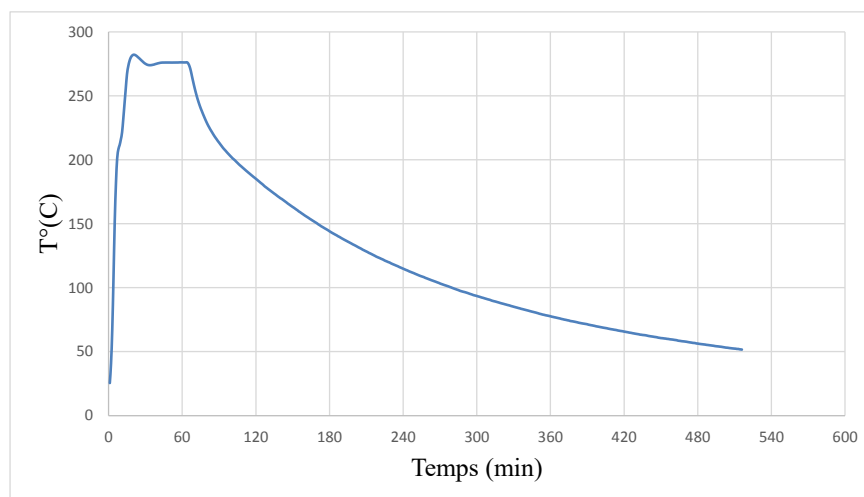


Figure II.14 : Température de mise en œuvre enregistrée pour un cycle de fabrication à 275°C.

code plaque	température travail	durée du tirage du vide à chaud (min)	pression Pr1 (bar)/durée (min)	pression Pr2 (bar)/durée (min)	pression Pf (bar) jusqu'à refroidissement
P6	300	12h	13,5 bar/ 5min	27 bar/ 5min	40,5 bar

Tableau II.4 : Cycle de fabrication de la plaque P6.

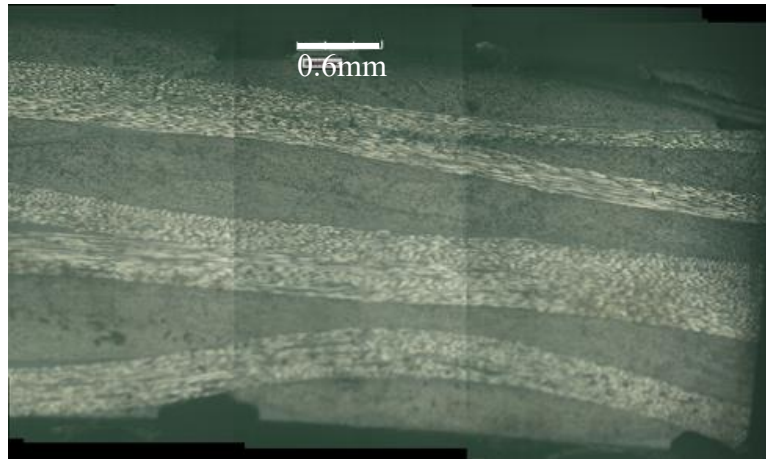


Figure II.15 : Cartographie microscopique de la plaque P6.

Suite à plusieurs modifications et améliorations du protocole (en recherchant un compromis entre le temps de cycle, la température appliquée et les pressions appliquées), la meilleure qualité d'imprégnation a été obtenue avec le cycle de fabrication présenté dans le tableau II.5. La température de travail est de 300°C et le temps de séjour à cette température est de 2h ce qui devient très acceptable et réduit le risque de dégradation de la matrice. L'application du vide ainsi que les pressions de consolidation sont faites progressivement.

code plaque	température travail	vide échelon1 (bar)/durée (min)	vide échelon2 (bar)/durée (min)	vide échelon3 (bar)/durée (min)	pression Pr1 (bar)/durée (min)	pression Pr2 (bar)/durée (min)	pression Pr3 (bar)/durée (min)	pression Pr4 (bar)/durée (min)	pression Pr5 (bar)/durée (min)	pression Pf (bar) jusqu'à refroidissement
P15	300	0,2bar/20min	0,4bar/20min	0,8bar/20min	1,5 bar/20min	3bar/20min	4,5bar/20min	7bar/20min	13,5bar/20min	0 bar

Tableau II.5 : Cycle de fabrication de la plaque P15.

L'imprégnation est meilleure dans ce cas (figure II.16) comparée à celle de la plaque de départ (figure II.13). On note que les fibres sèches sont moins présentes ainsi que les porosités intra torons sont plus petites. Néanmoins, l'imprégnation n'est pas parfaite.

La meilleure imprégnation possible avec ce procédé est atteinte. Il a été donc adopté pour la fabrication des composites à matrices nanochargées en NC (8 et 16wt%) et NTC (2.5wt%). Une évaluation des propriétés élastiques se fera en fin de ce chapitre. Elle aura pour but une évaluation des performances des matériaux ce qui reflètera d'une certaine manière la qualité du procédé de fabrication.

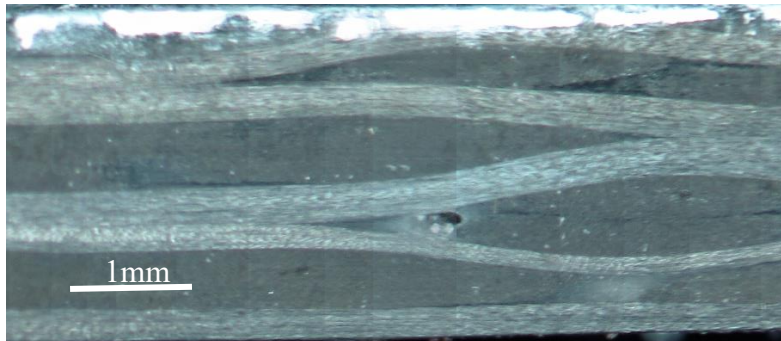


Figure II.16 : Cartographie de la plaque P15.

II.4.3. Thermocompression avec moule fermé

Le choix d'un moule fermé contenant le composite lors de la mise en œuvre donnerait deux avantages majeurs par rapport à la méthode précédente :

- La possibilité de comprimer des composites pendant la phase de refroidissement.
- Empêcher la résine de fluer à l'extérieur du moule ce qui évite une perte de la matière (un manque de résine en surface souvent constaté précédemment).

On a donc eu recours à un moule et contre moule (figure II.17). Les étapes de préparation sont similaires à la méthode précédente sauf pour le séquençement qui se fait directement dans l'empreinte du moule. Une fois les préformes sèches et les films mis dans le bon ordre, on pose par-dessus le contre moule et on procède à l'étape de consolidation. Avec un tel support, il est impossible d'intercaler des thermocouples à cœur du matériau en cours de consolidation. De ce fait les capteurs ont été installés sur le contre-moule, dans des saignées réalisées sur sa face supérieure.

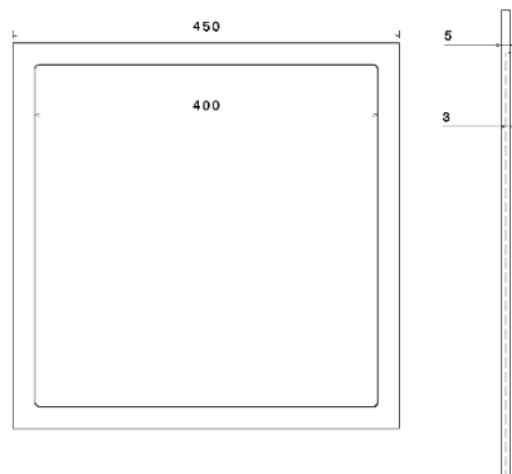


Figure II.17: Dimensions du moule de thermocompression.

Le protocole de mise en œuvre optimal avec ce nouveau support est dans le tableau II.6.

code plaque	température travail	vide	durée chauffe à T de travail	pression Pr1 (bar)/durée (min)	pression Pr2 (bar)/durée (min)	pression Pr3 (bar)/durée (min)	pression Pr4 (bar)/durée (min)	pression Pr5 (bar)/durée (min)	pression Pf (bar) jusqu'à refroidissement
MF7	275	non	30min	0,4bar/3min	0,8bar/3min	1,2bar/3min	2bar/3min	3,5bar/3min	10 bar

Tableau II.6 : Cycle de fabrication de la plaque MF7.

On note bien la présence de phase de pression (10bar) à la fin de l'essai. La température de travail a été de 275°C et la durée de séjour est de 45min.

La figure II.18 représente la micrographie de la plaque fabriquée avec du PA6+2.5wt% de NTC. La qualité du composite est nettement améliorée avec le nouveau support de fabrication. L'imprégnation des torons est complète et les porosités inter torons sont rares. Tout de même, on note que les zones interplies sont riches de résine. On remarque aussi la présence de quelques fissures dans le sens de l'épaisseur.

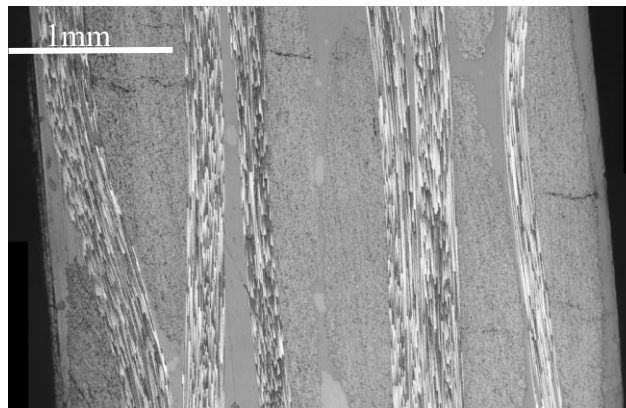


Figure II.18 : Cartographie de la plaque MF7.

Dans le cadre de ce procédé et comme dans le cas précédent, l'amélioration de la qualité des composites fabriqués a nécessité plusieurs tentatives et essais. Les principales remarques à retenir sont :

- L'application du vide n'est pas nécessaire. Paradoxalement à nos attentes, la qualité d'imprégnation des plaques fabriquées sous vide est dégradée pour un cycle (tableau

II.7) identique à celui présenté dans le tableau II.6. La figure II.19 montre bien la présence de fibres sèches ainsi que des porosités inter torons.



Figure II.19 : Cartographie de la plaque MF6.

code plaque	température travail	vide	durée chauffée à T de travail	pression Pr1 (bar)/durée (min)	pression Pr2 (bar)/durée (min)	pression Pr3 (bar)/durée (min)	pression Pr4 (bar)/durée (min)	pression Pr5 (bar)/durée (min)	pression Pf (bar) jusqu'à refroidissement
MF6	275	oui	30min	0,4bar/3min	0,8bar/3min	1,2bar/3min	2bar/3min	3,5bar/3min	10 bar
le vide se répartit comme suit:									
		0,2bar		0,4bar		0,8bar			

Tableau II.7 : Cycle de fabrication de la plaque MF6.

- Comme exposé dans la méthode précédente, la durée d'homogénéisation de la température (à la température de travail) et avant application des pressions, est un paramètre important. Cette durée s'avère difficile à déterminer vu qu'on ne maîtrise pas les effets de bords. En effet les thermocouples indiquent une durée de 10min pour l'atteinte de la température de travail (à la surface des composites cette fois). Mais cette durée peut être plus importante afin que le cœur du matériau atteigne la température désirée.
- Le protocole utilisé dépend du type de la matrice. Le même protocole du tableau II.7 a été essayé avec des matrices PA6+NC. La qualité obtenue comme la montre les figures II.20 est nettement moins aboutie que la plaque MF7. On remarque la présence de quelques porosités inter torons (figure II.20 (a)) et de quelques fibres mal imprégnées (figure II.20 (b)). D'où la nécessité d'optimiser les protocoles pour chaque matrice utilisée.

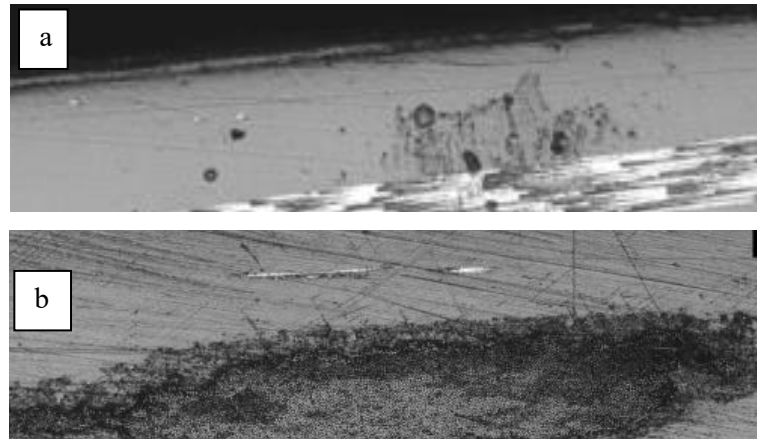


Figure II.20 : Problèmes rencontrés lors de l'application du protocole de mise en œuvre à 8 et 16wt% de NC (a) microporosités et (b) fibres mal imprégnées.

II.5. Evaluation de la qualité du procédé à partir des propriétés élastiques mesurées

La mesure du module élastique des matériaux réalisés permet, dans une première approche, d'évaluer la qualité du procédé. Dans cette optique des essais de traction ont été effectués selon la norme NF EN ISO 527-5 pour des plaques obtenues par les deux méthodes de notre étude.

Les matériaux testés sont ceux qui présentent la meilleure qualité visuelle. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux II.8 et II.9. Le premier constat à faire concerne l'effet de la mise en œuvre. Le procédé en moule fermé donne des performances nettement supérieures au procédé avec cadre. L'écart relatif avoisine les 45%. Cela conforte les observations faites. Le fait d'utiliser le moule fermé permet de maîtriser le taux de fibres et de résine et surtout assurer une meilleure imprégnation. La mesure des taux volumiques des fibres à partir des épaisseurs des plaques obtenus, indique un chiffre de 42% dans le cas du procédé utilisant le cadre et avoisine les 51% (comme attendu) dans le cas du procédé moule fermé.

Matériaux	PA6	2.5wt% NTC	8wt% NC	16wt% NC
E (GPa)	40±5.7	47.1±6	43.9±4.8	31.5±5.5

Tableau II.8 : Modules de Young pour les plaques fabriquées par la première méthode (cadre).

Matériaux	PA6	2.5wt% NTC	8wt% NC	16wt% NC
E (GPa)	58±4.8	57.3±2.2	53.3±7.9	39.3±1.8

Tableau II.9 : Module de Young pour les plaques de composites fabriquées en moule fermé.

La dispersion, mesurée sur 5 éprouvettes, est assez importante dans le cas du premier procédé. Elle dépasse assez souvent les 10%. Elle reste un peu plus modérée dans le cas des matériaux fabriqués en moule fermé.

Concernant l'effet des nanoparticules, la première remarque que l'on peut faire concerne les matériaux fortement dopés quel que soit le procédé de fabrication. En effet ils présentent des rigidités très faibles comparativement aux autres matériaux. La forte viscosité induite par la présence des nanocharges génère des défauts importants qui impactent directement la santé matière de ces matériaux.

Enfin, les NTC rigidifient légèrement les matériaux issus du procédé avec cadre alors que dans le cas du moule fermé nous ne constatons pas d'effet des nanoparticules sur les valeurs moyennes des rigidités compte tenu des écarts types.

Il est à signaler enfin, que les contraintes à la rupture présentent une chute notable en présence de nanocharges avec des valeurs ne dépassant pas les 500MPa en présence de NC et NTC. Cet effet est attendu et a été relayé dans la littérature.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, la mise en œuvre par thermocompression des composites carbone/résines PA6 nanochargées a été améliorée. Suite aux travaux entamés dans cette partie, nous avons fini par trouver le protocole qui donne la meilleure imprégnation possible. Le procédé avec 'moule fermé' a donné des résultats satisfaisants en termes de propriétés mécaniques des composites en permettant d'atteindre des fractions volumiques de fibres plus importantes.

La difficulté qu'on a rencontrée réside dans la dépendance du protocole à la matrice utilisée. Elle est principalement liée à la rhéologie variable en fonction du taux et du type de nanocharges utilisées. La phase d'optimisation du procédé est donc loin d'être achevée. D'autres travaux sont nécessaires pour bien adapter les paramètres de mise en œuvre au type de résine utilisée. Dans le cadre de notre étude, l'étape de mise en œuvre, bien qu'elle ne constitue pas l'objectif principal, était une étape nécessaire et indispensable à la suite de

Mise en œuvre des composites

l'étude. Les matériaux qui feront l'objet de la suite de ces travaux ne seront pas parfaits et exempts de défauts, cependant ils présentent une santé matière suffisante permettant de poursuivre notre recherche. Enfin, il est à noter que la suite des travaux sera menée sur les matériaux fabriquées par moule fermé et de la dernière génération présentant les moindres défauts observés.

III. Propriétés physiques des composites nanochargés

III.1. Introduction

Après la réalisation des composites nanochargés, il s'agit d'évaluer les propriétés physiques pour lesquelles ces matériaux ont été conçus : à savoir les conductivités électriques et thermiques. Dans le cas de la conductivité électrique, compte tenu des différentes méthodes et montages trouvés dans la littérature parfois contradictoires, nous avons décidé de tester la fiabilité de chaque montage. Selon les moyens à disposition, les effets des connectiques sur la qualité de la mesure des signaux ont été pointés.

Faute de moyens à dispositions, la conductivité thermique n'a pas pu être mesurée directement. Cependant, en utilisant une caméra thermique nous avons pu mettre en évidence les gradients de diffusion thermique suite à une excitation électrique. Pour comprendre le rôle des nanocharges dans la modification des propriétés électriques et thermiques des composites, on a eu recours aux observations microscopiques (Microscope électronique à balayage MEB).

III.2. Observations micrographiques par microscopie électronique à balayage

Les observations microscopiques nous servent principalement à évaluer la distribution des nanocharges et la présence de celles-ci au cœur des torons. C'est la zone qui nous intéresse le plus, compte tenu du procédé de mise en œuvre et du fait que c'est la zone la plus inaccessible aux nanocharges.

Si on s'intéresse aux propriétés électriques et thermiques, normalement, ces deux propriétés vont de pair. Mais dans le cas de l'amélioration de ces propriétés par dopage en nanocharges, il est connu que la dispersion de ces nanoparticules puisse favoriser une propriété (électrique ou thermique) plus que l'autre. Ceci sans évoquer le cas particulier des nanotubes de carbone ou la conductivité électrique se fait par effet Tunnel.

Nous avons eu recours au MEB Zeiss-Sigma pour descendre à l'échelle appropriée et observer la dispersion des nanoparticules dans les composites fabriqués. La préparation des éprouvettes est cruciale afin de pouvoir observer ces nanocharges. En effet, compte tenu du caractère thermoplastique des matériaux, il s'est avéré que le polissage crée d'une pellicule de

Propriétés physiques des composites nanochargés

résine en surface qui cache les détails recherchés. Le polissage arrache également les nanocharges dans le plan de découpe. Ainsi, toutes les observations ont été faites sans recours au polissage, mais seulement à l'aide d'une découpe fine utilisant une lame diamantée. Cette technique s'avère nettement plus efficace que la préparation traditionnelle des échantillons à observer au MEB.

Toutefois, le noir de carbone reste difficilement identifiable par observation en microscopie à balayage électronique même en ayant recours à la préparation décrite ci-dessus. Les nodules se présentent sous la forme de sphères de couleur plus claire que la résine et les fibres. Dans la figure III.1, on montre un exemple des tailles de quelques nodules de NC dans une zone riche de résine : La taille moyenne est entre 30 et 60 nm. Nous constatons également l'absence d'agglomérats ce qui laisserait à penser que le procédé de fabrication des films contribue à une bonne dispersion des nanocharges.

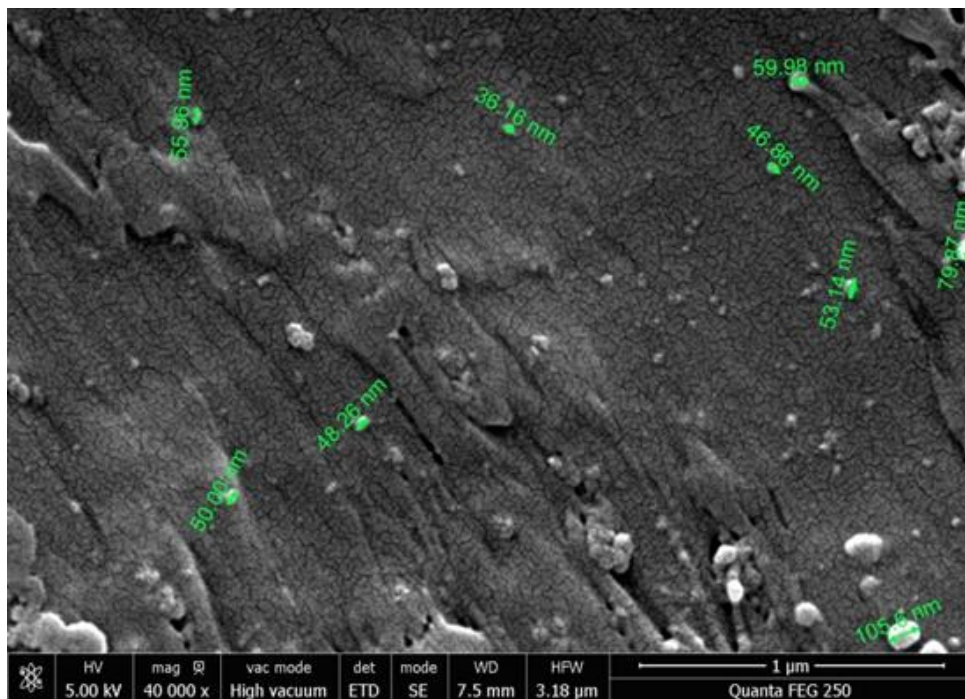


Figure III.1 : Tailles des nodules de NC observées au MEB au sein du composite à 8wt% de NC.

La figure III.2 montre un exemple d'une observation effectuée dans le sens longitudinal des fibres au sein du composite nanochargé en NC à 8wt%.

Il est à noter que l'observation des NTC n'était pas aboutie. Les résidus de la découpe ont compromis cette tâche et rendu impossible de distinguer entre les NTC des débris.

Propriétés physiques des composites nanochargés

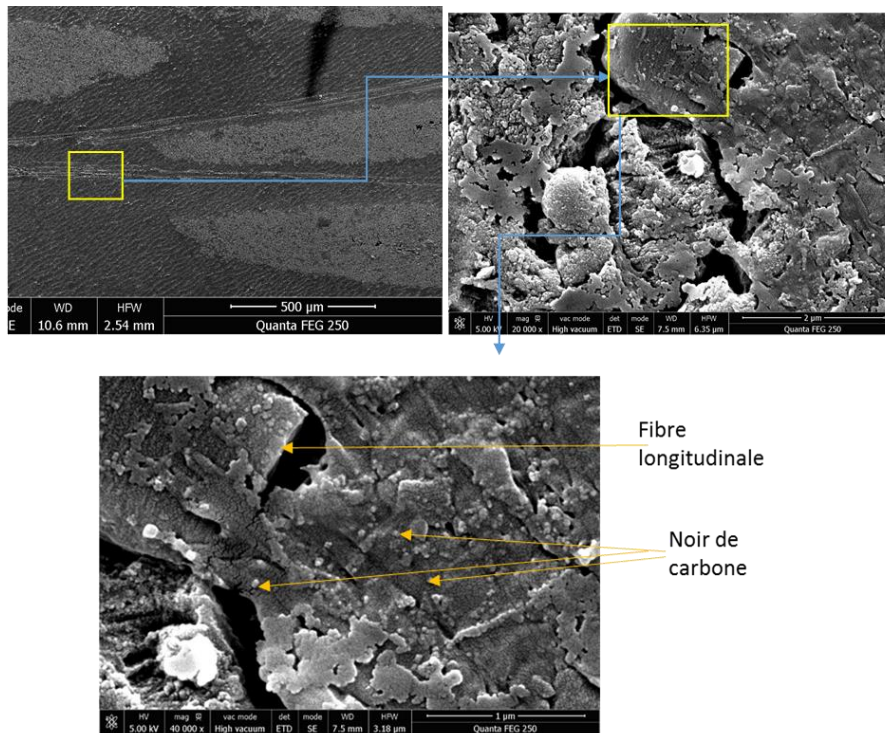


Figure III.2: Observation MEB dans le sens longitudinal de composite à 8wt% de NC.

La figure III.3 montre une observation effectuée dans le sens transverse des fibres.

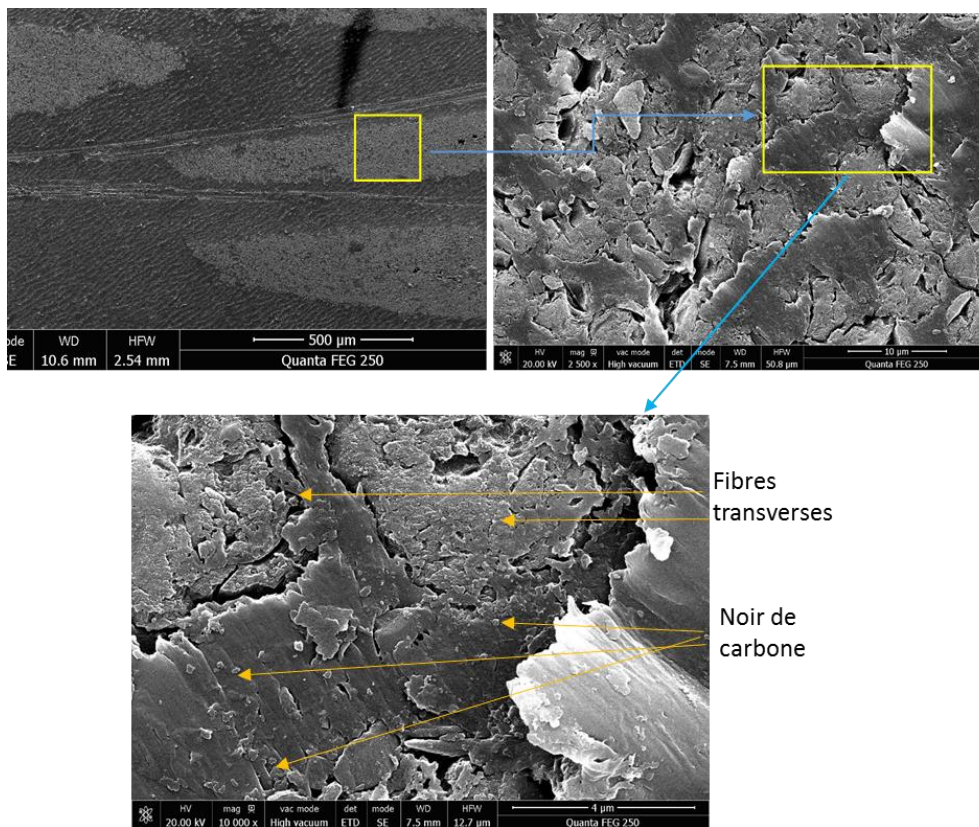


Figure III.3: Observation MEB dans le sens transverse.

Ces observations MEB montrent que le noir de carbone est présent dans les zones intra et inter torons. Ceci est d'une importance capitale. En effet, et comme on vient de l'évoquer précédemment, toutes les caractéristiques physiques des matériaux découlent de la répartition de ces nanocharges. Dans notre cas, la présence des nanocharges dans la zone de résine intra torons est favorable à la formation d'un réseau de connexion entre les fibres et la matrice. Les retombées sur les propriétés électriques seront évaluées par les mesures des conductivités électriques.

III.3.Mesure de la conductivité électrique : effet de la méthode

III.3.1.Matériels et méthodes

La mesure de la conductivité électrique est basée sur un montage assez simple (figure III.4). Cependant, en parcourant la littérature, la mesure peut facilement être entachée d'erreurs liées à plusieurs sources :

- Le type du circuit : un circuit peut être, selon la manière de récupérer la tension, à 4 points ou à 2 points. Dans le cas du circuit à 4 points on s'affranchit de la résistance de contact induite par l'injection du courant au niveau des électrodes de puissance (Lalonde 2011).
- Le type de connectique : deux types de connectiques peuvent être utilisés. On peut avoir recours à des pinces crocodiles ou des vis et des cosses (Lalonde 2011). Dans la littérature des méthodes beaucoup plus sophistiquées ont été évaluées, parmi celles-ci on peut citer : l'électrodéposition (Balle et al. 2011) et le flash light sintering par impression (frittage d'une poudre ou fil de cuivre à la surface du matériau) (Joo et al. 2017).
- Électrodes métalliques : servant d'intermédiaire entre la connectique et le matériau, ces composants permettent de diminuer la résistance de contacte et de parfaire la liaison. Dans cette étude, on a eu recours au ruban de cuivre adhésif (H. Zhang et al. 2015). Il est à noter que la laque d'argent pourrait aussi être utilisée (Todoroki et al. 2006). Certains auteurs combinent les deux méthodes en utilisant à la fois une couche d'argent et un ruban en cuivre (Kupke et al. 2001).
- La préparation de la surface : il est courant de gratter la surface afin de lier la source de courant à la première couche de fibre et enlever le film surfacique de résine purement résistif. A. Todoroki et al ont montré que l'enlèvement de la couche

supérieure de résine est nécessaire afin de récupérer les propriétés électriques des composites carbone/époxy (Todoroki et al. 2006). La même importance de la préparation de surface a été accordée par Kupke et al. Ils préconisent un polissage en présence d'une poudre d'aluminium (Kupke et al. 2001). Schulte et Baron ont également suivi la même démarche (Schulte & Baron 1989).

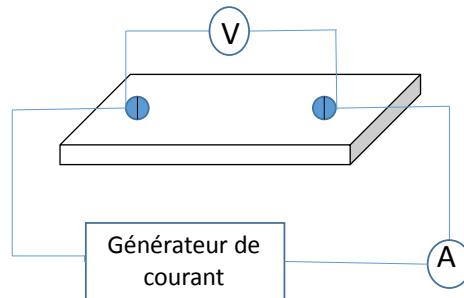


Figure III.4: Schéma de principe de la mesure de conductivité électrique.

L'exploitation du test se base sur la loi d'Ohm pour la détermination de la conductivité électrique. Le but est de déterminer la résistance électrique du matériau. Connaissant les dimensions de l'éprouvette testée, on remonte à la résistivité et la conductivité électriques qui ont une signification intrinsèque sur l'aptitude du matériau à conduire le courant. L'injection d'un courant et la mesure de la tension correspondante (ou l'inverse) permettent de mesurer la résistance en utilisant la relation III.1.

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad [III-1]$$

Avec :

R est la résistance électrique en Ohm.

U est la tension électrique en Volt.

I est le courant électrique en Ampère.

Par la suite, la résistivité électrique est déduite par la formule III.2.

$$r = \frac{RS}{L} \quad [III-2]$$

Avec :

R est la résistivité électrique en Ohm.m.

Propriétés physiques des composites nanochargés

S est la section du matériau perpendiculaire au sens de parcours du courant en m^2 .

L est la distance entre les électrodes de mesure en m. Dans notre cas les éprouvettes avaient entre 50 et 70 mm de longueur et 20-30 mm de largeur.

Enfin la conductivité électrique est l'inverse de la résistivité électrique, elle est exprimée en Siemens/mètre. Pratiquement dans notre cas, les mesures électriques s'avèrent répétitives sur une même éprouvette avec un câblage fixe et sans échauffement. Les écarts entre différentes éprouvettes ne dépassent pas 1%.

Il est à signaler que la conductivité électrique peut également être obtenue à travers l'impédance électrique, par la mesure du courant complexe.

Pour les montages électriques, on a eu recours aux matériels recensés dans le tableau III.1.

Unité ou dipôle	marque	Caractéristiques
Générateur de puissance	-	0-10V
Générateur de fonction	Fluke PM5138A	0.1mHz-10MHz
Ampèremètre	-	0-10A
Oscilloscope	Fluke PM3382A	100 MHz 200ms/s 4ch

Tableau III.1: Matériel électrique utilisé.

III.3.2. Influence de la méthode de mesure sur les résultats

Pour s'assurer de la fiabilité de la mesure de la résistance électrique, plusieurs montages électriques ont été évalués. Ils se différencient par le type du circuit et les connectiques. Les tests ont été effectués sur les composites nanochargés de NC à 0, 8 et 16wt.%. La maîtrise de ces aspects permet de faire la différence entre la résistance apparente et effective (Wang & Chung 1999).

➤ Méthode 1

Cette méthode utilise une vis et une cosse comme électrode d'injection et de récupération du courant/tension. Les plaques doivent au préalable être percées. Les vis utilisées ont 3mm de diamètre. La distance entre les vis est de 50mm. La largeur des éprouvettes est de 20mm. La figure III.5 détaille le montage expérimental de cette méthode.

Propriétés physiques des composites nanochargés

Les résultats obtenus pour les composites à 0, 8 et 16wt.% de NC sont résumés dans le tableau III.2.

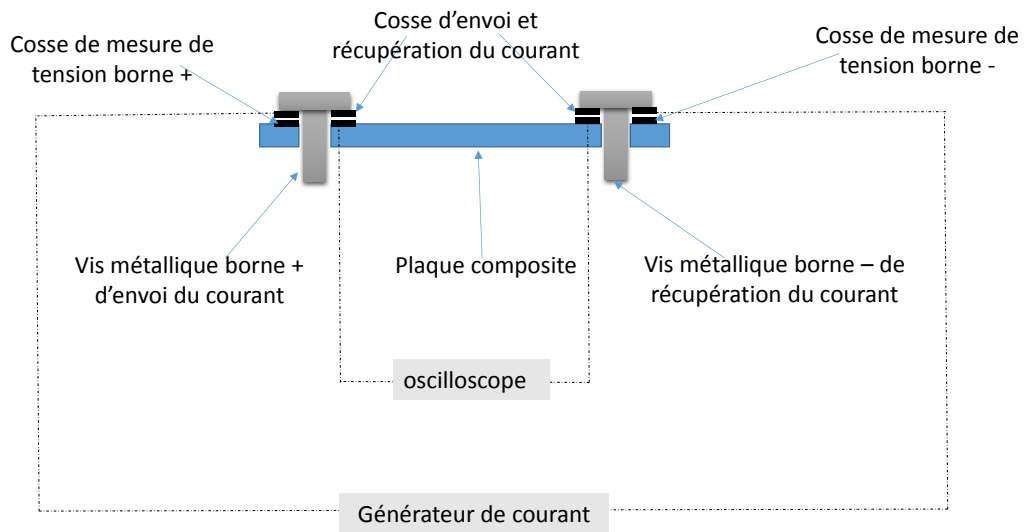


Figure III.5: Montage électrique à 2 points, vis/cosse.

Taux de NC (wt%)	Résistivité (Ohm.m)	Conductivité (Siemens/m)
0	$4.17.10^{-4}$	2398
8	$3.06.10^{-4}$	3268
16	$1.81.10^{-4}$	5515

Tableau III.2: Conductivités électriques des composites à 0, 8 et 16wt.% de NC mesurées par la méthode 1.

Les résultats de mesure montrent qu'avec les taux de NC de notre étude, les conductivités électriques sont nettement améliorées. On constate que, par rapport à la référence, la conductivité a doublé pour 16 wt% de NC.

Maintenant si on commente la méthode de mesure on peut tirer principalement deux enseignements. D'abord, cette méthode reste un montage électrique à deux points. Il est connu que les circuits à deux points risquent d'entacher les mesures par les erreurs liées à la résistance de contact. Ensuite, cette méthode pose certaines difficultés pratiques essentiellement liées à la faible épaisseur des échantillons (serrage de la vis variable d'un échantillon à l'autre).

➤ Méthode 2

Propriétés physiques des composites nanochargés

Dans la même démarche que le montage précédent, le deuxième montage (figure III.6) a été utilisé afin d'isoler l'effet de l'injection (volumique) à cœur du courant et faire ressortir la contribution de la conductivité surfacique. Pour cela, on a eu recours à des vis en plastique (isolantes électriquement) de même diamètre que les vis métalliques (3mm). Les cosses sont donc en contact avec la surface (injection surfacique du courant).

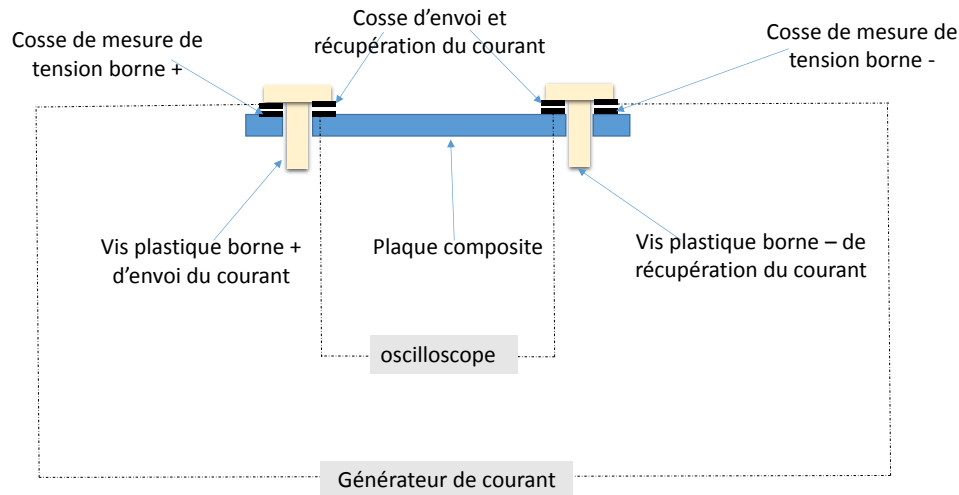


Figure III.6: Montage électrique à 2 points, le courant est injecté en surface.

Les résultats obtenus pour les composites à 0, 8 et 16wt% de NC sont résumés dans le tableau III.3.

Taux de NC (wt%)	Résistivité (Ohm.m)	Conductivité (Siemens/m)
0	$4.7.10^{-3}$	212
8	$3.84.10^{-3}$	260
16	$2.33.10^{-3}$	428

Tableau III.3 : conductivités électriques des composites à 0, 8 et 16wt.% de NC mesurées par la méthode 2.

Les résultats obtenus montrent que globalement, la conduction électrique surfacique est très faible quel que soit le composite utilisé. Même à 16wt%, la conductivité n'a pas dépassé 428 S/m.

Si on compare les conductivités obtenues par ce montage par rapport à celles obtenues dans le cas 1, on constate que le courant électrique passe principalement au cœur des matériaux. Donc, la contribution de la surface reste faible dans le processus de conduction. Entre le

Propriétés physiques des composites nanochargés

montage 1 (courant volumique) et le montage 2 (courant surfacique) les valeurs de conductivité baissent d'un facteur de 10.

➤ Méthode 3

Dans le montage à deux points, une dernière configuration a été évaluée. Dans celle-ci, on a testé des pinces crocodiles à la place du couple vis/cosse. La surface étant grattée sur les bords, on vient poser une couche de ruban adhésif en cuivre pour améliorer le contact pinces crocodile/composite (figure III.7).

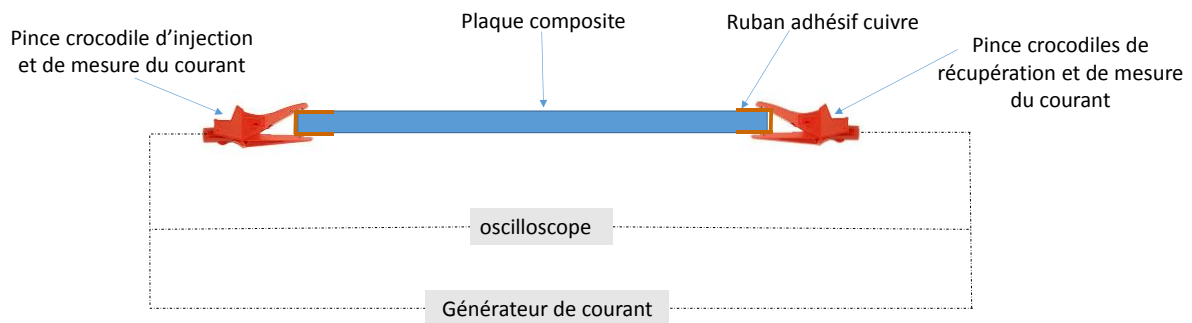


Figure III.7: Montage électrique à 2 points avec pinces crocodile.

Les résultats obtenus pour les composites à 0, 8 et 16wt.% de NC sont résumés dans le tableau III.4.

Taux de NC (wt%)	Résistivité (Ohm.m)	Conductivité (Siemens/m)
0	$3.94.10^{-3}$	254
8	$2.93.10^{-3}$	340
16	$1.94.10^{-3}$	515

Tableau III.4: Conductivités électriques des composites mesurées par la méthode 3.

On remarque que les valeurs obtenues sont basses par rapport à la littérature (Todoroki, M. Tanaka, et al. 2002) qui annonce des conductivités pour des composites carbone/époxy non nanochargés de l'ordre de 10^3 S/m contre 10^2 S/m dans notre cas. Donc la résistance de contact dans ce cas est beaucoup plus grande que dans les cas précédents.

➤ Méthode 4

Dans ce qui suit, les montages testés sont de type 4 points. Ceci implique que le point d'injection du courant est différent de celui de la récupération de la tension. Pour le montage 4 (figure III.8), les électrodes d'injection de courant sont celles de la méthode précédente (pinces crocodiles, ruban cuivre). La tension quant à elle, est mesurée via le couple vis/cosse. Les points de mesure sont à 10mm des points d'injection du courant.

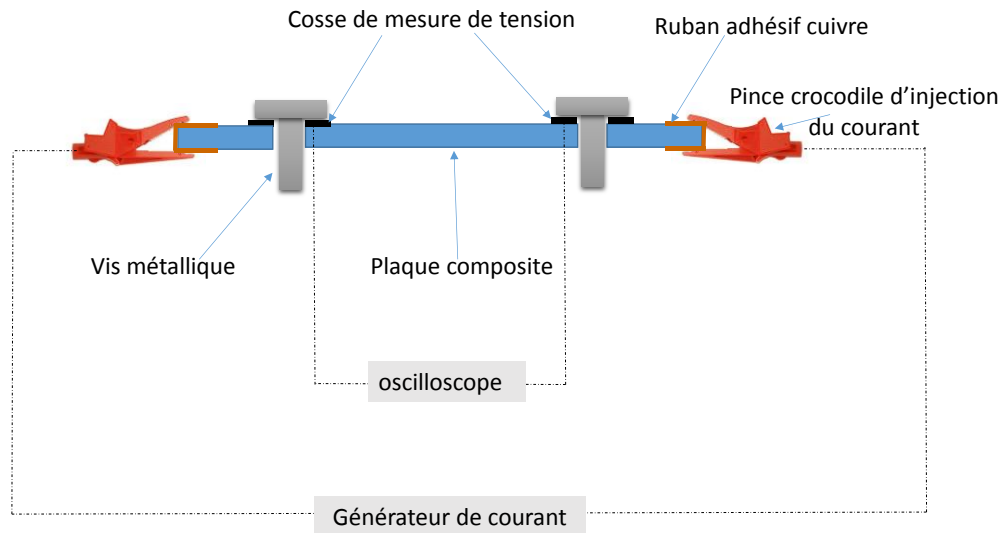


Figure III.8 : Montage électrique à 4 points ; électrodes de puissance : pinces crocodiles, électrodes de mesure : vis/cosse.

Les résultats obtenus pour les composites à 0, 8 et 16wt.% de NC sont résumés dans le tableau III.5.

Taux de NC (wt%)	Résistivité (Ohm.m)	Conductivité (Siemens/m)
0	$1.21.10^{-4}$	8242
8	$6.36.10^{-5}$	15733
16	$3.96.10^{-5}$	25262

Tableau III.5: Conductivités électriques des composites à 0, 8 et 16wt.% de NC mesurées par la méthode 4.

La méthode utilisée dans ce cas, étant une configuration à 4points, donne des résultats de conductivité nettement supérieure à celle des méthodes précédentes (2 points). Ceci confirme donc que les mesures sont affranchies de la résistance de contact dans ce cas.

Propriétés physiques des composites nanochargés

On confirme aussi le rôle des NC dans l'amélioration des conductivités électriques. Cette propriété est presque 2 fois la référence avec 8wt.% de NC. On remarque aussi qu'avec le noir de carbone et pour les taux de 16% en masse, la conductivité des composites commence à aborder la tranche inférieure des matériaux conducteurs (10^5 S/m).

On remarque que la conductivité du matériau composite de référence est nettement plus élevée par rapport aux ordres de grandeurs donnés par la littérature. A. Todoroki et al ont estimé des conductivités des composites renfort carbone résine époxy dans l'ordre de $2-3 \cdot 10^3$ S/m (Todoroki, M. Tanaka, et al. 2002). Ce qui laisse supposer que les valeurs de mesures obtenues dans ce cas sont surévaluées. En effet, il se pourrait que la vis joue le rôle d'un lien électrique entre les différentes couches de fibres (figure III.9) augmentant ainsi la conductivité du courant. Ce lien est artificiel. Dans le cas des matériaux de l'étude, nous souhaitons évaluer la capacité des nanoparticules à réaliser ce lien inter couches.

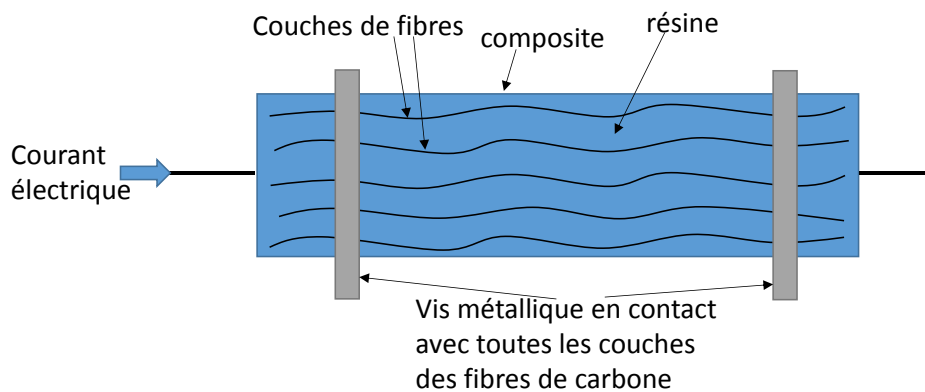


Figure III.9 : Schéma de contact entre fibre de carbone et vis métallique.

Pour toutes ces raisons, on a donc pensé au montage qui suit. Ce montage a été conçu comme un compromis entre les avantages et les inconvénients des montages précédents.

➤ Méthode 5 : la méthode retenue (Hamdi et al. 2017)

Dans la méthode à 4points précédente, on avait un doute sur la contribution du moyen de mesure à la création de chemins de courant. De ce fait la méthode 5 nous garantit que dans les valeurs de conductivité mesurées, le lien (s'il existe) entre les couches de fibres de carbone ne pourrait être attribué qu'à la présence des nanocharges.

La méthode retenue est présentée dans la figure III.10. Les électrodes de puissances et de mesures sont constituées des pinces crocodiles avec ruban de cuivre en surface (uniquement

Propriétés physiques des composites nanochargés

en surface du composite sur les deux faces de l'éprouvette). La surface est préparée pour améliorer la liaison avec la première couche de fibre de carbone. Par cette méthode on vise à s'affranchir de la résistance de contact (méthode 4 points) et se passer du couple vis/cosse (avec tous les problèmes qui en découlent). L'injection et la récupération du courant de part et d'autre de l'épaisseur des éprouvettes, permet d'évaluer le rôle des nanocharges dans la création d'un lien entre les couches conductrices de carbone.

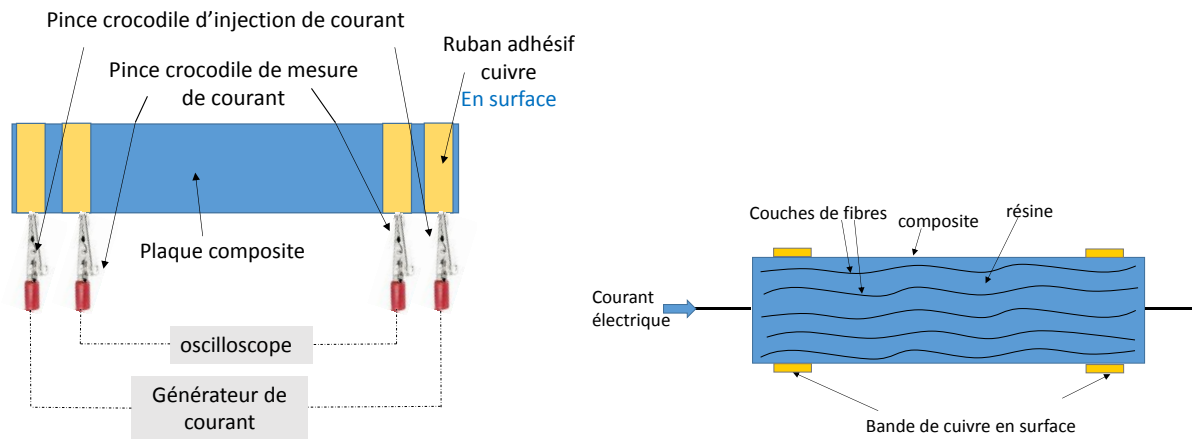


Figure III.10: Montage électrique à 4 points ; électrodes de puissance et de mesure par pinces crocodiles.

Les valeurs données par cette méthode se rapprochent de quelques travaux cités dans la littérature. Le tableau III.6 présente les résultats obtenus par cette méthode pour des composites 0, 8 et 16wt% de NC. Ce tableau inclut également les résultats d'une plaque composite réalisée avec 2.5wt% de NTC.

Taux de nanocharges (wt%)	Résistivité (Ohm.m)	Conductivité (Siemens/m)
0 (NC)	$4.72.10^{-4}$	2116
8 (NC)	$1.24. 10^{-4}$	8083
16 (NC)	$7.11. 10^{-5}$	14063
2.5 (NTC)	$6.57. 10^{-5}$	15200

Tableau III.6 : Conductivités électriques des composites à 0, 8 et 16wt.% de NC mesurée par la méthode 5.

Ces résultats confortent le postulat d'une bonne répartition des nanocharges dans les composites fabriqués. Ils prouvent que les nanocharges ont très probablement atteint le cœur

des torons. Un réseau de connexion entre les couches de fibres de carbone (comme nous l'avons observé via les micrographies MEB) est présent.

Si l'on positionne la conductivité électrique des matériaux obtenus par rapport à celle des matériaux couramment utilisés pour ce type de fonctionnalité (figure III.11), les composites nanochargés de notre étude se positionnent entre la limite haute des matériaux semi-conducteurs (8wt% de NC) et de la limite basse des matériaux conducteurs (16wt% de NC et 2.5wt% de NTC).

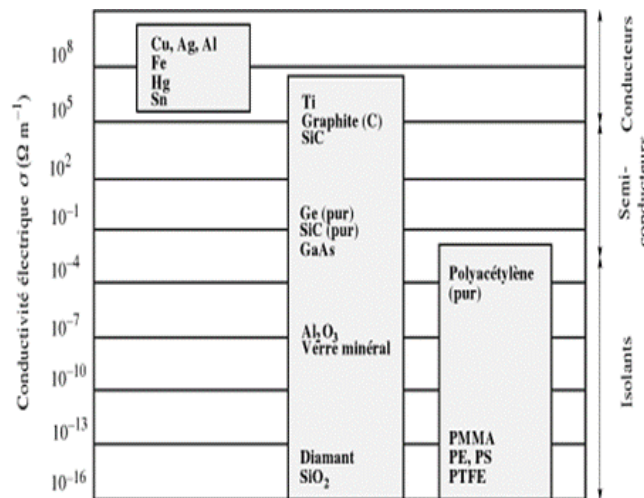


Figure III.11 : Ordre de grandeur et classification des matériaux selon leurs conductivités électriques (introduction à la science des matériaux, Kurz, Mercier et Zambelli).

Ainsi, nous pouvons dire que l'adjonction des nanocharges, telles que cette étude le préconise en utilisant des matrices thermoplastiques et la technique du film stacking, permet d'élaborer des composites dont la conductivité électrique avoisine celle des matériaux conducteurs.

III.4.Effet Joule et propagation de la chaleur

III.4.1.Dispositif expérimental

La mesure de la conductivité thermique n'a pas été effectuée d'une manière directe. On a évalué l'effet d'un gradient de température provoqué par effet Joule. Ce qui renseigne indirectement sur les conséquences de la conductivité thermique.

Dans la littérature, quelques travaux ont étudié ce phénomène. D. Lalonde a quantifié l'augmentation de la température des composites en fonction du temps et pour différentes valeurs de courant (Lalonde 2011). Suzuki et al ont exploité l'effet Joule pour caractériser des

endommagements (Suzuki et al. 2012). Dans notre cas, il en ressort que cette démarche permet de renseigner qualitativement sur la capacité des matériaux à évacuer la chaleur.

Pour cela, nous avons utilisé une caméra infrarouge (IR) de type FLIR 320 (figure III.12.a). Sa résolution en pixels est de 320(H)*240(V) et sa sensibilité à la température est de 0,5°C. La caméra IR a été placée à une distance de 20 cm de l'échantillon et a été connectée au module "lock-in" pour la synchronisation avec l'excitation électrique et l'acquisition d'images thermographiques pendant le temps d'excitation et de refroidissement. Les éprouvettes ont des dimensions de : 75*50 mm². La distance entre les électrodes est de 50 mm.

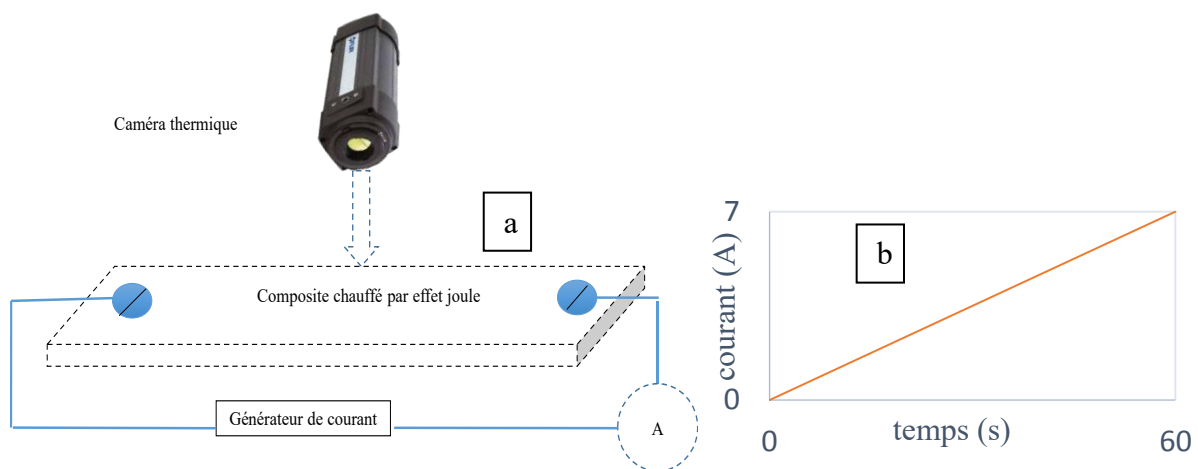


Figure III.12: (a) Montage expérimental pour la détermination de l'énergie dissipée par effet Joule
(b) Rampe de courant d'excitation du matériau composite.

L'excitation électrique est sous forme d'une rampe de 0 à 7A pendant 60 secondes (figure III.12.b). La zone d'intérêt, pour l'évaluation de la montée en température que nous avons choisie est un rectangle situé entre les deux électrodes (figure III.13). Les dimensions de cette zone sont les mêmes pour toutes les éprouvettes (50*30). Dans cette zone, La température moyenne est calculée pour chaque pas du temps.

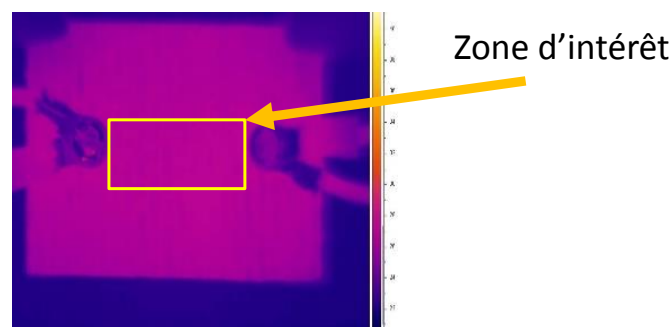


Figure III.13: zone d'intérêt dans un cliché par la caméra thermique.

III.4.2. Choix du type de montage

Lors de l'utilisation des pinces crocodiles (méthode 3) avec des rubans en cuivre comme connectiques, les bords des éprouvettes chauffent par effet Joule et un gradient de température local dans le composite est ainsi créé. Il s'est avéré que cette méthode n'est pas appropriée pour générer un flux de chaleur homogène ce qui impacte directement la qualité des mesures (même en baissant la rampe de courant à 3A pendant 30s).

- Même si la rampe de courant est achevée, la chaleur rémanente continue à se propager. La figure III.14 montre que les trois composites ne présentent pas un maximum de température. On voit aussi sur cette figure que les matériaux nanochargés à 8wt% émettent autant de chaleur que les matériaux vierges.

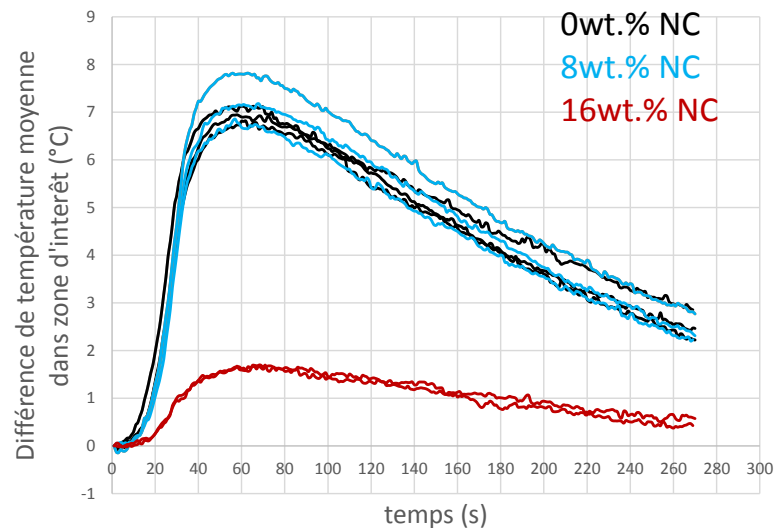


Figure III.14: Augmentation de la température par effet Joule des composites 0, 8 et 16wt% de NC par la méthode 4.

- Les niveaux de chauffe sont élevés sur une zone **étendue** de l'éprouvette (figure III.15 et 16). Ce qui provoque rapidement une saturation en champ thermique perçu par la caméra. Le gradient de température n'est pas décelable. La température vue par le matériau risque d'atteindre la Tg.

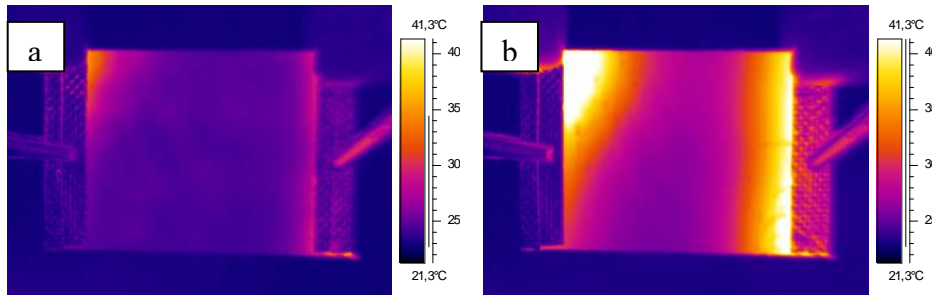


Figure III.15 : Champ thermique induit par effet Joule pour la plaque 0wt.% de NC avec la méthode 3 à (a) 30s donc courant maximal (c) 60s.

- Dans cette configuration, l'effet de bords est non négligeable. Les deux bandes en cuivre de chaque côté prennent part dans la conduction (et l'évacuation) de la chaleur. L'injection du courant étant sur toute la largeur des éprouvettes, les effets de bords perturbent l'appréciation des gradients thermiques.

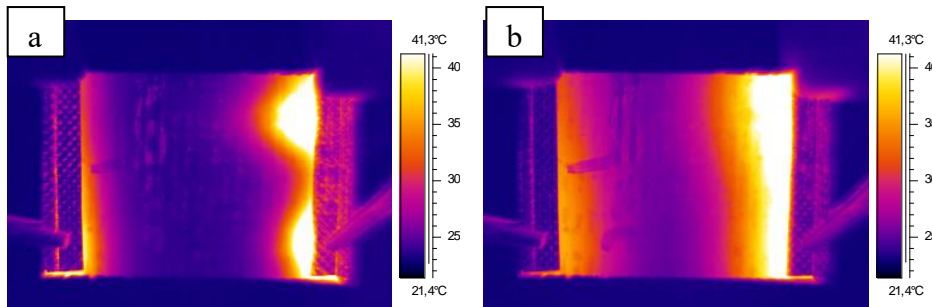


Figure III.16 : champ thermique induit par effet Joule pour la plaque 8wt.% de NC avec la méthode 3 à (a) 30s donc courant maximal (b) 56s.

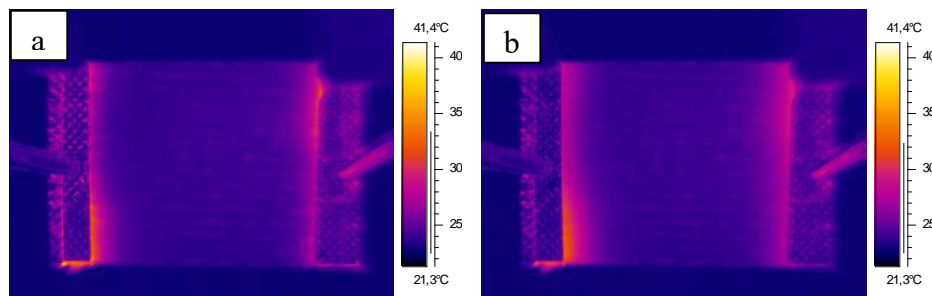


Figure III.17: champ thermique induit par effet Joule pour la plaque 16wt.% de NC avec la méthode 3 à (a) 30s (c) 37s.

III.4.3. Avantage de la méthode 1 (Hamdi et al. 2017)

Nous nous sommes retournés vers la méthode 1. Bien que cette méthode ne soit pas adéquate pour la mesure de la conductivité électrique, elle nous semble plus pertinente pour l'évaluation de l'évacuation d'un flux de chaleur. L'effet Joule d'échauffement se produit lorsque la

résistance électrique du matériau est importante. Ainsi, la présence des cosses métalliques en surface des trous générera un flux de chaleur dont l'intensité est dépendante de la résistance local du matériau. Le fait que la vis soit métallique et parcourt le coeur du matériau a peu d'importance, car les fibres de carbone étant bonnes conductrices thermiquement l'effet Joule local (volumique) sera de second ordre par rapport à l'effet surfacique.

La figure III.18 présente l'évolution de la variation moyenne de température, mesurée dans la zone d'intérêt, en fonction de l'intensité du courant injecté (de 0 à 7A). Elle montre un effet certain des nanoparticules sur le gradient de température généré par effet Joule. Le composite sans nanocharges atteint une température moyenne de 17 °C. Alors que celui nanochargé à 16 % de NC, atteint 3 °C dans les mêmes conditions d'excitation électrique. L'échauffement local du matériau nanochargé à 8wt% se situe entre les deux autres avec une augmentation moyenne de 7°C, toujours pour la même excitation électrique. En ce qui concerne les NTC, là également l'apport des nanoparticules est visible. L'augmentation moyenne de la température dans la zone d'intérêt est légèrement supérieure à celle du matériau nanochargé à 16wt% (de l'ordre de 4.5°C à 5°C). Il est évident que les NTC permettent de baisser l'énergie dégagée par effet Joule à partir d'un taux massique beaucoup plus faible que celui du NC. Cependant, l'allure du refroidissement est différente comparativement aux composites avec du NC. La pente de décroissance de température semble légèrement plus importante. Ce résultat est à prendre avec précaution compte tenu du fait que les tests sur NTC ne se sont pas déroulés en même temps que ceux avec NC. L'environnement de mesure a un rôle avéré sur la vitesse de refroidissement.

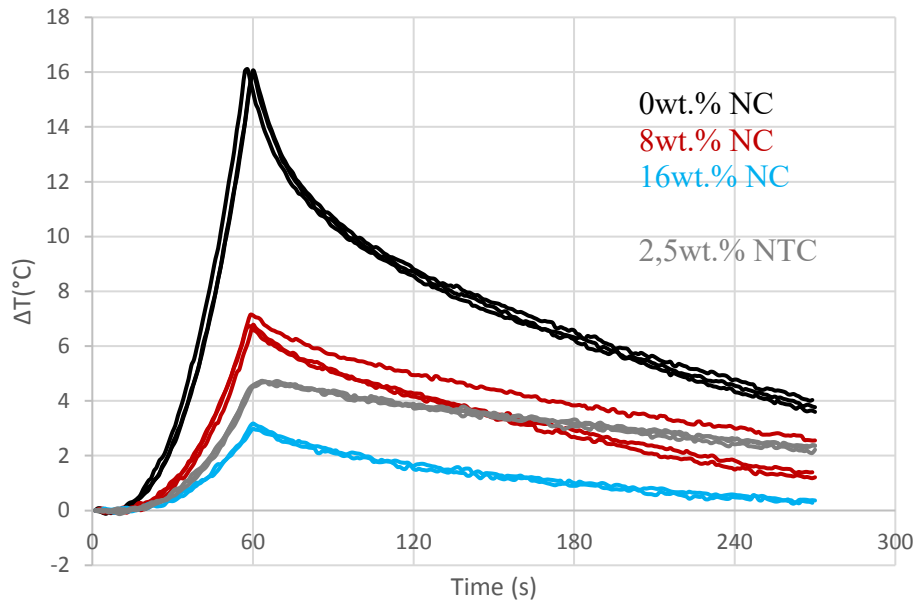
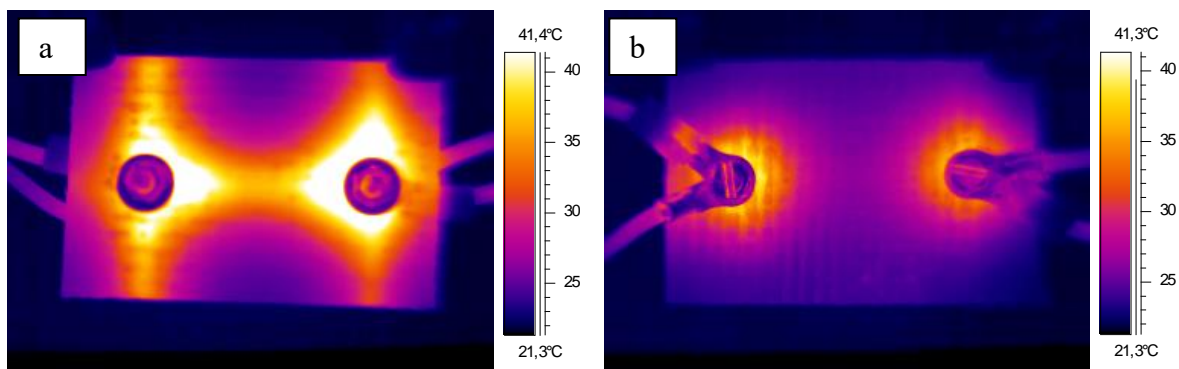


Figure III.18 : Augmentation de la température par effet Joule des composites 0, 8 et 16wt% de noir de carbone et 2.5wt% de NTC.

Visuellement l'effet des nanocharges sur le champ thermique en surface est net. Les figures III.19 a, b, c et d reprennent ces champs thermiques à 60s (courant maximal) pour chaque matériau. On voit bien que le matériau de référence atteint des niveaux de température nettement plus hauts que les matériaux nanochargés. L'augmentation du taux de nanocharges permet de réduire la résistance électrique et par conséquent de diminuer l'énergie dégagée par effet Joule, comme on peut le constater en comparant le matériau à 8wt.% de NC et celui à 16wt.% de NC.

La même constatation est faite dans le cas des NTC : visuellement ce matériau chauffe légèrement plus que le matériau à 16wt.% de NC. Ce qui confirme le résultat obtenu en conductivité électrique.



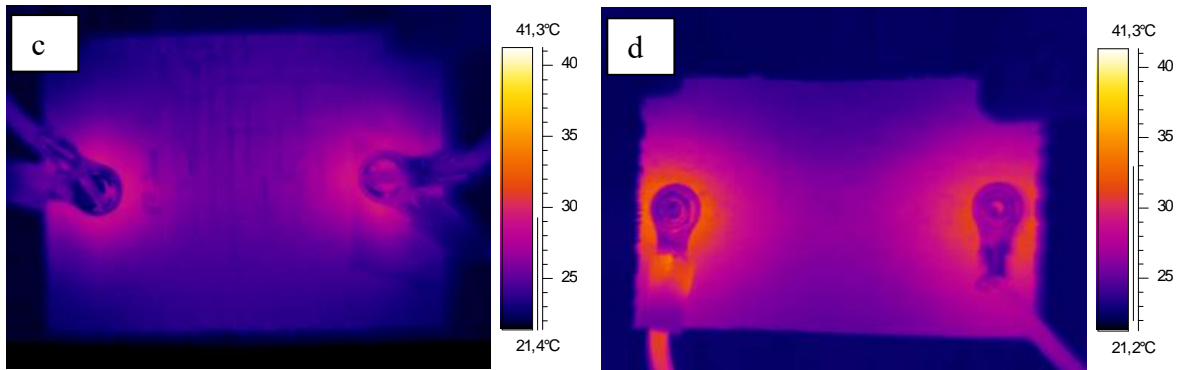


Figure III.19: Champs thermiques à 60s (courant maximal) des composites (a) une propagation bidirectionnelle pour le matériau de référence (b) 8wt.% de NC, (c) 16wt.% de NC et (d) 2.5wt.% de NTC avec une propagation circulaire pour (b), (c) et (d).

Sur cette même figure, l'analyse de la forme du gradient thermique (local) nous informe sur la nature des chemins de conduction thermique au sein du matériau. En effet, on remarque que la forme du champ thermique dans le cas du matériau de référence est bidirectionnelle. Ces deux directions sont celles du tissage (chaîne et trame) du tissu en carbone qui favorisent la propagation de la chaleur (figure III.19 a). Dans le cas des matériaux composites nanochargés, on remarque que la propagation de la chaleur est beaucoup plus homogène. On ne note pas une direction préférentielle de propagation (figure III.19 (b, c et d)). Ceci prouve que la présence du NC ou les NTC permet de contribuer à la propagation de la chaleur et faire participer la résine dans le processus d'évacuation de la chaleur à l'encontre des matériaux composites non nanochargés. Tout cela est en concordance avec les résultats de la caractérisation électrique, dans laquelle l'intérêt des nanocharges a été montré. Ce fait est encore une fois la preuve de la bonne dispersion des nanocharges dans les espaces inter et intra torons.

III.5. Conclusions

La bonne dispersion des nanocharges est la clé de l'amélioration des propriétés des composites fonctionnalisés. Les observations MEB ont montré que le procédé de mise en œuvre proposé permet à ces nanoparticules d'atteindre le cœur des torons. Ceci était annonciateur de la formation d'un réseau de connexion électrique entre les fibres.

La dépendance des mesures à l'instrumentation a été mise en évidence. Ensuite, on a montré l'intérêt des NC et NTC dans l'amélioration des propriétés électriques. Il faut noter que les

Propriétés physiques des composites nanochargés

NTC sont plus efficaces en augmentant la conductivité des composites avec des taux massiques de nanocharges nettement plus bas que le NC.

Pour les propriétés thermiques, nous avons effectué une caractérisation particulière. Le rôle des nanocharges avec les propriétés thermiques des composites a été mis en évidence. Les résultats vont en concordance avec propriétés électriques mesurées. Les résultats obtenus ont donc confirmé nos prédictions, suite aux observations MEB.

La faisabilité d'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites par adjonction de charge a donc été démontrée avec un coût de fabrication éventuellement raisonnable ne nécessitant pas de moyens supplémentaires par rapport à l'existant. Il est bien évident que la suite de ce travail exploratoire sera une optimisation du taux de nanoparticules dans le composite. Un travail conjoint entre l'expérimentation et la modélisation multiphysique sera alors nécessaire. Dans ce qui suit, nous allons aborder une façon, parmi tant d'autres, d'exploiter cette propriété de conductivité électrique des matériaux afin de suivre leur comportement mécanique au-delà de l'élasticité.

IV. Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

IV.1. Introduction

L'incorporation des nanocharges aux composites leur a conféré certaines caractéristiques de conductivité électrique. Tenant compte de cette nouvelle faculté, il serait intéressant d'étudier ces matériaux en tant que capteurs d'information. Dans ce cadre nous envisageons une autre voie de fonctionnalisation de ces matériaux. Cette voie exploratoire vise à étudier le caractère intelligent de ces composites dans le cadre du suivi de la santé matière par la méthode de la variation de la résistance électrique suite à une sollicitation mécanique. La résistance électrique d'un matériau est directement liée à ses dimensions par la formule suivante :

$$R=\rho*L/S \qquad \text{Équation IV-1}$$

Avec :

ρ est la résistivité électrique ($\Omega \cdot m$)

L est la longueur du matériau (m) ou la distance entre les électrodes de mesure.

S est la section perpendiculaire au passage du courant (m^2).

Elle est donc susceptible de varier en fonction de son état de déformation mécanique. Si on prend l'exemple d'une déformation mécanique élastique dans le sens de passage du courant électrique, la traction fait augmenter L et diminuer S. Donc la résistance électrique est susceptible d'augmenter (figure IV.1). De même la compression est supposée faire diminuer la résistance du matériau. Il faut bien noter que ceci reste valable dans le domaine de la déformation élastique. Au-delà de cette limite, la présence des endommagements pourrait influencer la résistance électrique. Si l'endommagement a pour effet de couper les liaisons électriques (présence de fissures matricielle, délaminage, rupture de fibres), alors il est évident que cela se répercutera par une forte élévation de la résistance électrique du matériau.

La variation de la résistance électrique sous sollicitation mécanique pourrait être éventuellement une méthode de substitution aux méthodes classiques de suivi de la déformation dans un premier lieu. De plus, le lien entre la résistance électrique et

l'endommagement, s'il existe, rendrait possible l'usage de cette technique dans le suivi de l'état de santé matière.

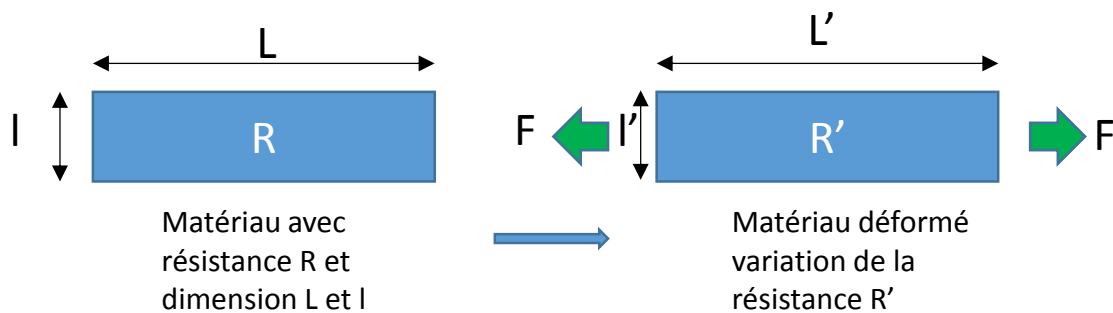


Figure IV.1 : Schématisation de la réponse piézorésistive d'un matériau sous sollicitation mécanique.

Dans la démarche d'exploration de la pertinence de cette méthode basée sur la résistance électrique, des essais mécaniques (traction) multiinstrumentés ont été effectués. L'instrumentation consiste en :

- La corrélation d'image numérique : méthode de mesure de champs de déplacement par la corrélation entre les images de références et déformées.
- L'émission acoustique : technique volumique de détection et suivi des mécanismes d'endommagements.
- Les observations in situ : un vidéomicroscope est utilisé dans ce cas pour observer la nature et le type d'endommagement.

Les informations recueillies dans un tel essai sont susceptibles de nous renseigner aussi sur les limites de la méthode envisagée.

IV.2. Moyens et instrumentations

L'essai mécanique est effectué sur une machine instron1186 rétrofitée Zwick/Roell dotée d'une cellule de force de 200kN. La vitesse de la sollicitation a été fixée à 1mm/min.

La forme et les dimensions des éprouvettes sont illustrées dans la figure IV.2. Les éprouvettes ont été découpées selon la norme (NF EN ISO 527-5). Lors des essais, un courant électrique sera injecté dans les matériaux, des talons en composite verre/époxy ont été utilisés afin d'isoler les zones d'introduction des efforts. Il est à noter que nous avons choisi de travailler avec une faible intensité ($200\mu\text{A}$) de courant pour éviter de chauffer le matériau au court de l'essai mécanique.

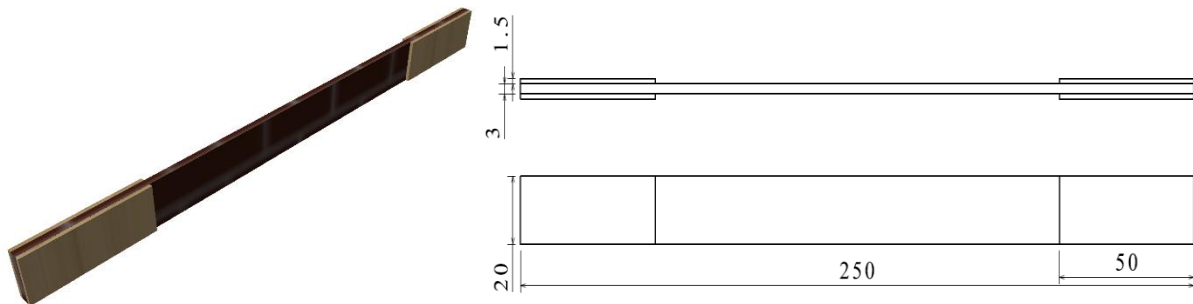


Figure IV.2: Forme et dimensions des éprouvettes de traction.

➤ Corrélation d'image numérique

Pour la détermination de la déformation mécanique, on a opté pour la corrélation d'image numérique (CIN). Cette méthode permet de mesurer un champ de déplacement (donc déformation) du matériau (figure IV.3). Comparée aux méthodes classiques de mesure de la déformation comme la jauge ou l'extensomètre, la CIN permet de mesurer un champ de déformation sur une zone plus grande (en fonction de la zone d'intérêt choisie). De plus, la CIN permet de relever les hétérogénéités locales. Ainsi, sur une zone d'intérêt préalablement définie, on peut accéder au champ de déformation local par rapport à un niveau de référence.

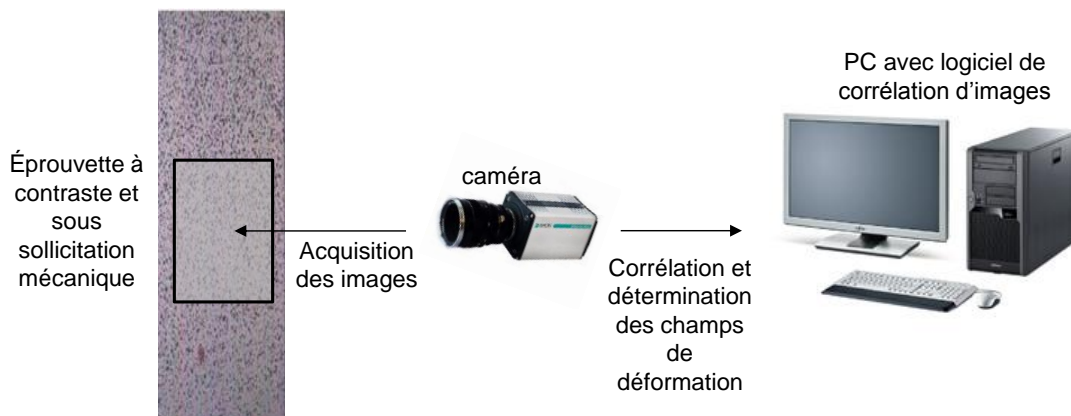


Figure IV.3 : Schéma du principe général de la mesure par la méthode de corrélation d'image numérique.

Cette mesure de champs de déformation est basée sur la corrélation entre les images avant et après déformation. Pour cela, cette technique nécessite l'utilisation d'une ou deux caméras.

- Une caméra pour la mesure de champ en monocorrélation appelée aussi corrélation 2D. Un champ de déformation plan sur une surface plane est donc déterminé. La rotation et les déplacements sont pris en compte uniquement dans ce plan. La caméra

dans ce cas de mesure doit être perpendiculaire à la surface de l'éprouvette. Les déplacements hors du plan de la mesure ne peuvent pas être pris en compte.

- Deux caméras dans le cas de la stéréo corrélation appelée aussi corrélation 3D (figure IV.4 (a)). Un champ de déplacement sur une surface non plane est mesuré dans ce cas. L'utilisation de deux caméras permet d'avoir une observation stéréoscopique de la scène étudiée. Ce qui rend possible la mesure en cas de mouvement ou relief hors plan à l'encontre du cas précédent. Une phase de calibration entre les deux caméras est d'une grande importance. Elle permet de connaître les positions et les angulations relatives des deux caméras (dans l'espace). Ces informations sont nécessaires pour l'observation stéréoscopique. La calibration se fait à l'aide d'une mire présentée dans la figure IV.4 (b) (par exemple des points noirs sur un fond blanc de dimensions et espacements connus).

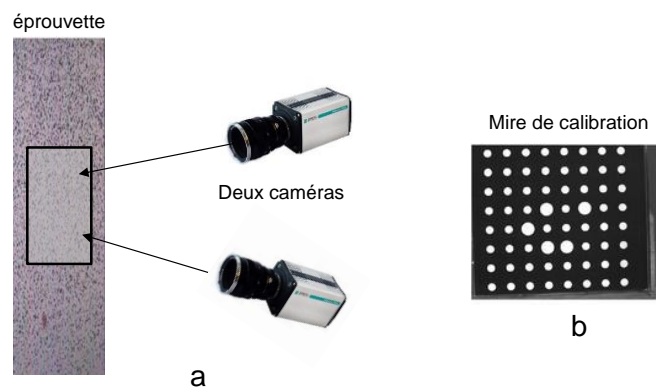


Figure IV.4 : (a) Vue stéréoscopique pour la CIN avec deux caméras (b) mire de calibration de la stéréocorrélation.

Dans les deux cas de corrélation, la surface de l'éprouvette doit présenter des marqueurs sous la forme d'un mouchetis de points noirs sur fond blanc. La qualité de la mesure dépend en grande partie du mouchetis qui doit respecter certaines conditions :

- Une forme d'arrondi ou gouttelettes pour les marqueurs (les bords des marqueurs doivent être nets). Une caméra trop éloignée avec un mouchetis fin pourrait engendrer un effet de confusion entre marqueurs (aliasing).
- Aléatoire
- Mat (les zones de surbrillances sont à éviter)
- Homogène (présentant à peu près la même densité et taille sur toute la zone utile).
- La taille d'un marqueur doit être aux alentours de 3 pixels minimum sur la photo.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

Pratiquement, plusieurs méthodes existent pour déposer les marqueurs en surface. Les méthodes les plus simples sont celles par dépôt de peinture (pulvérisateur de peinture ou aéroglyphes). Il faut également souligner l'importance de l'éclairage lors de la prise des images pour la CIN. D'une manière générale, il est préférable d'utiliser une source de lumière blanche et diffuse (éviter les zones de surbrillance et les zones d'ombres). Un paramètre est aussi d'une grande importance dans le résultat final de la mesure de champs, concerne le post traitement. Dans notre cas, toutes les déformations extraites ont été prise dans une zone d'intérêt appelée jauge virtuelle assez grande pour être le plus représentatif possible du comportement du matériau.

➤ La technique de l'émission acoustique

Pour le suivi de l'endommagement, la technique de l'émission acoustique a été utilisée. Cette technique est définie selon la norme NF EN 1330-9 par des '*phénomènes au cours desquels les déformations plastiques, la propagation des fissures, l'érosion, la corrosion, les impacts, les fuites, etc. produisent des ondes élastiques transitoires*'. Cette technique est considérée comme une méthode de contrôle non destructif. Le principe de la technique de l'EA est présenté dans la figure suivante.

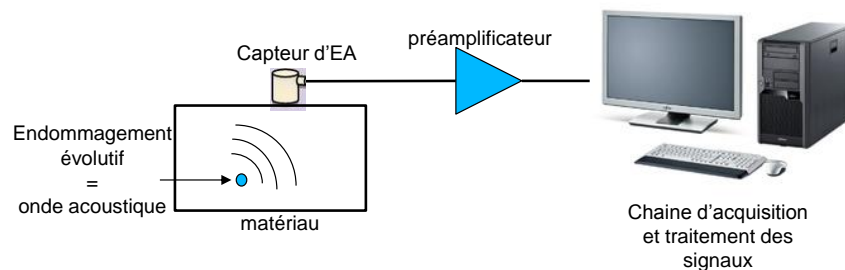


Figure IV.5: Chaîne de l'émission acoustique : de l'évènement à l'enregistrement du signal.

La création d'un défaut émet un signal acoustique, qui est recueilli par un capteur piézoélectrique. Le signal est alors amplifié puis discrétisé sous forme de salves figure IV.6.

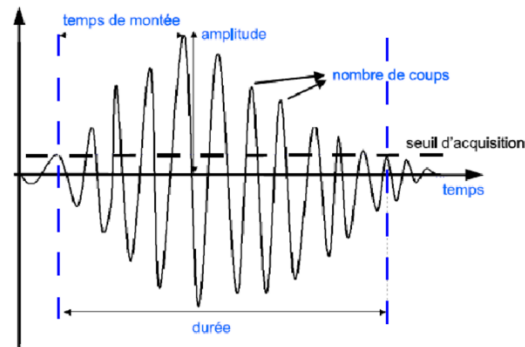


Figure IV.6 : Paramètres d'une salve acoustique (Berbaoui et al. 2009).

Chaque salve est caractérisée par un certain nombre de descripteurs, qui peuvent être associés à un phénomène physique (fissuration de la matrice, délaminage, rupture des fibres, etc).

Les principaux paramètres issus d'une salve acoustique sont les suivants :

L'amplitude (dB) : amplitude maximale du signal pendant la durée de la salve.

L'énergie (J) : intégrale du carré de la tension du signal d'émission acoustique pendant la durée de la salve.

Nombre de coups : nombre de dépassements du seuil de détection de la salve dans une polarité donnée pendant la durée de la salve.

Durée (micro seconde) : durée qui sépare le premier et le dernier dépassement de seuil dans chaque salve.

Temps de montée (micro sec) : intervalle de temps entre le premier dépassement de seuil et l'instant où l'amplitude est atteinte

Fréquence moyenne (kHz) : nombre de coups de la salve divisée par la durée.

Fréquence maximale (kHz) : valeur de la fréquence pour laquelle la Transformée de Fourier du signal électrique présente un maximum.

Barycentre fréquentiel (kHz) : barycentre de la surface déterminée par la densité spectrale énergétique associée à chaque salve.

Temps d'arrivée : moment où une salve dépasse pour la première fois le seuil de détection.

Diverses études ont porté sur la classification des événements acoustiques afin de les relier aux phénomènes d'endommagement dans le matériau. La classification monovariante est la méthode la plus simple à mettre en œuvre. Les premiers travaux dans la littérature ont par exemple attribué les niveaux d'amplitude acoustique à différents endommagements (Kim & Lee 1997; Barré & Benzeggagh 1994). Ainsi les fortes amplitudes sont attribuées aux ruptures de fibres alors que les plus faibles amplitudes correspondent à la fissuration matricielle. Les amplitudes intermédiaires sont en générales attribuées à la rupture interfaciale. D'autres travaux s'attachent à suivre l'évolution du cumulé d'énergie en fonction du niveau de chargement. Ce dernier est souvent relié à l'évolution d'une variable d'endommagement. Il existe également d'autres techniques, plus sophistiquées, basées sur un traitement statistique qui tente de classer les signaux en considérant plusieurs descripteurs simultanément (Kharrat et al. 2016).

Dans le cadre du suivi de la variation de la résistance électrique durant des essais mécaniques sur les matériaux composites à renfort continu, il est commun que ce signal soit confronté avec le cumulée l'énergie acoustique (Prasse et al. 2001; Abry 1999; SMITH et al. 2008). En effet l'activité de l'énergie acoustique rend compte convenablement de la cinétique d'endommagement dans le matériau. Dans le cas de notre étude, nous analyserons également les amplitudes des signaux acoustiques enregistrés. Ils permettront de donner une information sur la nature de l'endommagement qui se produit dans le matériau. L'amplitude permet de signaler des salves ponctuelles à l'encontre d'un paramètre cumulatif (l'énergie acoustique cumulée).

IV.3. Instrumentation électrique des éprouvettes de traction

Comme on l'a montré dans le chapitre précédent, le type de montage électrique et le type de connectiques ont une énorme influence sur la qualité du signal recueilli. Pour cela, nous commençons par s'attacher à mettre en place une connectique qui nous assurera une bonne qualité de la réponse électrique.

La première étape de choix de connectiques est donc d'une grande importance. Plusieurs études mentionnent ce point comme on l'a déjà cité dans le chapitre précédent. Le sens de la récupération de la résistance pourrait aussi soulever des interrogations notamment sur la pertinence de la démarche. La question qu'on peut se poser est sur l'aptitude de la résistance longitudinale à capter des endommagements qui se produisent dans la zone inter torons. Ne

serait-il pas plus judicieux d'avoir recours à la résistance transverse dans ce cas ? La réponse on la détient de la littérature. Boger et al ont montré que la résistance longitudinale est capable de détecter le délaminage dans les composites (Boger et al. 2008). La même constatation est faite par Abry pour des essais de flexion (Abry 1999).

Concernant l'importance de la bonne préparation des éprouvettes ainsi que des électrodes, ce fait est aussi présent dans la littérature (pour des matériaux composites non nanochargés). A. Todoroki, a montré qu'en augmentant le nombre d'électrodes, l'identification et la localisation de l'endommagement devient possible (Todoroki 2001). Il a également montré dans une autre étude que l'espacement inter-électrodes minimal pour une détection et localisation de l'endommagement fiable dépendait principalement du taux de fibre des composites (Todoroki et al. 2005).

IV.4. Influence des électrodes et des connectiques

➤ Choix des électrodes et connectiques

Compte tenu des efforts introduits lors de l'essai mécanique, il est important que les électrodes soient correctement fixées au matériau. Dans notre étude, on a testé en premier lieu des électrodes formées par des pinces crocodiles. La surface de l'éprouvette est légèrement grattée comme l'a pratiqué H. Zhang et al (H. Zhang et al. 2015). Une couche de ruban en cuivre est déposée en surface là où la pince crocodile s'agrippe. Le montage électrique est un montage à 2 points (figure IV.7).

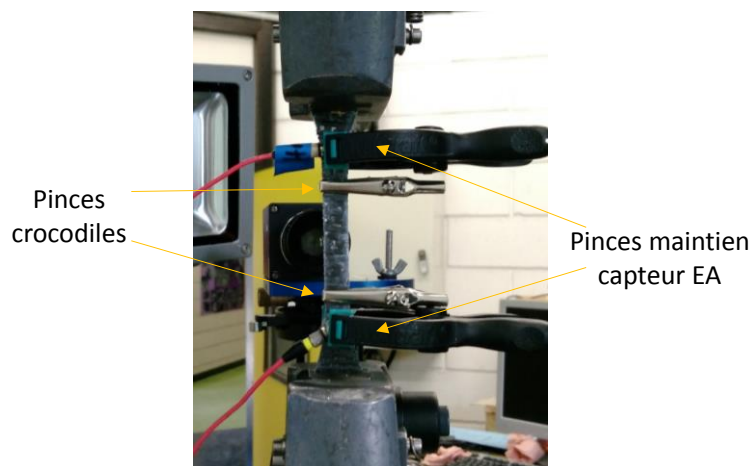
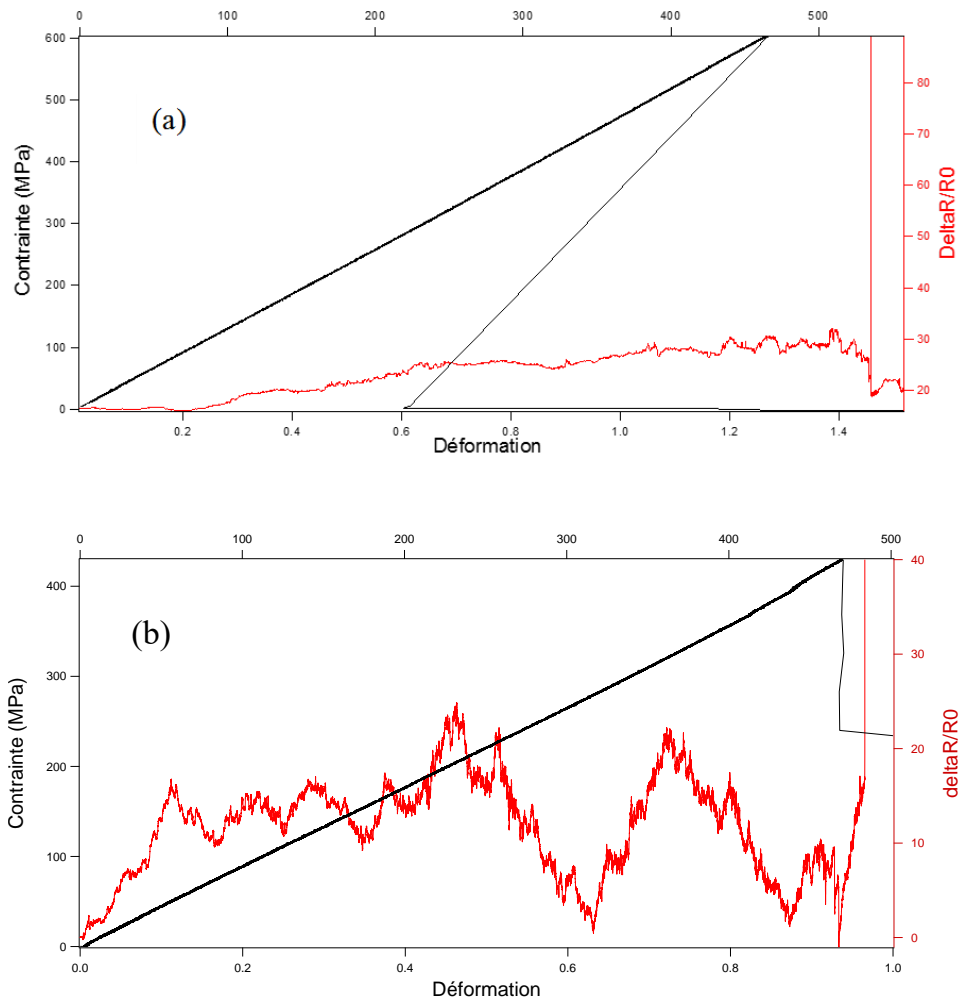


Figure IV.7 : Montage de traction avec suivi de la variation de la résistance électrique par pinces et ruban en cuivre.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

Les éprouvettes testées sont nanochargées à 0, 8 et 16wt.% de NC. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures IV.8. La réponse électrique est exprimée par la variation relative de la résistance $R-R_0/R_0$.

En ce qui concerne les résultats obtenus, on voit clairement que la réponse électrique est bruitée. Ce signal n'est pas exploitable.



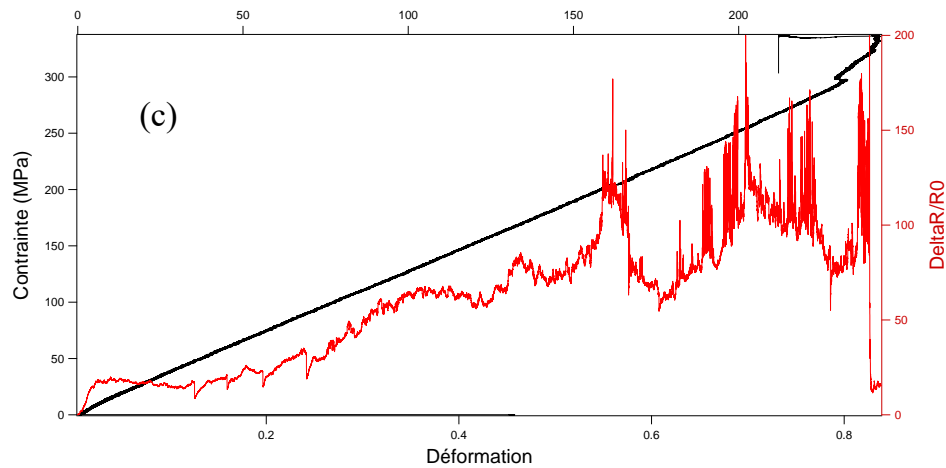


Figure IV.8: Courbe de traction et variation de la résistance électrique au cours de l'essai mécanique pour le matériau (a) 0 (b) 8 et (c) 16wt.% de NC.

Les pinces crocodiles semblent inappropriées pour notre application. On a donc, modifié le montage expérimental. A la place de ces pinces on a mis en place des soudures telles que l'a pratiqué A. Todoroki (Todoroki et al. 2009), en gardant la bande de cuivre comme connectiques. Le montage expérimental est présenté dans la figure IV.9. L'essai effectué consiste en une traction incrémentale avec des paliers de maintien de charge.

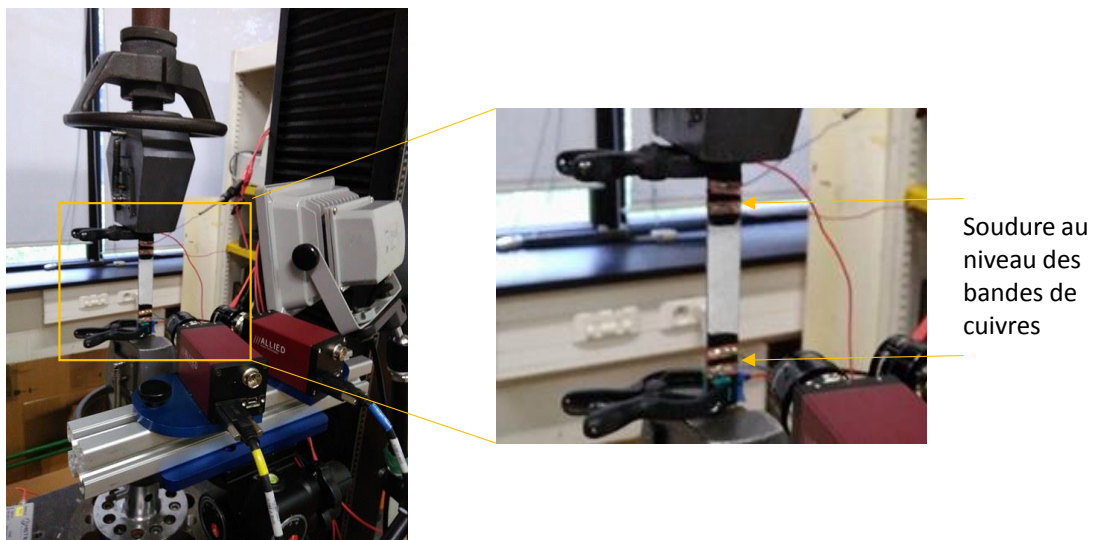


Figure IV.9 : Montage de traction avec suivi de la variation de la résistance électrique par soudures et ruban en cuivre.

Avec ce montage expérimental, on a testé les matériaux à 0, 8 et 16wt.% de NC. Les résultats obtenus avec cette nouvelle connectique sont présentés dans les figures IV.10.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

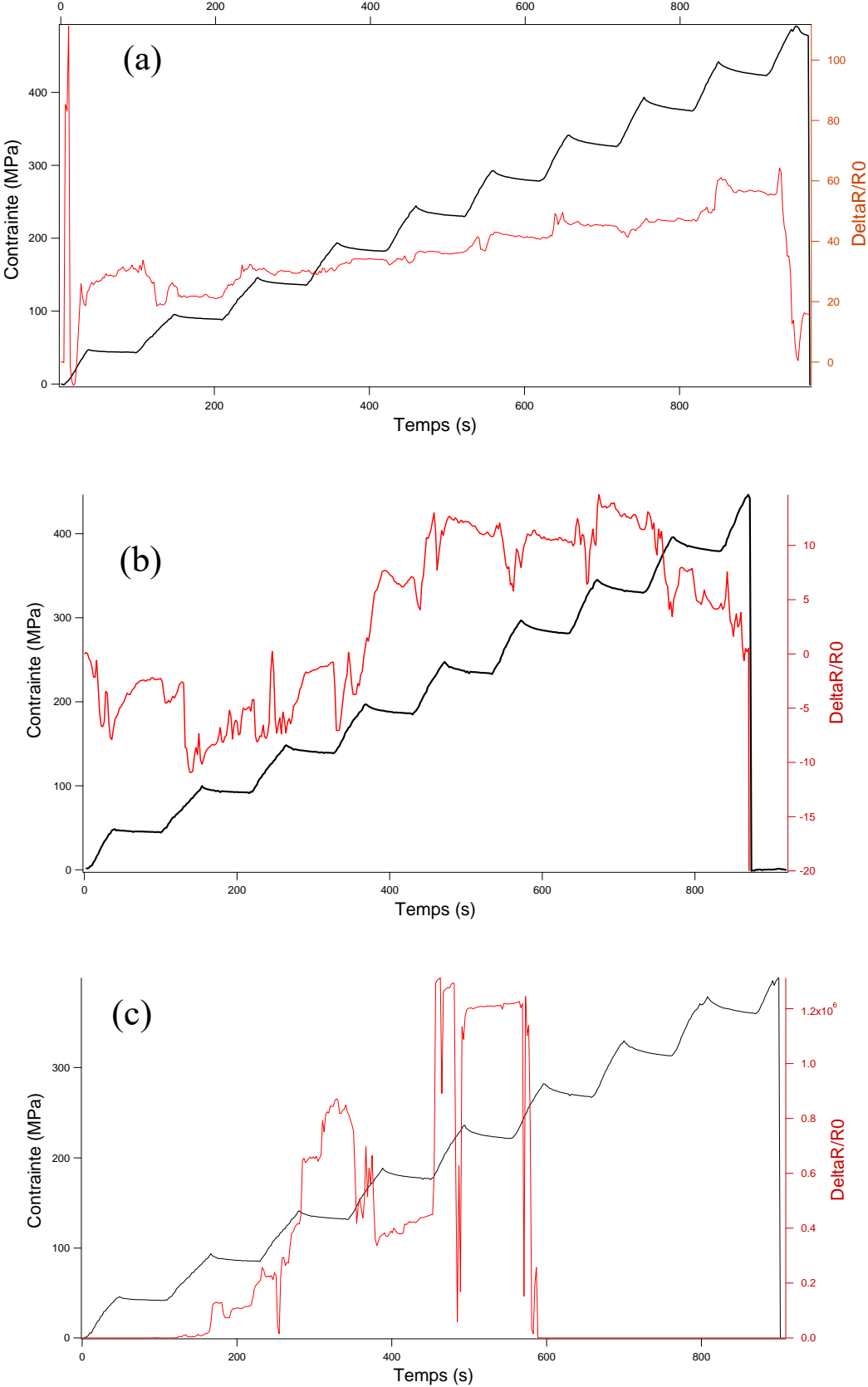


Figure IV.10 : Courbes de traction et variation de la résistance électrique au cours de l'essai pour le matériau (a) 0 (b) 8 et (c) 16wt.% de NC.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

Là également les résultats sont loin d'être concluants. Les signaux obtenus sont inexploitable. L'analyse des essais pendant le chargement montre que la déformation du matériau génère une mauvaise adhésion des bandes en cuivre. Ces dernières glissent ce qui perturbe le contact avec le matériau. Si cette technique est valable dans le cas de mesures statistiques de la résistance électrique, elle n'est pas valide dans le cas des tests mécaniques.

➤ Montage électrique retenu et essais préliminaires

Nous avons donc substitué ces bandes en cuivre par de la laque d'argent. La surface étant toujours légèrement grattée, la laque d'argent est déposée à la surface du matériau. Des fils électriques sont directement soudés sur la laque d'argent qui servira de relai conducteur vers le matériau (figure IV.11). Ainsi la liaison des connectiques avec le matériau est assurée de manière plus fiable.

Dans une approche préliminaire, en utilisant cette nouvelle configuration de montage, nous avons sollicité les matériaux non chargés et chargé à 8% en NC selon des essais de tractions incrémentaux avec maintien puis décharge. Il s'agit d'analyser la réponse de la résistance électrique. En effet un essai monotone jusqu'à rupture ne permet pas de révéler complètement la réponse résistive du matériau. Ces essais préliminaires sont également instrumentés par des capteurs d'émission acoustique.

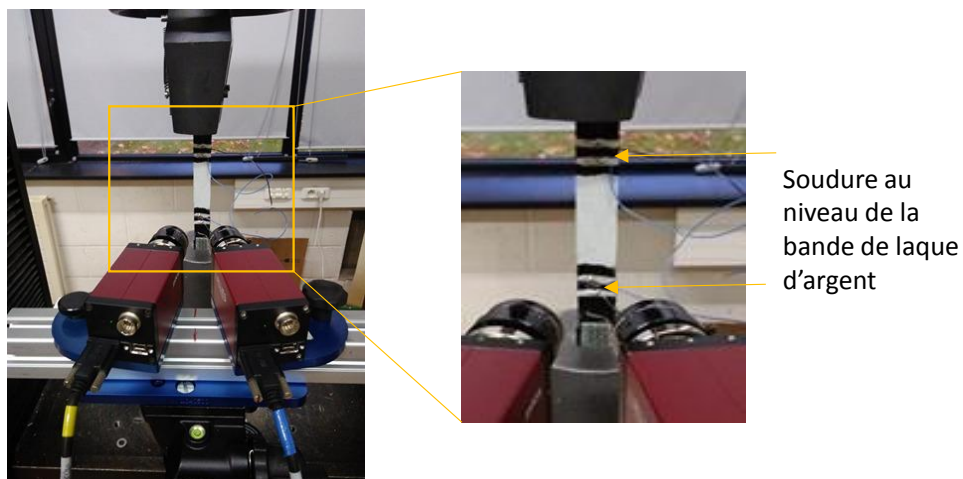


Figure IV.11: Montage de traction avec suivi de la variation de la résistance électrique par soudures et laque d'argent.

La figure IV.12 présente le protocole d'essai utilisé.

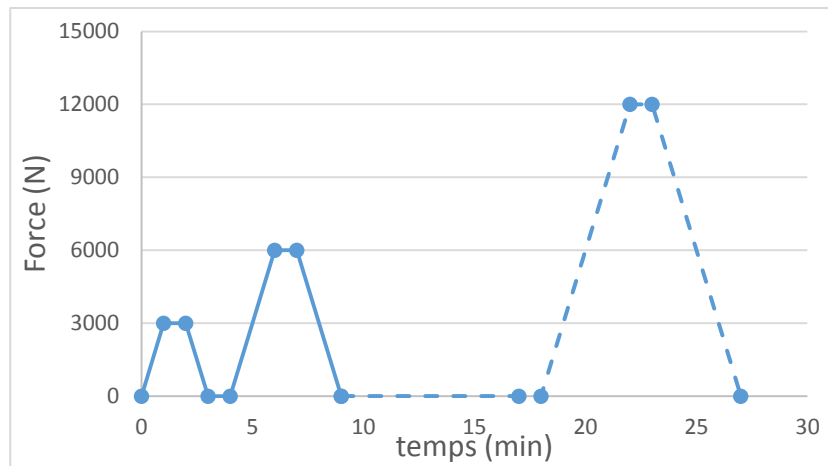


Figure IV.12: schéma représentatif du déroulement de l'essai de charge-maintient-décharge incrémentée (CMDI) jusqu'à rupture.

Le cycle se compose des phases suivantes :

- Chargement jusqu'à 3000 N
- Maintien à cette charge pendant 1 min
- Décharge jusqu'à 0N
- Maintien 1 min
- Répétition de la procédure jusqu'à rupture avec un incrément de 3000N

Le dispositif expérimental ainsi que l'instrumentation mise en place sont présentés dans la figure IV.13.

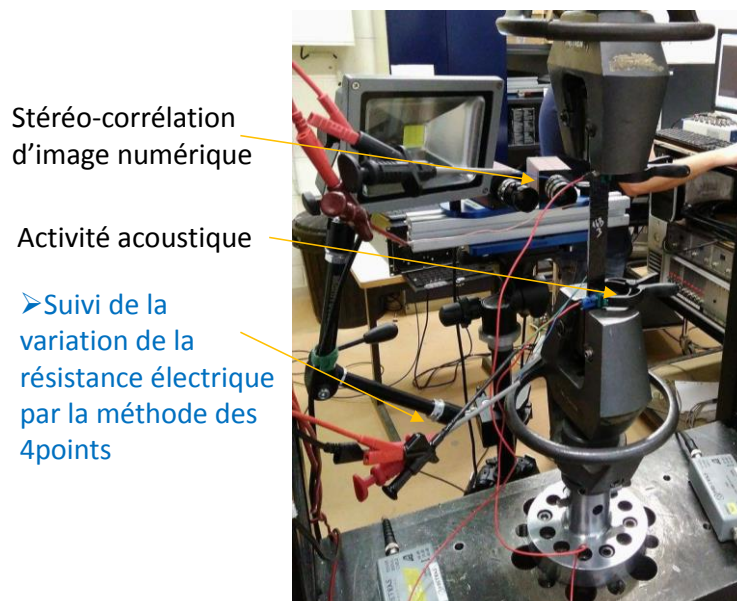


Figure IV.13 : montage expérimental de la multiinstrumentation.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

Le traitement de l'émission acoustique se fera en énergie acoustique absolue cumulée. Les réponses des mesures sont présentées sur les figures IV.14 et IV.15. Nous remarquons que la réponse électrique obtenue pour les deux matériaux est nettement moins bruitée que les deux configurations d'essais précédentes.

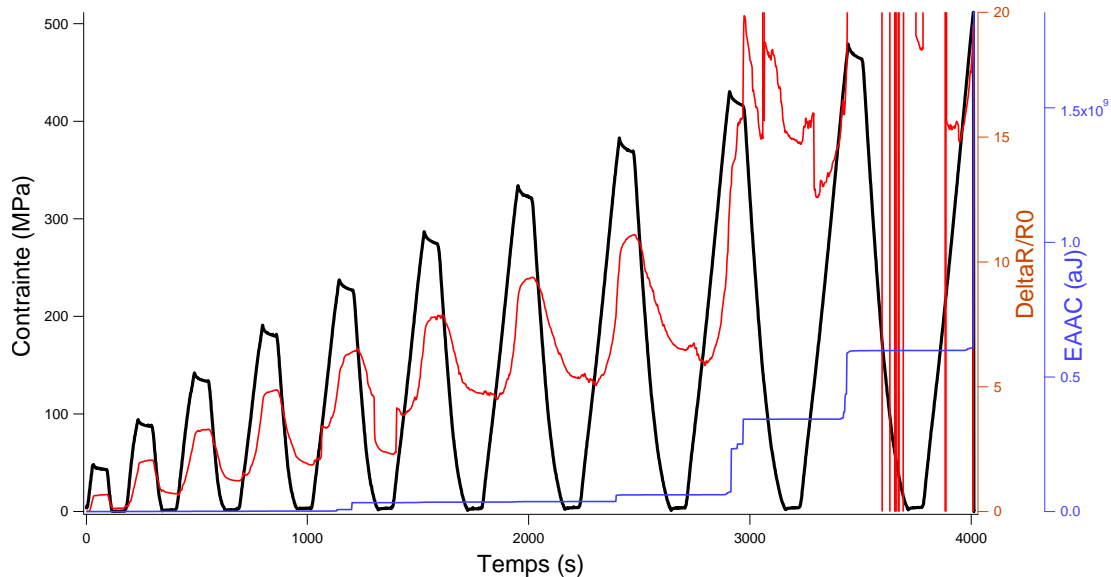


Figure IV.14 : Résultats des essais préliminaires de CMDI pour 0wt% de NC. Variation de la résistance électrique, la contrainte mécanique et EAAC.

Le signal électrique est stable (avec quelques différences entre 0 et 8wt% de NC). Ceci confirme donc que les connectiques de cet essai sont les plus appropriées pour la suite des travaux dans le suivi de la variation de la résistance électrique sous sollicitation mécanique.

Analysons le matériau de référence. On remarque que le signal électrique se perd vers la fin de l'essai notamment pour les trois derniers cycles avant rupture. La mesure de la résistance commence par se bruyter avant de se perdre totalement. Le début de cette réponse chaotique coïncide avec une forte activité acoustique (Énergie Acoustique Absolue Cumulée EAAC). Cette dernière présente un saut important qui dénote d'un endommagement majeur dans le matériau. Cet endommagement aurait pour conséquence d'affecter les chemins de courant électrique ce qui se traduit par une perte de signal électrique.

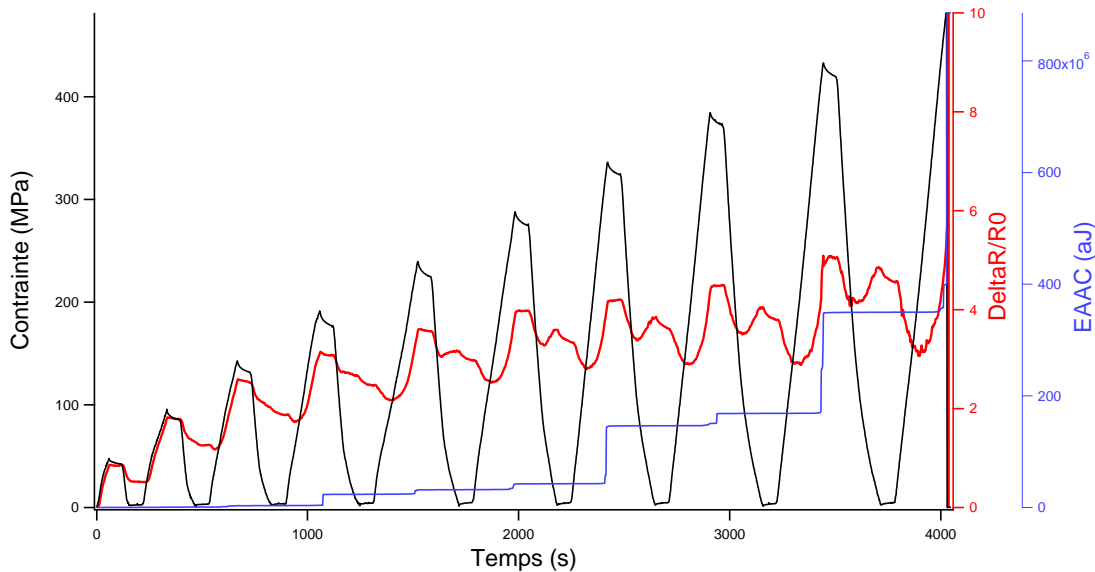


Figure IV.15 : Résultats des essais préliminaires de CMDI pour 8wt% de NC. Variation de la résistance électrique, la contrainte mécanique et EAAC.

Dans le cas du matériau composite à 8wt.% de NC, le précédent phénomène n'est pas observé. Le signal électrique continue d'évoluer convenablement jusqu'à la ruine complète de l'éprouvette. Et cela malgré une activité très importante de l'émission acoustique qui dénote d'endommagement sévère dans le matériau. Il semblerait que les nanocharges de carbones assurent le passage du courant dans le matériau malgré l'existence d'endommagements importants.

A ce stade de l'analyse, on peut dire que le signal en résistance suit bien la contrainte mécanique appliquée au matériau. Si on regarde de près les cycles de résistance électrique du matériau à 8wt%, on note qu'à partir de 250 MPa (troisième cycle de chargement) la résistance ne décroît pas de manière monotone lors de la phase de décharge comme on pourrait s'attendre. Elle présente une reprise d'activité caractérisée par une augmentation alors que le matériau est en phase d'être totalement déchargé.

Ce phénomène mérite une attention particulière dans la mesure où on soupçonne l'existence d'un lien avec l'endommagement non révélé par une mesure de déformation longitudinale. En effet, les figures IV.17 et 18 représentent la déformation longitudinale ε_{yy} pour les matériaux à 0 et 8 wt% de NC. Dans le cas des deux matériaux, nous constatons une évolution monotone de la déformation par cycle de charge et décharge. La variation de la réponse de la résistance électrique n'est pas captée par la déformation longitudinale. L'invariance de ε_{yy} vis-à-vis des changements de la variation de la résistance électrique est

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

mise en relief. Le référentiel fixé pour la CIN ainsi qu'un exemple du champ de déformation sur la face des éprouvettes 0 et 8wt% de NC sont présentés dans la figure IV.16.

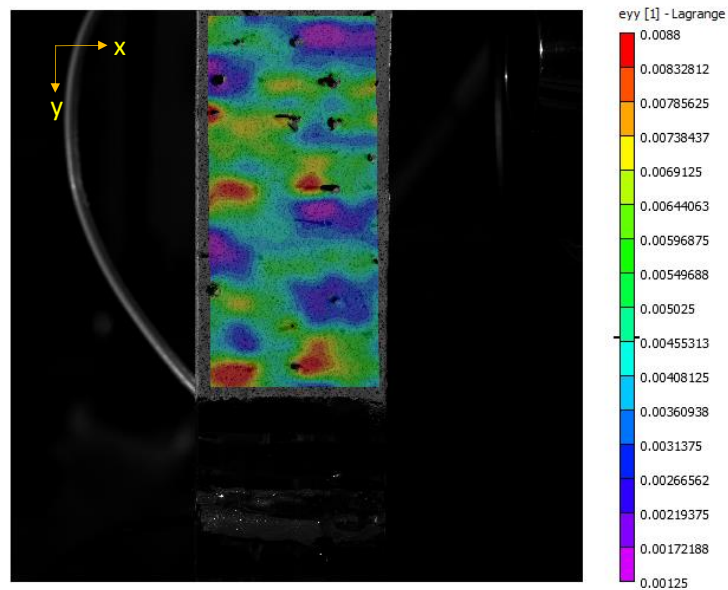


Figure IV.16: Champ de déplacement du composite avec le référentiel.

Afin d'apporter une explication à ce phénomène, et comme annoncée, l'instrumentation des essais va être enrichie par la mise en place de la CIN sur la tranche. De plus, les signaux acoustiques seront traités en amplitude afin d'accroître notre compréhension des phénomènes mis en jeu.

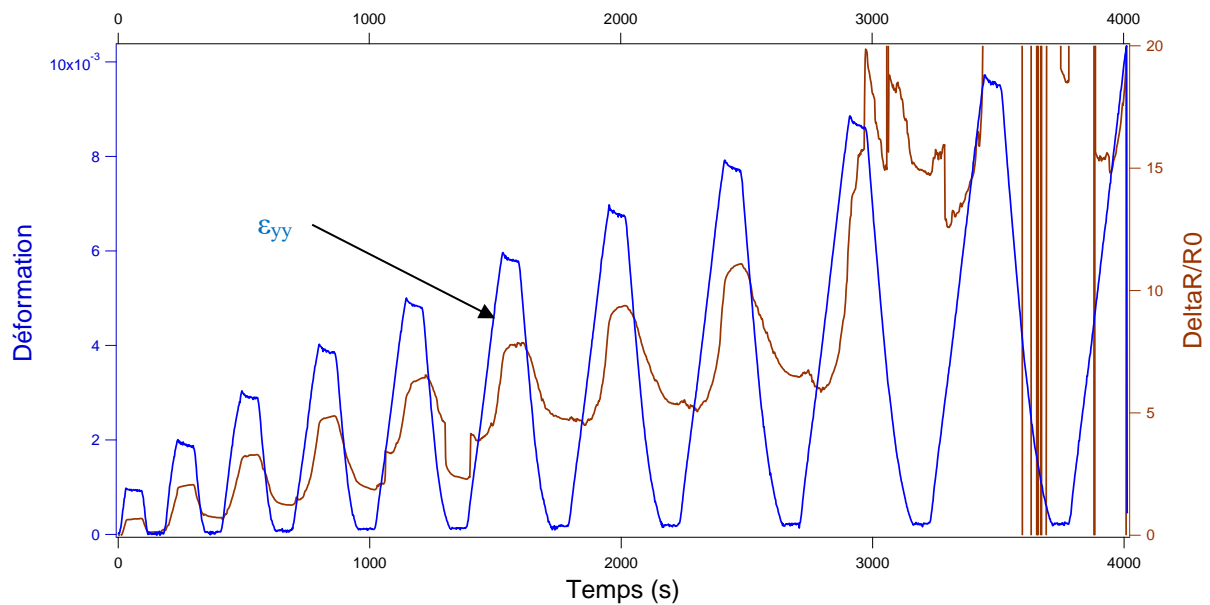


Figure IV.17 : Variation de ε_{yy} et de la résistance électrique pour 0wt% de NC.

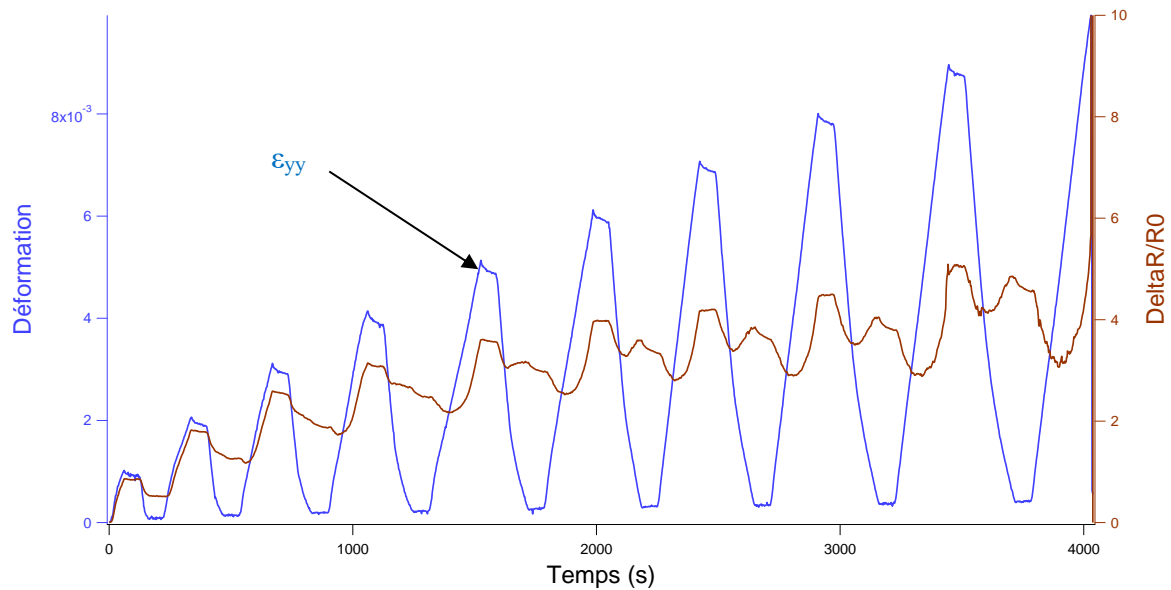


Figure IV.18 : Variation de ε_{yy} et de la résistance électrique pour 8wt% de NC.

IV.5. Analyse de la réponse en résistance électrique dans un essai de traction en charge-décharge

IV.5.1. Description de l'essai

Dans cette étude nous reprenons le type de chargement en incrémentation décrit précédemment. Afin de pouvoir faire le lien entre la réponse en résistance et l'état d'endommagement du matériau, certaines instrumentations ont été rajoutées :

- Deux caméras orientées vers une des deux tranches de l'éprouvette afin de mesurer le champ de déformation dans le plan (yz).
- Un vidéomicroscope positionné sur l'autre tranche pour détecter les éventuelles fissures sur la tranche opposée.

En résumé, la multiinstrumentation appliquée aux éprouvettes de cette étude est constituée de cinq instrumentations complémentaires :

- Une stéréocorrélation d'image numérique et un circuit électrique sur une face.
- Une stéréocorrélation d'image numérique sur une tranche.
- Deux capteurs d'émission acoustique sur la zone utile.
- Des observations au vidéo microscope sur l'autre tranche.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

La figure IV.19 donne un aperçu de l'éprouvette ainsi instrumentée, dans son environnement. L'éprouvette après préparation est présentée par la figure IV.20. Cette étude a été abordée en deux étapes :

- Un chargement en cycle court qui utilise la combinaison des quatre premières instrumentations. Ce chargement reprend exactement le même cycle que celui décrit par la figure IV.12.
- Et un chargement en cycle long qui utilise, en plus les observations par vidéomicroscope. Pour cela, dans ce même cycle, les temps de maintien en force maximale ont été augmentés à 10 min.

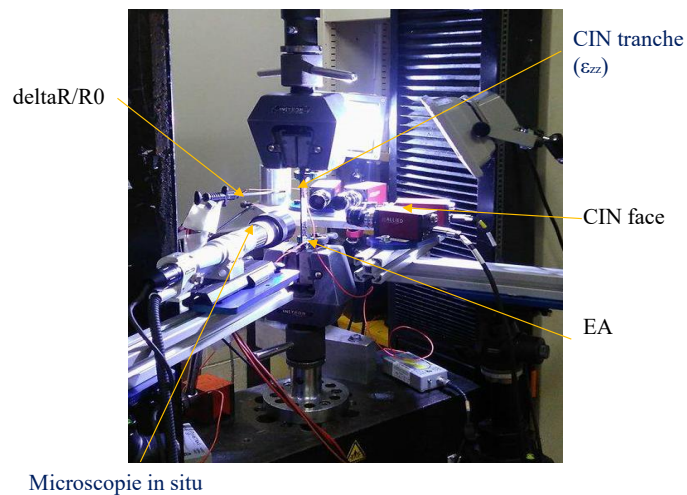


Figure IV.19 : Dispositif expérimental d'un essai multiinstrumenté en émission acoustique, double corrélation d'image numérique et résistance électrique.

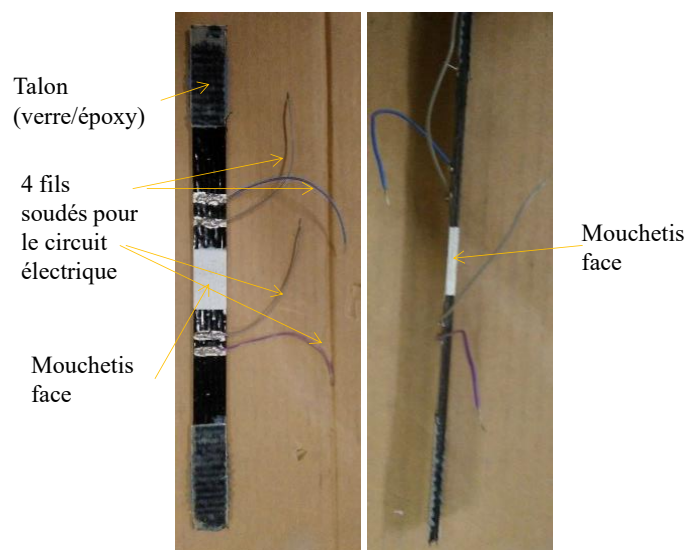


Figure IV.20 : Éprouvettes préparées pour un essai multiinstrumenté.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

L'essai long permet de mettre en place les observations microscopiques in situ (vidéomicroscope Hirox). La seule différence avec le cycle court réside dans le prolongement des durées de maintien de contrainte mécanique afin de pouvoir effectuer les observations en valeur haute et basse de maintien.

- La phase de chargement jusqu'à la force souhaitée.
- La phase de maintien à la force atteinte. Le maintien dure 10mn. Durant cette phase, les observations au microscope sont effectuées. Un balayage en longueur de toute la tranche de l'éprouvette est mené. Il est à noter que l'acquisition de la corrélation d'image numérique est arrêtée pendant cette phase pour éviter de dégrader la qualité des images acquises.
- La phase de décharge jusqu'à une force quasi nulle. La vitesse de décharge est de 1mm/mn aussi.
- La phase de maintien à la force quasi nulle. Le maintien dure aussi 10min. La prise des micrographies est aussi effectuée durant cette phase.

La force maximale pour le premier cycle est de 3000N suivie par des incréments de 3000N jusqu'à la rupture.

IV.5.2. Résultats obtenus

➤ Composite de référence

La figure IV.18 représente les cycles de contraintes mécaniques ainsi que la variation de la résistance électrique en pourcentage en fonction du temps dans le cas du matériau sans nanocharges. On trace aussi l'activité acoustique par amplitude/événement durant l'essai. La réponse électrique est peu bruitée. À partir du troisième cycle, on note l'apparition de multiples décrochements de la réponse en résistance électrique du matériau. Ces décrochements se multiplient avec l'avancement de l'essai. À partir du cinquième cycle, le signal électrique devient inexploitable jusqu'à perte totale de l'information.

On constate que dès le deuxième cycle, les amplitudes des signaux d'émission acoustique dépassent les 90dB signe de l'apparition d'endommagements importants qui, d'après la littérature, pourraient être des ruptures de fibres. Ces mêmes fibres qui sont le seul relais de conduction électrique dans le matériau, la résine étant non chargée. Cela a une répercussion directe sur le signal électrique. Ce dernier devient moins stable. Au fur et aux mesures qu'on

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

avance dans le cycle les signaux d'EA de forte amplitude se multiplient. C'est un signe que l'endommagement s'aggrave avec probablement une multiplication et propagation des fissures. Ceci explique la détérioration de la qualité du signal électrique.

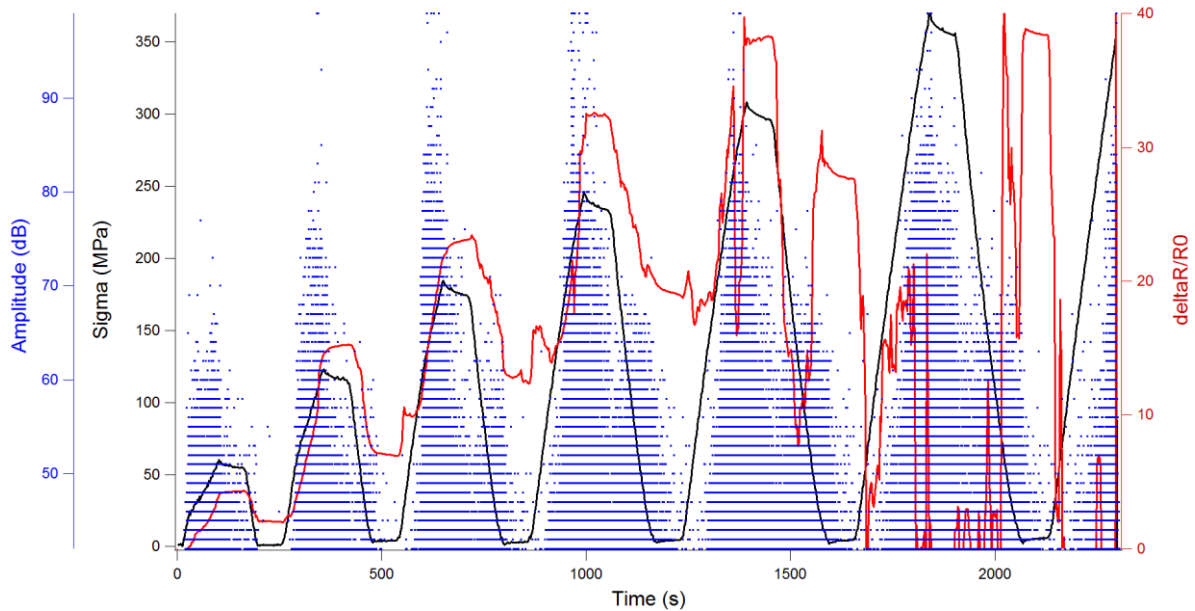


Figure IV.21 : Résultats essai CMDI court (EA, CIN, ΔR) pour le composite de référence.

Les observations effectuées à l'aide du vidéomicroscope (figure IV.22) sur la tranche ne permettent pas de relever des fissures. Les grossissements ne sont probablement pas suffisants. De plus il semblerait que les endommagements responsables de la perte du signal électrique soient principalement liés à la composante conductrice dans le matériau c'est-à-dire les fibres. Ces ruptures sont localisées dans les torrents et difficilement observables avec les moyens mis en place. Des observations post mortem en essai interrompu devraient confirmer la présence de ces endommagements.

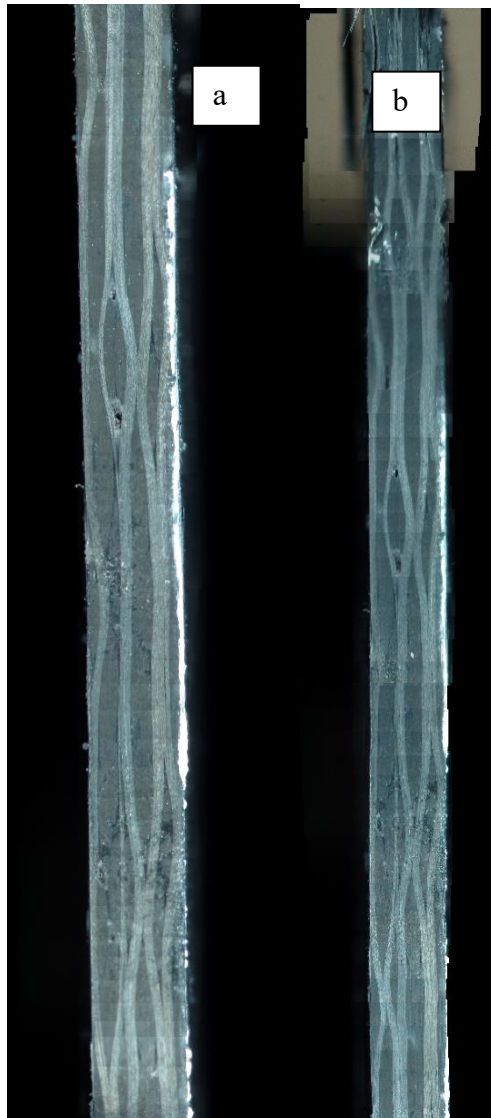


Figure IV.22: Observations in situ du composite à 0wt.% de NC à (a) 50 MPa (b) 350MPa.

➤ Composite à 8wt.% de NC (Hamdi et al. 2017)

L'évolution de la contrainte, la résistance électrique et l'amplitude des signaux acoustiques en fonction du temps sont données par la figure IV.23. Globalement, nous remarquons que la résistance électrique suit l'évolution de la contrainte. La réponse de la résistance est exploitable jusqu'à la fin de l'essai. Contrairement au matériau de référence, nous constatons assez peu d'événements acoustiques de très fortes amplitudes, juste de rares signaux en fin d'essai. Au regard de la réponse acoustique du matériau, il semblerait que les mécanismes d'endommagements mis en jeu dans le cas du matériau chargé soient différents de ceux du matériau de référence.

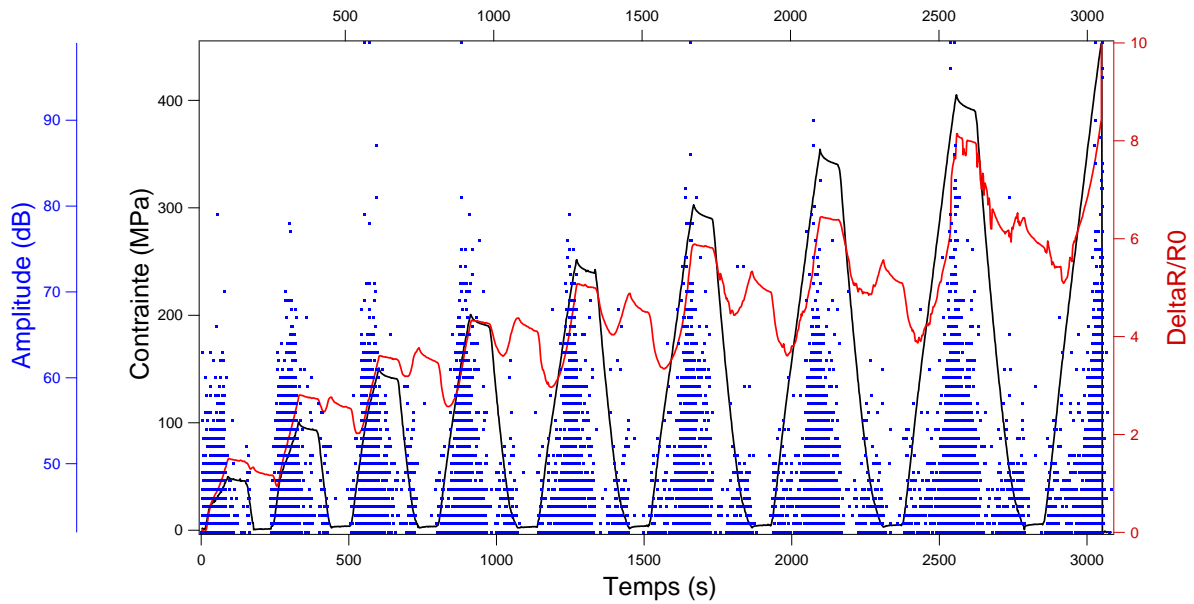


Figure IV.23 : Résultats essai CMDI court (EA, CIN, ΔR) pour le composite à 8wt% de NC.

Autre fait notable concerne la réponse de la résistance mesurée, on remarque qu'au moment de la décharge, la résistance a une réponse atypique similaire à celle décrite précédemment. En effet, Le signal électrique se met à augmenter alors que le chargement mécanique diminue. Pour essayer de comprendre ce phénomène, nous avons analysé dans le détail un cycle unique pris à un niveau de contrainte de 250MPa (figure IV.24).

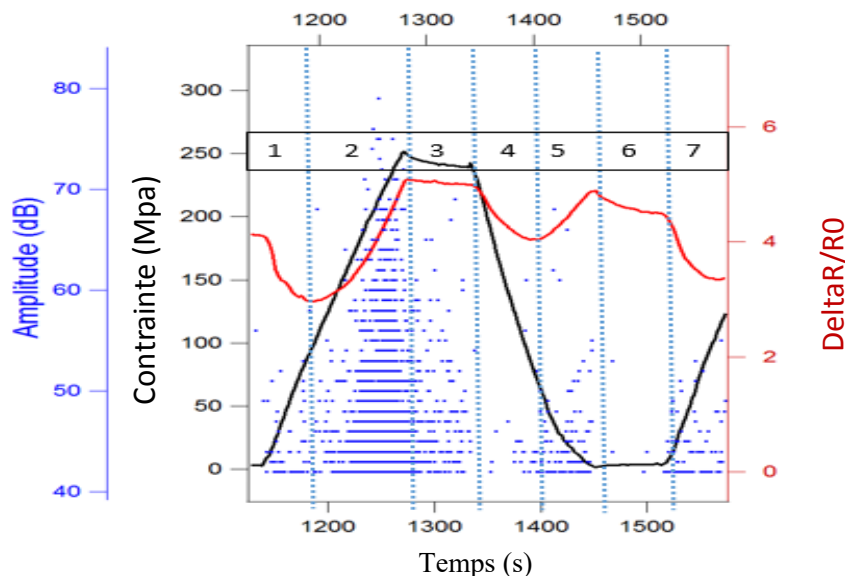


Figure IV.24 : Analyse détaillée d'un cycle de chargement à 250 MPa.

Le cycle de chargement choisi est découpé en plusieurs phases en fonction de la variation des deux paramètres : la résistance électrique et la contrainte mécanique.

Chargement mécanique : phase 1 et 2.

- La phase 1 est la première partie du chargement mécanique, la contrainte mécanique augmente, l'activité acoustique est très faible en nombre et amplitude des événements. La résistance électrique baisse. Si nous faisons le lien avec ce qui a été exposé précédemment, la résistance électrique d'un matériau non endommagé devrait augmenter si la contrainte mécanique de traction augmente. Néanmoins, ce comportement atypique provient de la fin du cycle précédent. On y reviendra au niveau de la phase 7.
- La phase 2 est la seconde partie du chargement mécanique, la contrainte mécanique continue d'augmenter, l'activité acoustique est élevée en nombre et amplitude de salves. La résistance électrique augmente, elle reprend, un comportement " normal". Donc, avec l'apparition et/ou l'évolution des endommagements annoncés par l'émission acoustique, les chemins de courant sont de plus en plus interrompus.

Ce qu'on retient ici (phase de chargement), sans évolution des endommagements, les chemins de courant semble se connecter par fermeture des fissures verticales (phase 1). Entre les deux phases 1 et 2, on remarque la présence d'un changement de pente. Ceci est associé à une perte de rigidité entre la phase 1 et la phase 2 de 17% (voir figure IV.25). Cette baisse de rigidité est aussi accompagnée d'une activité acoustique non négligeable.

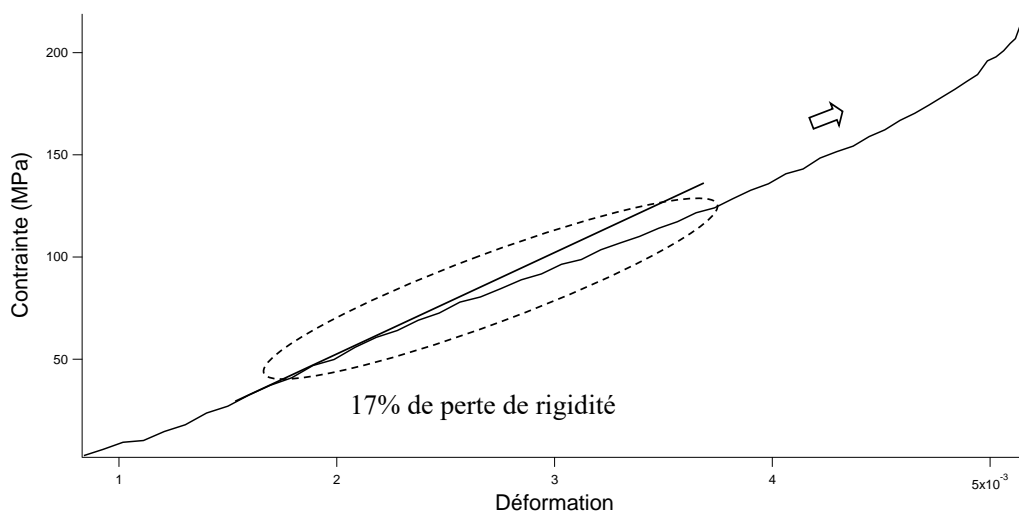


Figure IV.25 : Montée de 0 à 250MPa avec un changement de pente notable.

Cet endommagement (éventuellement l'aggravation des fissures) est présent aussi dans la réponse résistive du matériau avec l'apparition du pic.

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

- Phase 3 : le maintien de la déformation (à 250MPa) est accompagné d'une relaxation. La résistance électrique suit la relaxation du matériau par une diminution.

Décharge mécanique : phase 4 et 5.

- Phase 4 : la contrainte mécanique baisse, l'activité acoustique est inexistante. On remarque que la résistance électrique baisse aussi. On retrouve donc le lien entre l'absence d'endommagement (EA inexistante) et la baisse de la résistance électrique (avec bien évidemment baisse de la déformation).
- Phase 5 : La contrainte mécanique continue de baisser, on note l'apparition de signaux acoustiques non négligeables. La résistance électrique se remet à augmenter. Elle démontre encore une fois sa dépendance à l'endommagement en réagissant à l'apparition des premiers endommagements attestés par une activité importante de l'EA.

Ce qu'on peut conclure ici est que la fin de la décharge mécanique est accompagnée d'une reprise de l'endommagement (EA). Par analogie à ce qui a été dit précédemment, ceci pourrait être lié à l'ouverture des fissures verticales de type délaminage et ce qui fait que la résistance électrique augmente. La même constatation est faite aussi concernant le changement de pente de la contrainte mécanique et qui correspond à une perte de rigidité de 37% (figure IV.26).

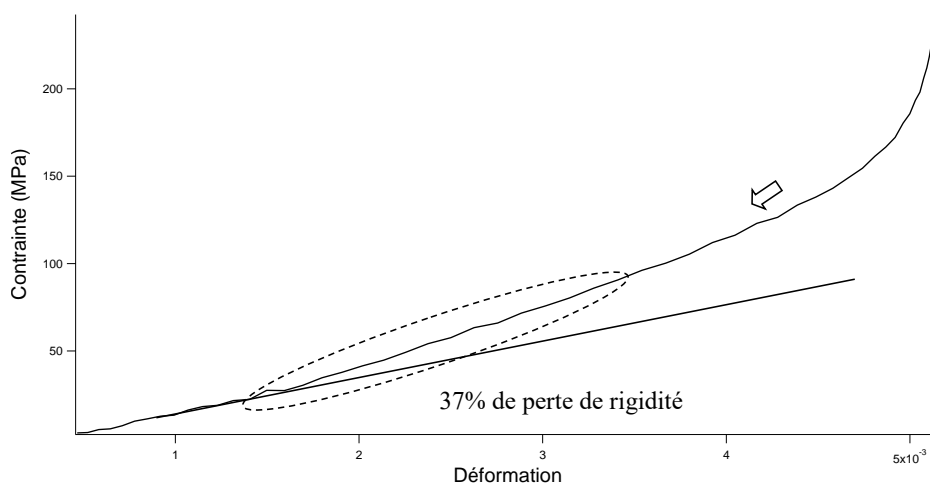


Figure IV.26 : Décharge de 250 à 0 MPa avec un changement de pente notable.

Afin de pousser plus loin l'analyse, nous mettons en vis-à-vis de la réponse de la résistance électrique et la contrainte mécanique, la réponse de la déformation mesurée sur la tranche ϵ_{zz}

(figure IV.27). On remarque qu'au début de l'essai et précisément le premier cycle, la déformation baisse avec le premier chargement par effet Poisson. La déformation se maintient ensuite à ce niveau pour la décharge et tout le deuxième cycle. A la fin du deuxième cycle, on remarque que l'effet Poisson est 'inversé'. En effet, la déformation ε_{zz} suit la contrainte. Il y a augmentation de la déformation transversale mesurée sur la tranche avec l'augmentation de la contrainte. Cela est synonyme d'une ouverture du matériau au niveau de la tranche, donc probablement l'apparition de délaminage. Ce blocage de l'effet Poisson va dans la même logique de l'aggravation des fissures verticales lors des phases de montée et descente. Cet endommagement annoncé par l'émission acoustique est directement signalé par des changements dans la réponse de la résistance électrique.

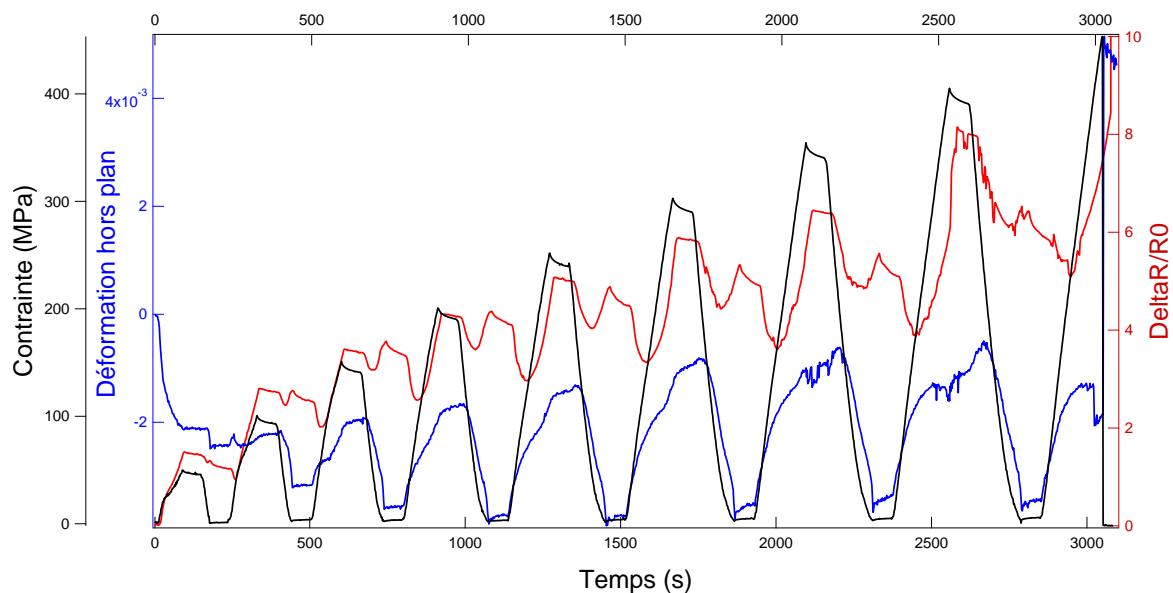


Figure IV.27 : Résultats essai CMDI court (EA, CIN, ΔR) pour le composite à 8wt% de NC. La déformation hors plan est prise en compte.

On reprend donc le cycle décortiqué au paragraphe précédent (250MPa). On transpose cette fois ε_{zz} au niveau des phases déjà délimitées (figure IV.22).

Ce qu'on peut tirer de cette figure est que l'augmentation de la contrainte mécanique accompagnée par une augmentation de ε_{zz} (effet Poisson bloqué) rejoint l'idée que le chargement mécanique ouvre les fissures verticales à partir d'un certain seuil (annoncé par l'amplitude des signaux acoustiques). La même remarque est valable dans le cas de la décharge mécanique : l'effet Poisson bloqué et l'aggravation des fissures verticales. Ceci est retrouvé dans le signal électrique qui varie avec l'évolution des endommagements.

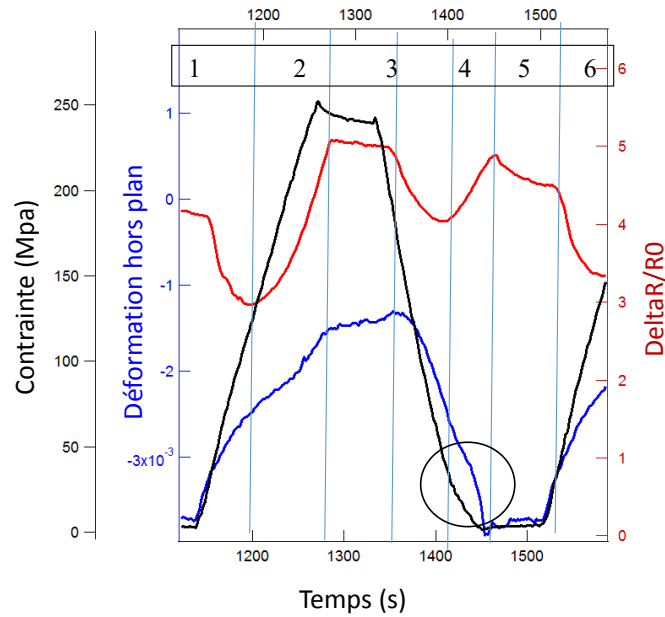


Figure IV.28 : Analyse approfondie d'un cycle de CMD. La déformation hors plan est prise en compte.

Ce qu'on peut aussi retenir est le changement de pente de ϵ_{zz} qui arrive juste après le changement de pente de la contrainte mécanique. Même si les fissures se referment dans la décharge (avec une baisse de ϵ_{zz}), l'activité acoustique ainsi que la perte de rigidité confirment l'existence de l'endommagement dans cette phase en bas du cycle (aggravation des fissures verticale dans la décharge). Ainsi on voit clairement la dépendance de la résistance électrique des matériaux nanochargés aux deux phénomènes qui se manifestent simultanément : la variation de la sollicitation mécanique et l'apparition et l'évolution d'un endommagement volumique non détecté par la réponse de la déformation surfacique.

Les observations microscopiques nous ont permis de confirmer la présence de fissures de type délaminage. Au bout du deuxième cycle de chargement mécanique (100MPa), les fissures commencent à apparaître. Ces fissures sont fines et difficilement décelables (figure IV.29(a)). Le pic de résistance électrique commence à se manifester pendant la phase de décharge du second cycle (AE non négligeable). Au bout du troisième cycle (150MPa), les fissures commencent à devenir plus larges et plus longues (figure IV.29(b)). Ceci est accompagné d'un pic plus apparent de la résistance électrique.

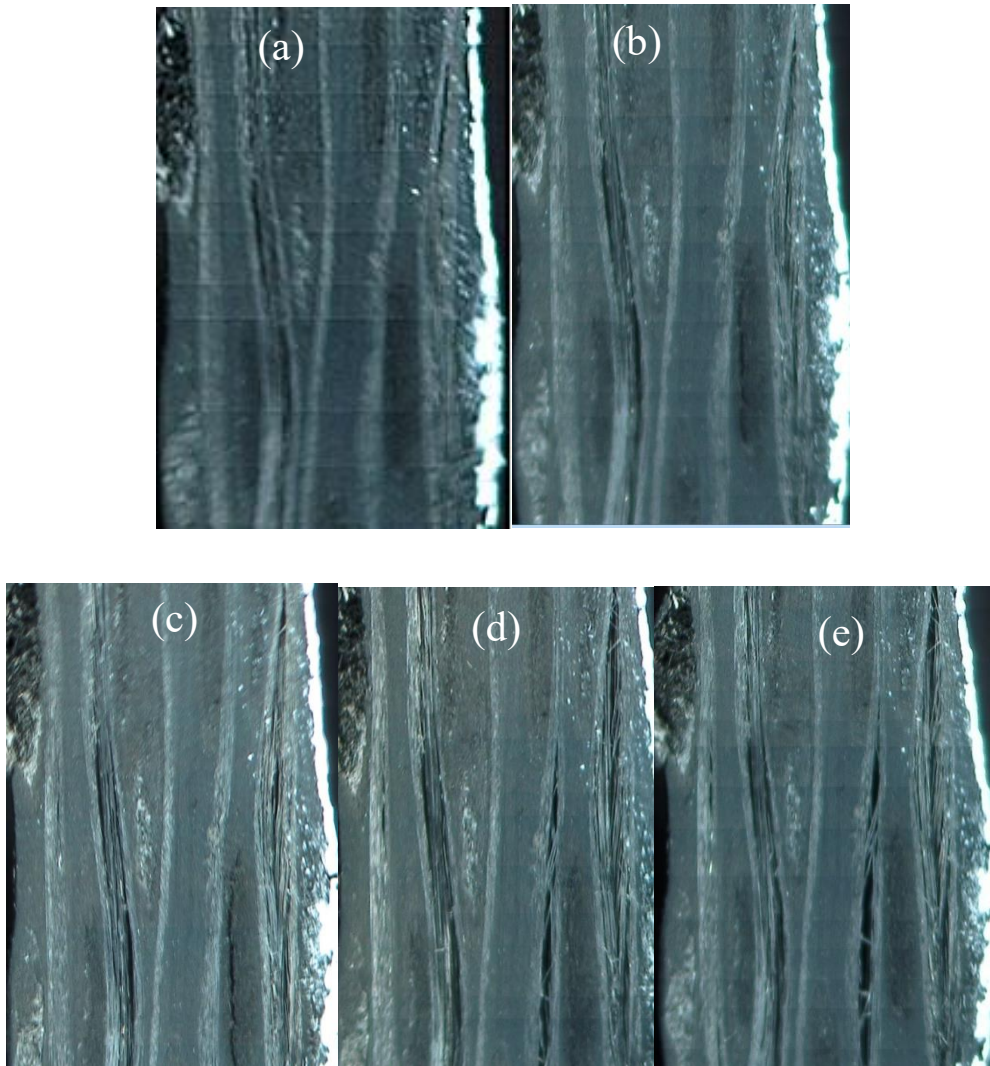


Figure IV.29: Observations in situ du composite à 8wt.% de NC à (a) 100MPa (b) 150MPa (c) 200MPa (d) 300MPa et (e) 350MPa.

Pendant le reste de l'essai, les fissures continuent à se propager. On note aussi l'apparition de nouvelles fissures à 18000N (figures IV.29(d)). L'analyse décrite ci-dessus, éclairée par les micrographies IV.29, confirme que la réponse en résistance électrique retrace aussi la sollicitation mécanique et la présence des endommagements. Cette méthode de suivi de l'endommagement par la résistance électrique est prometteuse.

➤ Composite à 16wt.% de NC

Pour ce matériau, nous avons appliqué le même protocole expérimental et la même analyse. La figure IV.30 représente les variations en fonction du temps des trois paramètres sujets de l'étude. Paradoxalement aux propriétés électriques de ce matériau relevées précédemment, le signal en résistance électrique est de moins bonne qualité que celui du matériau à 8wt%, et ce

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

dès le premier cycle de chargement. La variation de la résistance électrique ne suit pas celle de la contrainte mécanique. Elle est certes bruitée, et ne montre pas de sensibilité même au début de l'essai. On remarque ensuite l'apparition de deux pseudo cycles retraçant la forme du cycle de contrainte. On perd ensuite le signal électrique.

Un tel signal fortement bruité est probablement lié aux endommagements importants qui sont présents dès le début de l'essai. Ceci est signalé par l'EA qui donne dès le début des salves de fortes amplitudes (aux alentours de 80dB). Cette activité acoustique annonciatrice d'endommagements majeurs s'accroît en avançant dans l'essai.

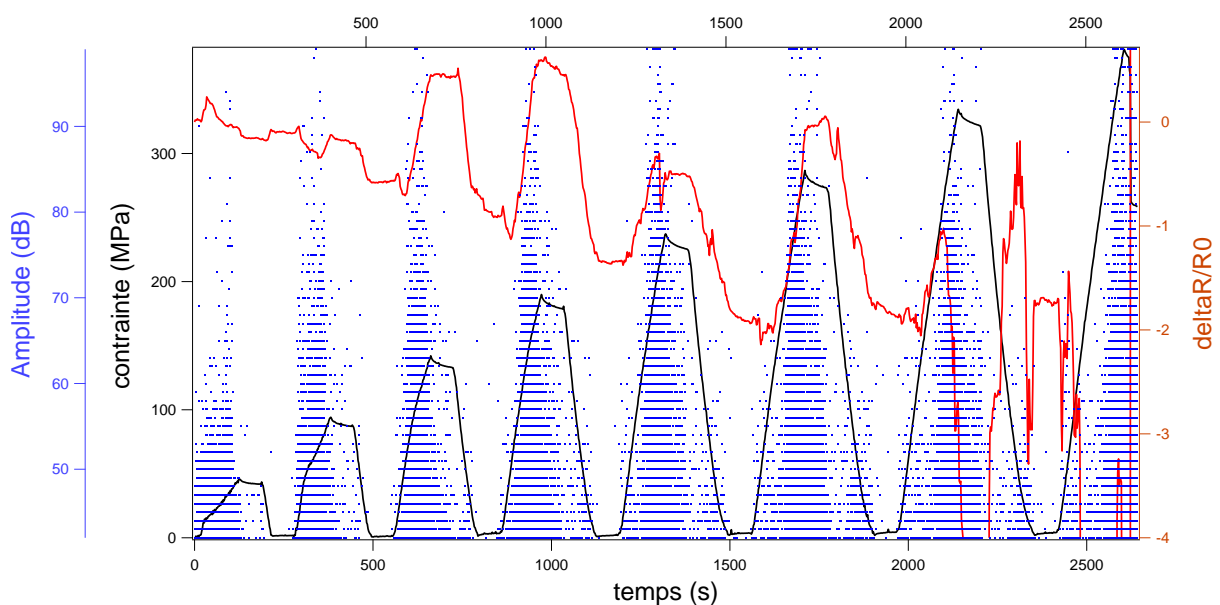


Figure IV.30 : Essai CMDI cycle court du matériau à 16wt% de NC. La figure présente trois paramètres : R , contrainte et amplitude acoustique.

Ce qu'on a remarqué aussi pour ce matériau est que le signal électrique sous chargement mécanique n'est pas répétitif. A l'image des figure IV.30 (cycle court) et IV.31 (cycle long) ou on voit que le signal électrique varie d'une éprouvette à l'autre pour le même matériau. La réponse du signal électrique est alors difficilement exploitable.

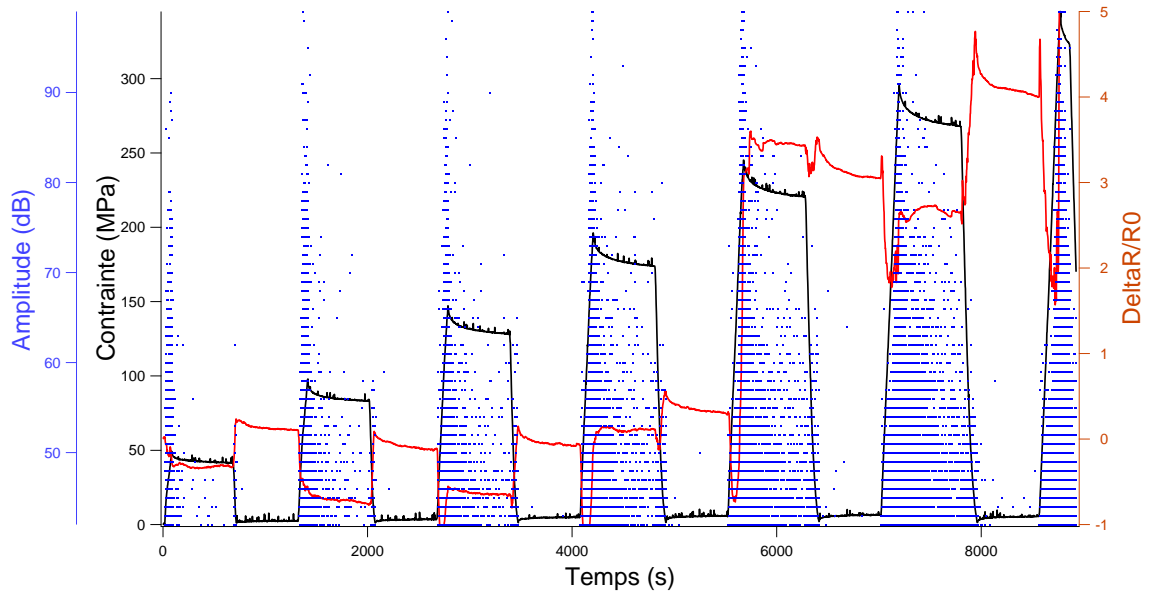


Figure IV.31 : Essai CMDI cycle long du matériau à 16wt% de NC.

La figure IV.32 présente les micrographies prises sur la tranche de l'éprouvette. On remarque que les fissures apparaissent dès le début de l'essai. Ce qui confirme les hauts niveaux d'activité acoustique enregistrés à des niveaux bas de contraintes. Le matériau a atteint la ruine à une valeur relativement basse de sollicitation mécanique.



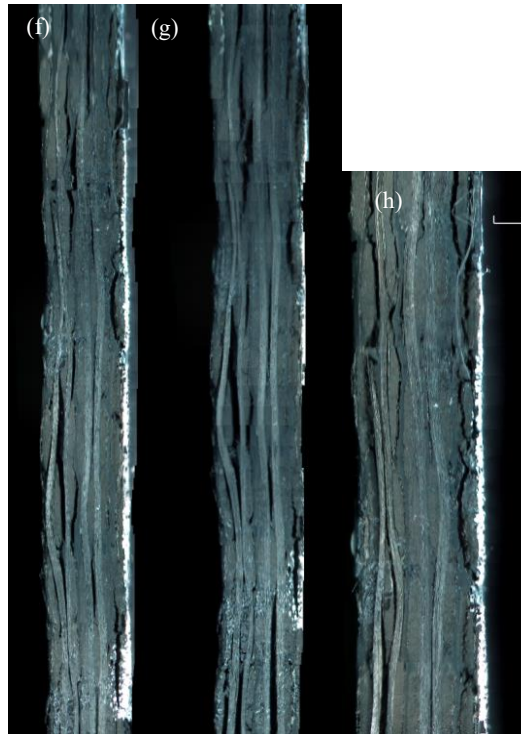


Figure IV.32 : Observations in situ du composite à 16wt.% de NC à (a) 0MPa (b) 50MPa (c) 100MPa (d) 150MPa (e) 200MPa (f) 250MPa (g) 300MPa et (h) 300MPa.

On constate que ce matériau a plus de porosités que le matériau à 8wt%. Même si on ne l'a pas mesuré directement, ces défauts sont susceptibles d'influencer le signal électrique. Ceci pourrait donc expliquer un signal électrique rapidement bruité lors de l'essai mécanique. On remarque aussi qu'en poursuivant l'essai les fissures deviennent de plus en plus larges, jusqu'à arriver à la ruine totale du matériau. Les micrographies montrent qu'en étant à un même niveau de contrainte qu'au matériau à 8wt%, le matériau à 16wt% est beaucoup plus endommagé.

La réponse piézorésistive montre que le signal électrique n'est pas fiable. Une vague corrélation avec la contrainte mécanique est constatée. Ce comportement mériterait une étude approfondie qu'on ne va pas mener à ce stade de cette étude exploratoire. La présence des porosités ainsi que la dégradation rapide des propriétés mécaniques du matériau nous ont convaincus de ce choix. Intuitivement, l'idée d'améliorer les propriétés électriques au détriment de la tenue mécanique semble compromettre la démarche (variation de la résistance électrique pour le suivi d'endommagements). Un compromis entre amélioration des propriétés électrique et détérioration du comportement mécanique est nécessaire à trouver si l'on souhaite utiliser cette technique pour le suivi des mécanismes d'endommagement.

➤ Composite à 2.5wt% de NTC

La même démarche est ensuite poursuivie pour le matériau à 2.5wt% de NTC. On note que la réponse électrique sous sollicitation mécanique est propre. Le signal n'est pas bruité. Un fait notable concerne l'évolution de la résistance électrique au regard de l'évolution de la contrainte : elle évolue de manière inversée. Ainsi, lorsque la contrainte mécanique augmente, la résistance électrique baisse.

Dans la littérature, la piézorésistivité négative des NTC est mentionnée (Luo et al. 2014). Luo et al mentionnent un changement du comportement piézorésistif des NTC suite à l'incorporation de ces nanoparticules dans les composites. En effet, des capteurs de déformation (à base de NTC aligné) montrent une résistance qui augmente en fonction de l'augmentation de la sollicitation mécanique. Une fois incorporés dans les composites, la résistance électrique de ces capteurs diminue quand la sollicitation mécanique augmente. Les auteurs expliquent ceci par le type de percolation électrique (voir paragraphe I.5.4) des NTC. La percolation se fait par effet tunnel. Ce qui fait que les NTC imprégnés par la résine changent de comportement électrique sous sollicitation mécanique. Le signal électrique est dominé par la résistance formée suite à cet effet Tunnel et non plus par celle intrinsèque aux NTC.

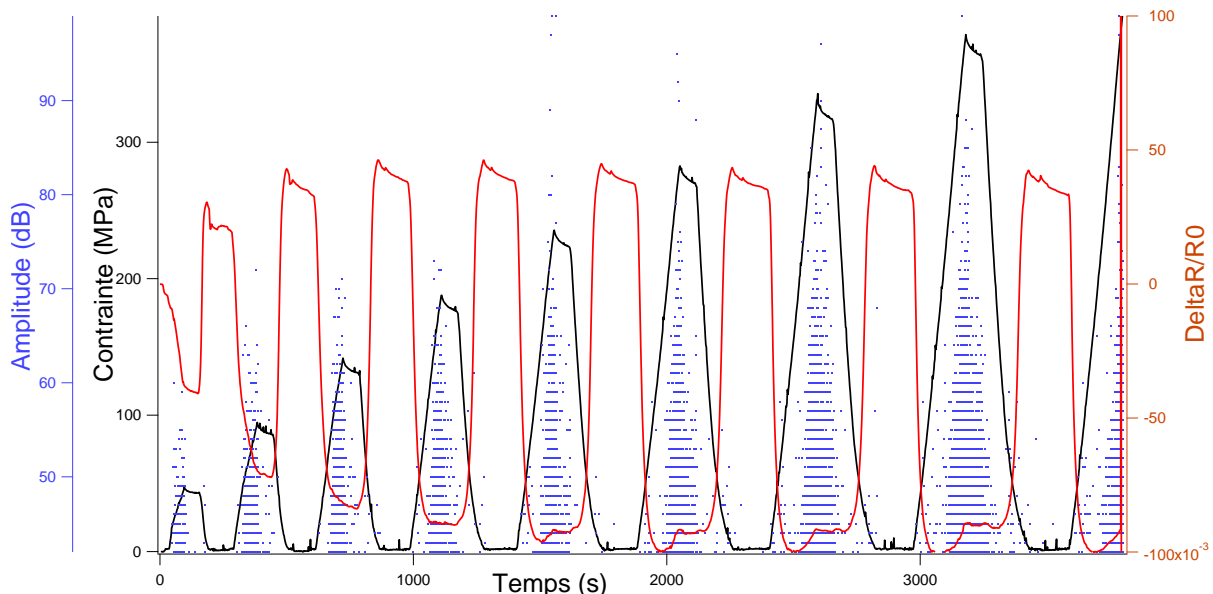


Figure IV.33 : Essai CMDI cycle court du matériau à 2.5wt% de NTC.

Une particularité est notée pour ce matériau au-delà de 200MPa (ou 6^{ème} cycle ϵ_{yy} dans la figure IV.34), les valeurs minimales de la résistance électrique atteignent rapidement un seuil

Exploitation de la réponse électrique des matériaux comme indicateur d'endommagement

et on note que cette variation sature. Ces minimums de la résistance électrique correspondant au maximum de la contrainte baissent dans les premiers cycles jusqu'au 5^{ème} cycle. Au-delà de cette limite (6^{ème} cycle), les cycles sont répétitifs même en présence des endommagements (EA). La résistance électrique semble donc être saturée. Elle présente un comportement similaire à la déformation mesurée par CIN (mais inversée) avec une saturation au-delà d'un certain niveau de chargement (ϵ_{yy} figure IV.34)

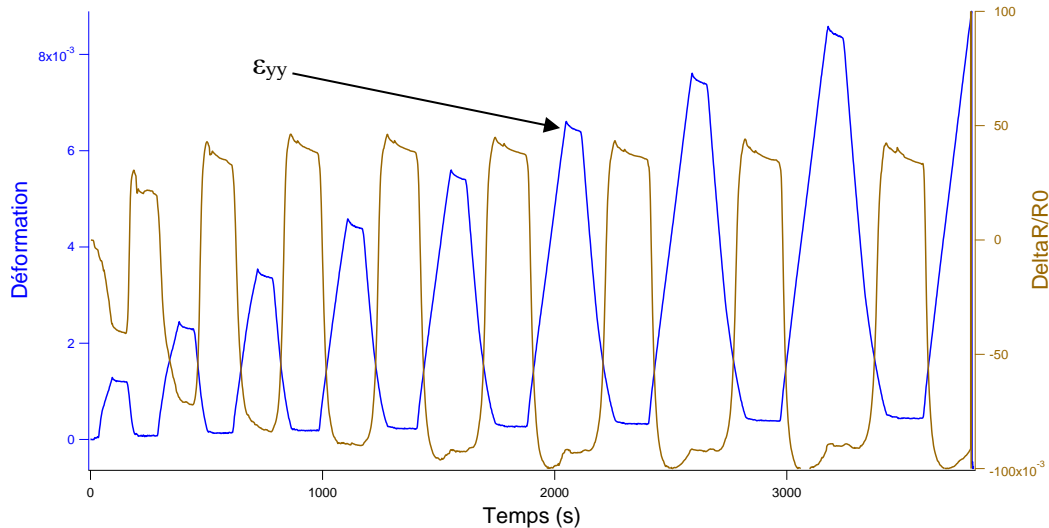


Figure IV.34 : Variation de la résistance électrique ainsi que ϵ_{yy} pour le matériau à 2.5wt% de NTC.

De même que pour le matériau à 8wt%, on isole le cycle de chargement à 250 MPa afin de suivre les différentes étapes de variation de la résistance électrique. Cette analyse est présentée dans la figure IV.35.

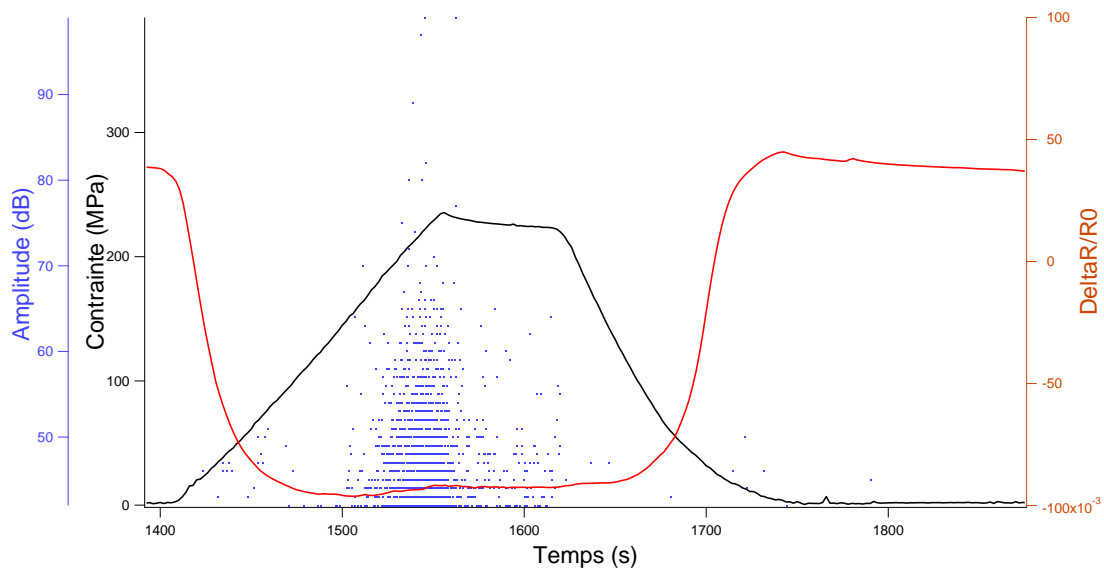


Figure IV.35: Extraction d'un cycle de CMD à 2.5wt% de NTC essai court.

En analysant le cycle extrait à 250MPa, la première remarque qu'on fait est que la réponse électrique du matériau n'est pas affectée par la manifestation des endommagements signalée par l'activité acoustique. La résistance électrique est quasi constante en présence des salves d'amplitude non négligeables. L'activité de l'émission acoustique est intense pendant les phases de l'augmentation de la contrainte. Mais contrairement au matériau à 8wt% de NC, cette activité est absente pendant les phases de la décharge. Cela traduit des scénarios d'endommagement différents.

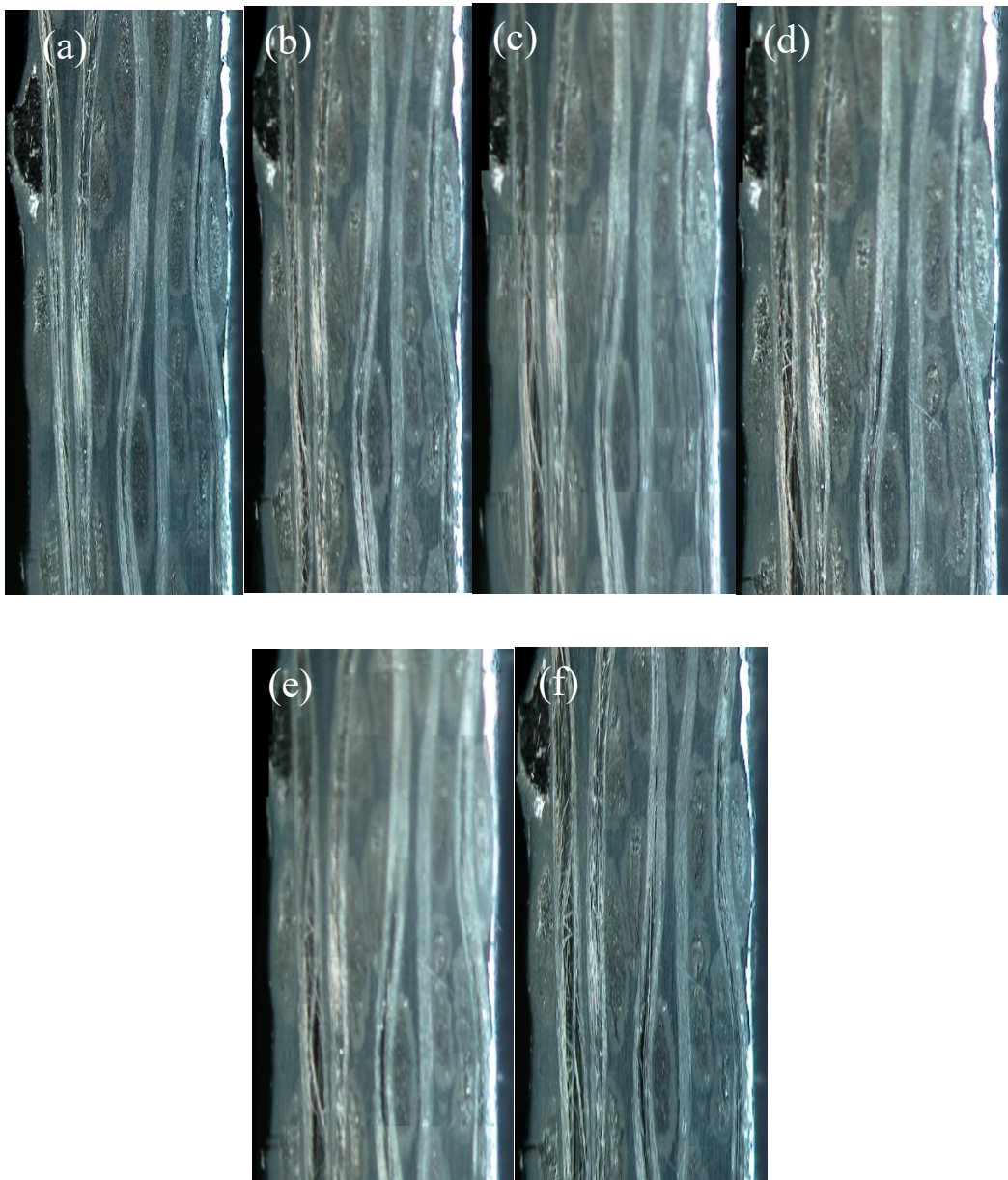


Figure IV.36: Observations in situ du composite à 2.5wt.% de NTC à (a) 50MPa (b) 100MPa (c) 150MPa (d) 200MPa et (e) 250MPa (f) 300MPa.

Les observations microscopiques montrent quand même que les fissures verticales sont présentes lors de l'essai mécanique. Ces fissures commencent à devenir nettes et larges à partir de 100MPa (figure IV.36(b)). La réponse résistive ne semble pas traduire les endommagements dans le matériau et répond presque de la même manière que ε_{yy} mesurée sur la face. Avec comme différence que cette dernière ne se sature pas à la fin de l'essai. Ce qu'on suppose dans ce cas est que vu l'amélioration importante de la conductivité électrique de ce matériau, l'endommagement n'affecte pas les chemins de courant. La variation de la résistance électrique de ce matériau n'est pas sensible à la coupure de quelques chemins de courant. La pertinence de l'utilisation des NTC comme indicateur d'endommagement se pose alors clairement. Son efficacité n'est pas démontrée comparativement au composite NC à 8%.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, la relation entre la sollicitation mécanique et la résistance électrique des matériaux a été mise en relief. L'effet des nanocharges ainsi que l'état de santé des composites ont été étudiés. Les principales constatations suite à ces essais sont les suivantes :

- La variation de la résistance électrique au cours de l'essai mécanique pourrait être un indicateur de l'état de chargement mécanique. Cette grandeur semble être une piste prometteuse dans le suivi de l'état de santé des composites.
- Le taux de nanocharges ajouté au matériau influe directement sur la qualité du signal électrique sous chargement mécanique. Il s'est avéré que les meilleures propriétés électriques ne signifient pas une meilleure réponse piézorésistive à l'image de la variation de la réponse résistive des matériaux nanochargés à 2.5wt% de NTC et à 16wt% de NC.
- Les fibres de carbone permettent de détecter la variation de la sollicitation mécanique (matériau 0wt% de NC). Avec l'apparition et l'évolution de l'endommagement, le signal électrique traversant ce matériau devient bruité et se perd progressivement. Ceci fait la différence avec les matériaux nanochargés avec un taux de nanocharges adéquat (à 8wt% par exemple) qui permettent le suivi de la variation de la sollicitation mécanique ainsi qu'une indication sur l'endommagement (spécialement le délaminage).
- La réponse piézorésistive diffère entre NC et NTC. Le mode de percolation par effet tunnel dans le cas des NTC joue un rôle important dans l'inversement de la réponse électrique du matériau sous chargement mécanique.

Ce qu'on peut retenir suite à cette partie du travail est qu'il faut trouver un compromis entre améliorations des propriétés électriques et la sensibilité des matériaux à la déformation mécanique et à l'endommagement. L'idéal serait de se placer à un taux de nanocharges avoisinant la percolation et suffisamment élevé pour faire passer le courant. Plus le matériau est dopé en nanoparticules, moins sa réponse électrique sera sensible à la sollicitation mécanique vu que les chemins de courant sont plus nombreux et redondants. Ici également un compromis devrait être trouvé. Ainsi, dans le cas des NC la valeur de 8wt% semble donner satisfaction. Dans le cas des NTC, il serait intéressant de baisser le taux de charges, diminuant ainsi la conductivité électrique. Dans les travaux futurs, il serait intéressant de rattacher la faculté d'indication d'endommagement à un indicateur chiffré de conductivité électrique (si possible). Egalement, il est possible de faire varier les techniques d'études d'endommagement telles que la thermographie infrarouge (Harizi et al. 2014b; Harizi et al. 2014a) et les scans ultrasons (Harizi, Chaki, et al. 2015; Chaki et al. 2015).

V.Exploration d'autres voies de fonctionnalisation/ Réflexions sur les retombées des résultats de ces travaux

V.1.Introduction

L'avantage d'utiliser des matériaux composites réside dans la capacité de concevoir des matériaux *à la carte* dans le sens où l'on peut adapter le matériau aux exigences de la conception. Cette possibilité est offerte par un large choix des fibres, de leurs orientations ou leur tissage et du choix de la résine. Cependant la solution miracle n'existe pas et obtenir un matériau qui satisfait à des exigences mécaniques, thermiques et électrique et autre reste improbable avec les moyens dont on dispose.

L'avènement des nanoparticules a bousculé notre façon d'appréhender les matériaux et leur apport est très intéressant. La multitude de nanoparticules avec des propriétés mécaniques et physiques différentes élargit le spectre des matériaux et les possibilités qu'ils offrent. Les travaux sur des polymères vierges renforcés par des nanocharges attestent du potentiel de ces particules. Vouloir étendre l'utilisation des nanoparticules aux composites est confrontée à la manière d'incorporer ces nanoparticules au cœur des renforts. Dans le cas des matériaux composites à matrice thermoplastique, ce verrou a été levé. Ces travaux de thèse ont permis de montrer qu'il est possible de le faire à des couts très raisonnables. Cela ouvre un nouveau champ d'application qui permet d'espérer allier des performances mécaniques à des fonctionnalités physiques.

En effet, l'incorporation de nano particules couche par couche en ayant la possibilité de modifier les proportions de nanoparticules à travers les couches mais également en modifiant la nature de ces nanoparticules ouvre des perspectives très intéressantes. Nous nous dotons ainsi d'un levier supplémentaire qui enrichit *la carte* des composites. Il est alors possible d'avoir un composite à gradient de propriétés (mécanique, thermique, électrique) dans l'épaisseur mais également dans le plan. La réalisation des composites par film stacking autorise ces possibilités.

À travers ce chapitre nous allons évoquer quelques idées qui peuvent être réalisables grâce aux retombées de ces travaux de recherche. Nous commencerons par évoquer l'intérêt de réaliser un matériau à gradient de propriétés thermique à travers l'épaisseur. Nous en avons

fabriqué un et testé thermiquement et électriquement. Ensuite nous évoquerons une autre application couplant l'adjonction des nano charges et la couture et enfin nous présenterons une série d'idées qui nous semblent pertinentes et qui restent aisément réalisables au niveau d'un laboratoire. Toutes ces idées ont fait le sujet d'un brevet national déposé le 16/02/2016 sous la référence n°1651230 (Procédé De Fabrication D'une Pièce En Matériau Composite Renforcé).

V.2.Composite à gradient de propriétés

Dans ce paragraphe, nous montrons la possibilité de mettre en œuvre des composites à gradient de propriétés thermiques et électriques. Avec les moyens utilisés précédemment nous avons aussi apprécié qualitativement ces nouvelles propriétés induites. Ces aspects mériteraient d'être développés pour trouver des champs d'applications industrielles telles que les structures multicouches.

Bafekrpour et al ont montré que l'incorporation graduelle (dans le sens de l'épaisseur) des NFC au sein de polymères permet de repousser la température de dégradation des polymères. Un gradient de nanocharges permet de conférer une meilleure stabilité thermique au composite : (Bafekrpour et al. 2012).

Ils ont également mis en œuvre des résines nanochargées à gradients de nanofibres de carbone (Bafekrpour et al. 2013). Ce gradient de propriétés est obtenu par poudre stacking et thermocompression. Dans cette étude, ils ont montré l'intérêt de faire varier la distribution des nanocharges dans l'épaisseur des matériaux. Les structures hybrides ont amélioré la stabilité thermique des résines. Dans une autre étude, les mêmes résultats ont été aussi trouvés avec du graphite comme renforcement de la résine phénolique (Bafekrpour et al. 2012).

Le renforcement de la résine époxy avec des fibres courtes était le sujet d'une autre étude (Tsotra & Friedrich 2003). La distribution graduelle des fibres est obtenue par centrifugation. Les matériaux obtenus sont testés en flexion. L'intérêt donc est de prouver la possibilité de renforcer une face plus que l'autre selon la sollicitation mécanique. La même méthode de mise en œuvre a été testée par Funabashi. L'auteur, par contre, a montré que la conductivité électrique ne varie pas énormément dans le sens de la force centrifuge (Funabashi 1997). Ce mode de mise en œuvre tend à aligner les fibres courtes perpendiculairement à cette direction.

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

En ce qui concerne les matériaux composites à fibres continus, les travaux sont beaucoup plus rares. On cite le brevet numéro FR3023746 qui présente un procédé de fabrication en continu de structures composites conductrices avec la possibilité de passer à des matériaux à gradients de nanocharges (Lonjon et al. 2016). Ces quelques références bibliographiques montrent l'intérêt que porte la communauté scientifique aux matériaux à gradients de propriétés.

L'une des structures multicouches, nécessitant un gradient de propriété, concerne la paroi des réservoirs de liquide à basse température. Selon l'application visée, l'architecture des réservoirs sous pression varie. D'une façon générale, on trouve une couche interne étanche : le liner (souvent métallique), éventuellement renforcé par un matériau composite (Krawczak 2002). Un revêtement extérieur est mis par-dessus pour la protection externe (figure V.1).

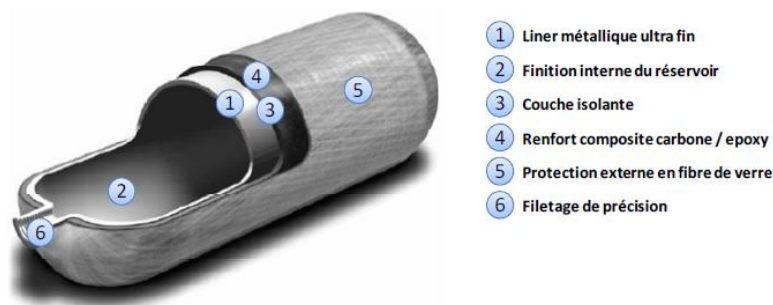
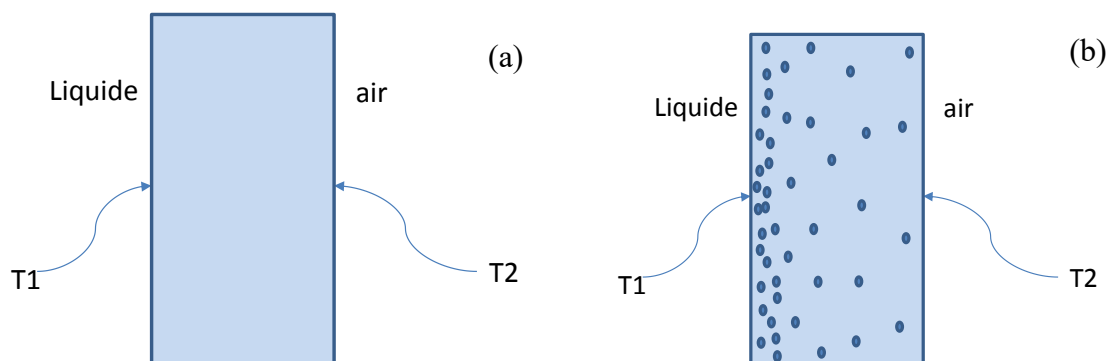


Figure V.1 : Composition d'un réservoir de liquide très basse température (Malenfant 2012).

La multiplication des couches a pour intérêt, en outre, de pallier à l'inconvénient de l'utilisation d'un matériau homogène thermiquement. En effet, dans ce cas (Figure V.2.a), la paroi du réservoir est exposée à un fort gradient thermique qui génère un gradient de contrainte dans le matériau. D'où la nécessité de l'utilisation d'un matériau multicouche (figure V.1) avec un isolant thermique intermédiaire. Notre idée est de mettre en œuvre un matériau à gradient de nanocharges susceptible d'être utilisé pour des problématiques liées à la nécessité d'avoir un gradient de conduction thermique (figure V.2.b).



Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

Figure V.2 : Configuration possible d'un réservoir dans le cas d'un matériau homogène (gauche) et à gradient de nanocharges (droite).

Pour mettre en évidence la possibilité d'induire un gradient de propriétés thermique dans le composite, on a choisi la configuration la plus basique, c'est-à-dire, un composite avec deux 'blocs' en épaisseur : un bloc en PA6 vierge, superposé à un autre en PA6+16wt% de NC. Le but recherché est de créer une face plus 'conductrice' que l'autre. L'usage ou la fonction envisagée serait de favoriser la conduction de la chaleur et/ou du signal électrique sur une seule face du composite.

Ce composite a été dénommé 'double face', il est constitué de 3 couches de résines en PA6 et 3 couches de PA+16wt% de NC ; pour 5 plis de tissu carbone en satin de 5. La disposition des préformes est illustrée dans la figure V.3.

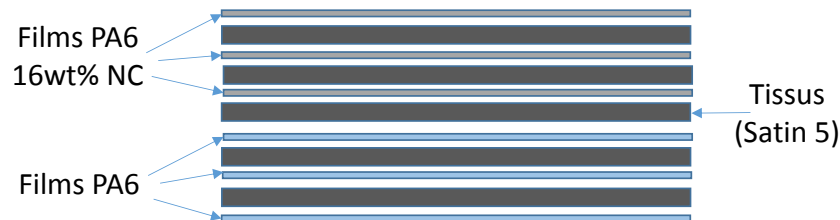


Figure V.3 : Séquençage des films et tissus de la plaque double faces.

Afin de mettre en évidence la différence des propriétés entre les 2 faces de la plaque fabriquée, on a eu recours au montage électrique de la figure V.4 (montage 5 modifié). Les contacts (bandes en cuivre) ont été modifiés afin de pouvoir récupérer le signal séparément entre les faces. Pour la face non concernée par la mesure, on a mis des bandes de polymère non conducteur à la place des bandes en cuivre.

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

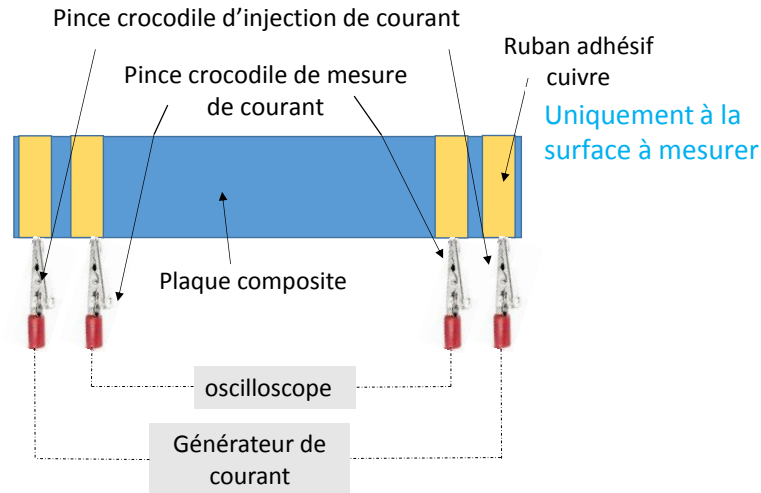


Figure V.4 : Montage électrique pour déterminer les conductivités du composite "double face".

Ce montage permet de garder une excitation volumique mais la récupération de la tension peut se faire sur chaque surface. En conductivité électrique la différence entre la face nanochargée et celle en PA6 est de 700%.

En ce qui concerne les propriétés thermiques, on a eu recours au montage numéro 3 qu'on représente dans la figure V.5 avec une excitation électrique sous forme de rampe de 3A pendant 30s.

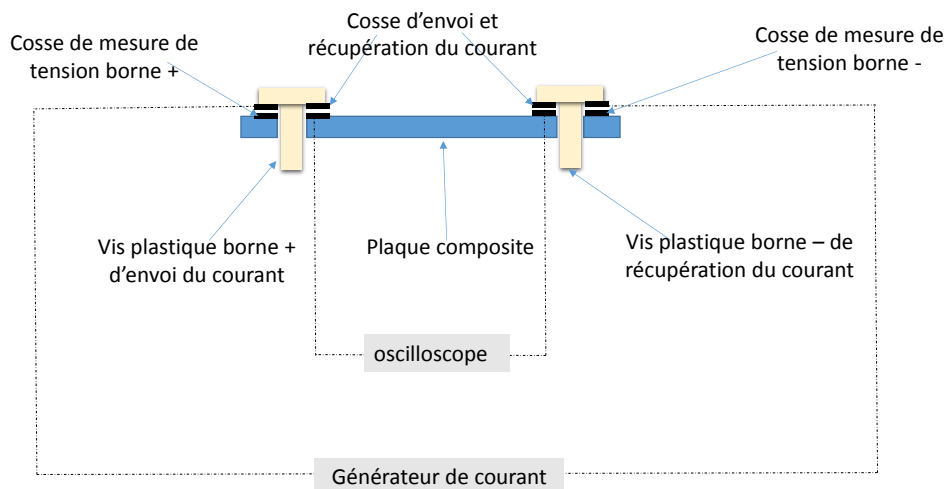


Figure V.5 : Montage électrique utilisé dans le suivi de l'échauffement par effet Joule.

Cette configuration nous permet de créer un échauffement ponctuel, mais surtout de pouvoir envoyer le courant sur une face de la plaque et suivre la propagation du champ thermique au

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

niveau des deux faces (excitée et non excitée). Ceci permet de mettre en évidence la différence en termes d'effet Joule et de propagation du champ thermique entre les faces.

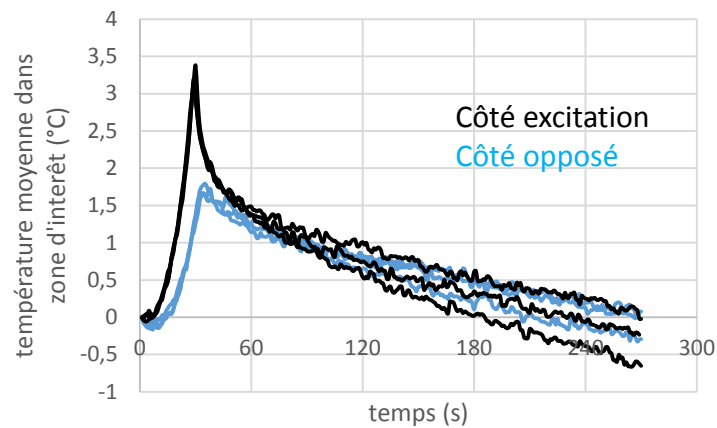


Figure V.6: Echauffement par effet Joule suite à une excitation coté nanochargé.

On remarque que quand le courant est injecté côté nanochargé, le pic en température est atteint, sur la même face, simultanément au maximum de courant (figure V.6). La face en PA vierge ne subit pas une forte augmentation de température (1,5°C), avec un léger décalage par rapport au maximum de courant. On remarque aussi que la face nanochargée s'échauffe de 3.5°C. Celle-ci joue son rôle de conduction et d'évacuation de la chaleur.

Visuellement, les clichés du champ thermique à différents instants de de l'expérimentation confirment ces constatations (figure V.7).

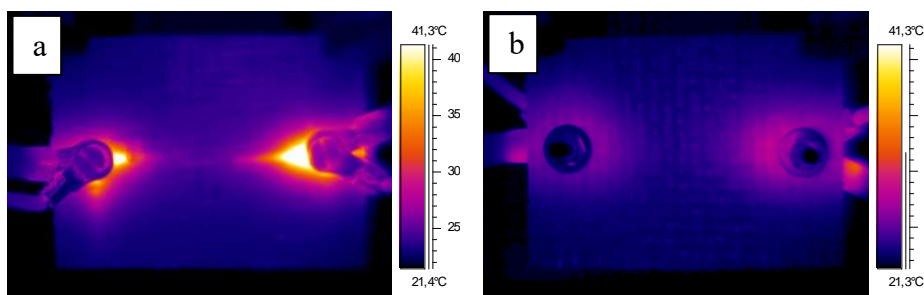


Figure V.7 : (a) Echauffement par effet Joule suite à une excitation coté nanochargé. Caméra thermique coté excitation (30s donc courant maximal) (b) Caméra thermique coté non nanochargé à 35s : excitation électrique coté nanochargé (5s de décalage avec courant max).

Quand le courant est injecté au niveau de la face PA vierge (figures V.8), on remarque que le maximum de température ne correspond pas au maximum de courant. Le transfert de la chaleur n'est donc pas assuré. Cette fois, on remarque que les deux faces ont atteint un niveau

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

d'échauffement similaire, ceci confirme donc la capacité du côté nanochargé à propager la chaleur et l'évacuer.

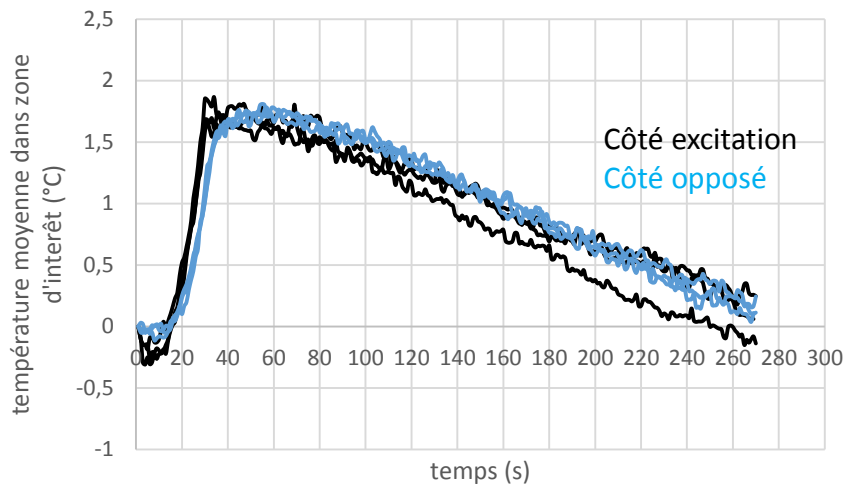


Figure V.8 : Echauffement par effet Joule suite à une excitation coté polyamide.

Ces constatations sont confirmées par les clichés du champ thermique (Figure V.9 et 10), où on voit bien que la température des matériaux ne baisse pas immédiatement suite à l'annulation du courant électrique. A l'opposé du cas précédent, où la température du matériau atteint un maximum à 30s (courant maximal). Ce qui prouve que dans ce cas la chaleur rémanente n'est pas évacuée instantanément.

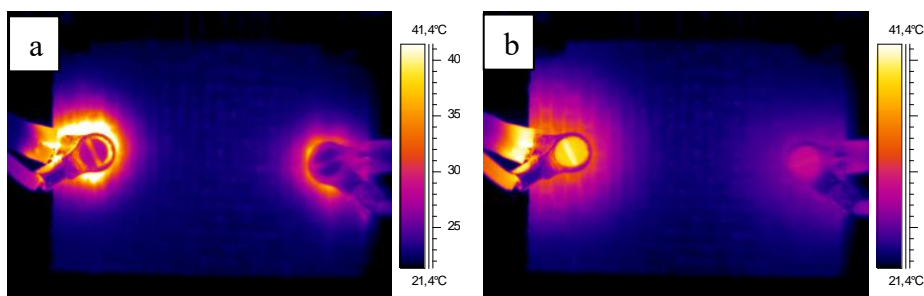


Figure V.9: Echauffement par effet Joule suite à une excitation coté PA. Caméra thermique côté excitation à (a) 30s (b) 49s.

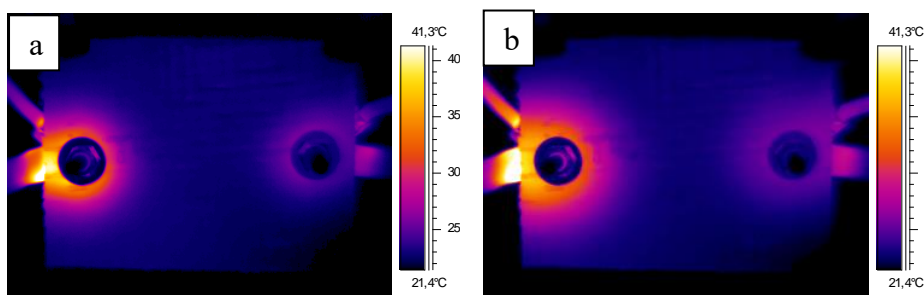


Figure V.10 : Echauffement par effet Joule suite à une excitation coté PA. Caméra thermique coté nanochargé à (a) 30s (b) 43s.

Il est clair que cette petite expérimentation doit être complétée par des mesures de conductivité thermique et une évaluation du flux de chaleur qui transite par le matériau. Mais les résultats sont intéressants et prometteurs. Sur un même matériau, même résine et fibres identiques, nous avons pu générer des différences de comportement de conduction thermique et électrique.

V.3. Matériaux composites cousus

Actuellement une des voies de renforcement des composites vis-à-vis du délaminage et du choc réside dans l'introduction de coutures transverses à travers l'épaisseur. Notre laboratoire dispose d'un robot de couture destiné à ces applications. Des études très fructueuses concernant ces applications ont été déjà effectuées au sein de notre laboratoire. Dans le présent travail, et toujours dans un souci d'accroître la conductivité électrique et thermique à travers l'épaisseur, nous nous sommes posés la question, pour les matériaux destinés à être fonctionnalisés par dopage avec des nanocharges, qu'elle serait l'apport des coutures transverses ? Ce paragraphe présente les travaux exploratoires dans ce sens.

Outre l'amélioration des propriétés mécaniques hors plan, les coutures carbone présentent la possibilité de transmettre un signal électrique ou conduire la chaleur. Ceci pourrait être intéressant dans le cas du suivi de l'état de santé matière et la localisation des points de faiblesse en cas de discontinuité du ce signal électrique. Ce qui pourrait présenter une voie à explorer.

➤ Procédure expérimentale

Le robot de couture KUKA est muni de deux têtes de couture interchangeables et d'une tête de découpe par ultrason (Figure V.11). Dans notre cas, toutes les étapes de manipulation de ce robot ont été menées par A. Martins (doctorant UTC).

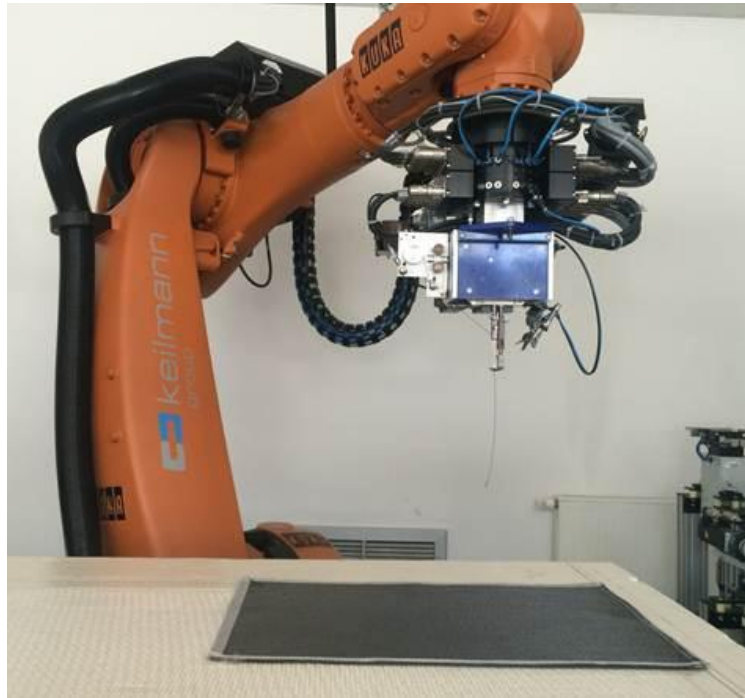


Figure V.11 : Robot KUKA de couture des préformes sèches des composites.

Dans cette partie, on a choisi d'effectuer le renforcement par la technique Tufting ou piquage. Le principe du Tufting consiste en l'insertion d'un fil de renfort dans le sens transverse (qui peut être aussi exécuté sous différents angles). Le fil est introduit avec une très faible tension et l'aiguille se retire en laissant une bouclette. La profondeur de pénétration est ajustable. Le plus souvent, la bouclette est externe au stratifié et déborde de quelques millimètres (Figure V.12). Elle est retenue par une préforme en mousse déposée sur la table de travail.

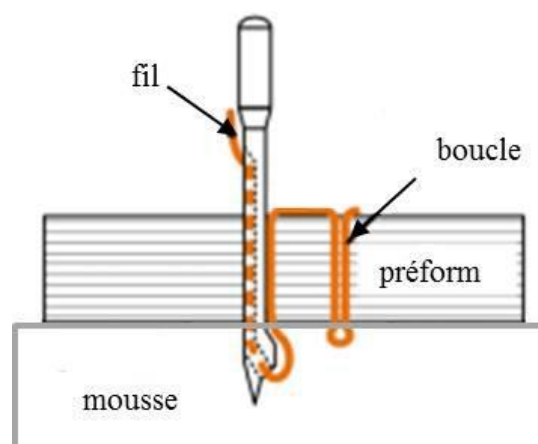


Figure V.12 : Le Tufting (SONG 2015).

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

Dans le cas classique, le piquage est fait bien avant l'imprégnation par LCM. Dans notre cas, le piquage s'est fait par assemblage des préformes sèches ainsi que des films de résine rigide (figure V.13 et 14). Cette étape a nécessité une préparation spéciale des préformes et un ajustement de la vitesse d'avancée de la tête de couture. C'est une étape très délicate. Le fil utilisé est le fil guipé carbone Zylon. Le pas de tufting est de 10 mm avec une distance de 10mm entre les rangées.



Figure V.13 : Couture "Tufting" sur composite Carbone.

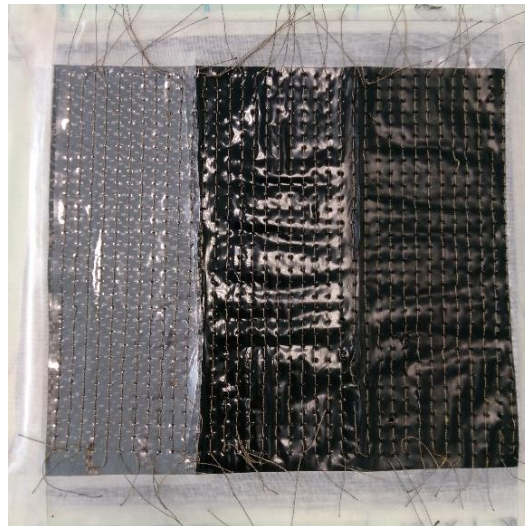


Figure V.14 : Préformes sèches assemblées par couture avec des films à différents taux de NC.

En ce qui concerne l'appréciation des propriétés électriques, on a eu recours à la méthode 6 (figure V.4). Chaque éprouvette de mesure contient précisément deux rangées de tufting. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.1. Les mesures ont été réalisées dans le sens

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

longitudinal et transversal par rapport à l'orientation des rangées de tufting. Pour la mesure du gradient de température suite à l'excitation électrique, le montage utilisé est celui de la méthode 1. On rappelle le schéma de ce montage dans la figure V.15.

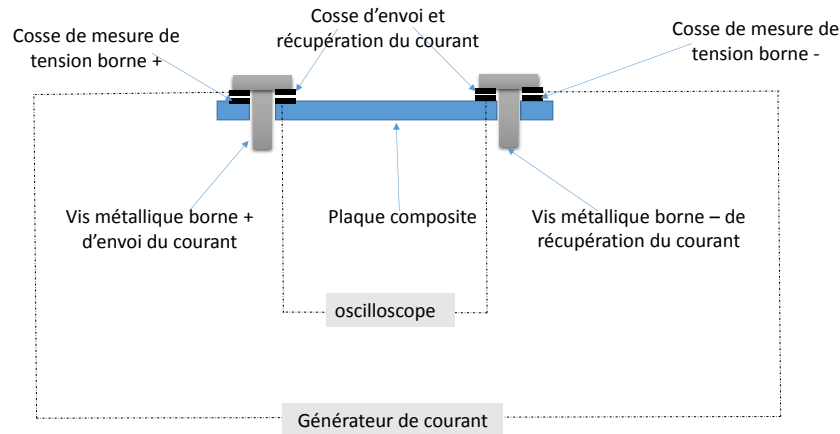


Figure V.15 : Montage de l'excitation électrique pour la mesure de l'échauffement par effet Joule.

➤ Présentation des résultats

Le tableau V.1 présente les résultats relatifs à la mesure de la conductivité électrique. Le premier constat que l'on peut faire concerne le matériau de référence. Il apparaît clairement que l'introduction des fils de piquage améliore sensiblement la conductivité électrique avec un avantage pour le sens longitudinal. Les coutures agissent comme chemins préférentiels de conduction électrique en interagissant avec le tissu de base qui est lui-même conducteur. L'augmentation relative par rapport à la référence dans le sens longitudinal est de 387%. Une hétérogénéité de la conductivité électrique induite par le sens de piquage est également constatée.

Matériaux	Sens de prélèvement et de mesure	Conductivité des matériaux cousus (S/m)	Conductivités des matériaux non cousus (S/m)
PA 0wt% NC	transverse	5614	2000
PA 8wt% NC		7697	8000
PA 16wt% NC		8989	14000
PA 0wt% NC	longitudinal	7954	-
PA 8wt% NC		8300	-
PA 16wt% NC		8450	-

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

Tableau V.1: Conductivités électriques des plaques composites cousues, dans le sens de la couture et dans le sens perpendiculaire.

Concernant les matériaux nano chargés, on remarque que les coutures atténuent l'effet des nanocharges. Dans le cas du matériau chargé à 8%, la différence est quasi nulle. La couture n'apporte pas une augmentation supplémentaire de la conductivité électrique. Nous constatons même une diminution de la conductivité par introduction du fil de piquage dans le cas du matériau nano chargé à 16%. La chute relative est de 75%. Autre fait remarquable, il semblerait que les conductivités électriques tendent vers une valeur limite de l'ordre de 8000 à 9000 S/m. De plus les nano particules tendent à gommer l'hétérogénéité induite par l'orientation du fil de piquage.

La valeur maximale atteinte par les matériaux tufftés est inférieure au matériau non piqué nanochargé à 16%. Ce phénomène peut s'expliquer comme suit : les fils de coutures de type guipé (figure V.16) créent des chemins de conduction préférentiels, qui, malgré le fait qu'ils soient en contact avec le matériau de base nanochargé, ne profitent pas pleinement de la conductivité électrique du matériau de base.

Enfin, les nanoparticules offrent également l'avantage d'homogénéiser la conduction alors que les coutures génèrent, en absence des nano charges une hétérogénéité conférée par l'orientation des fils de piquage.

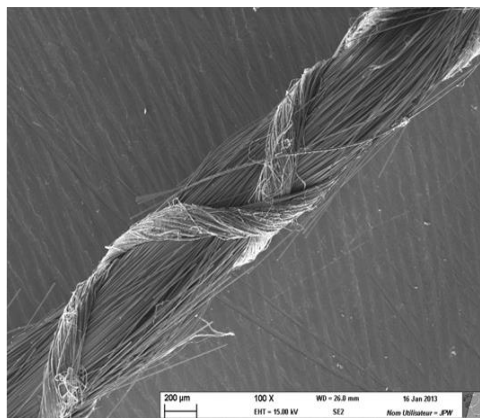


Figure V.16 : Structure guipée du fil de couture carbone/Zylon (microscopie MEB).

En ce qui concerne les propriétés thermiques, le montage utilisé est le montage numéro 1 (figure V.15). Le signal électrique d'excitation est une rampe de 7A pendant 60s. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure V.17 pour l'échauffement par effet Joule et les figures V.18.19 et 20 pour le champ thermique à différents instants de l'essai.

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

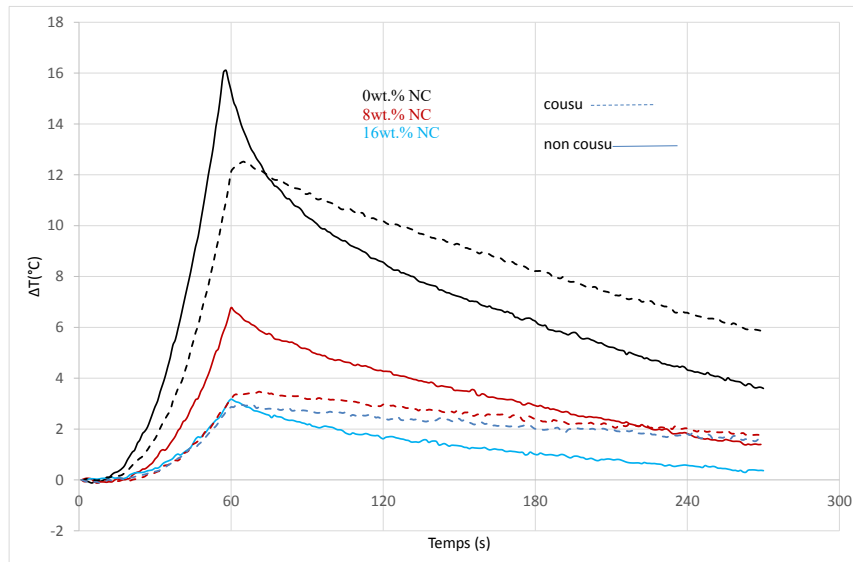


Figure V.17 : Echauffement par effet Joule pour les matériaux composites cousus et nanochargés (0, 8 et 16wt%).

On remarque que le gradient de température induit par l'énergie dissipée par effet Joule diminue, comme attendu, suite au rajout des coutures. Pour le composite à 0wt.% de nanocharges, l'augmentation moyenne de température atteinte est 12°C contre 17°C pour le même matériau sans couture. Visuellement dans les figures V.18 a et b, le champ thermique se concentre dans la zone entre les électrodes et semble être conduit par les deux coutures dans cette zone.

La figure V.18 (c) montre la localisation des deux coutures entre les électrodes. Ceci confirmerait la priorisation du chemin électrique suivant les coutures.

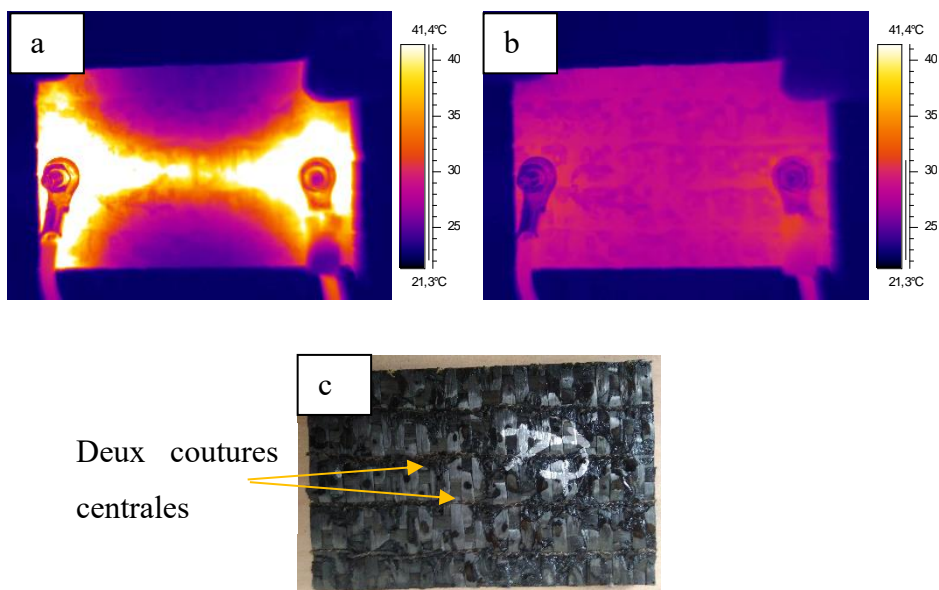


Figure V.18 : Champ thermique induit par effet Joule pour la plaque cousue 0wt.% de NC à (a) 60s donc courant maximal (b) 270s donc fin de l'essai (c) et position des deux lignes centrales de coutures.

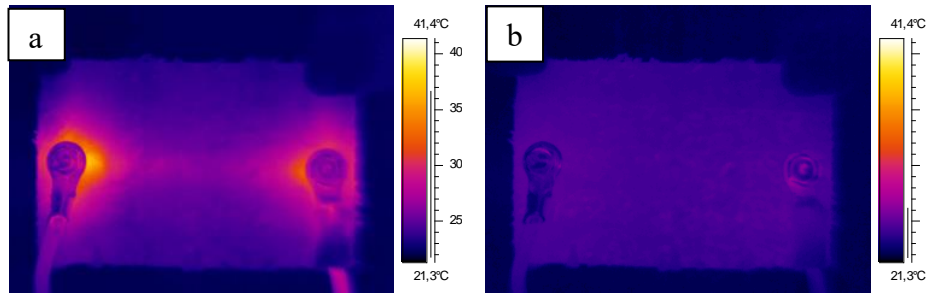


Figure V.19 : Champ thermique induit par effet Joule pour la plaque cousue et à 8wt.% de NC à (a) 60s donc courant maximal (b) 270s donc fin de l'essai.

En ce qui concerne les matériaux cousus à 8wt.% et 16wt.% de NC, les résultats obtenus confirment les résultats de conductivités électriques. On constate qu'à 8wt% de NC et en présence des coutures, l'augmentation moyenne maximale atteinte est proche de celles à 16wt% (3°C contre 4°C pour 8wt% de NC). Ceci a été déjà constaté dans le cas des propriétés électriques. Les coutures présentent des chemins préférentiels au courant et ne forment pas des réseaux de connectivité avec le matériau. Et la différence de conductivité thermique (électrique dans le paragraphe précédent) entre les matériaux à 8 et 16wt% de NC est inexistante.

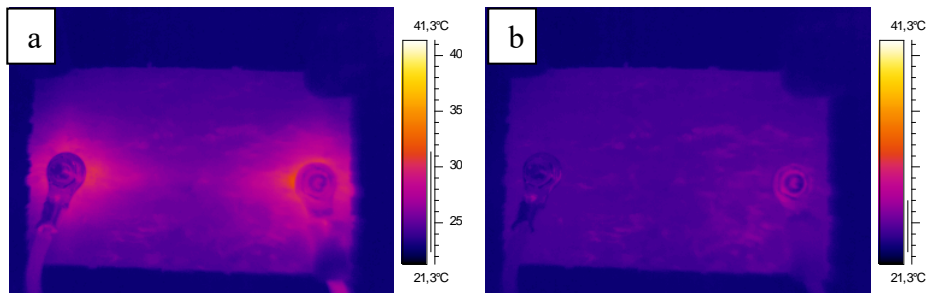


Figure V.20: Champ thermique induit par effet Joule pour la plaque cousue 16wt.% de NC à (a) 60s donc courant maximal (b) 270s donc fin de l'essai.

Cette tentative de renforcement des structures par piquage et l'exploitation des fils de renforcement comme moyen de conduction électrique et thermique apportent des informations intéressantes. Comme attendu, les coutures améliorent la conduction comparativement à un matériau non cousu. Par contre ce qui n'était pas pressenti, c'est l'effet combiné de la couture et des nanoparticules. Les effets ne s'additionnent pas sur la valeur globale de la conductivité dans le sens où les performances atteintes restent en dessous de

celle du matériau fortement dopé par les nanocharges. Par contre l'homogénéisation du champ est constatée grâce à la présence des nanoparticules. Un compromis est alors à trouver entre la densité de couture et la densité de nanoparticules pour des performances mécaniques, thermiques et électriques souhaitées. Une modélisation multi physique est alors nécessaire afin d'y répondre.

V.4.Série d'applications de matériaux intelligents

Dans cette partie, une série de configurations de matériaux 'localement fonctionnalisés' pour des applications concrètes sera présentée (Aboura et al. 2016). La fonctionnalisation souhaitée diffère selon le taux et le type de nanocharges utilisées. La figure V.21 résume ces idées de renforcement.

Le choix de fonctionnaliser une couche bien précise du composite découle évidemment de l'application recherchée. Telle que nous l'avons présentée précédemment, l'application de composite à gradient de propriétés est une voie de recherche intéressante dans le cadre d'une application nécessitant un matériau multicouche. Prenons d'autres exemples d'applications.

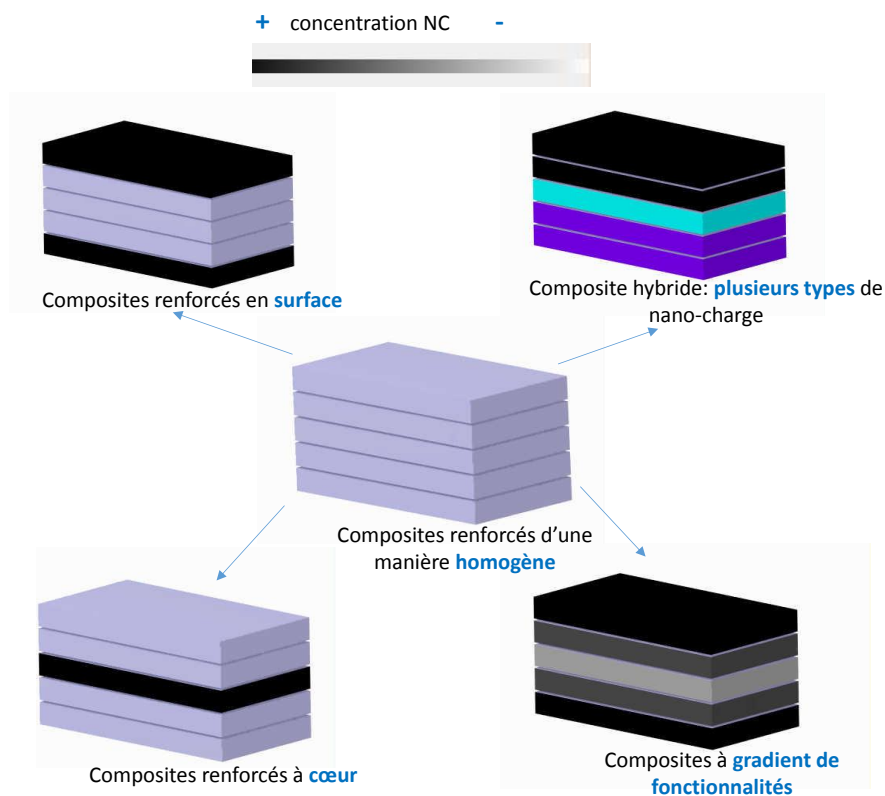


Figure V.21: Différentes configurations pour une fonctionnalisation localisée par nanocharges.

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

➤ Composites renforcés sur les deux parois

Ce matériau est composé de deux 'parois' externes conductrices, par exemple, un matériau à renfort verre et matrice PA6 nanochargée en NTC. Au cœur du matériau (entre les deux parois), on préconise un composite non conducteur (verre/PA6). Cette architecture donne naissance à une capacité électrique entre les deux parois conductrices. L'intérêt d'une telle organisation des couches pourrait être dans le contrôle et le suivi de l'état de santé des structures.

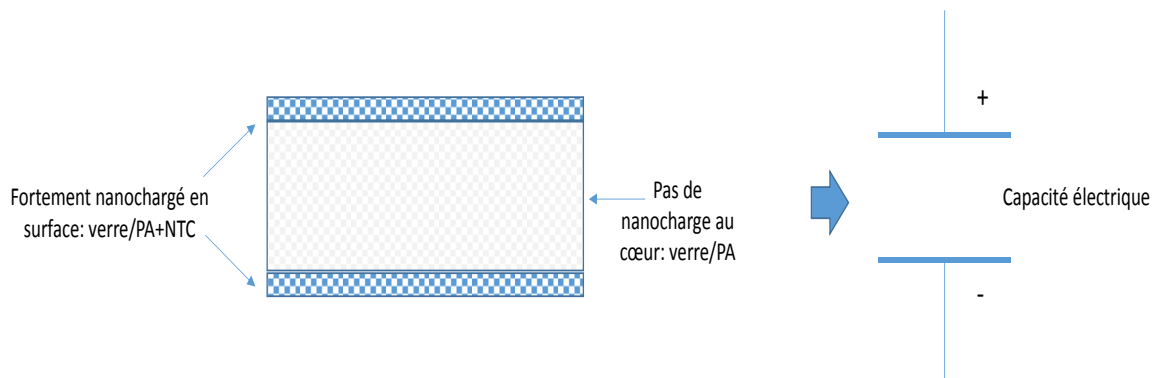


Figure V.22: Configuration de composite nanochargé sur les deux faces et Possibilité de création d'une capacité électrique.

Un effort mécanique appliqué au matériau est susceptible de faire varier les dimensions du matériau (équation V.1) et donc la capacité électrique. Une démarche telle que présentée dans le chapitre IV permettrait d'exploiter cette variation de la capacité dans le suivi de la déformation du matériau en question. L'avantage de cette configuration réside dans le fait que le capteur d'information ainsi généré fait partie intégrale de la structure. Il n'est pas intrusif et participe à la tenue structurale de la pièce.

$$C \propto (\varepsilon * S) / l \quad \text{Equation V.1}$$

Avec

C la capacité électrique d'un condensateur plan, exprimée en Faraday.

ε la constante diélectrique du matériau isolant en Faraday/mètre.

S la surface des armatures du condensateur.

l est l'épaisseur du milieu isolant.

➤ Composites renforcés sur une paroi

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

Ce matériau est composé d'une paroi nanochargé sur une seule face (figure V.22). En fonction de l'application souhaitée, le choix des nanocharges est défini.

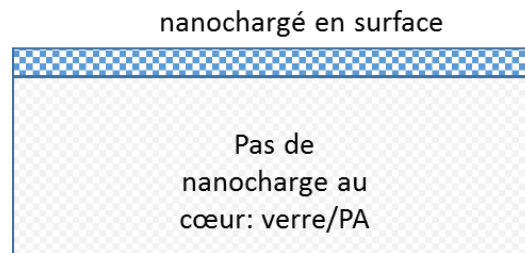


Figure V.22 : Configuration de matériau renforcé sur une seule face.

Dans le cas de nanocharges conductrices, NTC par exemple, le but recherché derrière une telle configuration est la possibilité d'envoyer un courant surfacique dans une partie de la structure simplement. En jouant sur la résistance de la partie conductrice et le niveau d'excitation, la température par effet Joule peut être contrôlée.

Une éventuelle application possible serait le dégivrage des bords d'attaque des ailes d'avions et des pales d'éoliennes. En effet le dégivrage constitue un problème récurrent dans le cas des éoliennes par exemple. L'accumulation de givre oblige l'arrêt des turbines ou leur passage en mode réduit (perte de production entre 30-70%). La solution d'envoyer un courant surfacique permettra d'éviter la formation du givre et une production continue des turbines. Là également la couche de composite fonctionnalisée en surface fait partie intégrante de la structure et participe à la tenue mécanique en plus de sa fonctionnalité de dégivrage.

En outre, la fonctionnalisation localisée sur une surface simplement pourrait être une solution de blindage électromagnétique. Ceci consiste à mettre en place une couche extérieure conductrice au niveau des boîtiers à protéger. Cette couche serait donc composée d'un renfort fibreux et une matrice nanochargée en NTC ou NC. La mise en place d'une telle couche sur la paroi externe permet de créer la configuration d'une cage de Faraday (figure V.23).

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

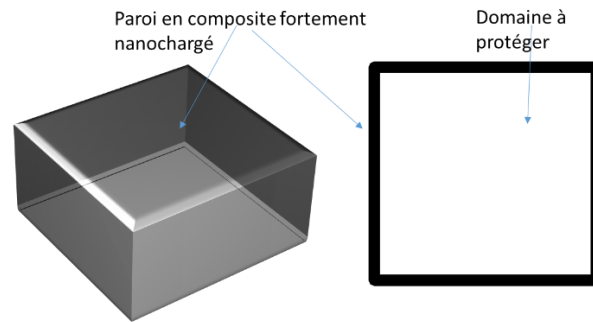


Figure V.23: 'Enveloppe' en composite nanochargé en vue de la protection et le blindage électromagnétique.

Autres cas d'applications, la structure est exposée à un effort de flexion. Une face (sujette au maximum de déformation) pourrait être renforcée. Il est connu que les nanoplaquettes d'argile (NPA) permettent d'augmenter la déformation maximale des composites. Donc, l'idée serait de doper la face en question avec ces nanoparticules (figure V.24). Le reste de la structure peut éventuellement contenir d'autres types de nanoparticules en fonction de la fonctionnalité souhaitée.

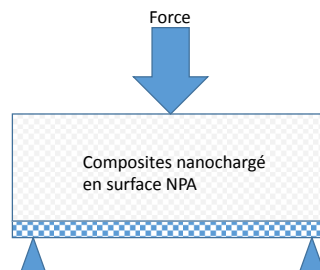


Figure V.24: Flexion appliquée sur un matériau localement fonctionnalisé.

➤ Patch de composites dans une structure

L'idée dans ce cas de fonctionnalisation serait de cibler des zones localisées dans un pli du composite. Ces zones auront le rôle d'un capteur de déformation par exemple. Ces capteurs peuvent être appelés des patches et ils seront dopés en nanocharges conductrices (NTC ou NC) comme montré dans la figure V.25. Ce dernier sera intercalé au moment de la fabrication au niveau du pli en question.

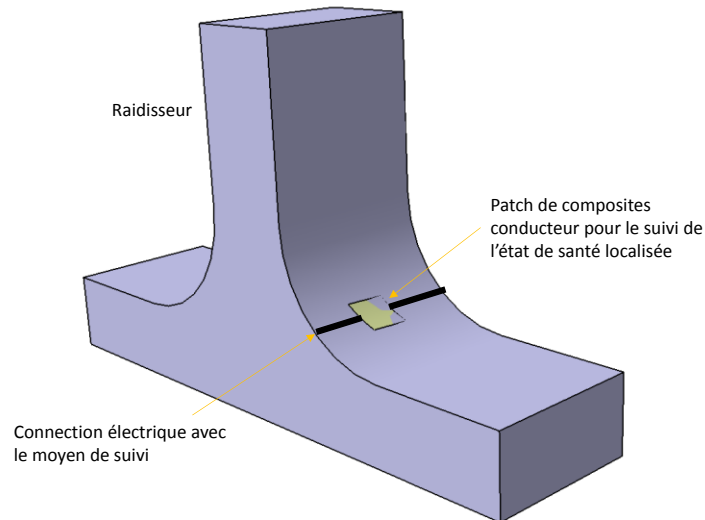


Figure V.25: Raidisseur en T avec un patch en composite conducteur.

La conduction du courant d'excitation et de réponse pourra se faire à travers des mèches de carbones nanochargées localisées entre le patch et un point de prise d'information. Ces chemins seront constitués de bandelettes plus conductrices que le matériau de base. Cette idée serait intéressante dans le cas de structures composites complexes. La réalisation des pièces telle que le raidisseur figure V.25 serait un défi à relever.

En conclusion, dans toutes ces applications, on voit clairement l'intérêt du procédé de fabrication qu'on a choisi. Le film stacking constitue le point fort dans cette démarche puisqu'il rend possible la fonctionnalisation localisée des matériaux. Le choix ensuite des renforts ainsi que le type et le taux des nanocharges à mettre en place vient en seconde place dans cette démarche.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, deux configurations de matériaux fonctionnalisés ont été prospectées. Dans la première configuration à gradient de propriétés, la faisabilité d'un point de vue mise en œuvre a été trouvée. Par vérification des propriétés électriques et thermiques de chaque face du composite, le gradient de caractéristiques a été retrouvé. Les applications pratiques restent à mettre en place.

La deuxième configuration est l'incorporation de coutures. Nous avons prouvé la faisabilité de la couture sur des préformes rigides (films PA) destinées à la fabrication par

Exploration d'autres voies de fonctionnalisation

thermocpression. Cependant pour les matériaux déjà dopés avec des nanocharges, la couture telle qu'elle a été pratiquée (fil de carbone/Zylon) n'a pas apporté une amélioration significative comparativement aux matériaux dopés sans coutures. Cela montre l'importance des nanoparticules dans la conduction électrique. Egalement, les matériaux nanochargés offrent une homogénéité de conduction ce qui n'est pas le cas des coutures qui génèrent une hétérogénéité de conduction compte tenu de l'orientation privilégiée des fils.

La dernière partie de ce chapitre a abordé les applications éventuelles des composites fonctionnalisés localement. Dans ces propositions plusieurs champs d'applications des composites fabriqués par film stacking ont été mentionnés. L'extrapolation de la démarche à l'échelle industrielle serait le défi à relever pour les travaux à venir.

VI. Conclusions et perspectives

Les travaux entrepris dans cette thèse sont une contribution à l'étude de la fonctionnalisation des composites à renfort continu et matrice thermoplastique. La fonctionnalisation s'est faite par nanocharges de carbone, notamment le noir de carbone et les nanotubes de carbone. Les travaux ont couvert toutes les étapes de mise en œuvre, de caractérisation ainsi que l'exploitation de la fonctionnalisation dans le suivi de l'état de santé de ces composites. Des protocoles de mise en œuvre par thermocompression ont été développés et améliorés. Deux supports de procédés ont été testés. Des protocoles de caractérisation électrique et thermique ont été mis en place et améliorés. L'influence des nanocharges sur les propriétés des composites a été déterminée. La fonctionnalisation mise en place a été exploitée dans le but de suivre l'endommagement des matériaux, sous sollicitation mécanique, par le suivi de la variation de la résistance électrique.

La première étape était la mise en œuvre des composites à renfort continu carbone et matrice thermoplastique nanochargée par film stacking. La matrice choisie est le polyamide 6. Les étapes de dispersion des nanocharges et de mise en forme des films nanochargés ont été effectuées par extrusion. On a choisi des taux de noir de carbone de 8wt% et 16wt%. Pour les nanotubes de carbone, les composites ont été réalisés un seul taux a été utilisé de 2.5wt%.

Avant d'entamer la mise en œuvre, les propriétés thermodynamiques et rhéologiques des résines nanochargées ont été déterminées. Les températures de transition vitreuse et de fusion ont été déterminées par DSC (differential scanning calorimetry). La température de dégradation ainsi que la vérification des taux de nanocharges ont été déterminées par TGA (thermogravimetric analysis). Toutes ces données ont une importance capitale dans la mise en œuvre des composites thermoplastiques. Les températures de transition permettent de fixer les températures de travail pour la thermocompression. La température de dégradation donne une idée sur le plafond d'apport énergétique supportable par les résines. Cette caractérisation physicochimique a montré que la présence des nanocharges n'influence pas la Tg des résines formulées. En ce qui concerne les propriétés rhéologiques des films nanochargés, nous avons effectué des essais en continu et en oscillatoire. Le choix de la gamme de température de mise en œuvre a été principalement guidé suite à cette caractérisation thermodynamique et rhéologique.

Conclusions et perspectives

La deuxième étape s'est rattachée à améliorer l'imprégnation des composites nanochargés. La compréhension et la mise en évidence du rôle de chaque paramètre de mise en œuvre ont été essentielles. La comparaison entre deux conditions de mise en œuvre (cadre et moule fermé) a été entreprise. Il s'est avéré que le procédé avec moule fermé présente des avantages en termes de qualité d'imprégnation et par conséquent de meilleures propriétés mécaniques des composites par rapport au procédé avec cadre (entrefer). Le premier protocole permet aussi un gain non négligeable en termes de temps de cycle et de coût en consommables.

L'étape d'après consistait à l'évaluation des propriétés électriques, thermiques et mécaniques des composites. L'influence des nanocharges a été mise en évidence. Électriquement et comme prévus, les nanocharges ont permis d'augmenter la conductivité. A 8wt% et 16wt% de noir de carbone, la conductivité électrique a été multipliée par 4 et 7 respectivement par rapport à la référence. On a aussi confirmé l'efficacité des nanotubes de carbone dans ce domaine. A seulement 2.5wt%, on a atteint des conductivités proches de celles de 16wt% de noir de carbone. Le fait de doper ces composites a permis de les positionner dans la limite basse des matériaux conducteurs électriquement ce qui constitue une avancée considérable.

Les caractéristiques liées à la conductivité thermique ont été évaluées qualitativement en générant un échauffement suite à une excitation électrique des matériaux (effet Joule). Il en ressort que la présence des nanoparticules améliorait l'évacuation de la chaleur de manière homogène alors que dans le cas du matériau non chargé, la répartition du champ thermique était hétérogène pilotée par l'orientation des fibres.

Ces travaux se sont achevés par l'investigation de l'aptitude des composites nanochargés à conduire l'information électrique sous un état de contrainte (déformation) mécanique. Il s'avère que les composites à fibre de carbone peuvent être utilisés comme capteur de sollicitation mécanique et suivi d'endommagement. Ceci a été vérifié dans notre cas. On a aussi montré le rôle des nanocharges dans la stabilisation du signal électrique notamment dans le cas du suivi de l'endommagement. Finalement, on a remarqué que le noir de carbone, avec des taux bien précis et même s'il n'est pas aussi efficace dans l'amélioration des propriétés électriques, améliore notablement la sensibilité des composites à la sollicitation mécanique. Les nanotubes de carbone semblent moins performants dans une telle application.

Pour la suite de ces travaux, la recherche d'un taux optimal de nanocharge s'avère indispensable. Un taux de nanocharge qui présente un compromis entre les propriétés

Conclusions et perspectives

physiques et mécaniques. D'autres couples résines thermoplastiques/nanoparticules pourraient aussi être testés. Ce qui confirmera la robustesse de la démarche expérimentale quant à la mise en œuvre et surtout à la fonctionnalisation.

En ce qui concerne la partie mise en œuvre, l'influence du taux volumique des fibres pourrait aussi être investiguée. Un lien fort s'avère exister entre la qualité d'imprégnation et les paramètres des préformes sèches (grammage, nombre de filaments par torons). On pourrait aussi évaluer l'effet de l'armure des tissus sur l'imprégnation.

Dans le cas du suivi de l'endommagement, enrichir et faire varier les essais mécaniques pourrait apporter de nouvelles perspectives à la méthode proposée. Le lien entre la variation de la résistance électrique et tous les mécanismes d'endommagement est une cible intéressante. La possibilité de lier la variation de la résistance électrique à la durée de vie des pièces est une piste à envisager. Des essais en dynamique peuvent donc être utiles.

En attendant l'avancement des travaux des collègues en modélisation et la clarification des démarches concernant les approches à l'échelle nanométrique (approche interphase ou approche interface), la simulation numérique du cycle de mise en œuvre est une voie indispensable à maîtriser en vue d'un déploiement de ces matériaux. La prédiction du comportement des composites nanochargés contribuera à optimiser le taux des nanoparticules à utiliser dans le but de satisfaire simultanément à des contraintes mécaniques, électriques, thermiques, etc.

Références

- Aboura, Z. et al., 2016. Procédé De Fabrication D'une Pièce En Matériau Composite Renforcé. , p.36. Available at: <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3047686.html?s=1516033563884&p=5&cHash=f5cf189c1665453a679360f3b4171364>.
- Abry, J., 1999. In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements. *Composites Science and Technology*, 59(6), pp.925–935.
- Allaoui, A. et al., 2002. Mechanical and electrical properties of a MWNT / epoxy composite. , 62, pp.1993–1998.
- Allaoui, a., 2009. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? – A review. *eXPRESS Polymer Letters*, 3(9), pp.588–594. Available at: http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0001052_article.pdf [Accessed July 18, 2014].
- Alnefaie, K.A., Aldousari, S.M. & Khashaba, U.A., 2013. New development of self-damping MWCNT composites. *COMPOSITES PART A*, 52, pp.1–11. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.04.011>.
- Bafekrpour, E. et al., 2012. Fabrication and characterization of functionally graded synthetic graphite / phenolic nanocomposites. *Materials Science & Engineering A*, 545, pp.123–131. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.097>.
- Bafekrpour, E. et al., 2013. Preparation and properties of composition-controlled carbon nanofiber/phenolic nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 52, pp.120–126. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.007>.
- Bai, J. et al., 2017. Impact of the spatial distribution of high content of carbon nanotubes on the electrical conductivity of glass fiber fabrics / epoxy composites fabricated by RTM technique. *Composites Science and Technology journal*, 147, pp.107–115.
- Bai, J. et al., 2014. Influence of carbon nanotubes on the rheology and dynamic mechanical properties of polyamide-12 for laser sintering. *Polymer Testing*, 36, pp.95–100. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.012>.
- Balle, F. et al., 2011. Damage monitoring of ultrasonically welded aluminum/CFRP-joints by electrical resistance measurements. *Procedia Engineering*, 10, pp.433–438. Available at:

Références bibliographiques

<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.074>.

- Barré, S. & Benzeggagh, M.L., 1994. On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*, 3538(94), pp.369–376.
- Berbaoui, R., Mahi, A. El & Guerjouma, R. El, 2009. Analyse par émission acoustique de l' endommagement et de la rupture du béton polymère en fluage Acoustic emission analysis of polymer concrete damage in creep. *Comptes Rendus des JNC 16*.
- Blake, F., 2001. Les nanocomposites à matrice polymère. *Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux*.
- Boger, L. et al., 2008. Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix. Available online at www.sciencedirect.com *Composites Science and Technology*, 68, pp.1886–1894.
- Carponcin, D. et al., 2012. Evolution of dispersion of carbon nanotubes in Polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity. *Composites Science and Technology*, 72(4), pp.515–520. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353811004477> [Accessed October 24, 2014].
- Cazaux, G., 2017. *Faisabilité des procédés LCM pour l' élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide To cite this version: HAL Id: tel-01430415 L' ELABORATION DE COMPOSITES RENFORT CONTINU A Présentée et soutenue par. Université du Havre.*
- Celzard, A., 1995. *Contribution à l'étude du phénomène de percolation dans des matériaux composites à propriétés anisotropes*. Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- Chaki, S. et al., 2015. Multi-technique approach for non destructive diagnostic of structural composite materials using bulk ultrasonic waves, guided waves, acoustic emission and infrared thermography. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 78, pp.358–361. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.033>.
- Chen, J., Xiong, X. & Xiao, P., 2009. The effect of MWNTs on the microstructure of resin carbon and thermal conductivity of C/C composites. *Solid State Sciences*, 11(11), pp.1890–1893. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255809002751> [Accessed July 18, 2014].

Références bibliographiques

- Ci, L. & Bai, J., 2006. The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. *Composites Science and Technology*, 66(3–4), pp.599–603. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353805001934> [Accessed July 18, 2014].
- Cong, P., Xu, P. & Chen, S., 2014. Effects of carbon black on the anti aging, rheological and conductive properties of SBS/asphalt/carbon black composites. *Construction and Building Materials*, 52, pp.306–313. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813010945> [Accessed July 14, 2014].
- Dai, H., 2002. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts of chemical research*, 35(12), pp.1035–44. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12484791>.
- Dang, Z.-M. et al., 2011. Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites. *Composites Science and Technology*, 72(1), pp.28–35. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353811003241> [Accessed January 5, 2015].
- El-sawi, I., 2010. *Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*. Université de Toulouse III - Paul Sabatier.
- Fan, Z., Hsiao, K.-T. & Suresh, G.A., 2004. Experimental investigation of dispersion during flow of multi-walled carbon nanotube/polymer suspension in fibrous porous media. *Carbon*, 42.
- Flahaut, E. et al., 2000. Carbon nanotube – metal – oxide nanocomposites : microstructure , electrical conductivity and mechanical properties. , 48, pp.3803–3812.
- Frank, S. et al., 1998. Carbon nanotube quantum resistors. *Science (New York, N.Y.)*, 280(5370), pp.1744–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9624050>.
- Funabashi, M., 1997. Gradient composites of nickel coated carbon fibre filled epoxy resin moulded under centrifugal force. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28(97), pp.731–737.
- Garcia, E.J. et al., 2007. Fabrication and Nanocompression Testing of Aligned Carbon-Nanotube – Polymer Nanocomposites. *advanced materials*, 19, pp.2151–2156.
- Garcia, E.J., Wardle, B.L. & Hart, A.J., 2008. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. *Composites: Part A*, 39, pp.1065–1070.
- Garg, M., Sharma, S. & Mehta, R., 2015. Pristine and amino functionalized carbon nanotubes

Références bibliographiques

- reinforced glass fiber epoxy composites. *COMPOSITES PART A*, 76, pp.92–101. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.012>.
- Gibson, A.G. & Manson, J., 1992. Impregnation technology for thermoplastic matrix composites.
- Gojny, F.H. et al., 2004. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64(15), pp.2363–2371. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353804001046> [Accessed July 18, 2014].
- Gojny, F.H. et al., 2006. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, 47(6), pp.2036–2045. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106000474> [Accessed July 9, 2014].
- Gojny, F.H. et al., 2005. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(11), pp.1525–1535. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X05000801> [Accessed September 15, 2014].
- Gojny, F.H. & Schulte, K., 2004. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites. *Composites Science and Technology*, 64(15), pp.2303–2308. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353804000697> [Accessed July 14, 2014].
- Gürkan, I. & Hülya, C., 2016. An approach to identify complex CNT reinforcement effect on the interlaminar shear strength of prepreg composites by Taguchi method. *composite structures*, 141, pp.172–178.
- Hamdi, K. et al., 2017. Improvement of the electrical conductivity of carbon fiber reinforced polymer by incorporation of nanofillers and the resulting thermal and mechanical behavior. *Journal of Composite Materials*, p.2199831772658. Available at: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998317726588>.
- Harizi, W. et al., 2014a. Mechanical damage assessment of Glass Fiber-Reinforced Polymer composites using passive infrared thermography. *Composites Part B: Engineering*, 59, pp.74–79. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.021>.
- Harizi, W. et al., 2014b. Mechanical damage assessment of Polymer-Matrix Composites using active infrared thermography. *Composites Part B: Engineering*, 66, pp.204–209. Available at:

Références bibliographiques

<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.017>.

Harizi, W., Chaki, S., et al., 2015. Mechanical damage characterization of glass fiber-reinforced polymer laminates by ultrasonic maps. *Composites Part B: Engineering*, 70, pp.131–137. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.014>.

Harizi, W., Kaidi, S., et al., 2015. Study of the Dynamic Response of Polymer-Matrix Composites Using an Innovative Hydraulic Crash Machine. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 1(4), pp.359–369.

Hassar, M., 2013. *Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites Application au blindage électromagnétique*, ESTACA Laval.

Hooshmand, S., Soroudi, A. & Skrifvars, M., 2011. Electro-conductive composite fibers by melt spinning of polypropylene/polyamide/carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 161(15–16), pp.1731–1737. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677911002487> [Accessed October 8, 2014].

Joo, S.J. et al., 2017. In situ fabrication of copper electrodes on carbon-fiber-reinforced polymer (CFRP) for damage monitoring by printing and flash light sintering. *Composites Science and Technology*, 142, pp.189–197. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compotech.2017.02.011>.

Kamar, N.T. et al., 2015. Interlaminar reinforcement of glass fiber / epoxy composites with graphene nanoplatelets. *Composites Part A*, 70, pp.82–92. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.12.010>.

Kanny, K. & Mohan, T.P., 2014. Resin infusion analysis of nanoclay filled glass fiber laminates. *COMPOSITES PART B*, 58, pp.328–334. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.025>.

Kharrat, M. et al., 2016. A signal processing approach for enhanced Acoustic Emission data analysis in high activity systems: Application to organic matrix composites. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 70–71.

Khashaba, U., 2016a. In-plane shear properties of cross-ply composite laminates with different off-axis angles with different off-axis angles. *composite structures*, 65(August 2004), pp.167–177.

Khashaba, U., 2016b. Nanoparticle type effects on flexural , interfacial and vibration properties of

Références bibliographiques

- GFRE composites. *Chinese Journal of Aeronautics*, 29(2), pp.520–533. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cja.2015.09.001>.
- Kim, J.A. et al., 2006. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*, 44(10), pp.1898–1905. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622306001047> [Accessed July 9, 2014].
- Kim, S.-T. & Lee, Y.-T., 1997. Characteristics of damage and fracture process of carbon fiber reinforced plastic under loading-unloading test by using AE method. *Materials Science and Engineering: A*, 234–236, pp.322–326.
- Kim, Y.J. et al., 2005. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 43(1), pp.23–30. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622304005020> [Accessed July 15, 2014].
- Krawczak, P., 2002. Réservoirs haute pression en composites. *Techniques de l'ingénieur*, AM 5530(0), pp.1–10.
- Kupke, M., Schulte, K. & Schu, R., 2001. Non-destructive testing of FRP by d . c . and a . c . electrical methods. *Composites Science and Technology*, 61.
- Lalonde, D., 2011. *Caractérisation électrique et thermique de matériaux en composite de carbone utilisés en aéronautique dans le cadre d'études de solutions de retour de courant*,
- Lee, M.-G. & Nho, Y.C., 2001. Electrical resistivity of carbon black-filled high-density polyethylene (HDPE) composite containing radiation crosslinked HDPE particles. *Radiation Physics and Chemistry*, 61(1), pp.75–79. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X00003546>.
- Levesque, a. et al., 2004. Monodisperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. *Thin Solid Films*, 464–465, pp.308–314. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004007461> [Accessed July 18, 2014].
- Li-Yu, L. et al., 2006. Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). , (August 2014).
- Lonjon, A., Dantras, E. & Lacabane, C., 2016. Procédé de préparation d'une structure composite stratifiée électriquement conductrice. , p.45.
- de Luca, P., Lefébure, P. & Pickett, a. K., 1998. Numerical and experimental investigation of some

Références bibliographiques

- press forming parameters of two fibre reinforced thermoplastics: APC2-AS4 and PEI-CETEX. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 29(1–2), pp.101–110.
- Luo, S., Obitayo, W. & Liu, T., 2014. SWCNT-thin-film-enabled fiber sensors for lifelong structural health monitoring of polymeric composites - From manufacturing to utilization to failure. *Carbon*, 76, pp.321–329. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.083>.
- Malenfant, J.-C., 2012. Influence de l'endommagement sur la perméabilité des matériaux composites application à la conception d'une capacité cryogébiques sans liner.
- Meincke, O. et al., 2004. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*, 45(3), pp.739–748. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103011583> [Accessed July 18, 2014].
- Meng, Z. et al., 2012. Thermal Conductivities, Rheological Behaviors and Photothermal Properties of Ethylene Glycol-based Nanofluids Containing Carbon Black Nanoparticles. *Procedia Engineering*, 36, pp.521–527. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705812016037> [Accessed July 19, 2014].
- Millot, C. et al., 2015. Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC: Temperature dependence of the melting enthalpy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1), pp.307–314. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4670-5>.
- Mittal, G. et al., 2015. Journal of Industrial and Engineering Chemistry A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, pp.11–25. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>.
- Moisala, a et al., 2006. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 66(10), pp.1285–1288. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353805003969> [Accessed July 18, 2014].
- MOVVA, S. et al., 2009. Effect of Carbon Nanofibers on Mold Transfer Molding System. *Journal of composite materials*, 43(6).
- Muzzy, J.D. & Kays, A.O., 1984. Thermoplastic vs. thermosetting structural composites. *Polymer Composites*, 5(3), pp.169–172.

Références bibliographiques

- Papantoniou, A., Rigas, G. & Alexopoulos, N.D., 2011. Assessment of the strain monitoring reliability of fiber Bragg grating sensor (FBGs) in advanced composite structures. *Composite Structures*, 93(9), pp.2163–2172. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.03.001>.
- Pötschke, P., Bhattacharyya, A.R. & Janke, A., 2003. Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate. *Polymer*, 44(26), pp.8061–8069. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103009054> [Accessed July 17, 2014].
- Pötschke, P., Fornes, T.D. & Paul, D.R., 2002. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*, 43(11), pp.3247–3255. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102001519>.
- Prasek, J. et al., 2014. Methods for carbon nanotubes synthesis — review. , pp.1–31.
- Prasse, T. et al., 2001. A comparative investigation of electrical resistance and acoustic emission during cyclic loading of CFRP laminates. *Composites Science and Technology*, 61, pp.831–835.
- Quaresimin, M., Salviato, M. & Zappalorto, M., 2012. Fracture and interlaminar properties of clay-modified epoxies and their glass reinforced laminates. *Engineering Fracture Mechanics*, 81, pp.80–93. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.10.004>.
- Reia da costa, E.F. et al., 2012. RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy / fibre composites. *Composites Part A*, 43(4), pp.593–602. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.12.019>.
- Reynaud, E., 2000. *Etude des relations Structure Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques*.
- Saifuddin, N., Raziah, a. Z. & Junizah, a. R., 2013. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, 2013, pp.1–18. Available at: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/676815/>.
- Salvetat, J.-P. et al., 1999. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(3), pp.255–260. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s003390050999>.
- Sanada, K., Tada, Y. & Shindo, Y., 2009. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers. *Composites Part A: Applied Science and*

Références bibliographiques

- Manufacturing*, 40(6–7), pp.724–730. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X0900058X> [Accessed July 18, 2014].
- Sandler, J. et al., 1999. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 40(21), pp.5967–5971. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199001664>.
- Schulte, K. & Baron, C., 1989. Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements. *Composites Science and Technology*, 36(1), pp.63–76.
- SMITH, C., MORSCHER, G. & XIA, Z., 2008. Monitoring damage accumulation in ceramic matrix composites using electrical resistivity. *Scripta Materialia*, 59(4), pp.463–466. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646208003266>.
- Socher, R. et al., 2011. Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black. *Composites Science and Technology*, 71(8), pp.1053–1059. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353811000947> [Accessed October 8, 2014].
- SONG, Y., 2015. *Evaluation de l'apport simultané des coutures sur la perméabilité des préformes cousues et sur les performances mécaniques des structures composites cousues*. Université de Technologie de Compiègne.
- Song, Y.S., 2007. Multiscale Fiber-Reinforced Composites Prepared by Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding.
- Suzuki, Y. et al., 2012. Impact-damage visualization in CFRP by resistive heating: Development of a new detection method for indentations caused by impact loads. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(1), pp.53–64. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.09.003>.
- Szabó, A. et al., 2010. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials*, 3(5), pp.3092–3140. Available at: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/5/3092/> [Accessed July 10, 2014].
- Teng, K. et al., 2017. Adjustable micro-structure , higher-level mechanical behavior and conductivities of preformed graphene architecture / epoxy composites via RTM route. *COMPOSITES PART A*, 94, pp.178–188.

Références bibliographiques

- Thomas K. Tsotsis, 2014. Nanotube-enhanced interlayers for composite structures. , 1(61).
- Todoroki, A. et al., 2006. Matrix crack detection of CFRP using electrical resistance change with integrated surface probes. *Composites Science and Technology*, 66, pp.1539–1545.
- Todoroki, A. et al., 2009. Piezoresistivity of unidirectional carbon / epoxy composites for multiaxial loading. *Composites Science and Technology*, 69(11–12), pp.1841–1846. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.03.023>.
- Todoroki, A., 2001. The effect of number of electrodes and diagnostic tool for monitoring the delamination of CFRP laminates by changes in electrical resistance. *Composites Science and Technology*, 61(13), pp.1871–1880.
- Todoroki, A., Tanaka, M. & Shimamura, Y., 2005. Electrical resistance change method for monitoring delaminations of CFRP laminates: Effect of spacing between electrodes. *Composites Science and Technology*, 65(1), pp.37–46.
- Todoroki, A., Tanaka, M. & Shimamura, Y., 2003. High performance estimations of delamination of graphite/epoxy laminates with electric resistance change method. *Composites Science and Technology*, 63(13), pp.1911–1920.
- Todoroki, A., Tanaka, M. & Shimamura, Y., 2002. Measurement of orthotropic electric conductance of CFRP laminates and analysis of the effect on delamination monitoring with an electric resistance change method. *Composites Science and Technology*, 62(5), pp.619–628.
- Todoroki, A. & Tanaka, Y., 2002. Delamination identification of cross-ply graphite / epoxy composite beams using electric resistance change method. *Composites Science and Technology*, 62, pp.629–639.
- Todoroki, A., Tanaka, Y. & Shimamura, Y., 2002. Delamination monitoring of graphite/epoxy laminated composite plate of electric resistance change method. *Composites Science and Technology*, 62(9), pp.1151–1160.
- Torres, B. et al., 2011. Analysis of the strain transfer in a new FBG sensor for Structural Health Monitoring. *Engineering Structures*, 33(2), pp.539–548. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engstruct.2010.11.012>.
- Tsotra, P. & Friedrich, K., 2003. Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34,

Références bibliographiques

pp.75–82.

Umer, R. et al., 2015. The processing of hierarchical nanocomposites.

Uribe, B.E.B. et al., 2017. TEMPO-oxidized cellulose nano fibers as interfacial strengthener in continuous- fiber reinforced polymer composites. *Materials & Design*, 133, pp.340–348. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.004>.

Van Velthem, P. et al., 2015. Phenoxy nanocomposite carriers for delivery of nanofillers in epoxy matrix for resin transfer molding (RTM)-manufactured composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, pp.82–91. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X15001621>.

Vieille, B. et al., 2013. About the influence of stamping on thermoplastic-based composites for aeronautical applications. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), pp.821–834. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.047>.

Vieille, B., Albouy, W. & Taleb, L., 2014. Investigations on stamping of C/PEEK laminates: Influence on meso-structure and macroscopic mechanical properties under severe environmental conditions. *Composites Part B: Engineering*, 63, pp.101–110. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.03.025>.

Wang, B., Zhou, X. & Ma, K., 2013. Fabrication and properties of CNTs / carbon fabric hybrid multiscale composites processed via resin transfer molding technique. *Composites Part B*, 46, pp.123–129. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.10.022>.

Wang, S. & Chung, D.D.L., 1999. Apparent negative electrical resistance in carbon fiber composites. *Composites Part B: Engineering*, 30(6), pp.579–590.

Warrier, A. et al., 2010. The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(4), pp.532–538. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X10000072> [Accessed July 18, 2014].

Wichmann, M.H.G., Sumfleth, J. & Gojny, F.H., 2006. Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties – Benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix. *Engineering Fracture Mechanics*, 73, pp.2346–2359.

Xu, Z. et al., 2016. Effect of Carbon Powder Surface Treatment on Carbon Fiber Reinforced PA

Références bibliographiques

- Composites. *Energy Procedia*, 89, pp.15–23. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.003>.
- Yan, Y.J. & Yam, L.H., 2002. Online detection of crack damage in composite plates using embedded piezoelectric actuators / sensors and wavelet analysis. *composite structures*, 58, pp.29–38.
- Yang, B. et al., 2005. Qualitative separation of the effects of carbon nano-powder and moisture on the glass transition temperature of polyurethane shape memory polymer. *Scripta Materialia*, 53(1), pp.105–107. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646205001442> [Accessed July 18, 2014].
- Yang, K. et al., 2009. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*, 47(7), pp.1723–1737. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309001201> [Accessed July 18, 2014].
- Zhang, B.B. et al., 2015. Applied Surface Science Surface modification of carbon black for the reinforcement of polycarbonate / acrylonitrile – butadiene – styrene blends. *Applied Surface Science*, 351, pp.280–288. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.106>.
- Zhang, H. et al., 2017. Filtration effects of graphene nanoplatelets in resin infusion processes : Problems and possible solutions. *Composites Science and Technology*, 139, pp.138–145. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.020>.
- Zhang, H. et al., 2015. Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg. *Composites Part A*, 70, pp.102–110. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.11.029>.
- Zhou, Y. et al., 2006. Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon / epoxy composite. , 426, pp.221–228.
- J. Lecomte-Beckers (2014). PHYSIQUE DES MATÉRIAUX : PARTIE POLYMÈRES
Chapitre 4, <http://www.metaux.ulg.ac.be/Fichierpourtelech/polym/ch%204.pdf>
- Dai, H., Wong, E.W., Lieber, C.M, 1996, Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes, *Science*, 272 (5261), pp. 523-526.