



HAL
open science

Mise en oeuvre et optimisation d'un revêtement conducteur poly(époxy) : fils submicroniques d'argent pour la protection foudre de structures aéronautiques

Vincent Bedel

► To cite this version:

Vincent Bedel. Mise en oeuvre et optimisation d'un revêtement conducteur poly(époxy) : fils submicroniques d'argent pour la protection foudre de structures aéronautiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30144 . tel-02301592

HAL Id: tel-02301592

<https://theses.hal.science/tel-02301592>

Submitted on 30 Sep 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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Vincent Bedel

le vendredi 21 septembre 2018

Titre :

Mise en œuvre et optimisation d'un revêtement conducteur
poly(époxy) / fils submicroniques d'argent
pour la protection foudre de structures aéronautiques

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

Physique des Polymères, CIRIMAT

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr. Éric Dantras

Dr. Antoine Lonjon

Jury :

Pr. Florence Pettinari-Sturmel, Université de Toulouse (Présidente)

Pr. Christian Brosseau, Université de Bretagne Occidentale (Rapporteur)

Dr. Frédéric Léonardi, Université de Pau et des Pays de l'Adour (Rapporteur)

Pr. Juan Martinez Vega, Université de Toulouse (Examineur)

Pr. Sébastien Pruvost, INSA Lyon (Rapporteur)

Dr. Michel Bouquet, Airbus/IRT Saint-Exupéry (Invité)

Dr. Éric Dantras, Université de Toulouse (Directeur de thèse)

Dr. Antoine Lonjon, Université de Toulouse (Co-Directeur de thèse)

« *Aide-toi, le Ciel t'aidera.* »

Le Chartier embourbé,
Jean de La Fontaine, 1668

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du projet COMPINNOV TD de l'IRT Saint Exupéry en collaboration avec l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements au Professeur Florence Pettinari-Sturmel, de l'Université de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude au Professeur Christian Brosseau, de l'Université de Bretagne Occidentale, et au Docteur Frédéric Léonardi, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, d'avoir pris le temps de rapporter mon travail de thèse.

Je remercie le Professeur Juan Martinez Vega, de l'Université de Toulouse, et le Professeur Sébastien Pruvost, de l'INSA Lyon, d'avoir examiné avec attention mon manuscrit de thèse.

Je remercie chaleureusement le Docteur Michel Bouquet d'Airbus Toulouse qui a encadré cette thèse sur la partie industrielle. Ses conseils, sa patience et sa bienveillance à mon égard m'ont réellement permis d'avancer et de proposer un travail de thèse en adéquation avec les objectifs de départ.

Ces évolutions personnelle et intellectuelle durant ces trois années de thèse n'auraient pu se faire sans le soutien, l'indulgence parfois et une pédagogie hors pair de mes directeurs de thèse, le Docteur Éric Dantras et le Docteur Antoine Lonjon. Je vous dois beaucoup et je ne vous serais jamais assez reconnaissant de m'avoir fait confiance et de m'avoir épaulé durant ces trois belles années de thèse.

Mes remerciements sont ici adressés au Professeur Colette Lacabanne, même si vous n'avez pas été dans le jury de thèse ou encore parmi mes encadrants, votre travail dans l'ombre et vos connaissances m'ont permis d'accomplir ce travail thèse dans les meilleures conditions possibles. Merci au Docteur Jany Dandurand-Lods, votre bienveillance est exceptionnelle et rare, vous avez été tellement présente et rassurante pour moi durant ces trois années, merci infiniment. Merci à Sébastien Racagel pour son expertise dans des problématiques techniques sans solution à mes yeux. Je tiens à remercier également Stéphane Didier, du service cryogénie, une personne qui a toujours un petit mot gentil pour vous et qui sait répondre présent quand vous avez besoin de lui.

Vient maintenant mes remerciements aux doctorants, je commencerai par ceux avec qui tout a commencé, Lisa et Geoffrey. Vous avez fait preuve d'une grande patience avec moi et je vous remercie pour tous vos conseils et tous ces éclats de rire. Merci également à Baptiste, sans doute une des personnes les plus cultivée et intègre que je connaisse, merci pour tous ces apports et conseils qui ont complétés mes lacunes en chimie. Merci également à Camille, David, Jérémie, Mike, Victor, Guilhem, Luis et Aurélien pour votre soutien et votre gentillesse de tous les jours.

Je tiens à remercier ma famille qui malgré les hauts et les bas de mon parcours scolaire, m'ont toujours soutenu et ont eu confiance en moi. Merci à vous.

Enfin, merci à toi Flavie. Des belles choses dans la vie il n'en arrive pas tous les jours. Cependant, je réalise la chance que j'ai de t'avoir à mes côtés, et cela s'est notamment vérifié durant ces trois dernières années. Ton soutien sans faille et ton honnêteté à toute épreuve ont été le ciment de ma réussite dans ce parcours tortueux. Merci à toi...

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 - Étude bibliographique | 5 |
| 1 Introduction | 5 |
| 2 Impact foudre | 6 |
| 2.1 Description du phénomène..... | 6 |
| 2.2 Caractéristiques physiques..... | 7 |
| 2.2.1 Modélisation de la forme d'onde | 7 |
| 2.2.2 Intensité maximale d'un impact foudre..... | 9 |
| 2.3 Conséquences d'un impact foudre..... | 9 |
| 2.3.1 Effets indirects | 10 |
| 2.3.2 Effets directs | 13 |
| 3 Protection des structures composites | 21 |
| 3.1 Zones d'impact foudre | 21 |
| 3.2 Systèmes de protection | 22 |
| 3.2.1 Fils et straps métalliques | 22 |
| 3.2.2 Chemin conducteur discontinu..... | 23 |
| 3.2.3 Revêtements métalliques | 24 |
| 3.2.4 Revêtements composites conducteurs..... | 26 |
| 4 Phénomène de conductivité électrique | 32 |
| 4.1 Conductivité dans les métaux..... | 32 |
| 4.2 Transport de charges dans les polymères..... | 33 |
| 4.2.1 Définition des porteurs de charges | 33 |
| 4.2.2 Continuum hybride..... | 34 |
| 4.2.3 Mécanismes de transport de charges..... | 34 |
| 4.3 Transport de charges dans les composites conducteurs base polymère | 37 |
| 4.3.1 Faible taux de charge | 37 |
| 4.3.2 Fort taux de charges | 38 |
| 4.3.3 Contribution de l'état divisé..... | 38 |

| | |
|--|----|
| Chapitre 2 - Matériaux et méthodes | 41 |
| 1 Matériaux | 41 |
| 1.1 Substrat..... | 41 |
| 1.2 Matrice polymère..... | 41 |
| 1.2.1 Propriétés physico-chimiques | 41 |
| 1.2.2 Matrice poly(époxy) | 42 |
| 1.2.3 Choix du système époxy..... | 45 |
| 1.3 Fils submicroniques d'argent | 47 |
| 1.3.1 Type et morphologie..... | 47 |
| 1.3.2 Elaboration..... | 47 |
| 1.3.3 Morphologie et structure..... | 48 |
| 1.3.4 Conductivité électrique et propriétés mécaniques des fils..... | 48 |
| 1.4 Revêtement conducteur composite | 49 |
| 1.4.1 Préparation du substrat..... | 49 |
| 1.4.2 Mise en œuvre du revêtement | 49 |
| 2 Méthodes d'analyse | 51 |
| 2.1 Microscopie électronique à balayage | 51 |
| 2.2 Analyse thermogravimétrique..... | 52 |
| 2.3 Analyse calorimétrique diatherme passive | 52 |
| 2.4 Analyse mécanique dynamique | 54 |
| 2.5 Spectroscopie diélectrique dynamique..... | 55 |
| 2.5.1 Principe et grandeurs physiques | 55 |
| 2.5.2 Conditions opératoires | 57 |
| 2.5.3 Etude des modes de relaxation diélectrique | 57 |
| 2.5.4 Conductivité électrique complexe..... | 59 |
| 2.6 Mesure de conductivité électrique..... | 62 |
| 2.6.1 Conductivité volumique..... | 62 |
| 2.6.2 Résistivité de surface..... | 63 |
| 2.7 Mesure de densité de courant | 64 |
| 2.7.1 Principe | 64 |
| 2.7.2 Conditions opératoires | 65 |
| 2.8 Essai foudre | 67 |
| 2.8.1 Principe | 67 |
| 2.8.2 Conditions opératoires | 68 |
| 2.9 Contrôle non destructif par ultrasons | 70 |
| 2.9.1 Principe | 70 |
| 2.9.2 Conditions opératoires | 72 |

| | |
|---|--------|
| Chapitre 3 - Matrice poly(époxy)..... | 74 |
| 1 Comportement thermique | 74 |
| 1.1 Stabilité thermique..... | 74 |
| 1.2 Evènements thermiques..... | 76 |
| 1.2.1 Analyse dynamique | 76 |
| 1.2.2 Analyse isotherme..... | 80 |
| 2 Comportement mécanique dynamique | 83 |
| 2.1 Influence de la stœchiométrie | 83 |
| 2.2 Influence du vieillissement hydrique | 85 |
| 3 Comportement diélectrique dynamique..... | 88 |
| 3.1 Influence de la stœchiométrie | 88 |
| 3.2 Influence du vieillissement hydrique | 91 |
| 4 Discussion | 93 |
| 4.1 Influence de la stœchiométrie | 93 |
| 4.2 Influence de l'hydratation..... | 94 |
| 4.3 Origine moléculaire des modes de relaxation | 96 |
| Chapitre 4 - Composites hybrides Poly(époxy)/Fils submicroniques d'argent..... | 98 |
| 1 Comportement thermique | 98 |
| 1.1 Stabilité thermique..... | 98 |
| 1.1.1 Détermination des taux de charge | 98 |
| 1.1.2 Stabilité thermique du composite..... | 100 |
| 1.2 Evènements thermiques : influence des fils submicroniques d'argent..... | 101 |
| 1.2.1 Analyse dynamique | 101 |
| 1.2.2 Analyse isotherme..... | 103 |
| 2 Comportement mécanique dynamique : influence des fils submicroniques d'argent..... | 107 |
| 2.1 Analyse du module conservatif..... | 107 |
| 2.2 Analyse du module dissipatif..... | 108 |
| 3 Comportement électrique des revêtements | 112 |
| 3.1 Mesure de conductivité et seuil de percolation électrique | 112 |
| 3.1.1 Conductivité volumique..... | 112 |
| 3.1.2 Conductivité surfacique | 115 |

| | |
|---|-----|
| 3.2 Comportement diélectrique dynamique : influence de fils submicroniques d'argent | 118 |
| 4 Discussion | 120 |
| 4.1 Modification de la structure physique..... | 120 |
| 4.2 Mobilité moléculaire | 121 |
| Chapitre 5 - Application à la protection foudre | 124 |
| 1 Densité de courant dans le revêtement | 124 |
| 1.1 Influence des fils submicroniques d'argent | 124 |
| 1.2 Réversibilité de l'essai..... | 126 |
| 1.3 Influence de la température sur les valeurs de conductivité électrique | 127 |
| 1.4 Densité de courant limite | 131 |
| 2 Essai foudre..... | 133 |
| 2.1 Mise en œuvre du revêtement..... | 133 |
| 2.2 Forme de l'impulsion électrique..... | 135 |
| 2.3 Echantillons et résultats | 136 |
| 2.4 Contrôle non destructif : ultrasons C-Scan..... | 139 |
| 3 Discussion | 141 |
| Conclusion générale..... | 146 |
| Bibliographie | 152 |

Introduction générale

Les structures aéronautiques n'ont cessé d'évoluer depuis les débuts de l'aviation. Les matériaux utilisés ont vu leurs propriétés physiques varier au fil des choix effectués, le bois, le métal et maintenant les composites à matrice polymère. A chaque modification, il est nécessaire de trouver des solutions adaptées pour ajuster les propriétés mécanique, thermique et électrique afin d'obtenir un matériau répondant aux exigences d'une structure avion.

Les propriétés de conduction électrique sont primordiales et doivent être maximales dans le cas d'un matériau de structure. Les frottements de l'air ou encore les impacts foudres sont à l'origine de l'accumulation de charges électriques, d'intensité souvent importantes, qui doivent être drainées le plus efficacement possible. Le but étant d'éviter des phénomènes d'étincelage ou encore des brûlures et perforations dans le cas d'un impact foudre.

Les matériaux de structure tels que les composites à matrice polymère renforcée par des fibres de carbone (CFRP) ont d'excellentes propriétés mécaniques associées à une faible masse volumique ce qui en fait un matériau de choix pour le remplacement de l'aluminium. Cependant, leur conductivité électrique, 10^{-2}S.m^{-1} , est inférieure à celle de l'aluminium, $3,69 \times 10^7 \text{S.m}^{-1}$. Cette valeur est suffisante pour l'évacuation de charges électrostatiques peu intenses mais rédhibitoire en cas d'impact foudre. Pour pallier cela, un grillage métallique à fines mailles est utilisé comme dernier pli des composites structuraux. Ce dispositif est très efficace mais entraîne une augmentation de masse non négligeable, entre 170 et 280g.m^{-2} suivant la zone à protéger. De plus, sa mise en place manuelle et les opérations de réparation et/ou de remplacement sont complexes et chronophages.

L'augmentation de la conductivité des polymères conducteurs électriques extrinsèques a connu un essor sans précédent depuis les dernières décennies et ce par l'ajout de charges conductrices carbonées et métalliques. Les conductivités électriques obtenues peuvent atteindre 10^3S.m^{-1} pour des taux de charge proche de 40% volumique. Ces quantités importantes influencent négativement les propriétés mécaniques, et limitent leur usage.

La notion de facteur de forme est primordiale dans les composites polymères conducteurs extrinsèques. La modification du facteur de forme permet de moduler la valeur du seuil de percolation électrique, transition entre un état isolant et un état conducteur. Plus une charge conductrice aura un facteur de forme (longueur/diamètre) important moins la quantité à insérer dans la matrice polymère pour obtenir le seuil de percolation sera importante. Cela permet ainsi d'obtenir un niveau de conductivité assez important dans le cas de charges métalliques, tout en conservant les propriétés mécaniques du composite, pour des taux de charge inférieurs à 5% volumique.

La réalisation de revêtements nanocomposites conducteurs faiblement chargés est une voie pouvant répondre aux problématiques de mise en œuvre et de réparabilité des protections foudre pour les composites structuraux. L'utilisation d'un métal noble, comme l'argent, permet d'obtenir une conductivité intrinsèque de la charge à la fois importante et durable en condition atmosphérique standard. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une collaboration sur projet - COMPINNOV TD - entre l'IRT Saint Exupéry de Toulouse et l'équipe Physique des Polymères du Laboratoire CIRIMAT de l'Université de Toulouse, avec le support financier du Programme d'Investissement d'Avenir (PIA).

L'objectif de ce travail est la proposition et l'analyse d'un revêtement nanocomposite poly(époxy)/fils submicroniques d'argent faiblement chargé pour la protection foudre des structures aéronautiques.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est un état de l'art sur la conductivité électrique dans les composites polymères conducteurs extrinsèques et l'évolution des concepts et des systèmes de protection foudre. Nous développerons une partie sur les modes de conduction électrique et leurs effets sur les caractéristiques des conducteurs électriques et des composites.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéresserons aux matériaux et aux méthodes expérimentales utilisées pour les analyser.

Le troisième chapitre est structuré autour de l'analyse des propriétés thermique, mécanique et diélectrique de la matrice polymère poly(époxy) utilisée pour l'élaboration de ce revêtement. La stabilité thermique, les taux d'avancement maximums et les cinétiques de réticulation dans différentes conditions thermiques et stœchiométriques ont été évalués. Les caractérisations mécaniques à l'état solide ont été effectuées en fonction de la stœchiométrie résine époxyde/durcisseur et du taux d'hydratation au sein de la matrice. Enfin, la mise en évidence et l'identification des modes de relaxation par spectroscopie diélectrique dynamique et par relaxation mécanique dynamique, ont été effectuées, en fonction du pourcentage d'hydratation de l'échantillon.

L'étude des paramètres thermique, mécanique et électrique du composite hybride poly(époxy)/fils submicroniques d'argent est présentée dans le quatrième chapitre. L'insertion des charges conductrices modifie les paramètres physiques associés à la mobilité moléculaire et au phénomène de conduction électrique : le but est de quantifier ces évolutions et de comprendre leurs origines.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux procédés et applications utilisés pour la mise en œuvre de ce revêtement nanocomposite conducteur. Nous détaillerons les différentes étapes permettant l'obtention d'un revêtement de protection foudre en comparaison avec la solution existante, avec un focus sur les paramètres de mise en œuvre par projection pneumatique et le déroulement des essais foudres. Une attention particulière a été portée à la mesure de densité de courant et aux mécanismes de conduction impliqués.

Chapitre 1 - Étude bibliographique

1 Introduction

Durant les dernières décennies, la part des matériaux composites au sein des structures aéronautiques n'a cessé d'augmenter [1]. Cependant, ces matériaux formés d'une matrice poly(époxy) renforcée fibres de carbone ne permettent pas d'obtenir des conductivités électriques équivalentes à celle d'un métal comme l'aluminium [2], [3], référence des structures aéronautiques. Cette caractéristique est primordiale en cas d'impact foudre sur un avion en vol. Effectivement, si les matériaux constituant la structure de l'avion ne permettent pas de former une cage de Faraday, de nombreux phénomènes peuvent endommager l'appareil en vol lors de cet impact.

L'augmentation de la part des matériaux composites par rapport à l'aluminium permet d'obtenir une diminution de la masse des structures et de la consommation en kérosène. Sans une protection adaptée, l'impact foudre va fortement détériorer les composites polymères renforcés par des fibres de carbone (PRFC ou CFRP), via du délaminage, des brûlures et perforations. Pour lutter contre ces effets directs, la solution actuellement utilisée est un grillage métallique (ECF : Expanded Copper Foil) (Figure 1). Ce grillage est apposé sur le dernier pli du CFRP et permet en cas d'impact foudre d'évacuer les charges électriques et de lutter, entre autres, contre le délaminage de la structure.

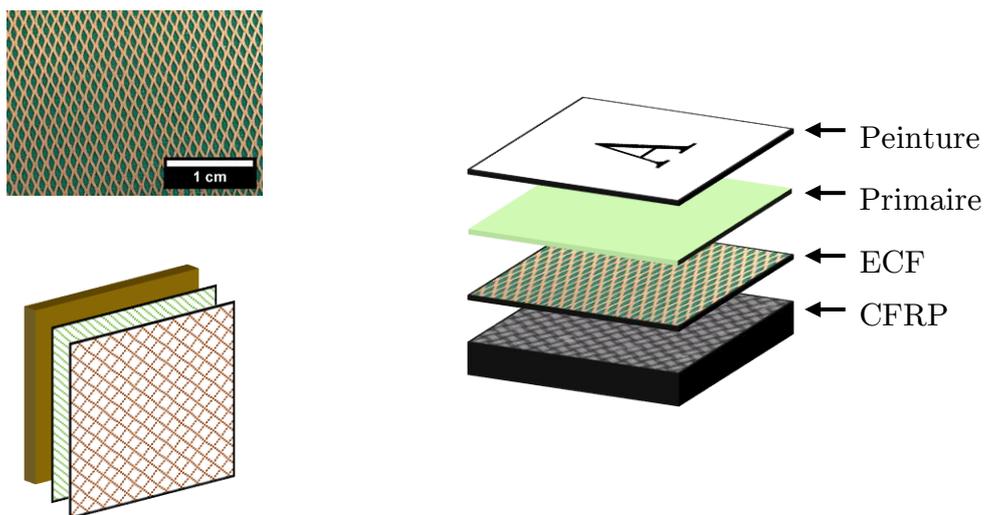


Figure 1 : Vue de face de l'ECF et schéma synoptique de sa structure (gauche), assemblage des différentes couches sur la structure avion (droite)

Cette solution est efficace et industrialisée. Cette couche supplémentaire va, cependant, à l'encontre de l'allègement des structures et demande une mise en œuvre spécifique et chronophage.

2 Impact foudre

2.1 Description du phénomène

La foudre est un phénomène naturel de décharge électrostatique disruptive qui se produit suite à l'accumulation de charges électriques entre deux entités. Ces entités peuvent être le sol et un nuage, inter-nuage ou encore intra-nuage. Les lignes de champ équipotentielles composant notre atmosphère se voient concentrées au niveau des éléments en hauteur (Figure 2). Ainsi, la résistance locale entre un nuage et cet élément en hauteur est moins importante qu'entre un nuage et la terre, et sera un chemin de conduction privilégié. Ce parallèle peut être fait pour les avions. Un avion en vol crée au niveau du nez de l'appareil ou encore des bords d'attaque une compression locale de l'air de l'atmosphère (Figure 2). Cette compression induit une concentration des lignes de champ équipotentielles et crée une zone moins résistive électriquement qui sera un chemin privilégié de propagation de la foudre. La structure métallique et conductrice de l'aéronef implique également que la foudre utilise le fuselage comme chemin conducteur. L'extrémité du canal formé par la foudre est appelé « leader ».

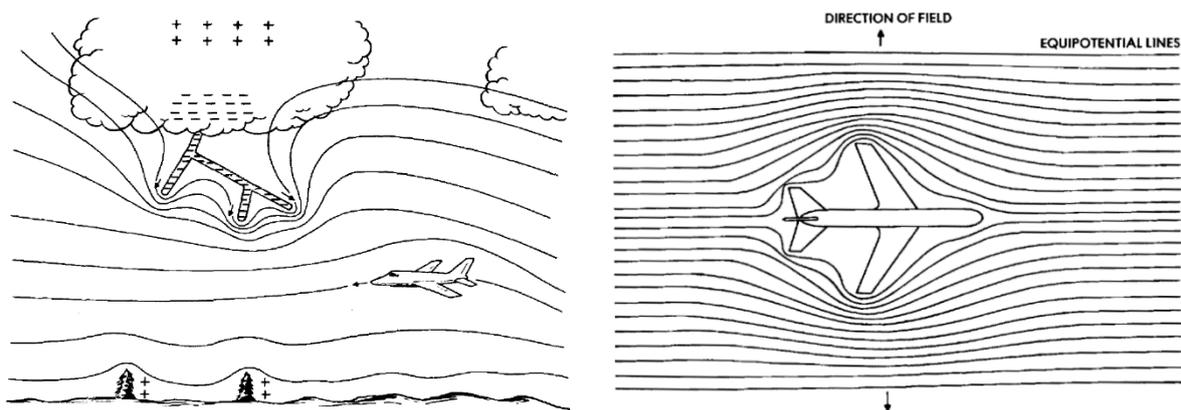


Figure 2 : Illustration de la compression des lignes de champ équipotentielles de l'atmosphère. D'après Franklin A. Fisher and J. Anderson Plumer [4]

2.2 Caractéristiques physiques

2.2.1 Modélisation de la forme d'onde

Un impact foudre peut être décrit et simulé par plusieurs phases, ou formes d'onde, bien distinctes. D'intensité et de durée variable, elles permettent de simuler les effets directs d'un impact foudre sur une structure test (Figure 3) [5], [6]. Les formes d'onde générées ont trois caractéristiques principales : l'intensité électrique maximale, la durée d'impulsion et l'intégrale d'action. Chaque forme d'onde est définie par des paramètres spécifiques (Tableau 1).

Le profil d'établissement du courant foudre est traduit mathématiquement par une équation à double exponentielle :

$$i(t) = I_0(e^{-\alpha|t|} - e^{-\beta|t|}) \quad 1$$

Avec I_0 la valeur crête de courant en Ampère, α la durée de l'impulsion en s^{-1} et β le temps de montée en s^{-1} .

L'équation 1 peut être définie dans le domaine fréquentiel (équation 3) par la Transformée de Fourier (équation 2) :

$$e^{-a|t|} \Leftrightarrow \frac{2a}{a^2 + (2\pi f)^2} \quad 2$$

$$\mathcal{F}(\text{équation 1}) = I_0 \left(\frac{2\alpha}{\alpha^2 + (2\pi f)^2} - \frac{2\beta}{\beta^2 + (2\pi f)^2} \right) \quad 3$$

Avec I_0 la valeur crête de courant en Ampère, α la durée de l'impulsion en s^{-1} et β le temps de montée en s^{-1} et f la fréquence en Hz.

L'intégrale d'action permet de quantifier l'ampleur des dégâts sur la structure, c'est le carré de l'intensité (équation 4) sur la durée totale de l'impulsion électrique.

$$\int_{t_0}^{t_{max}} i^2 dt$$

4

Avec i la valeur de l'intensité générée à chaque instant.

| Forme d'onde | I_0 (A) | α (s ⁻¹) | β (s ⁻¹) | Intégrale d'action (A ² .s) | Durée (ms) |
|--------------|-----------|-----------------------------|----------------------------|--|------------------------|
| A | 218810 | 11354 | 647265 | $2,0 \times 10^6$ | $\leq 0,5$ |
| B | 11300 | 700 | 2000 | $2,9 \times 10^4$ | 5 |
| C | 400 | N/A | N/A | N/A | $250 \leq t \leq 1000$ |
| D | 109405 | 22708 | 1294530 | $2,5 \times 10^5$ | $\leq 0,5$ |

Tableau 1 : Paramètres physiques des formes d'onde

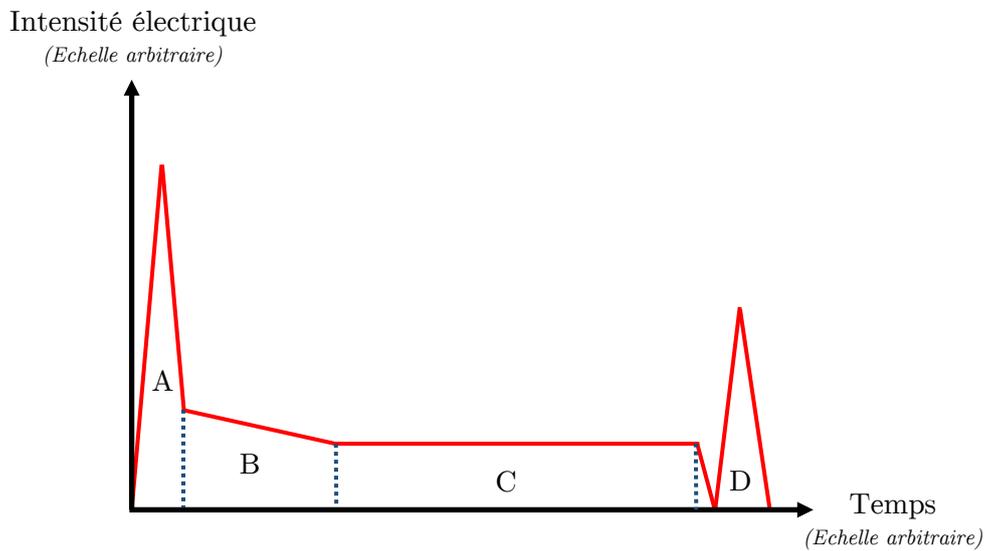


Figure 3 : Composantes de courant décrivant la distribution des formes d'onde de A à D

2.2.2 Intensité maximale d'un impact foudre

Une autre caractéristique à prendre en compte est l'intensité maximale d'un impact foudre. Franklin A. Fisher et al [4] ont tracé l'intensité électrique d'un impact foudre en fonction de sa probabilité (Figure 4). Dans la majorité des cas, l'intensité électrique d'un impact foudre est bien en dessous de celle préconisée par le standard EUROCAE ED-84 [6]. Ce standard fournit un avis technique sur la détermination des environnements pour l'étude et la certification de la protection contre la foudre des cellules, des systèmes et des équipements aéronautiques.

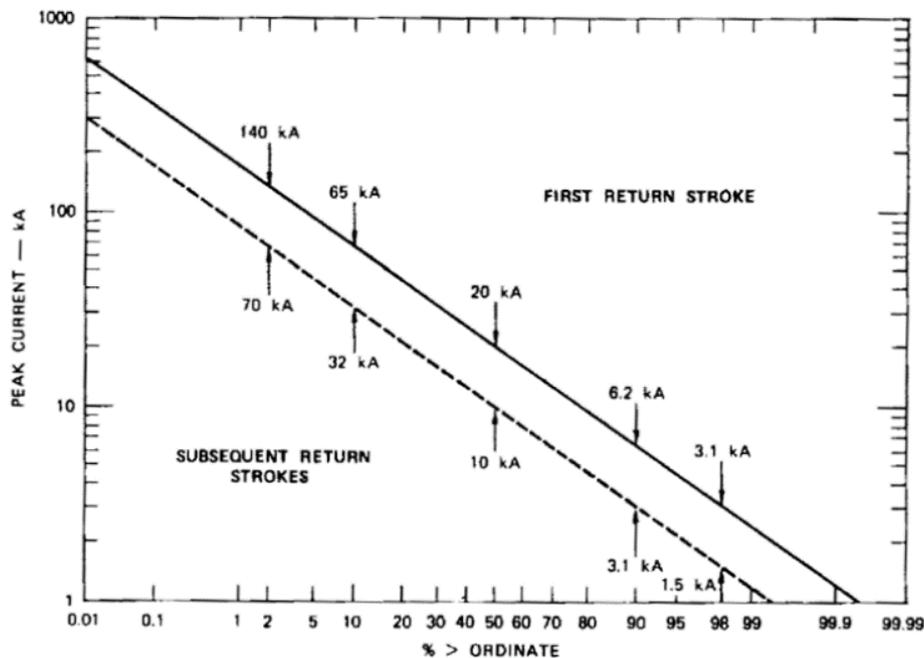


Figure 4 : Intensité électrique d'un impact foudre en fonction de la probabilité qu'il se produise.

D'après Franklin A. Fisher and J. Anderson Plumer [4]

2.3 Conséquences d'un impact foudre

Lorsque la foudre impacte un aéronef en vol, deux types de dommages sont relevés :

- Les effets indirects : problèmes affectant les systèmes et commandes électroniques de l'avion.
- Les effets directs : dommages physiques visibles sur l'appareil.

2.3.1 Effets indirects

La foudre née d'une différence de potentiel électrique entre deux entités. Lorsque cette décharge a lieu, elle peut être accompagnée d'une impulsion électromagnétique (IEM), également connue sous le nom EMP (electromagnetic pulse) [7]. Cette impulsion provient de l'ionisation des atomes constituant l'atmosphère au passage du canal électrique. Elle est très brève, mais avec un champ électrique relativement important :

- Champ électrique : 50 kV/m
- Durée : 20 ns
- Fréquence : 10 Hz à 100 MHz

Avant même que la foudre impacte un avion en vol, cette IEM à proximité de l'appareil peut provoquer des dommages.

a) Pic de courant et de tension électrique

Le radôme, qui se situe au niveau du nez de l'appareil (Figure 5), abrite l'ensemble des systèmes de communication et radars de l'avion. Le radôme est composé de matériaux polymères chargés en fibres de verre, isolants électriques permettant la « libre circulation » des ondes électromagnétiques. C'est un point d'entrée pour l'IEM qui va provoquer un pic de courant électrique dans les systèmes de navigation et peut mener à leur défaillance.



Figure 5 : Radôme Airbus A350

b) Echauffement des conducteurs électriques

○ Effet de peau

L'IEM se situe dans une gamme de fréquence du kilohertz (kHz) voire du mégahertz (MHz) compatible avec l'apparition d'un effet de peau ou effet pelliculaire sur le conducteur électrique. L'application d'une différence de potentiel continue aux bornes d'un conducteur électrique va générer un mouvement d'électrons créant un courant électrique (I) accompagné d'une composante magnétique (\vec{B}) perpendiculaire au sens de circulation des électrons. Dans le cas d'une sollicitation alternative, le mouvement alternatif des électrons implique la formation d'un champ magnétique variable à l'origine de la formation de boucles de courant électrique au niveau des lignes de champ magnétique. Ces boucles de courant électrique vont modifier la trajectoire de circulation des électrons au sein du conducteur électrique. Cela s'apparente à une diminution de la section à travers laquelle les électrons peuvent se mouvoir, cette observation est traduite par l'équation 5 :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu \cdot \sigma}} = \sqrt{\frac{2 \cdot \rho}{\omega \cdot \mu}} = \frac{1}{\sqrt{\sigma \cdot \mu \cdot \pi \cdot f}} \quad 5$$

δ : épaisseur de peau (m), ω : pulsation (rad.s^{-1}) ($\omega=2 \cdot \pi \cdot f$), f : fréquence du courant électrique traversant le conducteur (Hz), μ : perméabilité magnétique en (H.m^{-1}), ρ : résistivité ($\Omega.m$),
 σ : conductivité électrique S.m^{-1} .

Plus la fréquence du signal électrique augmente plus l'effet de peau sera important et plus les électrons circuleront à la périphérie du conducteur électrique. La même quantité d'électrons se concentre dans un volume de métal plus faible en périphérie du conducteur. Ce phénomène provoque une augmentation de la température de la surface du conducteur qui peut mener à la fusion de l'isolant du câble électrique. La notion de densité de courant est alors à prendre en compte pour le dimensionnement des éléments conducteurs.

- Densité de courant

La densité de courant ($\|j\|$) représente le nombre de charges électroniques par unité de surface par seconde. L'unité de densité de courant est l'Ampère par mètre carré ($A.m^{-2}$). L'expression analytique de la densité de courant est un vecteur \vec{j} défini par l'équation 6.

$$\vec{j} = n \cdot q \cdot \vec{v} \text{ et } \|j\| = \frac{I}{S} \quad 6$$

Avec n le nombre de porteur de charge par unité de volume, q la charge d'un électron en Coulomb, \vec{v} la vitesse de déplacement des électrons en $m.s^{-1}$, I l'intensité en Ampère et S la surface en m^2 .

Pour un conducteur de nature donnée, la charge qu'il peut transporter par unité de surface sans s'échauffer est une constante caractéristique de la nature du matériau conducteur.

- Effet Joule

L'augmentation de la température des conducteurs est, entre autre, liée à la dissipation de l'énergie par effet Joule.

$$Q = R \int_{t_1}^{t_2} i^2 dt \quad 7$$

Avec Q l'énergie dissipée en Joule, R en ohms, i en Ampère, t en secondes.

L'équation 7 permet le calcul de l'énergie dissipée sous forme de chaleur entre deux instants t_1 et t_2 par un dipôle de résistance R traversé par un courant d'intensité i . Le produit de l'intégrale d'action (équation 4) par la valeur de résistance du matériau va traduire l'énergie totale déposée ou absorbée par l'échantillon. La résistance électrique influence fortement la gravité des dégâts provoqués par un impact foudre.

- Interaction électron-phonon

La conductivité électrique au sein des conducteurs intrinsèques est donnée par l'équation 8 :

$$\sigma = \frac{N \cdot e^2 \cdot \tau}{m} \quad 8$$

σ la conductivité électrique du métal en $S.m^{-1}$, N le nombre de porteur de charge par unité de volume, e la charge élémentaire d'un électron en Coulomb, τ le temps de relaxation entre deux collisions en seconde et m la masse d'un électron en kg.

Cette conductivité peut varier fortement suivant la mobilité des porteurs de charge. Bien qu'un métal soit un très bon conducteur électrique, l'augmentation de la température diminue sa conductivité. À température ambiante, les atomes vibrent par rapport à leur position d'origine. Lorsque la température augmente, ces vibrations s'accroissent. La description du parcours d'un électron dans un cristal se fait grâce au libre parcours moyen. L'amplification des vibrations du réseau, due à l'augmentation de la température, diminue cette distance. Ainsi, la mobilité d'un électron diminue. Pour une même intensité électrique, on aura une quantité d'énergie dissipée par effet Joule bien plus importante (équation 7).

2.3.2 Effets directs

a) Les structures métalliques

- Brûlures et perforations

L'ensemble des modifications physiques décrites ici sont issues pour la plupart de l'effet Joule (Cf. 2.3.1). Un avion composé d'un fuselage métallique représente un chemin privilégié pour la foudre. La phase correspondant à l'amorçage du canal de la foudre se traduit sur le fuselage d'un avion par un amas ou un chemin de brûlures, généralement, sur la partie avant de l'avion (Figure 6).



Figure 6 : Traces de brûlures d'accroche d'un impact foudre sur le radôme d'un avion

Des traces de fusion partielle de l'aluminium peuvent également être présentes le long du fuselage. Dans des cas plus rares, il peut arriver que le matériau soit totalement perforé (Figure 7). Le courant électrique étant très intense, si la durée de l'impact est suffisamment grande, et que le matériau ne peut évacuer assez rapidement les charges électriques, un échauffement brutal et local mène à la diminution de la conductivité électrique pouvant provoquer une fusion partielle de l'alliage.

Ce type d'échauffement local et brutal a souvent lieu au niveau des jonctions entre deux parties assemblées de la structure. Ces zones provoquent une variation de la conductivité électrique (présence de joints).



Figure 7 : Perforation de la peau due à un impact foudre Bombardier CRJ-200

Nous avons introduit dans le paragraphe 2.2.1 que l'équation mathématique (équation 1) définissant la forme de l'onde générée pour un impact foudre peut être à la fois utilisée dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel. Les caractéristiques de la composante de courant D présentées dans le Tableau 1 permettent de tracer l'évolution du courant en fonction du temps de décharge (Figure 8).

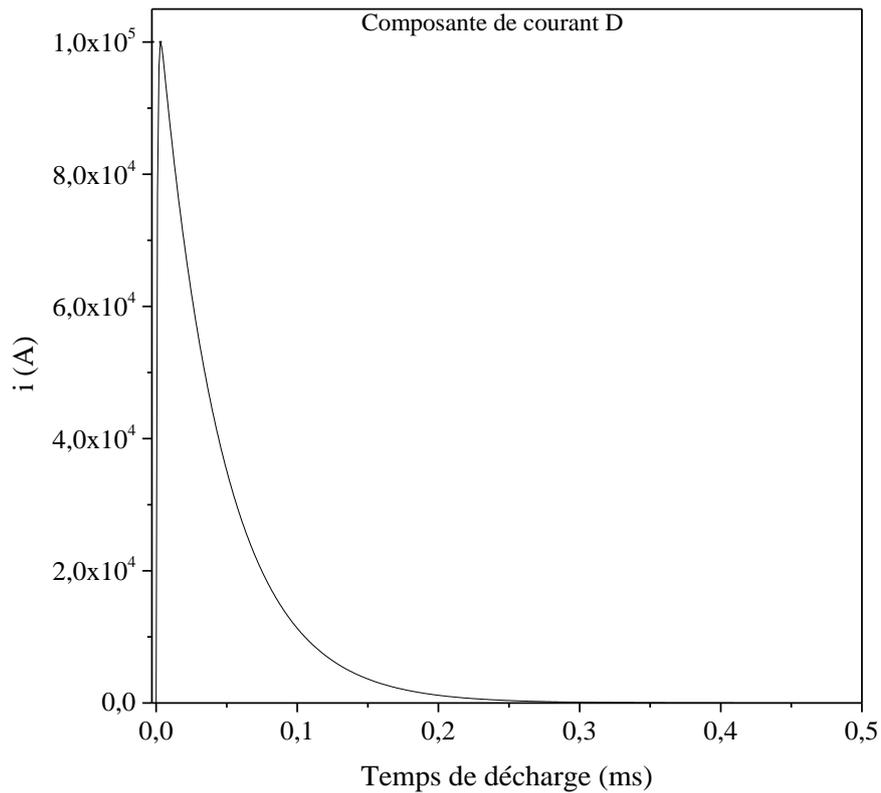


Figure 8 : Courant de décharge électrique en fonction du temps pour la composante de courant D.

Par la transformée de Fourier, nous pouvons obtenir l'amplitude du signal pour différentes fréquences de sollicitation (Figure 9). Cette représentation permet de mettre en avant les fréquences de sollicitation significatives lors d'un impact foudre. Au-delà de 1kHz, une forte décroissance de l'amplitude est observée. Il est donc nécessaire de dimensionner les systèmes de protection foudre et les structures afin que ces fréquences de sollicitation, en tenant compte de la diminution de l'épaisseur de peau, ne provoquent pas un échauffement excessif des conducteurs électriques.

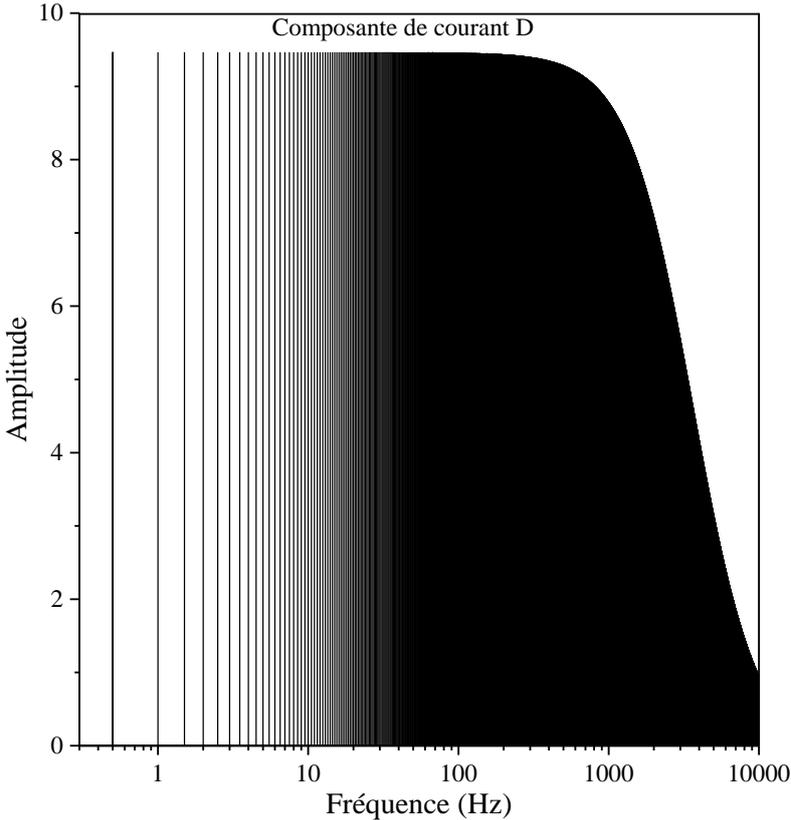


Figure 9 : Distribution fréquentielle de l'amplitude du signal de la composante de courant D avec un échantillonnage à 0,5 Hz

- Torsion et flambage

Champ magnétique

Une autre origine des effets directs est la formation d'un champ magnétique. La circulation du courant électrique au sein d'un conducteur crée perpendiculairement à la direction de propagation de ce courant électrique, un champ magnétique proportionnel à l'intensité du courant électrique. Un conducteur parcouru par un courant dans un champ magnétique peut être déformé par la force de Laplace (équation 9).

$$d\vec{F} = I \cdot d\vec{l} \wedge \vec{B} \quad 9$$

Avec $d\vec{F}$ la force élémentaire exercée sur un élément de longueur $d\vec{l}$ du conducteur, I intensité du courant électrique en Ampère, \vec{B} vecteur représentant le champ magnétique pris au point où se trouve l'électron en Tesla.

Cette force peut déformer le conducteur électrique traversé par un fort courant électrique (Figure 10).

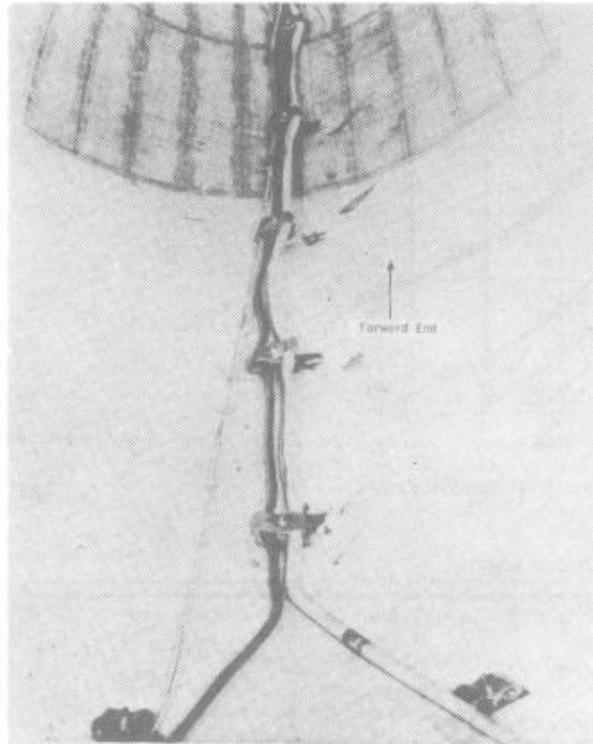


Figure 10 : Conduites d'air pour la pressurisation déformées par la force de Laplace créée par l'intensité électrique d'un impact foudre. D'après Franklin A. Fisher and J. Anderson Plumer [4]

Dilatation thermique

Un effet similaire mais avec une origine différente peut avoir lieu. L'échauffement produit par le passage d'un courant électrique de forte intensité provoque une dilatation du matériau et dans le cas d'assemblage, un flambage de la pièce peut avoir lieu pour compenser cette élongation.

b) Structures annexes

La circulation du courant électrique peut également avoir lieu sous la peau du fuselage. Certains systèmes de commande, comme les engrenages permettant le mouvement de l'empennage, peuvent être parcourus par de fortes intensités électriques. Deux conséquences principales à cela :

- Une hausse de la pression dans les systèmes hydrauliques, due à l'augmentation de la température, provoque une fuite d'huile.
- La formation de boursouffures sur les engrenages due à une fusion partielle peut bloquer le libre mouvement de ceux-ci.

Ce type d'effet est contraignant car il n'est pas visuellement observable sans un démontage partiel de l'avion. Optimiser au maximum la cage de Faraday sur un aéronef permet de limiter ces effets, les charges électriques sont drainées le long de la peau de l'appareil sans chercher de points d'accroche plus conducteurs.

c) Structures composites polymères

o Brûlure, perforation et délaminage

Dans le cas de structures type CFRP, la décharge électrique provoque une forte augmentation de la température des fibres de carbone, seul élément conducteur électrique. Suivant le profil et l'intensité maximale de l'impact (Cf Figure 3), l'augmentation de la température des fibres de carbone, due à leur conductivité électrique modérée, détériore fortement la matrice polymère. Une augmentation de la pression inter-ply, due à la vaporisation de la matrice, peut provoquer un délaminage autour du point d'impact (Figure 13).

Les travaux de Martin A. Uman et al. [8] ont montré que le canal électrique formé dans l'atmosphère par un impact foudre est à l'origine d'une brusque augmentation de la température de l'ordre de 20000°C. Cette forte augmentation de la température provoque une dilatation de l'air et une augmentation locale de la pression, 10 atmosphères, autour du canal électrique [4]. Cette dilatation locale de l'air à l'origine de l'onde de choc a une énergie mécanique importante due à la formation « d'une couronne » de compression de l'air à la périphérie de l'éclair (Figure 11).

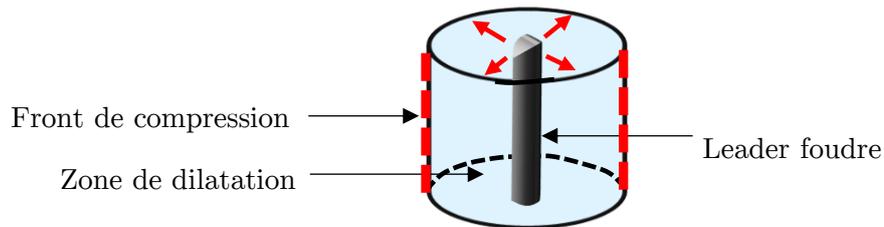


Figure 11 : Schéma de la zone de compression lors d'un impact foudre

Lorsque la foudre s'abat sur l'avant de l'appareil il est courant que le radôme, composé de matériaux composites type fibres de verre avec de faibles propriétés électriques, soit désintégré par cette onde de choc. Elle peut également provoquer un éclatement du parebrise de l'appareil (Figure 12).



Figure 12 : Détérioration du radôme et du parebrise d'un avion suite à un impact foudre

Dans le cas de CFRP, on observe au niveau du point d'impact un délaminage de la structure et une mise à nu des fibres (Figure 13). Cette observation va de pair avec celle décrite précédemment concernant les brûlures et perforations.



Figure 13 : CFRP délaminé suite à un impact foudre

- Dilatation thermique et flambage

A l'instar de ce qui se produit pour des assemblages métalliques, la variation de température suite à un impact foudre sur un assemblage de matériaux composites ayant des coefficients de dilatation thermique différents, peut mener à la rupture partielle voire totale de ceux-ci.

- Étincelage

Il est dû à la présence d'un pont isolant entre deux entités conductrices. La forte différence de potentiel crée un arc électrique provoquant la ionisation des atomes de l'atmosphère. Les phénomènes d'étincelage sont critiques lorsqu'ils se produisent dans des zones à risque comme les réservoirs de kérosène. Des éléments métalliques comme le pourtour des entrées d'air, permettant l'égalisation de pression en fonction de la consommation du carburant, peuvent être un point d'ignition.

3 Protection des structures composites

3.1 Zones d'impact foudre

Chaque phase décrite dans la Figure 3 peut impacter une certaine partie de l'avion. Pour décrire cette répartition, le terme « zoning » a été instauré et permet un découpage du fuselage en six zones suivant le standard ARP 5414 délivré par la SAE International.

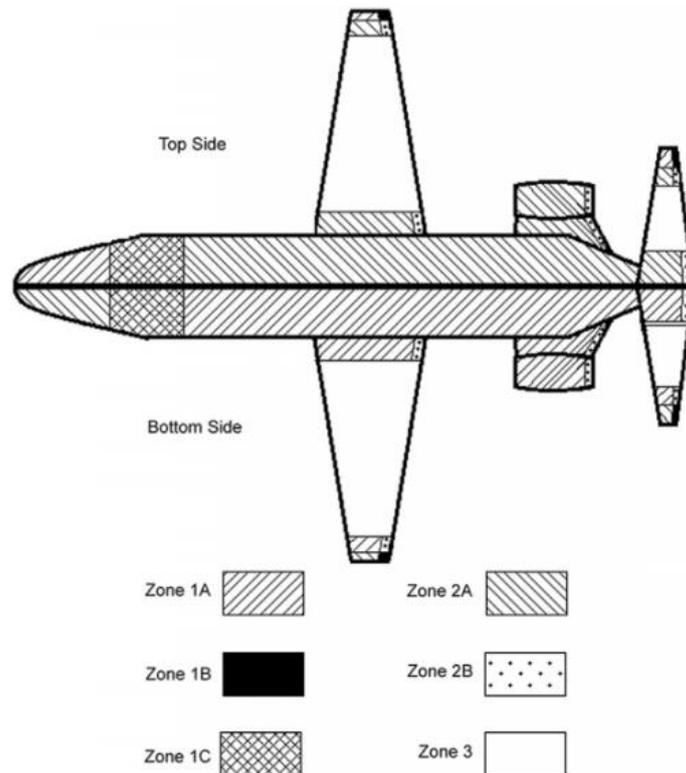


Figure 14 : "zoning" d'un impact foudre sur une structure aéronautique. D'après Martin Gagné et Daniel Therriault [9]

| Zone | Phase de l'impact foudre |
|------|--------------------------|
| 1A | A+B |
| 2A | B+D |
| 1B | A+B+C+D |
| 2B | B+C+D |
| 1C | Ah+B |
| 3 | A+D |

Tableau 2 : Correspondance entre les zones impactées de l'aéronef et la phase de l'impact foudre.

D'après J Anderson Plumer et John D. Robb [6]

Le Tableau 2 et la Figure 14 permettent de mieux appréhender quelles sont les zones qui seront le plus durement touchées lors d'un impact foudre et ainsi adapter les systèmes de protection pour ces zones. La phase Ah correspond à la valeur moyenne des intensités des phases A et D.

Dans le cadre de cette thèse, le revêtement de protection contre la foudre développé est utilisé sur les zones 2A et devra être capable de couvrir les spécifications avions en matière de protection foudre.

3.2 Systèmes de protection

Depuis de nombreuses années, les avionneurs utilisent des matériaux composites à matrice polymère pour la conception de pièces type radôme ou winglet. Les winglets sont souvent le support des feux de navigation sur les avions, ce qui en fait un point d'accroche ou de sortie privilégié pour la foudre. Dans le cas du radôme, il est compliqué d'ajouter à sa surface un revêtement conducteur qui bloquerait les transmissions radios par formation d'une cage de Faraday.

3.2.1 Fils et straps métalliques

Les feux de navigation présents sur les winglets sont raccordés aux réseaux électriques de l'avion. La section des fils électriques permettant ce raccordement n'est pas suffisante pour évacuer ces charges électriques intenses. Lors d'un impact foudre, la sublimation du conducteur électrique crée une onde de choc qui dégrade le support en polymère. Le même type de dégâts peut avoir lieu au niveau du radôme lorsque le leader s'accroche sur les systèmes de communication (Figure 12). La solution développée consiste en la multiplication des fils de masse au niveau des feux de navigation fixés sur les winglets (Figure 15).

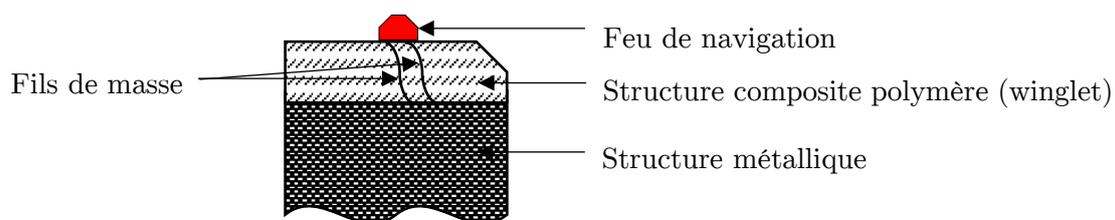


Figure 15 : Vue de dessus du bout d'une aile d'avion

L'équation 10 démontre que l'intégrale d'action appliquée à chaque fils est divisée par le carré du nombre de fils (N) et permet la protection de la structure.

$$\int_{t_0}^t i^2 dt_{(par\ fils)} = \frac{\int_{t_0}^t i^2 dt_{(total)}}{N^2} \quad 10$$

Des straps métalliques peuvent être installés sur les structures isolantes et raccordés au corps métallique de l'avion (Figure 16)

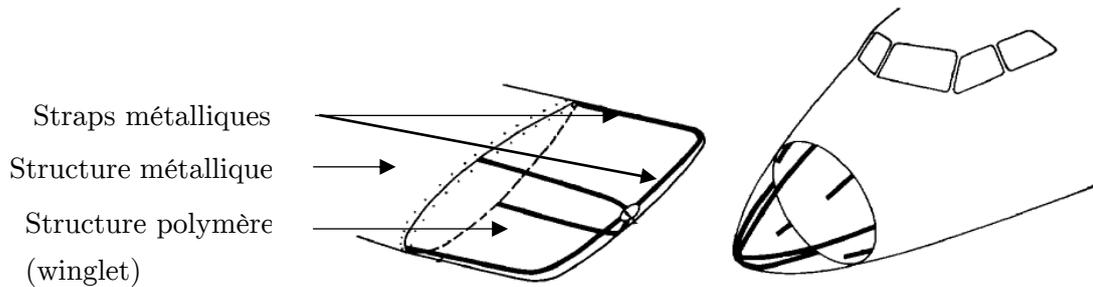


Figure 16 : Straps métalliques apposés sur des structures en polymère. D'après Franklin A. Fisher and J. Anderson Plumer [4]

Pour une protection optimale, ces straps doivent avoir une section supérieure à 0,1 cm² et doivent être positionnés tous les 5cm sur la structure à protéger.

3.2.2 Chemin conducteur discontinu

Ce système de protection [10] va permettre le transport de charges électriques et l'affaiblissement du courant foudre. Pour passer d'un élément conducteur (32 sur la Figure 17) à un autre, le courant foudre doit ioniser l'air entre chaque segment. Ainsi, le courant foudre affaibli est plus simple à évacuer.

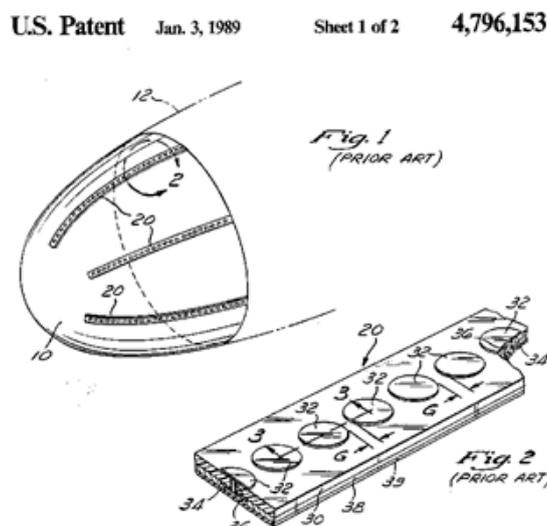


Figure 17 : Schéma global du système de protection [10]

Cette technologie [11] repose sur un respect de l'espacement entre les « plots » conducteur qui doit être compris entre 50 et 500 μm afin de garantir une protection contre un impact foudre de 200kA. Lorsque le système est appliqué sur des zones abritant des systèmes de communication, la distance inter-plot doit être inférieure à $1/6^{\text{ème}}$ de la longueur d'onde des signaux émis ou reçus.

3.2.3 Revêtements métalliques

a) Revêtement intégral

Cette fine couche métallique [4], [9] couvre l'intégralité de la pièce composite avec une épaisseur comprise entre 50 μm et 200 μm . La mise en œuvre de ce type de solution peut être effectuée par PVD, projection thermique ou dépose d'une feuille métallique. La densité surfacique obtenue pour de l'aluminium est comprise entre 135 et 540 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ suivant l'épaisseur du revêtement (entre 50 μm et 200 μm). Le surpoids engendré diminue l'intérêt de l'utilisation des CFRP pour l'allègement des structures. De plus, sa mise en œuvre complexe fait qu'elle est peu retenue par les industriels.

b) Maille métallique et feuille percée

Utiliser une maille ou une feuille percée plutôt qu'un revêtement intégral permet d'alléger la structure et également de laisser s'échapper les gaz de combustion. La mise en œuvre sur la structure est également rendue plus simple par la flexibilité relative du système.

- Maille mobile

Les mailles mobiles sont produites à partir de fils métalliques fins. Cette mobilité permet une mise en œuvre plus aisée au niveau des formes gauches ou des raccords. La densité surfacique dépend du nombre de fils par cm^2 .

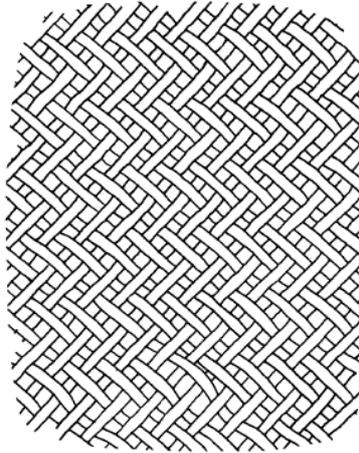


Figure 18 : Structure d'une maille métallique mobile [4]

Les mailles de 50×50 et 80×80 fils par cm^2 sont les plus communément utilisées. Leur densité surfacique respective avec la matrice poly(époxy) servant d'adhésif est de 175g.m^{-2} et 351g.m^{-2} [4] pour les fils d'aluminium. Les mailles étant mobiles, des résistances de contacts sont présentes aux intersections des fils ce qui peut dans certains cas amoindrir leur efficacité.

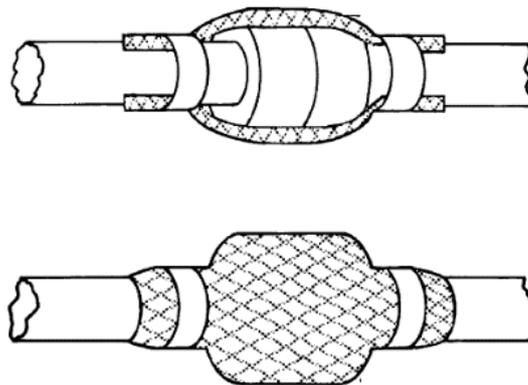


Figure 19 : Maille métallique mobile utilisée pour les raccords d'alimentation de carburant

○ Maille rigide

Les revêtements protecteurs contre la foudre composés d'un maillage rigide sont produits à partir d'une feuille métallique poinçonnée à espacement régulier puis étirée (Figure 20) [9]. On parle communément de grillage déployé (Expanded Metal Foil).

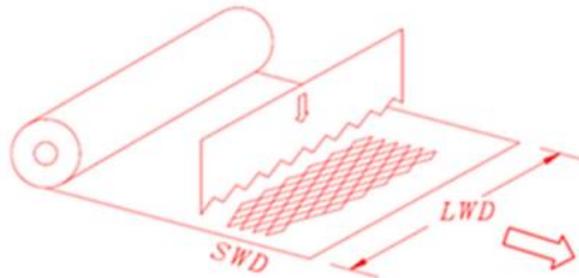


Figure 20 : Schéma de fabrication d'un maillage métallique rigide [9]

Contrairement aux mailles mobiles, il n'y a pas de résistance de contact mais la mise en place peut être complexe pour certaines géométries. La densité surfacique s'étend de 170g.m^{-2} à 280g.m^{-2} pour une protection en cuivre.

3.2.4 Revêtements composites conducteurs

De nombreuses charges métalliques peuvent être insérées dans la matrice polymère pour lui conférer des propriétés de conductivité électriques [12]–[23]. La nature même de la charge influencera directement la conductivité maximale du composite et sa masse.

3.2.4.1 Phénomène de percolation

La percolation est un phénomène traduisant la transition critique d'un état vers un autre. Ce phénomène est apparu dans le domaine de la physique en 1957, au travers d'une publication de Broadbent et Hammersley [24] traitant de la perméation gazeuse. Dans le cas présent, nous nous intéresserons à la percolation électrique : le passage d'un comportement isolant électrique vers un comportement conducteur électrique. Cet état conducteur est obtenu au-delà d'un seuil critique : le seuil de percolation.

Kirkpatrick [25] puis Balberg [26] ont proposé des modèles statistiques permettant de décrire ce phénomène de percolation. Leur approche consiste à s'intéresser à la géométrie des particules conductrices et à insérer la notion de volume exclu entre ces charges.

Les travaux de Kirkpatrick et Stauffer [27] montrent que la probabilité d’obtenir un amas percolant est nulle si la fraction volumique en particules conductrices p est inférieure au seuil de percolation p_c . Ce phénomène est traduit par une loi de puissance prenant en compte la dimensionnalité du milieu (équation 11).

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \quad 11$$

σ_0 représente la conductivité d’un composite chargé à 100%, et l’exposant t la dimensionnalité du système à savoir un revêtement 2D ou un volume 3D. ($t = 1,1 - 1,3$ pour un système 2D et $t = 1,6 - 2$ pour un système 3D).

3.2.4.2 Influence du facteur de forme ($L \gg D$)

Le facteur de forme ($\xi = \frac{L}{D}$) des particules introduites dans la matrice joue un rôle fondamental dans la conception de composites multifonctionnels. Ce rôle est décrit dans les travaux de Balberg et al. (1984) [26] qui traitent de la relation existant entre le facteur de forme et le taux de charges nécessaire pour obtenir le seuil de percolation. Cette étude s’appuie sur la théorie du volume exclu défini comme le volume créé par le déplacement d’un objet en forme de bâtonnet par rapport à son centre. Un objet identique ne peut appartenir à ce volume, l’interpénétration de ces objets est par conséquent interdite. Ce modèle différencie les objets sphériques et les bâtonnets en forme de cylindre. De ce modèle, Balberg et Binenbaum ont pu extraire une équation traduisant le volume exclu dans le cas de charges conductrices ayant un facteur de forme largement supérieur à 1 ($L \gg D$) (équation 12).

$$V_{ex} = \frac{32}{3}\pi r^3 + 8\pi Lr^2 + 4L^2r\langle \sin \theta \rangle \quad 12$$

Avec V_{ex} volume exclu, r le rayon de la particule, L la longueur de la charge, θ l’angle entre deux bâtonnets et $\langle \sin \theta \rangle$ valeur moyenne du sinus de chaque angle θ du réseau de charges introduites dans la matrice.

Dans le cas d'une dispersion aléatoire, $\langle \sin\theta \rangle = \pi/4$. Ainsi, l'équation 12 devient l'équation 13 :

$$V_{ex} = \pi L^2 r = \frac{L}{r} V_{b\grave{a}tonnet} \quad 13$$

Le volume exclu tend vers une valeur constante lorsque l'on se situe au seuil de percolation. L'équation 13 prend une valeur fixe [26][28] dans le cas d'une dispersion aléatoire des charges conductrices au seuil de percolation (équation 14) :

$$V_{ex} = \frac{L}{r} V_{b\grave{a}tonnet} N_c = \frac{L}{r} p_c = 2 \cdot \frac{L}{D} p_c \rightarrow 2\xi p_c = 1,41 \quad 14$$

Avec N_c la concentration critique en charges conductrices et p_c le pourcentage volumique au seuil de percolation.

Cette équation n'est valable que dans le cas de charges conductrices à haut facteur de forme dispersées de manière aléatoire et sans interaction dans une matrice tridimensionnelle. L'équation 14 permet de tracer le pourcentage volumique en charges conductrices au seuil de percolation en fonction du facteur de forme de ces mêmes charges (Figure 21).

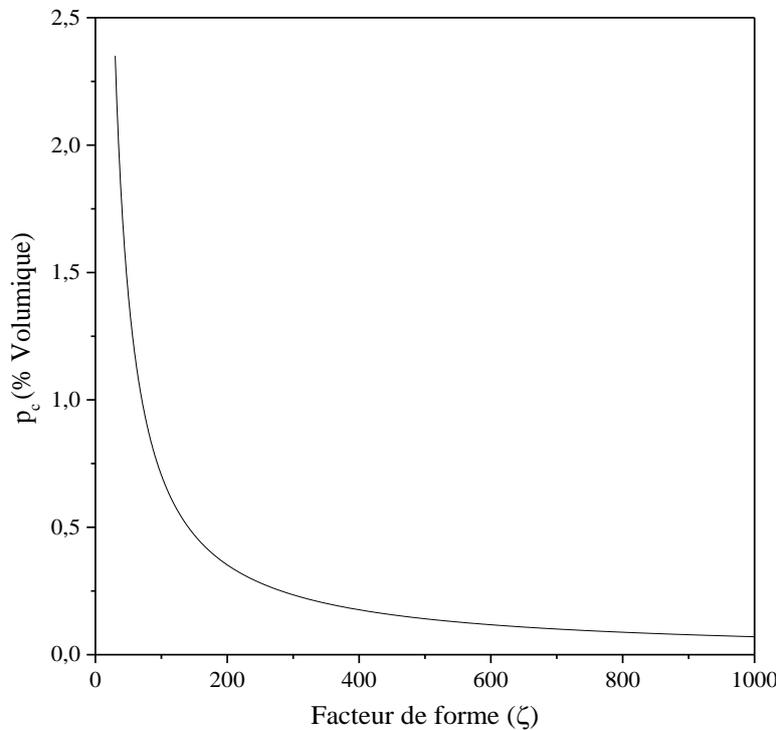


Figure 21 : Pourcentage volumique au seuil de percolation en fonction du facteur de forme des particules conductrices

3.2.4.3 Niveau de conductivité

○ Charges carbonées

L'augmentation de la conductivité électrique des polymères n'est pas une problématique récente [29]. Elle débute par l'insertion de particules de noir de carbone dans une matrice de polystyrène. Le facteur de forme quasi sphérique implique, dans des conditions de dispersion homogène des particules (sans agrégats), un taux de charge de l'ordre de 16% volumique pour obtenir le seuil de percolation électrique [30]. Cette forte quantité induit une diminution des propriétés mécaniques de la matrice polymère. Avant les années 1990, les charges insérées au sein des matériaux polymères ont un facteur de forme proche de 1. J. Sander et al [12] puis Barrau et al [13] et d'autres [16] ont réussi à disperser de manière homogène des nanotubes de carbone dans une matrice polymère et ont obtenu un seuil de percolation avec une quantité de matière ($\approx 0,03\%$ volumique) bien inférieure à celle nécessaire avec du noir de carbone ($\approx 16\%$ volumique). Du graphène a également été utilisé, le seuil de percolation est obtenu pour un taux de charge de 1% en volume [17], [18].

La conductivité maximale obtenue dans une configuration avec des charges parfaitement dispersées et sans agrégat se situe aux alentours de 10^{-1}S.m^{-1} [31]. Ce niveau de conductivité électrique est suffisant pour évacuer les charges électrostatiques mais pas assez important pour de forts courants électriques.

Le substrat sur lequel le revêtement conducteur sera mis en œuvre est un composite poly(époxy) renforcé par des fibres de carbone. La conductivité transverse de ce type de composite a été mesurée [2] à environ 10^{-2}S.m^{-1} . Cette valeur est insuffisante pour l'évacuation de courants foudres.

○ *Charges métalliques*

La conductivité moyenne du carbone étant de 10^5S.m^{-1} et celle des métaux de 10^8S.m^{-1} , utiliser l'influence du facteur de forme sur le taux de charge pour des éléments métalliques permet d'augmenter la conductivité électrique dans les composites en conservant les propriétés mécaniques [32][33]. Les niveaux de conductivité avec des charges carbonées étant limités, Gurland [34] dispersa de manière homogène des particules d'argent dans une matrice polymère pour augmenter sa conductivité. Un niveau de conductivité de $3 \times 10^3 \text{S.m}^{-1}$ est obtenu pour un taux de charge élevé, environ 40% volumique (81,7% massique). Le matériau obtenu présente une perte de tenue mécanique et une augmentation conséquente de sa masse. Une évolution commerciale de ce type de revêtements conducteurs composés de flakes d'argent est disponible sur le marché. Deux types de mise en œuvre sont proposées [35] :

- Système sprayable : 140g.m^{-2}
- Pré-impregné chargé : 190g.m^{-2}

Avec un facteur de forme autour de 15, le taux de charge nécessaire à l'obtention du seuil de percolation est important [36]. Cette valeur influe négativement la masse et la tenue mécanique du composite [37]. Il est donc nécessaire d'utiliser des particules métalliques de haut facteur de forme ($\xi > 100$) pour diminuer de manière significative le taux de charge au seuil de percolation électrique.

Plusieurs méthodes existent pour l'obtention de charges conductrices métalliques de haut facteur de forme :

Template positif

Cette technique [38][39] consiste à recouvrir des objets de haut facteur de forme, tels que des nanotubes de carbone, avec un élément métallique pour conserver l'effet du facteur de forme et obtenir la conductivité du métal.

Template négatif

A l'inverse, la technique nommée « template négatif » consiste à remplir, par réduction électrolytique, des cavités de haut facteur de forme avec du métal [40][20](Figure 22). Les cavités sont présentes dans une membrane d'alumine poreuse calibrée qui est dissoute afin de récupérer les fils produits. Cette technique permet d'obtenir des fils de bonne qualité avec un haut facteur de forme mais limités en quantité.

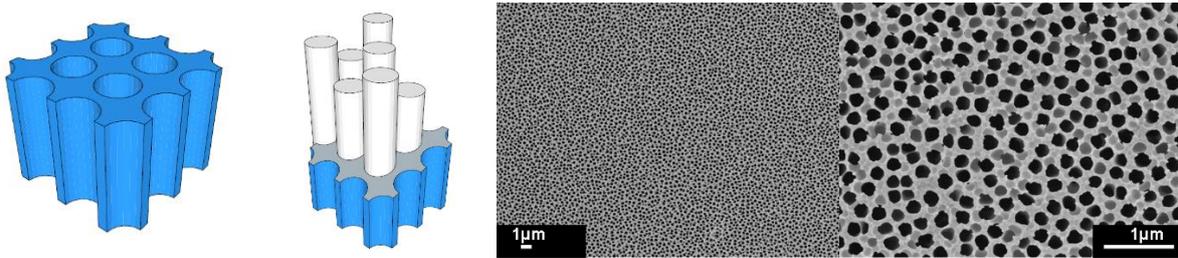


Figure 22 : Membrane poreuse utilisée pour la réduction électrolytique d'ions métalliques

Croissance cristalline contrôlée

La croissance cristalline [41] ou cristallogenèse contrôlée permet, à partir de germes métalliques, de produire des fils en les faisant croître dans une direction cristalline privilégiée. L'état divisé de la matière accroît leur réactivité. Le choix d'un métal noble permet d'éviter des phénomènes de corrosion. Des travaux récents [33], [41]–[44] ont permis l'obtention de fils submicroniques d'argent (AgNWs) à haut facteur de forme ($\xi > 100$). Ils permettent d'obtenir un seuil de percolation pour un faible taux de charge et garantissent une bonne tenue à la corrosion et une haute valeur de conductivité électrique.

4 Phénomène de conductivité électrique

4.1 Conductivité dans les métaux

La liaison de deux atomes, et plus, de même nature chimique induit une subdivision des niveaux d'énergie de la couche électronique externe, couche de valence, afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Cette subdivision, dans le cas d'un nombre important de liaisons atomiques, mène à la formation de continuum également appelé « bande » dans lesquelles les électrons peuvent circuler librement (théorie des bandes). Ces bandes sont séparées d'une distance plus ou moins importante suivant la nature des atomes associés, c'est la bande interdite. Chaque électron se situe sur des niveaux d'énergie accessibles discrets. La largeur de la bande interdite, calculée en électronvolts (eV), va définir le caractère conducteur, semi-conducteur ou isolant d'un matériau. Plus la bande interdite sera large, moins la probabilité pour qu'un porteur de charge passe de la bande de valence vers la bande de conduction sera importante, moins le matériau sera conducteur.

Au sein d'un matériau conducteur comme un métal, le réservoir de charges mobiles est très important, il est commun de parler d'« électrons libres » ou encore de « gaz d'électrons libres ». Ces électrons se situent « à la périphérie » de l'atome métallique et sont peu liés au noyau. Lors de la formation d'un cristal, l'assemblage des atomes provoque un recouvrement des orbitales atomiques de plus forte énergie, de type « s », menant à la formation de continuum décrit par la théorie des bandes. L'extension des orbitales est de l'ordre de grandeur de la distance interatomique. Dans le cas des métaux, cela permet une libre circulation des électrons de valence au sein du cristal et se traduit par l'obtention d'une excellente conductivité électrique.

La conductivité électrique des métaux est dépendante de la température et également de la fréquence du courant électrique traversant le matériau. L'effet phonon et l'effet de peau décrits, précédemment (Cf. 2.3.1 équations 5 et 6), sont à l'origine de la modification des valeurs de conductivité. L'impulsion électromagnétique découlant de la formation de la foudre génère un signal avec une fréquence comprise entre 10Hz et 100MHz. Le caractère impulsionnel de l'impact foudre a lui aussi une composante fréquentielle non négligeable jusqu'à 1000Hz (cf. 2.3.2). Le courant induit dans les différents éléments conducteurs de l'avion possède une composante alternative. L'épaisseur de peau peut varier suivant cette fréquence entre 6,5 μ m (pour une fréquence

de 100MHz) et 2 cm (pour une fréquence de 10Hz). Cela signifie que la portion dans laquelle circulent les électrons peut être extrêmement réduite provoquant un échauffement voire une détérioration du conducteur.

L'intensité électrique générée lors d'un impact foudre sur les zones 2A est proche de 100kA. Cette valeur très importante doit être dissipée le plus efficacement possible afin de protéger la structure composite de l'avion. La densité de courant (en $A.m^{-2}$) drainée par le système de protection est une donnée non négligeable. L'équation 10 démontre que la multiplication du nombre de chemins conducteurs permet d'abaisser de manière drastique l'intensité appliquée à chacun. Ainsi, la densité de courant unitaire diminue tout comme l'échauffement par effet phonon «indirect». Cela permet de conserver des valeurs de conductivité importantes (équation 7) nécessaire à l'évacuation des charges électriques.

4.2 Transport de charges dans les polymères

4.2.1 Définition des porteurs de charges

Les matériaux polymères sont pour la plupart considérés comme isolants électriques ($\sigma > 10^{-9} S.m^{-1}$). Malgré une très faible valeur de conductivité, des charges transitent dans la matrice. Les porteurs de charges principaux sont [45] : les ions et les électrons. La prépondérance d'un porteur par rapport à l'autre dépend de nombreux paramètres physico-chimiques (chimie du polymère, nature du champ électrique appliqué, température, pression, taux d'hydratation).

Dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur les porteurs de charges électroniques. La couche électronique externe des atomes qui composent les polymères a un remplissage électronique plus faible que les métaux. De plus, l'arrangement atomique d'une matrice polymère amorphe comme le poly(époxy) implique l'absence d'ordre à grande distance. De ce fait, il n'est pas possible d'avoir une délocalisation électronique sur l'ensemble du polymère. Elle se limite à une direction, contre 3 pour les cristaux, le long d'un motif de répétition. La conductivité ne peut pas être décrite par la théorie des bandes. La valeur théorique de conductivité calculée à partir de la largeur de la bande interdite est très éloignée de celle réellement mesurée [46].

4.2.2 Continuum hybride

La différence de conductivité théorique et expérimentale peut être expliquée par le désordre moléculaire d'une matrice polymère [46] ayant une double origine.

- Désordre conformationnel : c'est un désordre physique dû au repliement d'une chaîne linéaire, passage d'une conformation étirée à une pelote statistique par exemple. Cette modification mène au positionnement d'états localisés dans la bande interdite, ces états de conduction sont appelés états d'Anderson.
- Désordre chimique : il est dû à la présence d'atomes étrangers à ceux constitutifs du motif de répétition, leurs états électroniques sont également positionnés dans la bande interdite mais en quantité moindre et plus proche de la bande de valence comparés aux états d'Anderson.

Ces désordres et les états électroniques qui leur sont associés créent un semblant de continuum de niveau d'énergie accessible au sein de la bande interdite [47]. C'est une des raisons qui explique la différence entre la valeur de conductivité théorique et expérimentale des matrices polymères.

4.2.3 Mécanismes de transport de charges

Le transport des porteurs de charges de la bande de valence vers la bande de conduction dans la matière désorganisée a été décrit par Mott [48] avec comme postulat que le transfert n'est plus régi par les niveaux d'énergie accessibles comme dans la théorie des bandes, mais par la mobilité des porteurs de charges. Cette description implique que la mobilité des porteurs diminue fortement aux interfaces bande de valence - bande interdite - bande de conduction, ces interfaces représentent des seuils de mobilité (mobility edge). Mott introduit la notion de gap de mobilité où sont situés les états d'Anderson. De ce postulat naissent deux théories permettant d'expliquer le transfert de charge de la bande de valence vers la bande de conduction.

4.2.3.1 Conduction par hopping

Le hopping - ou saut en français – est utilisé par Mott dans le modèle Variable Range Hopping [49] pour expliquer le transfert des porteurs de charges depuis la bande de valence vers la bande de conduction. La promotion d'un porteur de charge d'un état localisé vers un autre (i vers j) est décrite par l'intermédiaire du produit mathématique de deux contributions (équation 17) [50]:

- Saut énergétiquement favorable, qui minimise l'écart d'énergie entre deux états localisés (barrière énergétique), lié à l'effet tunnel et dépendant de la longueur de localisation (équation 15).

$$v_{ij\text{Tunnel}} = v_0 e^{-\frac{2r_{ij}}{\alpha}} \quad 15$$

Avec v_{ij} probabilité qu'un saut soit énergétiquement favorable, v_0 facteur pré-exponentiel dont la valeur dépend des interactions électroniques, r_{ij} distance entre les états i et j et α , longueur de localisation.

- Saut vers le plus proche état localisé en distance, lié à l'activation thermique (équation 16)

$$v_{ij\text{Thermique}} = v_0 e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i + |\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2k_B T}} \quad 16$$

Avec v_{ij} probabilité qu'un saut soit énergétiquement favorable, v_0 facteur pré-exponentiel dont la valeur dépend des interactions électroniques, ε_i énergie de localisation du site i , k_B constante de Boltzmann et T la température.

$$v_{ij\text{Tunnel+Thermique}} = v_0 \cdot e^{-\frac{2r_{ij}}{\alpha}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i + |\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2k_B T}} \quad 17$$

La prépondérance d'une contribution par rapport à l'autre est liée à la température. Plus elle sera grande, et plus la probabilité que le saut soit effectué vers un plus proche état localisé en distance sera importante.

D'après le modèle VRH, la variation de la conductivité électrique avec la température a pour expression :

$$\sigma_{VHR} = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma} \quad 18$$

$$\gamma = \frac{1}{1+d} \text{ où } d \text{ représente la dimensionnalité du système.}$$

Dans l'équation 18, T_0 est la température caractéristique de Mott ayant comme expression pour un système de dimensionnalité 3 :

$$T_0 = \frac{18}{k_B \alpha^3 N(E_F)} \quad 19$$

$N(E_F)$ est la densité d'états localisés au niveau de Fermi, R [51] est la distance de saut la plus probable, calculée par maximisation de la probabilité de saut, et ξ est la longueur de localisation.

Et σ_0 est un paramètre dépendant de la température :

$$\sigma_0 = e^2 N(E_F) R^2 f \quad 20$$

$$\text{Avec } R = \left[\frac{9\alpha}{8N(E_F)k_B T} \right]$$

Où e est la charge élémentaire et f est la fréquence typique de phonons.

4.2.3.2 Conduction par « Multiple Trapping and Release »

Ce mécanisme de conduction (MTR) est assez similaire à celui observé dans les matériaux semi-conducteurs. Un bref mais important apport d'énergie promeut les porteurs de charges d'états localisés vers la bande de conduction, ils se désexcitent et retournent à un niveau d'énergie inférieur, un état localisé (ou piège=trap) dans le gap de mobilité [46], [52]. La conductivité est activée thermiquement et répond à une loi d'Arrhenius.

$$\sigma_{MTR} = \sigma_a e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad 21$$

Où σ_a est le facteur pré-exponentiel et $E_a = E_c - E_t$ représente le delta d'énergie entre le seuil de mobilité E_c et le niveau d'énergie moyen des états localisés dans le gap de mobilité.

4.2.3.3 Prédominance des mécanismes

Il est difficile de trancher sur la prédominance d'un mécanisme par rapport à l'autre, néanmoins les travaux de Blaise [53] permettent de tirer certaines conclusions. Les deux mécanismes seraient présents dans un matériau mais l'un prendrait l'avantage sur l'autre en fonction du degré de désordre dans la matrice et de la température. D'après cette étude, plus la température est importante et plus le mécanisme MTR serait favorisé par rapport au VRH.

4.3 Transport de charges dans les composites conducteurs base polymère

4.3.1 Faible taux de charge

La description des modes de conduction dans les polymères présentés précédemment peut être appliquée aux polymères faiblement chargés. L'ajout de charges conductrices au sein de la matrice polymère provoque un désordre chimique (Cf. 4.2.2) apportant une quantité non négligeable de porteurs de charges et d'états localisés dans le gap de mobilité de la matrice, jusqu'à l'obtention du seuil de percolation électrique. Cela a pour conséquence d'augmenter la conductivité finale du composite.

4.3.1.1 A basse température

Certains modèles [38], [54], [55] ont avancé que le déplacement des électrons d'une entité conductrice vers une autre au sein de la matrice polymère peut avoir lieu par effet tunnel et être décrit suivant le modèle QMT «Quantum Mechanical Tunneling». L'électron parvient à traverser la barrière de potentiel séparant deux charges électriques par effet tunnel. Proche de 10K, la conductivité électrique du composite serait due à une conduction par effet tunnel, ce qui concorde avec le modèle VRH.

4.3.1.2 A température ambiante et au delà

Lorsque la température augmente, la conductivité par effet tunnel devient minoritaire. Sous application d'un champ électrique externe, les électrons parviennent à se déplacer de charges conductrices en charges conductrices par « hopping » assisté thermiquement. Le transfert s'effectue entre les états localisés les plus proches et suit un modèle HNN (« Hopping to Neir Neighbours ») [56], [57] ou VRH [49].

4.3.2 Fort taux de charges

Lorsque le taux de charge en éléments conducteurs devient important, les chemins conducteurs composant l'amas percolant deviennent de plus en plus nombreux. La dépendance de la conductivité électrique n'est plus seulement liée au phénomène de conduction par effet tunnel ou hopping, mais plus à une conduction de type ohmique par contact direct des charges conductrices [58], [59]. Dans ce cas, la conductivité électrique obtenue se rapproche de celle observée en comprimant les charges conductrices. Cette conductivité ne peut être égale à celle du métal massif du fait des résistances de contact entre les charges.

4.3.3 Contribution de l'état divisé

Les revêtements actuellement utilisés pour la protection foudre des structures sont composés d'une maille métallique rigide (ECF Figure 1). L'impact foudre et l'IEM (Cf. 2.3.1) ont une composante fréquentielle non négligeable. Lors de l'impact foudre, la fréquence du courant appliqué au système de protection implique une diminution de l'épaisseur de peau. Suivant la géométrie des mailles utilisées, l'intégralité de la surface conductrice peut ne pas être utilisée. Cela implique une masse supplémentaire inutile à l'évacuation correcte du courant électrique. Les revêtements composites polymères conducteurs chargés en fils métalliques à haut facteur de forme permettent de multiplier par mille la conductivité électrique transverse des CFRP [2], [22], [60]. Les charges étant réparties de manière homogène dans la matrice polymère, l'intensité électrique est répartie sur une importante quantité de fils submicroniques. Le diamètre d'un fil étant inférieur à 300 nm [33], la diminution de l'épaisseur de peau, δ , due aux composantes fréquentielles reste supérieure au diamètre d'une charge unitaire (équation 22 et 23). Toute la section d'un fil est utilisée pour la dissipation du courant électrique.

- IME : 100 MHz

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\sigma \cdot \mu \cdot \pi \cdot f}} = \frac{1}{\sqrt{61,8 \cdot 10^6 \times 1,257 \cdot 10^{-6} \times \pi \times 100 \cdot 10^6}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad 22$$

- Impact foudre : 1000 Hz

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\sigma \cdot \mu \cdot \pi \cdot f}}$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{61,8 \cdot 10^6 \times 1,257 \cdot 10^{-6} \times \pi \times 1000}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad 23$$

L'effet de la multiplication des chemins conducteurs présenté dans le paragraphe 3.2.1 pourrait être appliqué au cas des revêtements composites conducteurs. La quantité de fils présents dans un revêtement chargé à 4% volumique sur une surface de 1cm^2 et de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec un facteur de forme d'environ 220 est de l'ordre de $2 \cdot 10^9$. Le nombre de terminaisons de fils sur une face rectangulaire (x,z) du revêtement ($1\text{cm} \times 50\mu\text{m}$), orientés aléatoirement (90°) dans le plan x,y, est aux alentours de $5,6 \cdot 10^6$ fils. Ainsi d'après l'équation 10, l'intensité vue par chaque fils serait minime et permettrait une évacuation optimale d'un courant foudre. Cependant, la réalité est toute autre car tous les fils ne sont pas parfaitement orientés parallèlement au plan et beaucoup de fils sont des bras morts, cela signifie qu'ils ne contribuent pas à la connectivité des amas percolants. Enfin, il faudrait une homogénéité parfaite du mélange, tous les fils parfaitement individualisés dans la matrice. Mais dans l'absolu, la configuration utilisée pour la mise en œuvre de revêtements conducteurs avec des charges conductrices de haut facteur et en quantité très importante semble être une solution adaptée à l'évacuation de forts courants électriques.

Chapitre 2 - Matériaux et méthodes

Dans ce chapitre seront présentées les caractéristiques de la matrice poly(époxy) permettant de répondre au cahier des charges d'un revêtement polymère aéronautique ainsi que les méthodes d'analyse utilisées.

1 Matériaux

1.1 Substrat

Afin de répondre aux exigences aéronautiques, le substrat utilisé doit être représentatif d'un CFRP qualifié. Le stratifié sélectionné, fourni par Hexcel (référence HexPly M21E 66% IMA 12K), est composé de 16 plis pré-imprégné poly(époxy) renforcé fibres de carbone en configuration quasi iso 3 symétries miroirs 0/-45/90/45/45/90/-45/0/0/-45/90/45/45/90/-45/0.

1.2 Matrice polymère

1.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'utilisation de la projection pneumatique pour la mise en œuvre du revêtement implique la sélection d'une matrice polymère thermodurcissable.

Pour maximiser la compatibilité avec le substrat, une matrice thermodurcissable poly(époxy) a été préférée. Les spécifications aéronautiques relatives aux revêtements externes exigent une température de transition vitreuse, T_g , supérieure ou égale à 105°C.

La mise en œuvre par projection pneumatique implique d'utiliser une matrice de faible viscosité à température ambiante. La viscosité dynamique doit être proche de 1Pa.s.

Pour simplifier son utilisation et également pour avoir la possibilité de faire varier la stœchiométrie, un système époxy bi-composants (résine époxyde et durcisseur séparés) a été retenu.

1.2.2 Matrice poly(époxy)

1.2.2.1 Composition chimique

La plupart des systèmes époxy commerciaux (résine époxyde et durcisseur) ont des formulations très complexes par l'ajout de nombreux éléments : plastifiants, charges et additifs permettant de moduler leurs propriétés physico-chimiques. Dans un souci de simplification, nous aborderons dans ce paragraphe seulement le cas d'un système époxy simple, résine époxyde/durcisseur qui sont les composants de base pour la constitution d'un réseau tridimensionnel.

▪ Résine époxyde

On appelle résine époxyde un monomère dont la structure présente à une extrémité au moins, un groupement « oxirane » également appelé groupement « époxyde », composé d'un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone contigus. La nature chimique de ce groupement induit une forte réactivité. La chimie de la chaîne polymère à laquelle il est lié peut également influencer la réactivité de la résine. C'est le cas des groupements hydroxyle présents sur les résines de type DGEBA (diglycidyléther bisphénol A) [61].

○ Résine DGEBA

La DGEBA (Figure 24) est l'une des premières résines époxydes synthétisées, c'est également la plus répandue dans le milieu industriel. Ce composé est obtenu par une synthèse chimique assistée par catalyse basique (Figure 23) : réaction entre une molécule de bisphénol A et une molécule d'épichlorhydrine rattachée à un groupement époxyde.

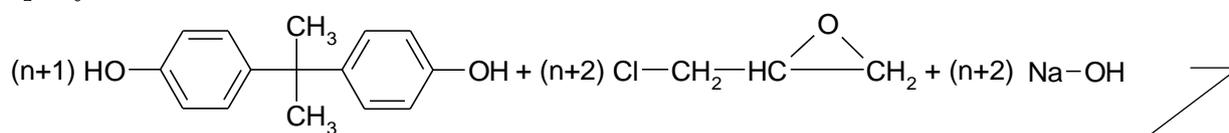


Figure 23 : Bisphénol A + épichlorhydrine + hydroxyde de sodium

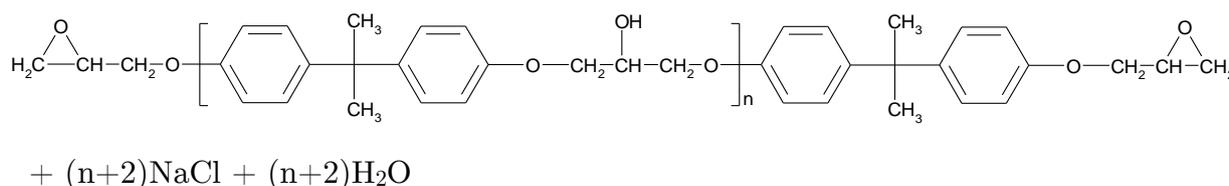


Figure 24 : Résine époxyde DGEBA

- *Résine DGEBF*

Il existe de nombreux autres types de molécules portant des groupements époxydes. La DGEBF est une résine proche de la DGEBA, synthétisée à partir de bisphénol F elle permet l'obtention d'une viscosité inférieure à celle de la DGEBA tout en conservant ses propriétés thermiques [61]. Dans la plupart des cas, DGEBA et DGEBF sont mélangées afin de faciliter la mise en œuvre lors du moulage par transfert (RTM).

- *Autres types de résine*

Malgré l'omniprésence des résines époxydes type DGEBA dans le milieu industriel, l'utilisation de résines type, 4,4'-méthylènebis(N,N-diglycidylaniline) MBDA, phénol-novolques, cycloaliphatiques ou encore hétérocycliques est parfois envisagée pour répondre à certaines problématiques.

- Durcisseur

La formation d'un réseau tridimensionnel nécessite l'utilisation d'un agent réticulant, le durcisseur. Celui-ci vient réagir avec les groupements époxydes présents sur la résine par un processus de polyaddition. Il existe deux grandes familles de durcisseur pour les résines époxydes :

- Les durcisseurs aminés.
- Les anhydrides d'acide.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons aux durcisseurs aminés. La famille des durcisseurs aminés se subdivise en trois principaux types de composé :

- Les polyamino-amides : la chimie de leurs chaînes donne une certaine flexibilité au poly(époxy).
- Les polyamines aliphatiques : ils possèdent plusieurs groupements aminés en bout de chaîne et permettent une cinétique de réticulation rapide à température ambiante.
- Les polyamines aromatiques : ils sont composés de noyaux insaturés et confèrent au poly(époxy) une bonne résistance mécanique à chaud et une résistance accrue aux agents chimiques par rapport aux autres types de durcisseurs.

Les performances mécanique et thermique élevées des systèmes résines époxydes/durcisseurs aminés aromatiques en font le mélange de base dans le cadre de cette étude.

1.2.3 Choix du système époxy

Afin de répondre à l'ensemble des exigences citées précédemment, le système époxy sélectionné est fourni par Sicomin : SR1720 pour la résine époxyde et SD7840 pour le durcisseur aminé. Ce système a été élaboré pour le moulage par injection basse pression (RTM) de pièces composites structurales.

- Matrice époxyde SR1720 : mélange de trois pré-polymères : MBDA ($25 \leq x \% < 50$), DGEBA ($10 \leq x \% < 25$) et DGEBA ($10 \leq x \% < 25$)
- Durcisseur aminé SD7840 : mélange de plusieurs durcisseurs : DETDA (diethyltoluenediamine) ($50 \leq x \% < 100$) et DACH (1,2 diaminocyclohexane) ($10 \leq x \% < 25$) et une autre amine aromatique ($10 \leq x \% < 25$)

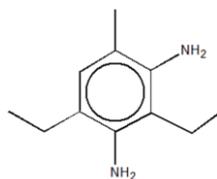


Figure 25 : Durcisseur aminé DETDA

Les caractéristiques du pré-polymère (avant polymérisation) et du poly(époxy) communiquées par le fournisseur sont les suivantes (Tableau 3) :

| Composés | SR1720 | SD7840 |
|-----------------------------|---------|-------------|
| Stoechiométrie (% Massique) | 79 | 21 |
| Viscosité à 25°C (Pa.s) | 4,4±0,8 | 0,017±0,003 |
| Viscosité à 30°C (Pa.s) | 0,5±0,1 | |
| $T_{g(max)}$ (°C) | 198 | |

Tableau 3 : Données fabricant système époxy SR1720/SD7840

Le cycle de polymérisation conseillé pour obtenir la valeur de $T_{g(max)}$ est : 24h à 23°C + 8h à 60°C + 2h à 80°C + 2h à 100°C + 2h à 120°C + 2h à 140°C + 2h à 160°C + 2h à 180°C + 2h à 200°C (Figure 26).

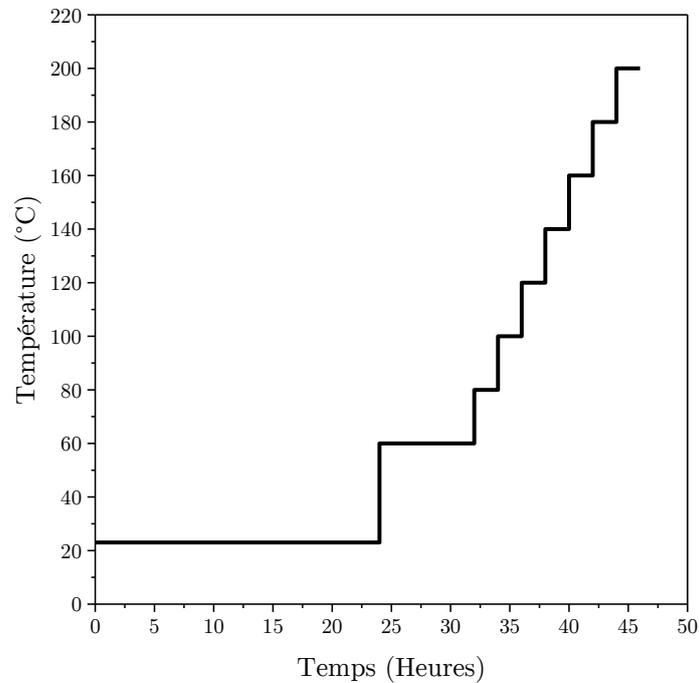


Figure 26 : Cycle de polymérisation conseillé par le fournisseur du système époxy, Sicomin

1.3 Fils submicroniques d'argent

1.3.1 Type et morphologie

De récents travaux ont démontré l'intérêt d'utiliser des charges à haut facteur de forme dans la réalisation de composites conducteurs faiblement chargés [12], [44]. Les niveaux de conductivité finaux atteints sont liés à la nature chimique de la charge insérée. Le métal étant plus conducteur que le carbone (conductivités respectives $6,2 \cdot 10^7 \text{S.m}^{-1}$ et $6 \cdot 10^4 \text{S.m}^{-1}$), un composite polymère conducteur chargé en éléments métalliques proposera la conductivité électrique la plus élevée. Plusieurs types de métaux ont été utilisés pour l'élaboration de fils submicroniques [14], [15], [19]–[23], [62]. L'oxydation naturelle du cuivre et du nickel en condition atmosphérique standard, la grande masse volumique de l'or ou encore la méthode d'élaboration ont mené à l'utilisation quasi unique de l'argent pour des applications où la masse et la conductivité sont les caractéristiques à optimiser.

1.3.2 Elaboration

Ils sont obtenus par cristallogenèse en solution [41], [42]. La cristallogenèse est effectuée par le procédé polyol en voie ballon qui consiste à faire croître des fils submicroniques dans une direction privilégiée en utilisant un mélange de nitrate d'argent et d'éthylène glycol qui est un réducteur doux ainsi que du PolyVinylPyrrolidone (PVP) et d'autres agents de croissance (Figure 27). Le PVP vient s'adsorber préférentiellement sur une phase cristalline $\{100\}$ des germes d'argent réduits par l'action de l'éthylène glycol. S'en suit une croissance contrôlée dans une direction privilégiée permettant l'obtention d'une géométrie filiforme (1D). La durée moyenne d'une cristallogenèse est de 40 minutes. Des étapes de lavage sont nécessaires afin d'éliminer les résidus de PVP et autres germes résiduels en fin de cristallogenèse.

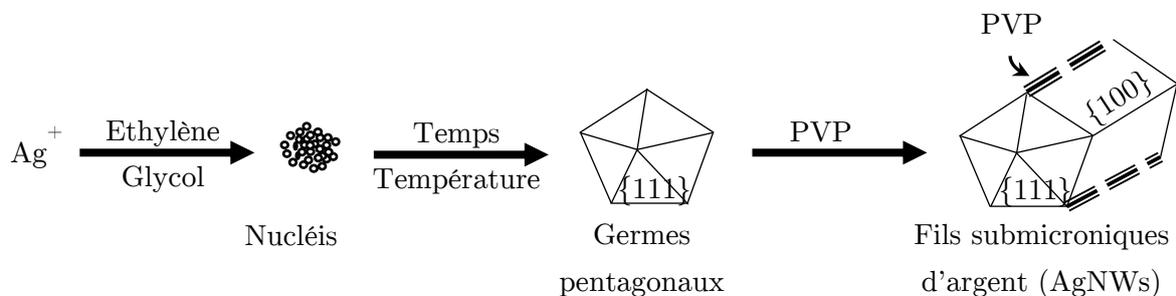


Figure 27 : Étapes d'élaboration des fils submicroniques d'argent (AgNWs) par procédé polyol

1.3.3 Morphologie et structure

Les paramètres de la cristallogenèse ont été optimisés afin d'obtenir un facteur de forme compris entre 220 à plus de 1000 [33][63] suivant les conditions expérimentales utilisées, notamment la masse molaire du PVP. Les fils ont une structure monocristalline de type cubique face centrée [63]. La méthode utilisée dans cette étude permet d'obtenir un facteur de forme aux alentours de 220 (longueur 40 μm , diamètre 180nm) (Figure 28) afin de conserver les propriétés mécaniques du fil et d'obtenir un seuil de percolation électrique à un faible taux de charge (environ 0,5% volumique expérimental [60]).

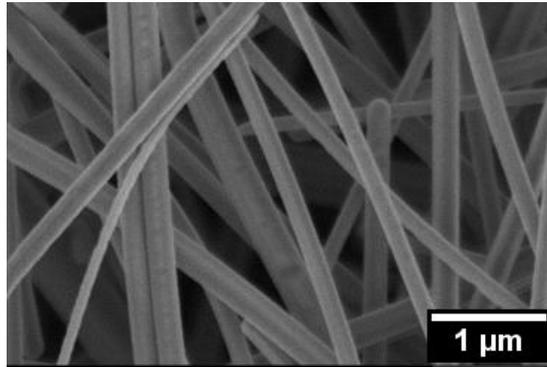


Figure 28 : Observation MEB de la morphologie des AgNWs obtenus par procédé polyol

1.3.4 Conductivité électrique et propriétés mécaniques des fils

La valeur de la conductivité électrique des fils obtenus devrait être similaire à celle du matériau massif. Des mesures sur des fils individualisés ont permis d'évaluer la valeur de conductivité d'un fil à 10^7S.m^{-1} [42]. Néanmoins, des mesures de conductivité électrique ont été effectuées au sein du laboratoire sur des fils comprimés afin de mesurer cette conductivité. La valeur obtenue est aux alentours de 10^5S.m^{-1} contre $6,2 \cdot 10^7\text{S.m}^{-1}$ pour l'argent massif. La différence entre la conductivité obtenue au sein du laboratoire et celle relevée dans la littérature peut être imputée aux résistances de contact entre les fils lors de leur compression et à la méthode utilisée pour effectuer la mesure.

Le parallèle entre la conservation des niveaux de conductivités électriques et la conservation des valeurs des propriétés mécaniques, comme le module d'Young après le changement d'échelle, peut être fait. Malgré des tailles d'objets microniques, les interactions régissant les propriétés mécaniques du matériau sont, elles, inchangées. Les travaux de Y.Chen et al [64] ont permis de déterminer la valeur de ce module par une méthode de flexion 3 points sur des fils de diamètre compris entre 65 et 140nm via un microscope à force atomique. Les valeurs relevées, entre 80 ± 5 et 96 ± 13 GPa, sont similaires à celles obtenues sur le matériau massif.

1.4 Revêtement conducteur composite

1.4.1 Préparation du substrat

Le substrat, sur lequel est appliqué le revêtement, est préparé en suivant les étapes habituelles utilisées dans le milieu aéronautique : dégraissage de la surface, ponçage avec une ponceuse vibrante et du papier de verre grain P400, nettoyage et séchage. Ce protocole garantit une surface exempte de graisse ou d'autres composés pouvant altérer l'adhérence du revêtement et améliore la tenue de celui-ci par une augmentation de la rugosité.

1.4.2 Mise en œuvre du revêtement

Le système époxy sélectionné (SR1720 SD7840) a une viscosité dynamique faible (Tableau 3) permettant une projection pneumatique. Cependant, l'ajout de charges conductrices à haut facteur de forme augmente fortement cette viscosité. Cela a pour conséquence :

- La nécessité d'utiliser des solvants pour fluidifier le système avant projection. Ces solvants doivent être miscibles avec le mélange de résine époxyde et le mélange de durcisseur aminé. Nous avons utilisé l'éthanol et l'acétone.
- La limitation du taux de charge du composite final pour conserver une dispersion homogène et un matériau cohésif après projection. Il est difficile de dépasser 10% volumique en fils submicroniques d'argent avec un facteur de forme proche de 220.

Les étapes de mélange des différents constituants sont résumées dans la Figure 29, l'homogénéisation est faite par agitation mécanique et par bain ultrason entre chaque étape et avant projection.

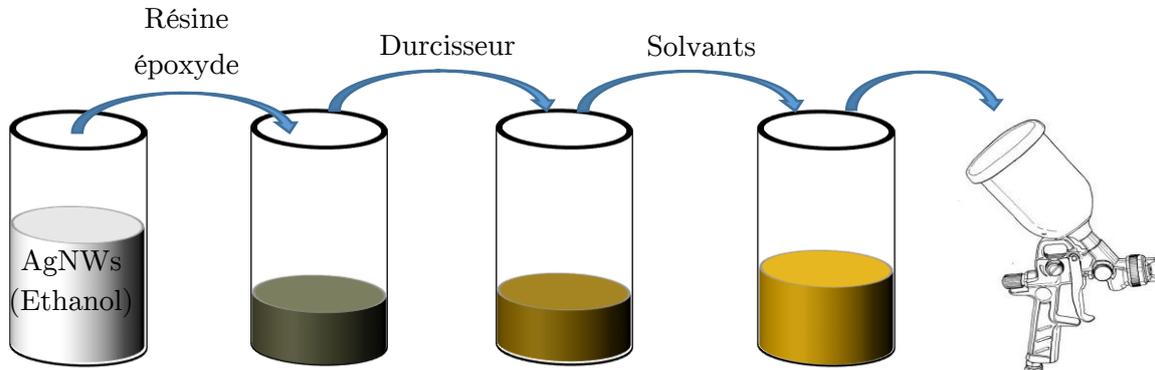


Figure 29 : Étapes de préparation du composite époxyde/AgNWs avant projection

Pour la projection, nous utilisons un pistolet de peinture type HVLP (High Volume Low Pressure) avec une buse de 1mm sous une pression de 0,5bar.

La projection est faite à température ambiante avec un taux d'humidité moyen de 55%.

Suite à la projection, le temps d'évaporation des solvants est d'environ 30 minutes à température ambiante. La polymérisation du revêtement est effectuée en plusieurs étapes : 2h00 à 60°C, 2h00 à 90°C, 2h00 à 120°C, 2h00 à 150°C et enfin 2h00 à 180°C (Figure 30).

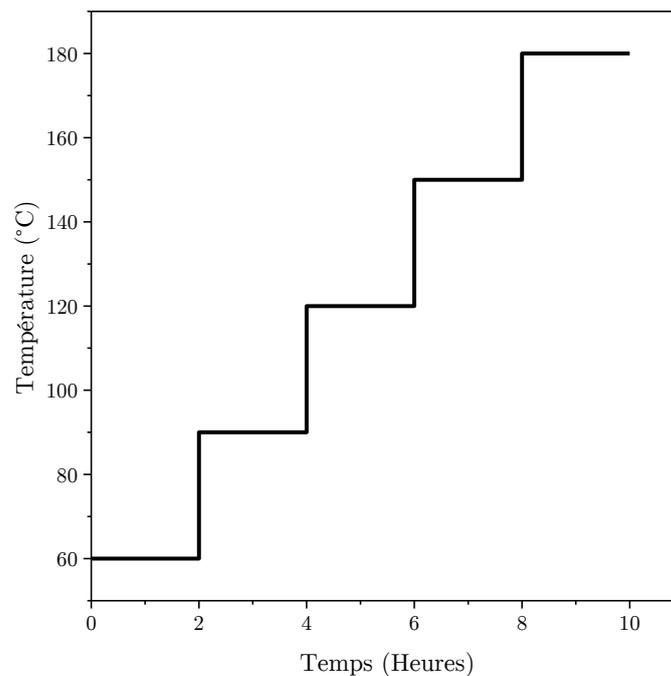


Figure 30 : Cycle de polymérisation du revêtement composite conducteur poly(époxy)/AgNWs

2 Méthodes d'analyse

2.1 Microscopie électronique à balayage

La qualité de dispersion des fils submicroniques dans la matrice poly(époxy) a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un microscope électronique JEOL JSM 6700F. Les clichés ont été obtenus sous des tensions d'accélération comprises entre 10 et 19keV. Les modes de détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés ont été utilisés. Ils permettent respectivement pour l'un d'obtenir des informations sur la morphologie des éléments observés et pour l'autre des informations sur la composition chimique des éléments. Dans le cas des AgNWs dans une matrice polymère, le contraste chimique permet de mieux détecter leur présence, tandis que les électrons secondaires permettent d'observer de manière convenable leur morphologie. La Figure 31 montre une dispersion assez homogène des AgNWs dans la matrice. La dispersion dans l'épaisseur a été observée par fracture du revêtement à température ambiante due à la rigidité de la matrice poly(époxy).

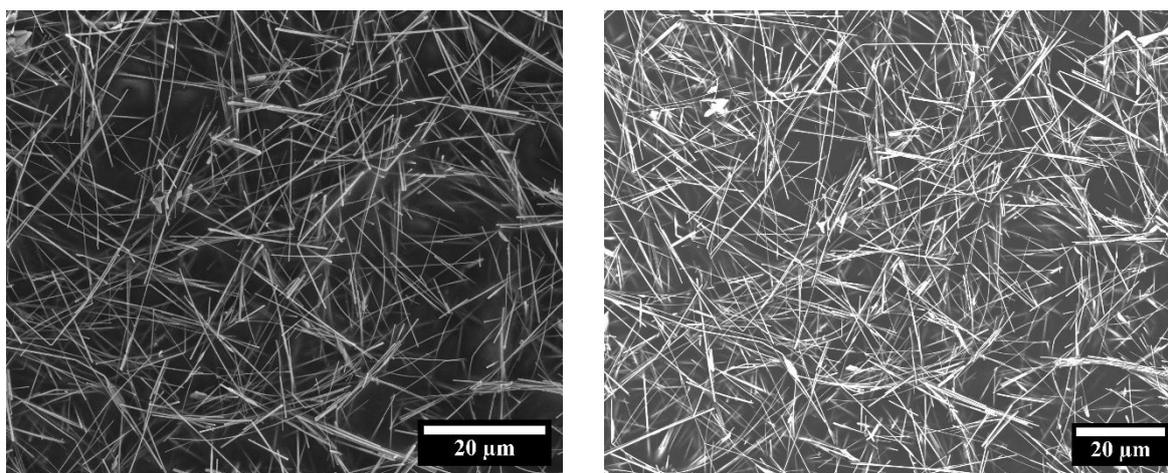


Figure 31 : Images MEB de la surface d'un revêtement composite poly(époxy)/AgNWs à 2% volumique, à gauche en mode détection des électrons secondaires et à droite en mode détection des électrons rétrodiffusés

2.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon de manière dynamique (en fonction de la température), ou en isotherme (en fonction du temps). L'ATG permet de déterminer le taux de charge présent dans la matrice polymère du composite. Ces analyses peuvent être effectuées sous atmosphère inerte (azote) ou oxydante (air synthétique). Les analyses dynamique et isotherme permettent de déterminer respectivement les températures de dégradation des différents constituants de l'échantillon ou leur cinétique de dégradation (mode isotherme).

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est l'analyseur thermogravimétrique Q50 de Thermal Analysis Instruments ayant une précision au pourcent. La détermination des températures de dégradation du poly(époxy) et des composites poly(époxy)/AgNWs a été effectuée au maximum de la dérivée du signal obtenu pour une rampe en température entre T_{ambiante} et 1000°C à une vitesse de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3 Analyse calorimétrique diatherme passive

La structure physique de la matrice poly(époxy) a été étudiée par Analyse Calorimétrique Diatherme passive (ACD_p) grâce à un calorimètre différentiel DSC 2920 de Thermal Analysis Instruments. Il est composé d'une cellule de mesure thermostatée dans laquelle deux coupelles en aluminium sont déposées sur deux plots en constantan (alliage de nickel et de cuivre dont la conductivité thermique varie peu en fonction de la température) comprenant chacun un thermocouple (Figure 32). Une des coupelles contient l'échantillon à analyser et l'autre, vide, sert de référence. Ces deux coupelles doivent avoir une masse similaire (écart $\pm 10^{\text{ème}}$ de milligramme) pour éviter des variations de mesure dues à l'inertie thermique.

A l'instar de l'ATG, la mesure peut être effectuée en dynamique ou en isotherme. L'appareillage mesure la différence de température entre la coupelle contenant l'échantillon et la référence vide soit en fonction de la vitesse de chauffe (dynamique) soit en fonction du temps d'analyse (isotherme).

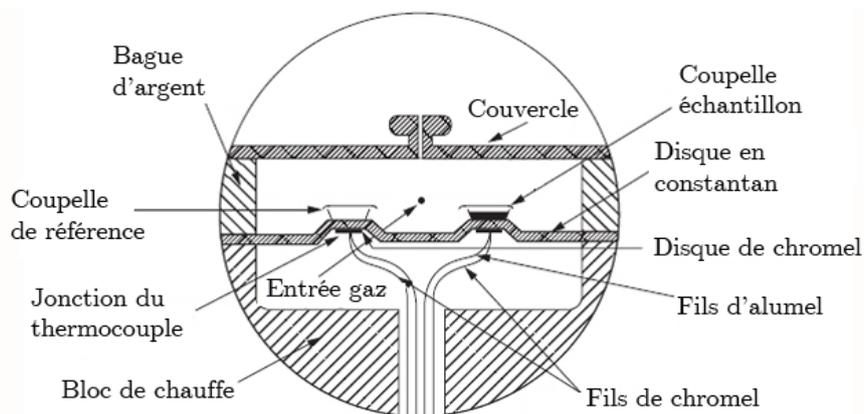


Figure 32 : Schéma en coupe d'une cellule de mesure thermostatée d'un calorimètre DSC 2920 TA

Instruments

Le flux de chaleur est déduit de cette mesure par l'équation 24 et permet d'observer les processus physico-chimiques (athermique, exothermique et endothermique) inhérents à l'analyse calorimétrique des polymères.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad 24$$

Avec $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur en W , ΔT la différence de température entre l'échantillon et la référence en K et R_D la résistance thermique du support des coupelles en $K.W^{-1}$ (disque de constantan).

Les thermogrammes en mode dynamique ont été obtenus en appliquant une rampe en température de $-120^{\circ}C$ à $280^{\circ}C$ à $20^{\circ}C.min^{-1}$ sous flux d'hélium. Les valeurs de températures de transition vitreuse (T_g) sont déterminées à mi-hauteur du saut de capacité calorifique (ΔC_p).

2.4 Analyse mécanique dynamique

Les mesures du module de cisaillement mécanique complexe, $G^*(\omega, T)$, des échantillons polymère et composite ont été effectuées par Analyse Mécanique Dynamique (AMD) avec un rhéomètre à déformation imposée ARES G1 de Rheometric Scientific.

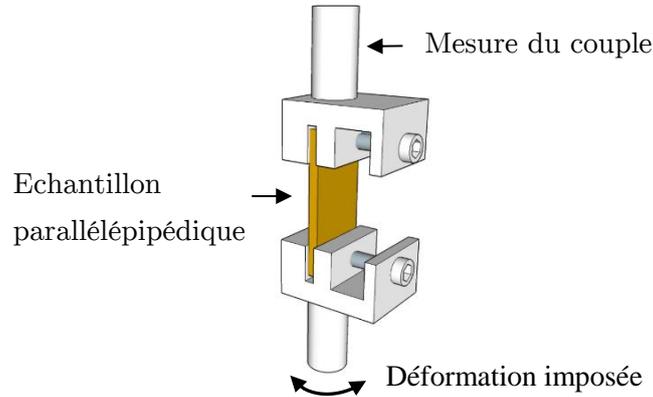


Figure 33 : Schéma d'une cellule de torsion rectangulaire pour l'analyse mécanique dynamique

L'échantillon est sollicité en torsion rectangulaire par le mors inférieur (Figure 33) avec une pulsation donnée ω (rad.s^{-1}), ce qui engendre une déformation sinusoïdale γ^* tel que :

$$\gamma^*(\omega, T) = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{Avec } \gamma_0 = K_\gamma \theta$$
25

K_γ est un facteur lié à la géométrie de l'échantillon et θ est l'angle de déformation.

Le mors supérieur est asservi par un dynamomètre qui mesure le couple correspondant à la réponse mécanique de l'échantillon déformé. De cette mesure est déduite la contrainte complexe appliquée à l'échantillon $\sigma^*(\omega, T)$ déphasée d'un angle de perte δ . Cette angle traduit le caractère viscoélastique des polymères, il est donc nécessaire de se placer dans le domaine de déformation linéaire où le module mécanique ne dépend pas de la déformation imposée.

$$\sigma^*(\omega, T) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta}$$

$$\text{Avec } \sigma_0 = K_\sigma M$$
26

K_σ est un facteur lié à la géométrie de l'échantillon et M est la valeur du couple mesuré.

A partir des équations 25 et 26, l'expression analytique du module de cisaillement mécanique complexe, $G^*(\omega, T)$ peut être définie par l'équation 27.

$$G^*(\omega, T) = \frac{\sigma^*(\omega, T)}{\gamma^*(\omega, T)} = G'(\omega, T) + iG''(\omega, T) \quad 27$$

Où $G'(\omega, T)$ représente la partie réelle (module conservatif) et $G''(\omega, T)$ la partie imaginaire (module dissipatif) du module mécanique complexe.

Les échantillons étudiés par AMD ont une géométrie parallélépipédique de dimensions 50x10x0,7mm. Les paramètres de test pour l'ensemble de l'étude sont : une pulsation de 1rad.s^{-1} , une déformation imposée de 0,1% et une rampe en température de -140°C à 230°C à 3°C.min^{-1} sous flux d'azote.

2.5 Spectroscopie diélectrique dynamique

2.5.1 Principe et grandeurs physiques

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence les modes de relaxation dipolaire et le transport de charges dans les matériaux diélectriques [65], [66]. L'échantillon est soumis à un champ électrique complexe noté $E^*(\omega, T)$, ayant pour effet de créer une induction électrique complexe $D^*(\omega, T)$. Cette induction est définie par l'équation 28.

$$D^*(\omega, T) = \varepsilon_0 E^*(\omega, T) + P^*(\omega, T) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega, T) E^*(\omega, T) \quad 28$$

$$\Rightarrow P^*(\omega, T) = \varepsilon_0 [\varepsilon^*(\omega, T) - 1] E^*(\omega, T) \quad 29$$

Avec ε_0 la permittivité relative du vide, $P^*(\omega, T)$ la polarisation complexe et $\varepsilon^*(\omega, T)$ la permittivité diélectrique complexe du matériau

$D^*(\omega, T)$ a la même pulsation que $E^*(\omega, T)$ déphasée de δ correspondant au temps de retard d'orientation des dipôles par rapport à la pulsation du champ appliqué.

La polarisation complexe P^* revient à sommer l'ensemble des orientations préférentielles des dipôles permanents ou induits par le champ électrique local. Cette polarisation est établie avec un temps caractéristique, appelé temps de relaxation τ , dépendant des entités concernées (Tableau 4).

| Type de polarisation | Origines | Temps de relaxation τ (sec) |
|------------------------------------|--|----------------------------------|
| Electronique | Déformation du nuage électronique. | 10^{-15} |
| Ionique/atomique | Mise en mouvement des électrons et des ions. | $10^{-12} - 10^{-11}$ |
| Dipolaire | Orientation des moments dipolaires des molécules. | $10^{-9} - 10^{-5}$ |
| Maxwell-Wagner-Sillars (M.W.S) | Charges électriques piégées aux interfaces des hétérogénéités du matériau. | $>10^3$ |
| Interfaciale (électrodes/matériau) | Charges électriques piégées aux interfaces électrodes/matériau. | $>10^3$ |

Tableau 4 : Natures et origines des polarisations dans un matériau diélectrique

La permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega, T)$ est le marqueur du déphasage δ entre E^* et D^* . L'expression analytique de $\varepsilon^*(\omega, T)$ (équation 30) est composée d'une partie réelle $\varepsilon'(\omega, T)$, relative aux phénomènes diélectriques capacitifs n'entraînant pas de perte d'énergie, et d'une partie imaginaire $\varepsilon''(\omega, T)$, associée aux phénomènes diélectriques dissipatifs.

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T) \quad 30$$

Avec ε_r permittivité diélectrique relative statique.

2.5.2 Conditions opératoires

Les mesures sont effectuées par l'intermédiaire d'un spectromètre Novocontrol BDS 4000 associé à un analyseur d'impédance Alpha-A. La gamme de fréquence pour cette étude se situe entre 10^{-2} et 10^6 Hz en isotherme de -150°C à 200°C par pas de 5°C . Les échantillons analysés sont des films fins de poly(époxy), $\approx 300\mu\text{m}$, insérés entre deux électrodes métalliques. Ils sont soumis à une tension sinusoïdale $U^*(\omega, T) = U_0 e^{i\omega t}$ générant un courant complexe $I^*(\omega, T) = I_0 e^{i\omega t + \delta}$ ayant une pulsation, ω , équivalente à $U^*(\omega, T)$ mais déphasée d'un angle δ due à la partie dissipative des échantillons analysés. De ces deux valeurs, $U^*(\omega, T)$ et $I^*(\omega, T)$, nous pouvons déterminer la valeur de l'impédance complexe de l'échantillon $Z^*(\omega, T)$ (équation 31).

$$Z^*(\omega, T) = \frac{U^*(\omega, T)}{I^*(\omega, T)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega, T)} = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*(\omega, T)} \quad 31$$

Avec $C^*(\omega, T)$ capacité complexe de l'échantillon formant un condensateur plan avec les deux électrodes métalliques et $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{l}$ la capacité d'un condensateur dans le vide formé d'électrodes de section S et séparées d'une distance l avec ε_0 la permittivité du vide ($8,82\text{pF/m}$).

L'expression de la permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega, T)$ découle de l'équation 31 :

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega, T)} \quad 32$$

2.5.3 Etude des modes de relaxation diélectrique

Les valeurs de permittivité diélectrique obtenues, pour chaque isotherme balayée en fréquence, permettent de tracer une carte 3D, $\varepsilon''(\omega, T)$, des modes de relaxation diélectriques de la matrice polymère. Les temps de relaxation des phénomènes dipolaires observés sur cette carte sont déterminés par l'intermédiaire de lois empiriques. L'équation paramétrique d'Havriliak-Negami (HN) [67], [68] permet un ajustement analytique de ces modes de relaxation.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad 33$$

Avec ε_s et ε_∞ respectivement les limites basse et haute fréquence de $\varepsilon'(\omega, T)$, τ_{HN} le temps de relaxation des dipôles, α_{HN} et β_{HN} variables d'ajustement respectives, de la largeur et de l'asymétrie du mode de relaxation, comprises entre 0 et 1.

Durant les mesures, un front de conduction peut apparaître aux basses fréquences et hautes températures. Il est dû à la mobilité des porteurs de charges libres et a pour conséquence une diminution relative des relaxations diélectriques observées sur les cartes 3D. Un traitement analytique s'appuyant sur la relation de Kramers-Kronig [69] permet de minimiser cette contribution en limitant les apports des phénomènes purement dissipatifs. Il permet le calcul de la partie dissipative de la permittivité complexe, $\varepsilon''(\omega, T)$, à partir de la partie conservatrice $\varepsilon'(\omega, T)$. Le calcul revient à déterminer les valeurs des fréquences les plus proches bornant celle de ω_0 , dont la valeur est définie par continuité et permet d'obtenir une moyenne de ω_0 . Cette méthode est limitée à un intervalle de fréquences et n'est pas applicable aux limites.

$$\varepsilon''_{KK}(\omega_0) = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon'(\omega_0) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad 34$$

Avec σ_{DC} la valeur de conductivité ohmique de l'échantillon et ε_0 la permittivité du vide (8.82pF/m).

Les temps caractéristiques τ_{HN} extraits en fonction de la température, par l'intermédiaire de l'équation 33, permettent d'établir un diagramme dit d'Arrhenius $\tau_{HN} = f(1/T)$. Le tracé des temps de relaxation en échelle logarithmique met en avant deux types de comportement :

- Un comportement linéaire pour lequel les temps de relaxation sont activés par la température et peuvent être ajustés par l'équation d'Arrhenius (équation 35). Le comportement des dipôles est associé à l'état solide et correspond à la théorie des barrières. Une régression linéaire des points expérimentaux permet de déterminer le temps de relaxation de l'entité concernée (ordonnée à l'origine) et la variation d'enthalpie d'activation nécessaire à sa relaxation (pente de la droite).

$$\tau(T) = \tau_0^A e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad 35$$

Avec $\tau_0^A = \frac{h}{k_B T} e^{-\frac{\Delta S}{R}}$ facteur pré-exponentiel, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, T la température en K, ΔS l'entropie d'activation en $J.K^{-1}$, R la constante universelle des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$, ΔH l'enthalpie d'activation en $J.mol^{-1}$.

- Un comportement non linéaire pour lequel la mobilité moléculaire est activée par le volume libre (V_f) [70]. Les molécules composant une chaîne polymère sont figées, entre autres, par les liaisons physiques avec leurs plus proches voisins. Assimilons ces interactions à des cages ayant un volume spécifique V_s . Les atomes formant les molécules et les vibrations harmoniques associées occupent un volume V_0 n'évoluant que très peu avec la température. Le volume libre peut être exprimé comme la différence entre V_s et V_0 , $V_f = V_s - V_0$. Quand la température est inférieure à T_∞ ($T_\infty = T_g - 50$), le volume libre dans le matériau est nul, il n'y a pas de mobilité moléculaire. Au-dessus, un phénomène de mobilité moléculaire se met en place allant de pair avec l'apparition et l'augmentation du volume libre. L'évolution est décrite par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [71].

$$\tau(T) = \tau_0^{VFT} e^{\left(\frac{1}{\alpha_f(T-T_\infty)}\right)} \quad 36$$

Avec $\tau_0^{VFT} = \frac{h}{k_B T} e^{\frac{\Delta S}{R}}$ facteur pré-exponentiel et α_f coefficient de dilatation du volume libre.

2.5.4 Conductivité électrique complexe

Pour des échantillons ayant une valeur d'impédance supérieure à 10Ω , le niveau de conductivité est calculé à partir des mesures d'impédance complexe effectuées par SDD à température ambiante entre 10^{-2} et 10^6 Hz. Les valeurs mesurées permettent de remonter à celle de la permittivité diélectrique complexe (équation 32). L'équation 38 lie la permittivité diélectrique complexe à la conductivité électrique complexe σ^* .

2.5.4.1 En régime dynamique

Les matériaux type polymères conducteurs et les composites polymère/charges conductrices ont un réservoir de charges mobiles non liées important par rapport aux matériaux purement diélectriques. Ces derniers ont un comportement quasi exclusivement capacitif et les faibles dissipations de charges sont dues à des phénomènes de relaxation. L'application d'une tension sinusoïdale $U^*(\omega, T) = U_0 e^{i\omega t}$ génère un courant complexe $I^*(\omega, T) = I_0 e^{i\omega t + \delta}$. L'impédance complexe peut être exprimée en fonction de la conductivité électrique complexe par l'intermédiaire de la loi d'Ohm (équation 37 et 38). La valeur de permittivité diélectrique complexe permet de déterminer celle de la conductivité électrique complexe (équation 38 et 39). La conductivité électrique complexe est composée d'une partie réelle σ' et d'une partie imaginaire σ'' (équation 41 et 42).

$$Z^*(\omega, T) = \frac{U^*(\omega, T)}{I^*(\omega, T)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega, T)} = \frac{1}{i\omega \varepsilon_0 \frac{S}{l} \varepsilon^*(\omega, T)} = \rho^*(\omega, T) \frac{l}{S} \quad 37$$

$$\rho^*(\omega, T) = \frac{1}{\sigma^*(\omega, T)} \Rightarrow \sigma^*(\omega, T) = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega, T) \quad 38$$

$$\sigma^*(\omega, T) = i\omega [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \quad 39$$

$$\sigma^*(\omega, T) = \overbrace{i\omega \varepsilon_0 \varepsilon'}^{\sigma''} + \overbrace{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + \sigma_{DC}}^{\sigma'} \quad 40$$

$$\sigma^*(\omega, T) = i\sigma''(\omega) + \sigma'(\omega) \quad 41$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \equiv \sigma_{DC} + \sigma_{AC} \text{ et } \sigma''(\omega) = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon' \quad 42$$

Avec σ_{AC} la conductivité électrique dépendante de ω .

2.5.4.2 En régime statique

Les mesures de conductivité électrique en régime statique sont très utilisées pour la détermination du seuil de percolation des composites polymères conducteurs [14], [21], [60]. Elles permettent de déterminer les valeurs de conductivité des échantillons faiblement conducteurs ($R > 10\Omega$). L'expression de la partie réelle de la conductivité électrique complexe (équation 42) peut être ramenée à la valeur de la conductivité électrique ohmique de l'échantillon, σ_{DC} , lorsque la pulsation de $U^*(\omega, T)$ devient faible. Jonscher et al [72] ont décrit ce phénomène comme la « réponse diélectrique universelle » (équation 43) démontrant qu'en dessous d'une pulsation critique notée ω_c , $\sigma'(\omega) \equiv \sigma_{DC}$, la conductivité électrique devient indépendante de la fréquence. Au-dessus de cette valeur critique, $\sigma'(\omega) \equiv \sigma_{AC} \equiv A\omega^s$, la conductivité est dépendante de ω (où A est une constante dépendante de la température et s un exposant compris entre 0 et 1 dépendant de la température et de la fréquence).

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \equiv \sigma_{DC} + A\omega^s \quad 43$$

Dans le cadre de cette étude, il sera admis que si $f \leq 10^{-2}\text{Hz}$ alors :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \equiv \sigma_{DC}.$$

2.6 Mesure de conductivité électrique

2.6.1 Conductivité volumique

La caractérisation électrique des composites polymères conducteurs au-dessus du seuil de percolation est effectuée par des mesures de conductivité volumique en fonction du taux de charge. Contrairement aux mesures effectuées en SDD, les échantillons étudiés ont une résistance électrique inférieure à 10Ω . L'échantillon est relié de part et d'autre à un ohmmètre en configuration 4 fils. Les fils amenant le courant imposé par la source du multimètre et ceux mesurant la tension sont différents (Figure 34). Cette configuration diminue les courants parasites qui faussent la mesure. La résistance électrique du voltmètre est suffisamment importante pour que celle des fils et des résistances de contact soient négligeables.

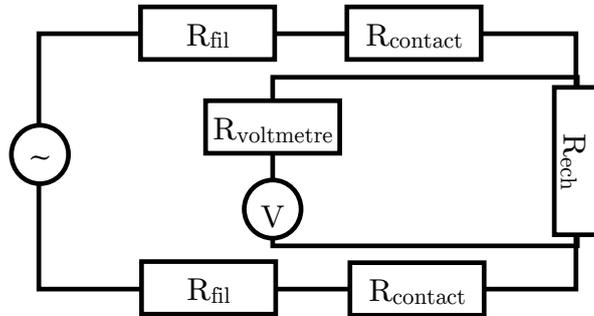


Figure 34 : Schéma synoptique d'une mesure 4 fils

La valeur de résistance permet de remonter à celle de la conductivité électrique volumique du composite par la loi de Pouillet (équation 44).

$$R = \rho \frac{l}{S} = \sigma \frac{S}{l} = \sigma \frac{\pi D^2}{4l} \quad 44$$

Avec R la résistance électrique de l'échantillon en Ohm, ρ la résistivité électrique de l'échantillon en $\Omega.m$, l la longueur de l'échantillon en m , S la section de l'échantillon en m^2 , σ la conductivité électrique en $S.m^{-1}$ et D le diamètre de l'échantillon en m .

Cette loi est valable si la valeur du rapport de $D/l \ll 1$ [73]. Pour les échantillons ayant une géométrie qui ne satisfait pas cette condition, un facteur correctif est ajouté à cette expression (équation 44) afin d'obtenir une valeur de résistivité cohérente [74][75]. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un multimètre Keithley 2420 SourceMeter et de la laque d'argent pour minimiser les résistances de contact.

2.6.2 Résistivité de surface

Les mesures de résistivité de surface sont très utilisées dans le domaine de la caractérisation électrique de revêtements [76]. Elles sont effectuées sur des échantillons avec une surface rectangulaire. Comme pour la mesure de conductivité volumique, un multimètre Keithley 2420 SourceMeter est utilisé en configuration 4 fils. L'équation 45 du standard ASTM D4496-87 permet de déterminer la valeur de résistivité de surface en fonction de la géométrie de l'échantillon et de la distance entre les électrodes du voltmètre (Figure 35).

$$R_s = \rho_s \cdot \frac{l}{D} \Rightarrow \rho_s = R_s \cdot \frac{D}{l} \quad 45$$

Avec R_s la résistance de surface mesurée en Ω , ρ_s la valeur de résistivité de surface en $\Omega \cdot \square^{-1}$ (se lit ohms par carré), l la distance entre les électrodes du voltmètre en m et D largeur de l'échantillon m.

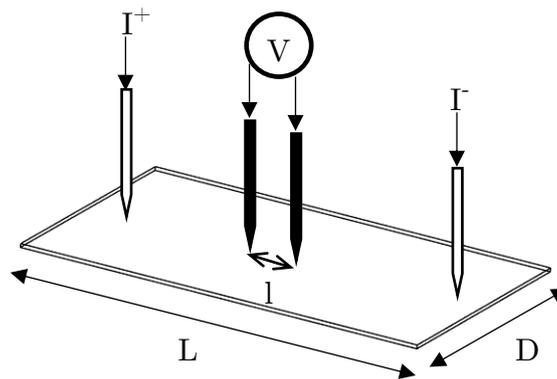


Figure 35 : Configuration pour la mesure de résistivité de surface suivant l'ASTM D4496-87

2.7 Mesure de densité de courant

2.7.1 Principe

La notion de densité de courant présentée au chapitre I - 2.3.1 permet de connaître la quantité d'électrons (Coulomb) qui traverse une section donnée (m^2) en 1 seconde sous l'application d'un champ électrique, elle est exprimée en $A.m^2$. Cette valeur peut être calculée par une mesure de résistance dynamique. Elle consiste à appliquer une différence de potentiel aux bornes d'un dipôle et de mesurer le courant induit pour différentes valeurs de potentiel. On peut ainsi tracer la caractéristique du dipôle $I = f(U)$. L'inverse du coefficient directeur de la régression linéaire des points expérimentaux donne une valeur moyenne de la résistance du dipôle. La normalisation de l'intensité électrique par la section du conducteur permet de déterminer pour chaque valeur de potentiel, la valeur associée de densité de courant. La forme de la caractéristique permet de connaître le type de conduction dans le dipôle analysé. De manière générale, elle peut évoluer de trois manières différentes en fonction du potentiel ou du courant appliqué :

- Une évolution linéaire sur une large gamme de potentiel et d'intensité implique une conduction de type ohmique.
- L'évolution de l'intensité en $\frac{1}{X}$ avec $X > 1$ est représentative d'un matériau ayant une résistance électrique fortement influencée par l'augmentation de la température (Cf. Effet Joule 2.3.1 b)).
- Une variation de l'intensité de la forme $I \propto V^x$ avec $x > 1$. Dans les matériaux ayant une conductivité type semi-conducteurs, la loi de Child-Langmuir permet une description du transfert de charges en leur sein. Dans ces matériaux, lorsque le champ électrique appliqué devient très important, le courant n'évolue plus de manière linéaire. La notion de courant de charge d'espace [77] est alors nécessaire pour décrire l'évolution du courant en fonction du champ appliqué.

Les travaux utilisant les mesures de type $I = f(U)$ avec des charges carbonées sont très présents dans la littérature. Les comportements observés sont de type $I \propto V^x$ [78]–[81]. De telles études n'ont pas été menées sur des composites polymères avec des charges métalliques. En plus du mécanisme de conduction électrique, les mesures $I = f(U)$ permettent de déterminer la densité de courant ultime en fonction du taux de charge de nos composites et ainsi la quantité d'énergie qu'ils peuvent évacuer avant claquage.

2.7.2 Conditions opératoires

Dans le cadre de cette étude, les mesures de densité de courant ont été effectuées sur des composites poly(époxy)/AgNWs avec des taux de charges compris entre 1 et 9% volumique.

Le composite polymère conducteur est mis en œuvre par projection pneumatique sur un substrat en verre. Nous n'avons pas utilisé de substrat CFRP afin d'éviter une déviation du chemin de conduction électrique par les fibres de carbone. Des masquages adhésifs sur le substrat permettent d'obtenir un revêtement avec une géométrie type haltère afin de favoriser le passage du courant électrique dans un canal de section connue (Figure 36). Les parties permettant l'application du courant sont recouvertes de laque d'argent pour minimiser les résistances de contact.

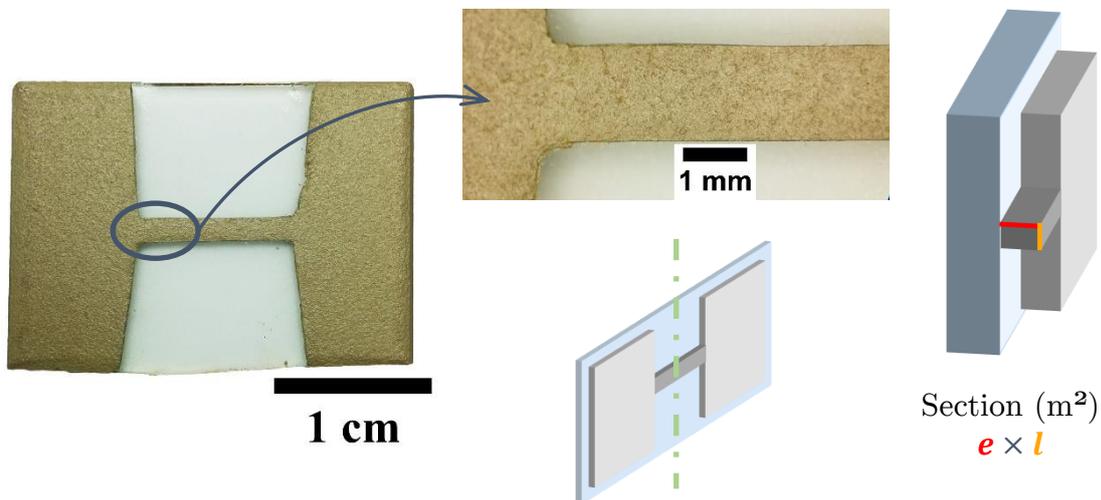


Figure 36 : Images et schémas d'un échantillon composite poly(époxy)/AgNWs à 2,3% volumique, pour la mesure de densité de courant

Pour effectuer la mesure, l'échantillon est maintenu dans un cryostat et relié au dispositif de mesure en configuration 4 fils. L'ensemble est mis sous vide puis le cryostat où se trouve l'échantillon est rempli d'hélium afin de favoriser l'équilibre thermique (Figure 37). Les mesures ont été effectuées à différentes isothermes : -60°C , 25°C , 110°C et 150°C .



Figure 37 : Dispositif de mesure $I=f(U)$

Le dispositif de mesure est un multimètre Keithley 2420 SourceMeter utilisé en mode source. Il est relié à un ordinateur et piloté par un programme LabVIEW permettant de sélectionner le type de source (tension ou courant), sa valeur minimum et maximum, l'échantillonnage, le temps entre chaque points de mesure, la durée totale de la mesure et les dimensions du canal. La rampe en tension ou courant peut être effectuée en aller-retour afin de vérifier la réversibilité ou non de l'essai. Les données recueillies sont le nombre de points, le temps de mesure, la tension, le courant, la résistance et la densité de courant calculée à partir des données géométriques de l'échantillon préalablement renseignées dans le programme.

2.8 Essai foudre

2.8.1 Principe

Le dimensionnement des structures aéronautiques passe par des tests en conditions réelles d'impact foudre. Ces essais destructifs permettent d'évaluer l'efficacité d'une structure ou d'une protection à évacuer des courants foudres de haute intensité (Cf. 2.2.1). Pour être représentatif d'un impact naturel, les entités proposant ces services utilisent un générateur électrique composé d'une multitude de condensateurs capables de délivrer une tension électrique très importante sur un intervalle de temps très court, proche d'une impulsion. La charge électrique est amorcée par des actuateurs pneumatiques évitant tout dysfonctionnement dû à l'accumulation de charges électrostatiques. La tension générée par les condensateurs est amenée à proximité de l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige métallique. L'échantillon est relié à la terre afin de fermer le circuit. Pour effectuer le test, la tension appliquée doit être supérieure à la rigidité diélectrique de l'air dans les conditions d'essai. La rigidité diélectrique représente le champ électrique à appliquer aux bornes d'un matériau isolant pour créer un arc électrique correspondant au phénomène de claquage. Si le « matériau » est l'air, le terme de champ électrique disruptif est préféré. Lorsque le taux d'humidité dans l'air est de 0%, la valeur du champ électrique disruptif se situe proche de $\|\vec{E}_{Disruptif_{Air}}\| \approx 3 \times 10^6 V.m^{-1}$. Lorsque le taux d'humidité et/ou la pression varie, cette valeur est modifiée. Elle est maximale dans le cas d'une pression très faible et d'un taux d'humidité de 0%. Le champ est minimum à une pression spécifique appelé point de Stoletov (Figure 38), passé ce point, plus la pression augmente plus le champ à appliquer devient important. Cette évolution est décrite par la courbe de Paschen [82] (Figure 38).

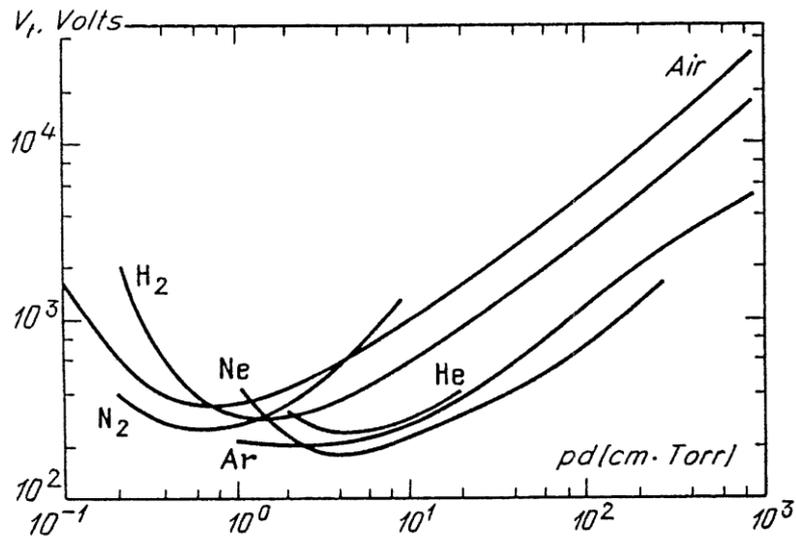


Figure 38 : Courbes de Paschen représentant le champ électrique disruptif de différents gaz en fonction de la pression en Torr pour un écartement d'électrode de 1cm [82]

Après que le canal d'ionisation ait été établi entre la tige métallique et l'échantillon, il est nécessaire de contrôler l'injection du courant afin de respecter les caractéristiques des formes d'onde présentées dans le Chapitre 1 - 2.2.1, temps de montée et de descente et intensité maximale.

2.8.2 Conditions opératoires

Les essais foudre ont été réalisés au sein de la société GERAC Electromagnétisme de Toulouse. L'enceinte de test est représentée sur la Figure 39.

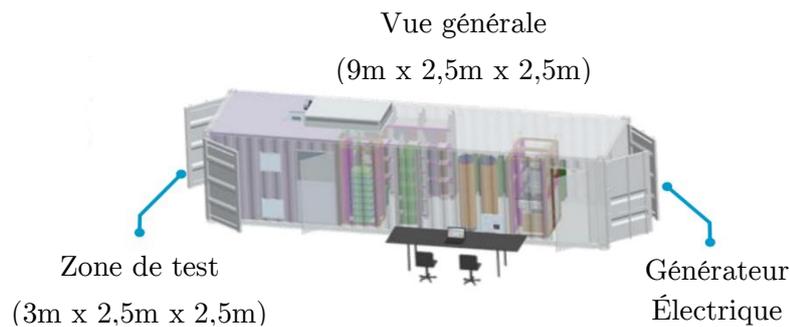


Figure 39 : Enceinte de test et générateur électrique pour les essais foudre, GERAC Electromagnétisme

Les essais foudre sont normés suivant le standard ARP5412 : Aircraft Lightning Environment and Related Test Waveforms. Il stipule que les échantillons testés doivent avoir une géométrie rectangulaire de 500mm x 500mm minimum. Ils doivent être fixés sur un bâti permettant une évacuation efficace des courants électriques. L'arrivée de courant doit se situer à environ 5cm de l'échantillon et avoir en son extrémité un « jet diverter » c'est à dire un capuchon en polymère évitant un choc électrique direct, trop néfaste et peu représentatif de la réalité pour les structures testées. Pour remédier à cela, la formation de l'arc électrique est amorcée et guidée par un fil métallique de 0,1mm de diamètre en contact avec la tige d'arrivée de courant et l'échantillon (Figure 40). Ce fil est immédiatement sublimé par l'importante intensité électrique.



Figure 40 : Descriptif du banc d'essai d'impact foudre sur un CFRP

Les conditions de température, d'humidité et de pression durant l'essai sont comprises respectivement entre 15 et 35°C, inférieure à 85% et entre 84 et 107kPa.

Dans le cadre de cette étude, les ondes générées correspondent aux phases B et D pour une protection des zones 2A (Cf. Tableau 2). Trois types d'échantillon ont été testés, un CFRP sans protection foudre, un CFRP avec l'ECF et un CFRP avec le revêtement composite poly(époxy) conducteur développé.

2.9 Contrôle non destructif par ultrasons

2.9.1 Principe

Les dommages subis par l'échantillon lors d'un test foudre peuvent être observés à cœur par une méthode de contrôle non destructive, les ultrasons (US). La gamme de fréquence de ces ondes mécaniques est comprise entre 15kHz et plus de 100Mhz. Cette onde est générée par un oscillateur mécanique, transducteur électro-acoustique, et transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'un agent de couplage (très souvent de l'eau). Une autre méthode consiste à générer les ultrasons directement sur la surface de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, nous focaliserons notre propos sur la première méthode.

Dans la plupart des cas, et dans la suite de ces travaux, le signal sonore est émis perpendiculairement à la surface de l'échantillon analysé. Il est focalisé afin de réduire la zone d'étude et d'augmenter la précision. Ce type de propagation correspond à une onde longitudinale, la déformation se fait dans le même sens que la direction de propagation du son (Figure 41).

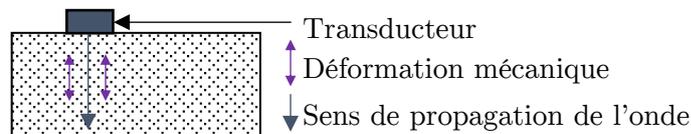


Figure 41 : Schéma synoptique d'un système de contrôle non destructif ultrasonore

Dans le domaine du contrôle non destructif industriel, la bande de fréquence acoustique est réduite entre 1 et 10MHz. La fréquence est inversement proportionnelle à la longueur d'onde et la taille minimale des défauts détectés par US est proche de celle de la longueur d'onde (équation 46).

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad 46$$

Avec λ la longueur d'onde en m, c la vitesse de propagation du son dans le milieu en $m.s^{-1}$ et f la fréquence du son en Hz.

La longueur d'onde dépend également de la vitesse de propagation du son dans le milieu (Equation 46). L'équation 47 permet le calcul de cette vitesse.

$$V_{Longitudinale} = \sqrt{\frac{E(1 - \nu)}{\rho(1 + \nu)(1 - 2\nu)}} \quad 47$$

Où $V_{Longitudinale}$ est la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales en $m.s^{-1}$ dans l'échantillon, E le module d'Young de l'échantillon en Pa, ρ la masse volumique de l'échantillon en $kg.m^{-3}$ et ν le coefficient de poisson du matériau.

La méthode de contrôle utilisée dans le cadre de cette étude est l'échographie ultrasonore. Elle est basée sur le phénomène de transmission/réflexion d'une onde acoustique aux interfaces agent de couplage/échantillon ou échantillon/défaut. Quand une onde acoustique arrive avec une incidence normale à l'interface agent de couplage-surface du matériau, une partie de l'onde est transmise et l'autre est réfléchi, c'est un écho. Cet écho est capté par un transducteur récepteur placé à proximité du transducteur émetteur et génère un signal électrique. L'onde transmise continue sa progression dans le matériau sondé jusqu'à l'interface opposée, où un autre phénomène de transmission-réflexion a lieu et crée un nouvel écho. Il est commun de parler d'écho d'entrée et d'écho de fond. Connaissant le temps qui sépare ces deux événements acoustiques et la nature du matériau, il est possible de calculer l'épaisseur de celui-ci. Si un défaut est présent dans la pièce (un délaminage, une inclusion d'air ou autre), les propriétés physiques de la matière vont être localement modifiées induisant un nouveau phénomène de transmission-réflexion et la formation d'un écho intermédiaire. Le temps séparant l'écho d'entrée et l'écho « défaut » permet de définir à quelle distance de la surface il se situe (Figure 42). Nous présentons ici une description très simplifiée des interactions onde mécanique-matière, des réflexions multiples peuvent avoir lieu accompagnées de phénomène d'absorption et de diffusion ultrasonore.

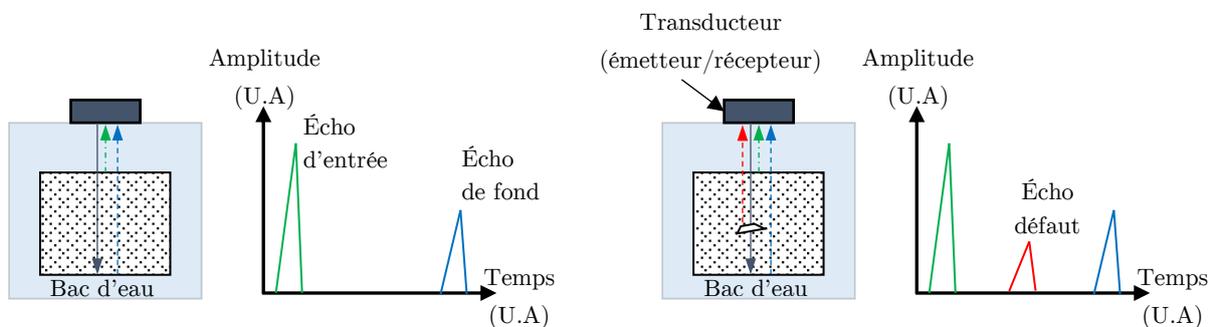


Figure 42 : Schéma synoptique d'une échographie ultrasonore sur un échantillon sans défaut et sur un échantillon présentant un défaut dans le volume

Le transducteur peut être installé sur un bras motorisé permettant un déplacement suivant le plan xy (plan parallèle à la surface d'étude). L'acquisition en continu permet l'obtention d'une cartographie de l'échantillon et des défauts présents dans le volume. Cette méthode est appelée C-Scan, elle sera retenue pour la suite de l'étude. Un code couleur quantifie la profondeur des défauts et leur étendue. D'autres modes d'acquisition sont possibles comme le B-Scan qui ne s'intéresse plus au plan mais à la coupe de l'échantillon.

2.9.2 Conditions opératoires

Le contrôle non destructif ultrasonore C-Scan a été confié à la société TESTIA de Toulouse. Il a été effectué sur des échantillons 500x500mm impactés et non impactés par l'essai foudre. Les échantillons sont placés dans une cuve d'immersion, en présence d'eau et d'un agent mouillant (Figure 43). Les bulles d'air piégées en surface sont éliminées pour ne pas interférer avec les US. L'analyse est effectuée sur l'ensemble de l'échantillon et sur chacune des deux faces. La sonde utilisée est composée de 32 têtes ultrasoniques émettant à 5Mhz. La vitesse de balayage est réglée afin d'optimiser le ratio qualité de d'acquisition/temps d'analyse. La vitesse du son dans l'air sous condition atmosphérique standard est d'environ $340\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, dans le cas d'un système poly(époxy) type DGEBA, la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales est d'environ $2500\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [83]. Cette méthode permet de détecter théoriquement des tailles de défaut de plus de 0,5mm (équation 46).

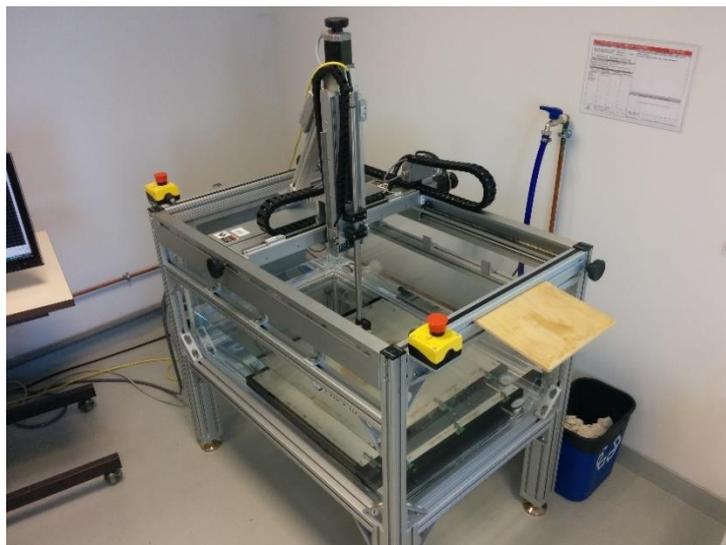


Figure 43 : Banc de contrôle non destructif ultrasons en configuration C-Scan

Chapitre 3 - Matrice poly(époxy)

Ce chapitre sera consacré aux comportements thermiques, mécanique et diélectrique de la matrice poly(époxy) utilisée comme matrice du revêtement composite conducteur.

1 Comportement thermique

1.1 Stabilité thermique

La stabilité de la matrice polymère a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) de la température ambiante jusqu'à 1000°C à 20°C.min⁻¹. L'étude a été menée sur le système polymérisé et sur un mélange résine durcisseur non polymérisé (Figure 44). La Figure 44 met en évidence deux dégradations majeures à environ 350°C et 560°C sous air contre une seule sous azote (Figure 45). La première, aux environs de 350°C, provient majoritairement d'une déshydroxylation du motif de répétition. La recombinaison de fonctions hydroxyles (Figure 24) avec un hydrogène d'un alcane adjacent engendre la formation de molécules d'eau [84], [85]. Cette dégradation correspond à une thermolyse et est indépendante de l'environnement gazeux [86] (Figure 44 et Figure 45). La seconde dégradation, proche de 560°C, correspond à un phénomène majeur de scission des chaînes polymères formant le réseau tridimensionnel [85], [87]. Cette dégradation est activée par l'atmosphère oxydante : c'est une thermo-oxydation du polymère [86]. Nous présentons ici une explication succincte des mécanismes de dégradation thermique qui sont en réalité complexes et nombreux. La différence notable entre le thermogramme des systèmes non polymérisé et polymérisé est la perte d'environ 2% en masse autour de 100-150°C. Elle a pour origine l'évaporation des solvants utilisés par le fabricant pour la dissolution des durcisseurs aminés.

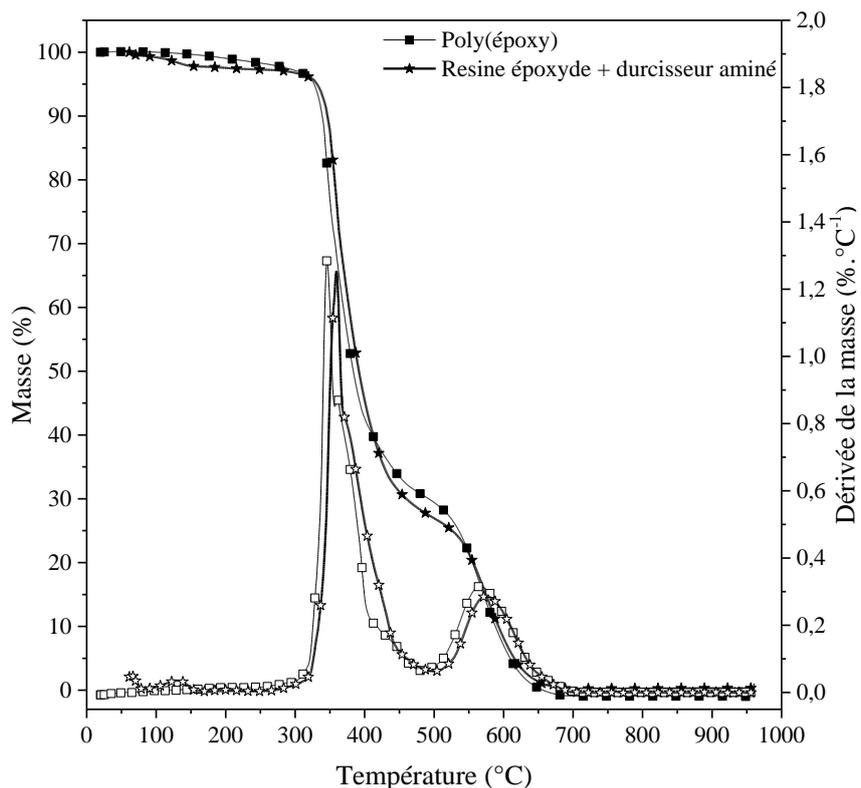


Figure 44 : Thermogrammes ATG du poly(époxy) et du mélange résine époxyde durcisseur à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air

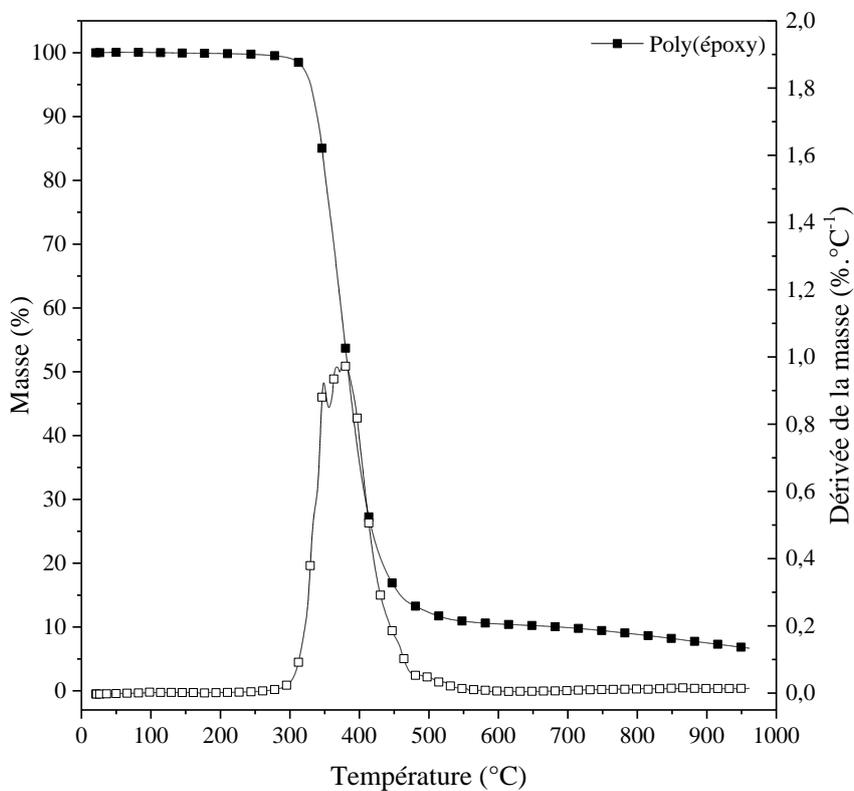


Figure 45 : Thermogrammes ATG du poly(époxy) à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote

1.2 Evènements thermiques

Les analyses ATG ont permis de déterminer l'intervalle de stabilité en température dans lequel l'analyse calorimétrique diatherme passive (ACD_p) pouvait être effectuée sans risque de décomposition. Nous ne dépasserons pas 280°C.

1.2.1 Analyse dynamique

1.2.1.1 Transitions thermiques

Dans le cadre de cette thèse, le système époxy utilisé est bi-composant, la résine époxyde est séparée du durcisseur. Un des avantages de cette configuration est qu'elle permet d'ajuster le ratio résine/durcisseur. La stœchiométrie conseillée par le fabricant est 79% de résine et 21% de durcisseur en masse. Les premières mises en œuvre de revêtements, en utilisant ce ratio, n'ont pas permis l'obtention d'un revêtement parfaitement polymérisé par un programme en température raisonnable. La valeur de transition vitreuse était bien inférieure à celle indiquée par le fabricant. Cette particularité provient de l'utilisation de solvants type acétone et éthanol solubles avec le durcisseur. Lors de la projection pneumatique du mélange (résine époxyde, durcisseur et solvant) une faible quantité de durcisseur semble être vaporisée dans l'atmosphère et ne participe pas à la réaction provoquant un déséquilibre la stœchiométrie du mélange. Pour pallier ce désagrément, la stœchiométrie a été modifiée avec un excès en durcisseur, 75/25.

L'étude de l'influence de la stœchiométrie sur les caractéristiques du système époxy avant et après polymérisation a été effectuée par ACD_p entre -120°C et 280°C à 20°C.min⁻¹ (Figure 46).

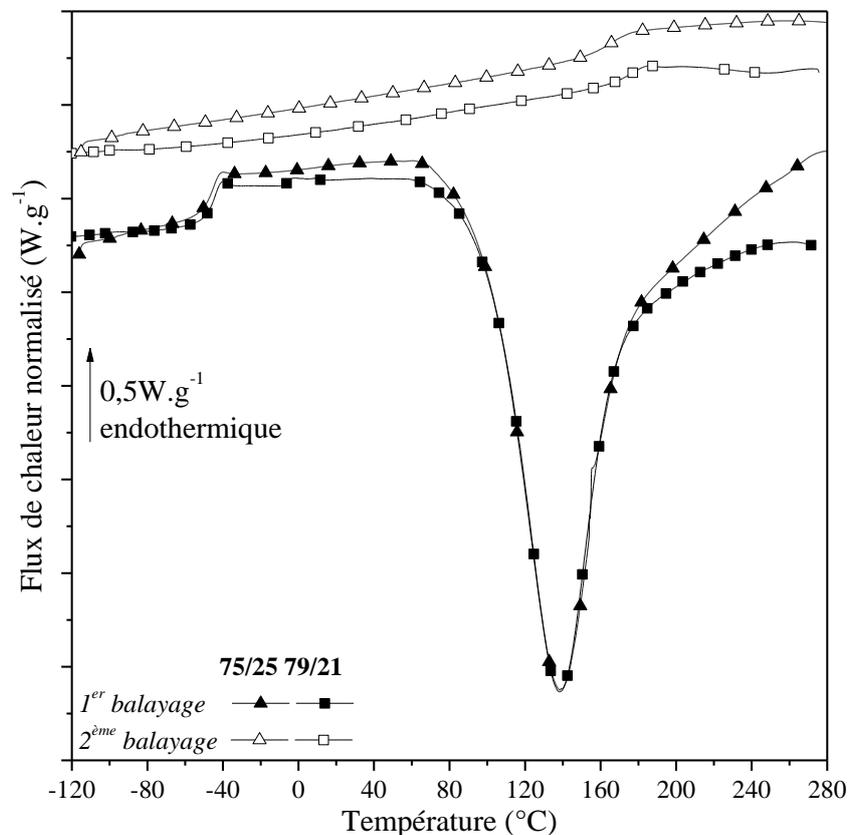


Figure 46 : Thermogrammes ACD_p systèmes époxy avec deux rapports stœchiométriques, avant et après réticulation, sous hélium à 20°C.min⁻¹

| Stœchiométrie | Balayage | T _{g0} (°C) | ΔH _{t=0} (J.g ⁻¹) | T _g (°C) | ΔC _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹) |
|---------------|------------------|----------------------|--|---------------------|---|
| 79 / 21 | 1 ^{er} | -45,2 (0,1) | 269 (17) | / | 0,69 (0,01) |
| | 2 ^{ème} | / | / | 174 (2) | 0,31 (0,02) |
| 75 / 25 | 1 ^{er} | -47,8 (0,1) | 370 (30) | / | 0,65 (0,01) |
| | 2 ^{ème} | / | / | 163 (1) | 0,43 (0,01) |

Tableau 5 : Caractéristiques thermiques du système époxy avec deux stœchiométries (incertitudes de mesure entre parenthèses)

Le thermogramme de la Figure 46 et ses caractéristiques thermiques associées (Tableau 5) montrent que la température de transition vitreuse, T_{g0} , du mélange époxyde non polymérisé se situe aux alentours de -45°C . La variation de capacité calorifique spécifique, ΔC_p , est de l'ordre de $0,67\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La variation d'enthalpie de polymérisation $\Delta H_{t=0}$, représentative de la quantité d'énergie produite par le système (réaction exothermique), est plus importante avec un excès de durcisseur, le nombre de réaction amines/cycles oxiranes est plus important. La valeur de température de transition vitreuse du poly(époxy), T_g , avec l'excès de durcisseur est inférieure à celle obtenue avec la proportion 79/21. L'excès de terminaisons aminées provoque une formation rapide d'un réseau tridimensionnel diminuant fortement la mobilité des chaînes. Ainsi, le nombre de séquences « bloquées » n'ayant pas réagi est plus important, ce qui provoque un réseau 3D moins dense en nœuds de réticulation et explique cette diminution de valeur de T_g . La variation de capacité calorifique associée à la transition vitreuse est moins importante dans le cas du rapport 79/21, cette variation est un des marqueurs de la quantité de séquences mobiles dans la matrice polymère.

1.2.1.2 Degré d'avancement

Le « temps d'utilisation » (pot life en anglais) permet de connaître la durée pendant laquelle un mélange résine thermodurcissable - durcisseur peut être utilisé avant de devenir trop visqueux. Le système époxyde a été conditionné dans des coupelles échantillons en aluminium (Figure 32) à différentes températures, 30°C , 40°C , 50°C et 60°C . La masse introduite par coupelle est d'environ 10mg, elles sont prélevées toutes les trente minutes et une ACD_p est effectuée entre 20 et 280°C à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous hélium. Une diminution de la variation de l'enthalpie de polymérisation en fonction du temps est observée. L'avancement de la réaction au cours du temps est calculé via l'équation 48.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{t=0} - \Delta H_t}{\Delta H_{t=0}} \quad 48$$

Avec α le degré d'avancement relatif de la réaction, $\Delta H_{t=0}$ la valeur de variation d'enthalpie de réaction du système à 0 minute et ΔH_t la variation d'enthalpie de réaction à un temps spécifique t .

La Figure 47 montre l'influence de la modification de la stœchiométrie sur le degré de conversion maximum pour différentes températures de stockage. Plus la température augmente plus le taux de conversion atteint devient important. L'excès de durcisseur se répercute sur le taux de conversion maximum qui est inférieur de 9% environ pour une même isotherme. Cette différence a une origine similaire à celle de la variation de T_g . La formation rapide d'un réseau 3D induit une grande quantité de chaînes qui ne peuvent réagir à cause de l'augmentation importante de la viscosité du système qui diminue leur mobilité.

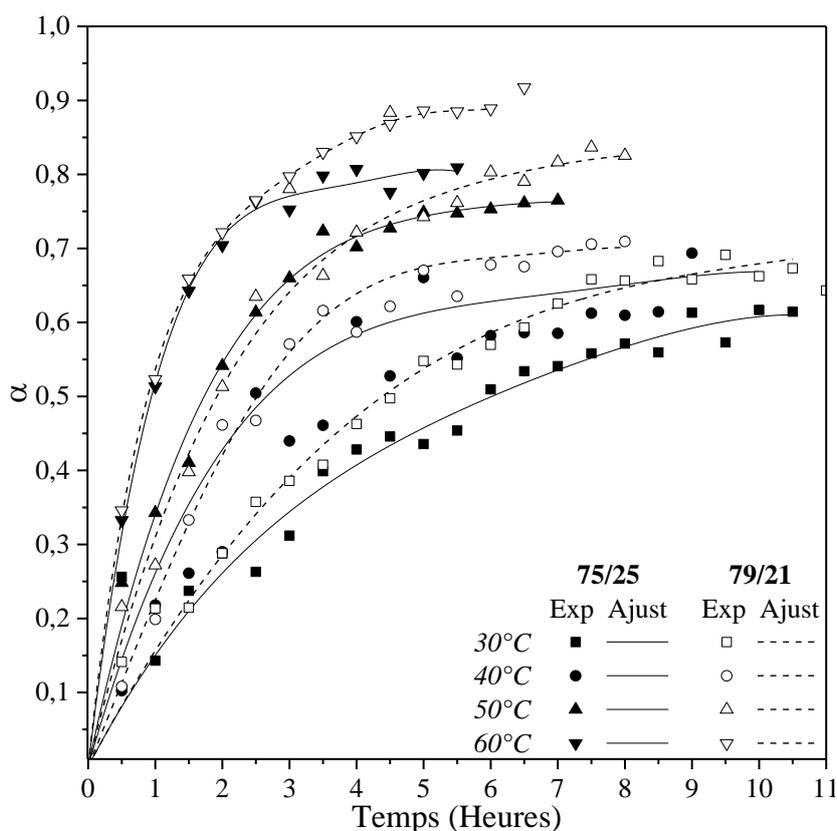


Figure 47 : Degré d'avancement relatif de la réaction en fonction du temps pour deux stœchiométries à différentes températures, obtenu par ACD dynamique

1.2.2 Analyse isotherme

1.2.2.1 Degré d'avancement

L'influence de la stœchiométrie sur le degré d'avancement a également été étudiée par analyse isotherme. Contrairement à la méthode dynamique, une seule coupelle est nécessaire pour chaque isotherme en température. Les degrés de conversion maximums sont similaires à ceux obtenus par analyse dynamique (Figure 48). Cependant, une modification du comportement thermique est observée pour les isothermes inférieures ou égales à 40°C. La vitesse de conversion (pente initiale de la courbe $\alpha = f(t)$) varie fortement entre T=40°C et T=50°C. Ce comportement a été observé par Riccardi et al. [88] et Horie et al. [89], il a pour origine la formation d'un catalyseur de réaction durant la polymérisation. Ce catalyseur est un groupement hydroxyle qui se forme à une température supérieure à 40°C. Ce comportement est caractéristique des réactions auto-catalytiques. Il n'est pas observé en mode dynamique (Figure 47) car le balayage est effectué à une température bien supérieure, de 20 à 280°C, au minimum nécessaire à sa formation.

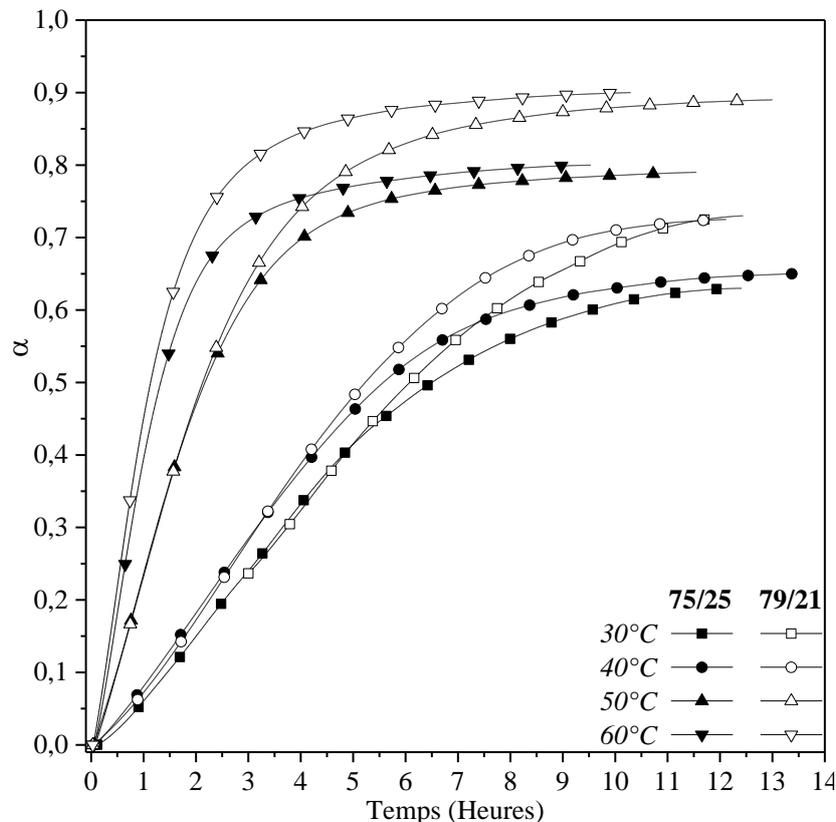


Figure 48 : Degré d'avancement relatif de la réaction en fonction du temps pour deux stœchiométries à différentes températures, obtenu par ACD_p isotherme

1.2.2.2 Cinétique de réticulation

L'analyse isotherme permet d'obtenir un échantillonnage plus important du flux de chaleur en fonction du temps que la mesure dynamique pour laquelle il est nécessaire de changer d'échantillon toutes les 30 minutes. Le calcul de la cinétique de réticulation peut être effectué dès les premiers instants de la réaction en fonction du degré d'avancement relatif. Il existe de nombreux modèles analytiques permettant d'extraire les paramètres physiques qui décrivent l'évolution de la réaction. Dans le cadre de cette étude, l'ajustement des points expérimentaux a été effectué grâce à un modèle auto-catalytique (équation 50) [90], [91].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_{t=0}} \quad 49$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad 50$$

Avec $\frac{d\alpha}{dt}$ la valeur de cinétique de réticulation (min^{-1}), k la constante de vitesse dépendante de la température suivant une loi d'Arrhenius, m et n représentent les ordres partiels de réaction ne dépendant pas de la température et α_{max} le degré de conversion maximum pour chaque isotherme sélectionnée (30 à 60°C).

La Figure 49 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps de la réaction de réticulation du mélange résine époxyde durcisseur en mode isotherme à 60°C. L'aire sous le pic représente la variation d'enthalpie totale de réaction.

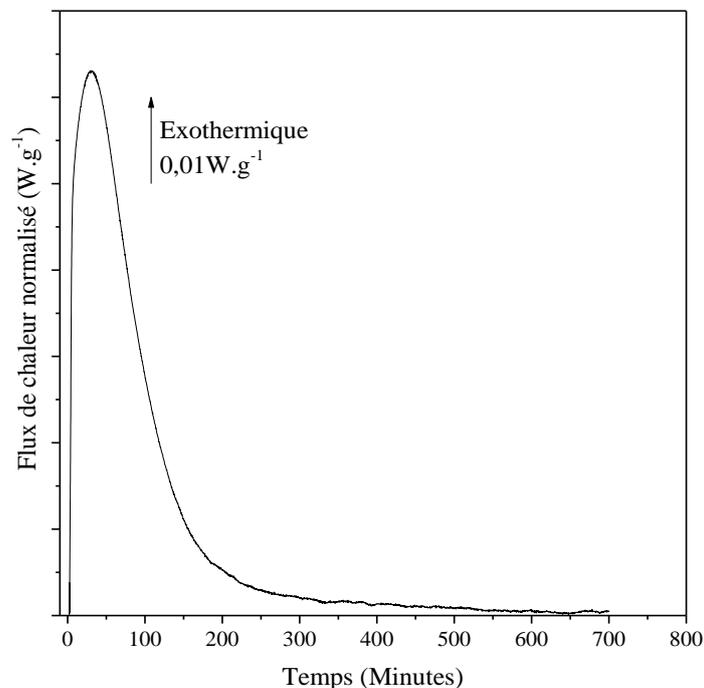


Figure 49 : Thermogramme ACDp du flux de chaleur en fonction du temps du système époxy en mode isotherme à 60°C

L'équation 49 permet de calculer la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement relatif. Les points expérimentaux sont ajustés par le modèle auto-catalytique et les paramètres de réaction sont déterminés (Figure 50 et Tableau 6).

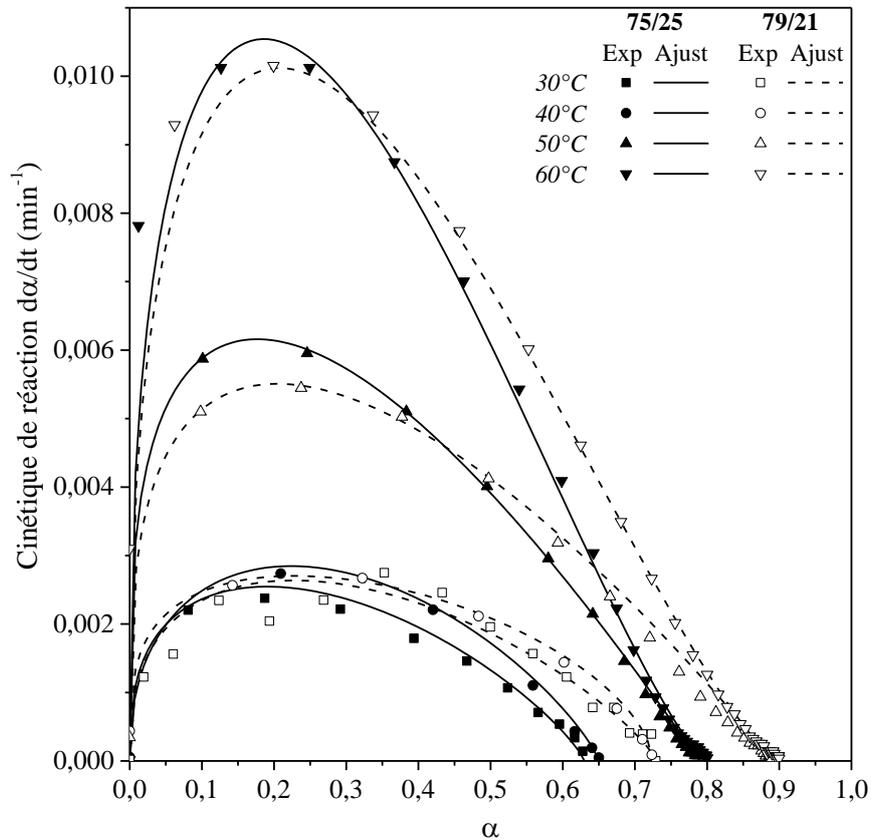


Figure 50 : Cinétique de réticulation en fonction de l'avancement relatif de réaction à différentes isothermes pour deux stœchiométries

| Stœchiométrie | T (°C) | k | m | n |
|---------------|--------|-----------------|---------------|---------------|
| 75 / 25 | 30 | 0,0052 (0,0002) | 0,352 (0,002) | 0,814 (0,003) |
| | 40 | 0,0063 (0,0002) | 0,424 (0,002) | 0,808 (0,002) |
| | 50 | 0,0123 (0,0002) | 0,291 (0,003) | 1,010 (0,005) |
| | 60 | 0,0268 (0,0002) | 0,403 (0,005) | 1,320 (0,004) |
| 79 / 21 | 30 | 0,0055 (0,0004) | 0,366 (0,003) | 0,812 (0,003) |
| | 40 | 0,0047 (0,0004) | 0,274 (0,005) | 0,598 (0,004) |
| | 50 | 0,0109 (0,0002) | 0,291 (0,002) | 0,975 (0,004) |
| | 60 | 0,0259 (0,0002) | 0,401 (0,003) | 1,340 (0,003) |

Tableau 6 : Paramètres cinétiques à différentes températures pour deux stœchiométries (incertitudes entre parenthèses)

Les paramètres relevés dans le Tableau 6 montrent un comportement complexe avec la température. k , la constante de vitesse, augmente en suivant une loi d'Arrhenius [90], [92]. Les ordres partiels de réaction m et n varient en fonction de la température du milieu mais ils n'en dépendent pas directement. Leur évolution traduit le comportement physico-chimique de la matrice durant la réaction de réticulation.

Le paramètre m est le marqueur du début de la réaction auto-catalytique, plus sa valeur tend vers 0, plus la réaction auto-catalytique a lieu rapidement. Les résultats du Tableau 6 ne permettent pas d'observer une réelle tendance, cela est lié aux « faibles » températures des isothermes qui ne permettent pas une formation très importante de catalyseur.

Le paramètre n traduit l'augmentation de la viscosité du système lors de la réaction de réticulation, la transition entre le caractère auto-catalytique et le phénomène de diffusion en fin de réaction [89], [93]. Quand n devient supérieur à 1, la cinétique et donc la mobilité des chaînes diminuent rapidement, la quantité de nœuds de réticulation atteint une valeur maximale pour une isotherme donnée. Les données expérimentales (Tableau 6) confirment ce comportement pour les plus hautes températures, n devient supérieur à 1. L'augmentation de la température provoque une formation plus rapide du réseau tridimensionnel et le phénomène de diffusion apparaît plus tôt (Figure 50) [94]. La Figure 50 illustre l'influence de la variation de la stœchiométrie entre résine époxyde et durcisseur aminé sur la cinétique de réaction. Un excès de durcisseur provoque une légère augmentation de la cinétique pour l'ensemble des isothermes étudiées.

2 Comportement mécanique dynamique

2.1 Influence de la stœchiométrie

L'AMD permet de mettre en évidence les modes de relaxation mécanique de notre matériau. Ils sont à l'origine des variations de modules conservatif G' et dissipatif G'' (Cf. Chapitre 2 - 2.4). La température des maxima des modes de relaxation est liée à la taille des entités relaxantes, leur aire est proportionnelle à l'énergie dissipée mécaniquement, soit l'amortissement.

Le thermogramme de la Figure 51 met en évidence les modules G' et G'' du poly(époxy) déshydraté. Les valeurs de module conservatif des plateaux vitreux et caoutchoutiques sont relevées dans le Tableau 7. Au-dessus de 100°C, débute la transition entre état

vitreux et état caoutchoutique, cette relaxation viscoélastique est la manifestation mécanique de la transition vitreuse.

La partie dissipative, G'' , met en avant deux relaxations : β et α associées respectivement aux relaxations de groupements aromatiques [95], [96] et hydroxypropylether [97]–[99] et à la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Cette dernière est la plus intense. Les températures du maximum des pics sont relevées dans le Tableau 7.

L'étude de l'influence de la stœchiométrie a été menée par AMD. Quatre proportions ont été sélectionnées, 70/30, 75/25, 79/21 et 80/20. La Figure 51 représente le thermogramme de la partie réelle G' et de la partie imaginaire G'' des quatre stœchiométries après trois balayages successifs permettant de figer la chimie du polymère soumis aux légères variations du degré d'avancement lors des deux premiers balayages. L'excès de durcisseur implique un décalage de T_α vers les basses températures et une diminution de la valeur de module du plateau caoutchoutique (Tableau 7).

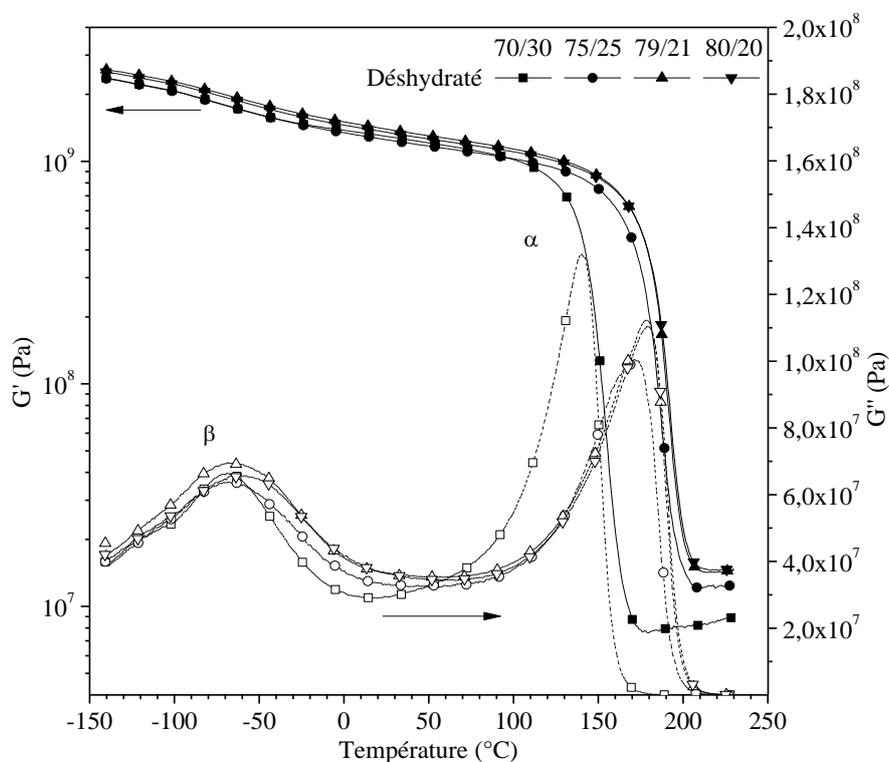


Figure 51 : Thermogrammes AMD poly(époxy) déshydraté avec quatre stœchiométries différentes

| | $G'_{g,-140^{\circ}C}$ (Pa) | $G'_{g,20^{\circ}C}$ (Pa) | $G'_{r,220^{\circ}C}$ (Pa) | T_{β} ($^{\circ}C$) | T_{ω} ($^{\circ}C$) | T_{α} ($^{\circ}C$) |
|-------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 70/30 | $2,41.10^9$ (0,06) | $1,34.10^9$ (0,04) | $0,88.10^7$ (0,04) | -68 (1) | N/A | 139 (2) |
| 75/25 | $2,2.10^9$ (0,1) | $1,21.10^9$ (0,06) | $1,22.10^7$ (0,04) | -67 (2) | N/A | 171 (0) |
| 79/21 | $2,57.10^9$ (0,01) | $1,41.10^9$ (0,01) | $1,45.10^7$ (0,02) | -67 (1) | N/A | 179 (1) |
| 80/20 | $2,51.10^9$ (0,01) | $1,37.10^9$ (0,01) | $1,44.10^7$ (0,02) | -63 (2) | N/A | 180 (0) |

Tableau 7 : Valeurs du module conservatif et températures des pics des modes de relaxation pour différentes stœchiométries (incertitudes entre parenthèses)

2.2 Influence du vieillissement hydrique

L'absorption d'eau par les matrices poly(époxy) se traduit de manière macroscopique par une variation dimensionnelle de l'échantillon, on parle communément de gonflement [100], [101]. Cette absorption provoque une modification des propriétés physiques de la matrice comme la contrainte maximale à la rupture [102]. Le mécanisme phénoménologique de diffusion dans les matrices poly(époxy) est décrit par la première loi de Fick [103], [104]. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons aux conséquences sur les propriétés physiques de la matrice.

L'absorption de l'eau dans une matrice poly(époxy) s'effectue par une diffusion au sein du réseau tridimensionnel et une attraction polaire due aux groupements chimiques type hydroxyle [105]. Des disques de poly(époxy) (épaisseur : environ 1,3mm, diamètre : 5,2cm, masse : environ 4g) ont été mis en œuvre afin de mesurer la prise en eau en fonction de la stœchiométrie. Ils ont été plongés dans de l'eau déminéralisée sans échange avec l'atmosphère extérieure à température ambiante. La Figure 52 présente l'évolution de la prise en eau en fonction du temps. L'absorption tend vers une saturation après 60 jours d'immersion. Après 392 jours, les prises en eau pour chacune des stœchiométries étudiées 70/30, 75/25, 79/21 et 80/20 sont respectivement de $4,22 \pm 0,06\%$, $3,86 \pm 0,01\%$, $3,81 \pm 0,06\%$ et $3,41 \pm 0,09\%$. Un excès de durcisseur implique des taux de conversion moins importants et un réseau 3D moins bien formé avec un volume libre plus important. Cela se traduit par la décroissance de la prise en eau avec la diminution de la part de durcisseur. Les groupements aminés sont polaires, de ce fait, la présence de molécules de DACH ou DETDA en excès et non liées peut également provoquer une absorption d'autant plus importante au sein de la matrice. La diminution du taux de conversion due à l'excès de durcisseur provoque une augmentation de prise en eau.

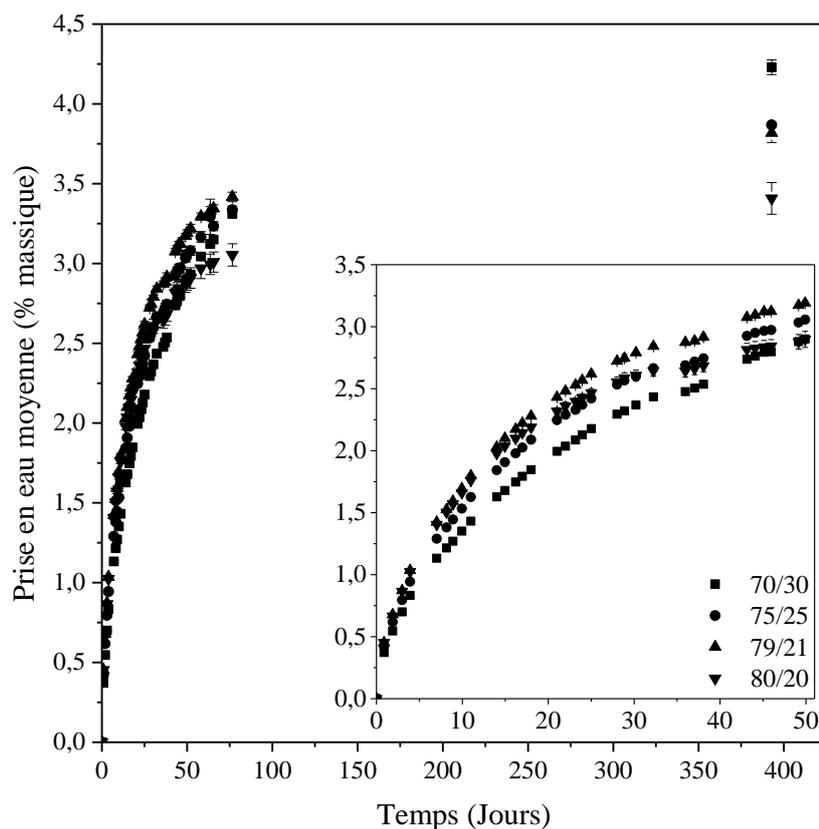


Figure 52 : Prise en eau relative d'échantillon poly(époxy) en fonction du temps pour différentes stœchiométries

La caractérisation mécanique d'échantillons parallélépipédiques avec un rapport 75/25 a été effectuée par AMD. Elle a été menée sur des échantillons déshydratés et avec une hydratation relative à saturation. Le thermogramme de la Figure 53 met en évidence les modules G' et G'' du poly(époxy) déshydraté et avec une hydratation à saturation. Les valeurs du module conservatif des plateaux vitreux et caoutchoutiques sont relevées dans le Tableau 8.

La partie dissipative, G'' , met en avant un mode de relaxation supplémentaire, ω , associé à la relaxation des hétérogénéités de réseau [106]–[108]. Les températures du maximum des pics sont relevées dans le Tableau 8. En présence d'eau, les maxima des pics sont décalés vers les plus basses températures.

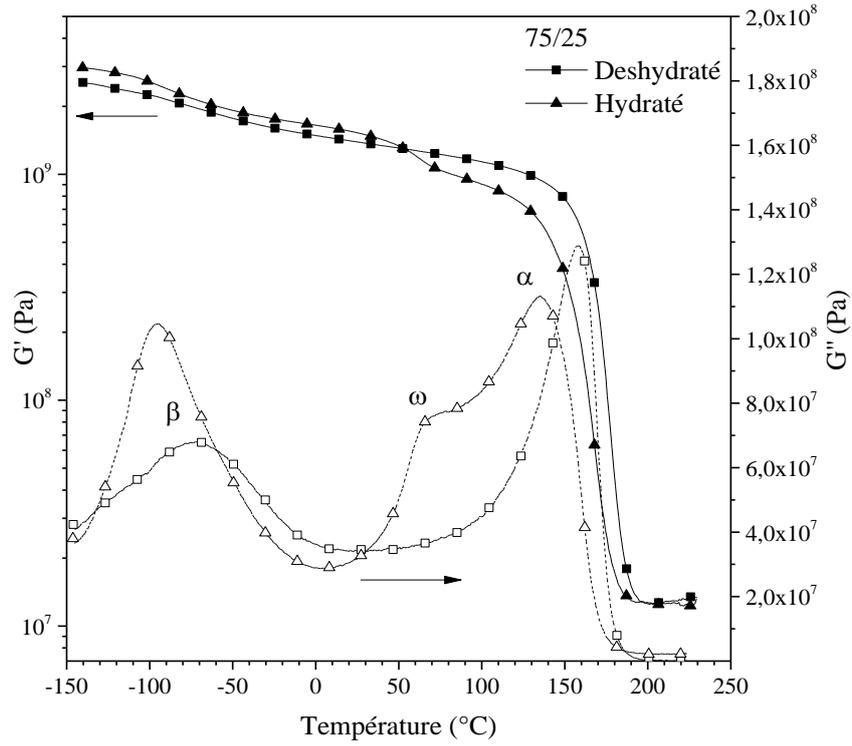


Figure 53 : Thermogrammes AMD poly(époxy) 75/25 déshydraté et hydraté

| | $G'_{g,-140^{\circ}C}$ (Pa) | $G'_{g,20^{\circ}C}$ (Pa) | $G'_{r,220^{\circ}C}$ (Pa) | T_{β} (°C) | T_{ω} (°C) | T_{α} (°C) |
|------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Déshydraté | $2,6 \cdot 10^9$ | $1,4 \cdot 10^9$ | $1,3 \cdot 10^7$ | -66 | N/A | 164 |
| Hydraté | $3 \cdot 10^9$ | $1,6 \cdot 10^9$ | $1,2 \cdot 10^7$ | -89 | 84 | 141 |

Tableau 8 : Valeurs du module conservatif et températures des pics des modes de relaxation du poly(époxy) dans une configuration déshydratée et hydratée

3 Comportement diélectrique dynamique

3.1 Influence de la stœchiométrie

L'étude de l'influence de la stœchiométrie résine époxyde/durcisseur a été menée par SDD sur des échantillons avec trois stœchiométries différentes à l'état déshydraté : 70/30, 75/25 et 80/20. Les cartes de relaxation obtenues sont composées de la partie dissipative de la permittivité diélectrique, ϵ'' , de l'échantillon en fonction du logarithme de la fréquence du signal sinusoïdale et de la température. La manifestation diélectrique du mode α est suivie d'un front de conductivité lié au flux de charges [109], ce phénomène a été observé pour différentes matrices polymères [110], [111]. Après le traitement analytique de Kramers Kronig (équation 34), qui permet de recalculer la valeur de ϵ'' en fonction de ϵ' , deux modes de relaxation apparaissent nettement. Nous avons indexé ces modes par analogie avec ceux observés lors de l'analyse mécanique dynamique (Figure 55) sans préjuger de leur origine moléculaire. Le phénomène isolé α présente une amplitude de la valeur de $\Delta\epsilon''$ bien supérieure à la normale, environ 1, pour les configurations en excès de durcisseur (Tableau 9). De ce fait, l'analyse de ce mode est plus complexe qu'en AMD et il ne dépend plus seulement de la mobilité moléculaire. Les temps caractéristiques, déterminés grâce à l'équation paramétrique d'Havriliak-Negami (équation 33), et les variations d'enthalpie d'activation en fonction des stœchiométries pour les différents types de relaxation sont issus du diagramme de la Figure 55 et sont rassemblés dans le Tableau 9. τ_0 a pour expression analytique l'équation 35. Sa valeur pour une isotherme donnée dépend de la variation d'entropie qui décrit « le désordre moléculaire »

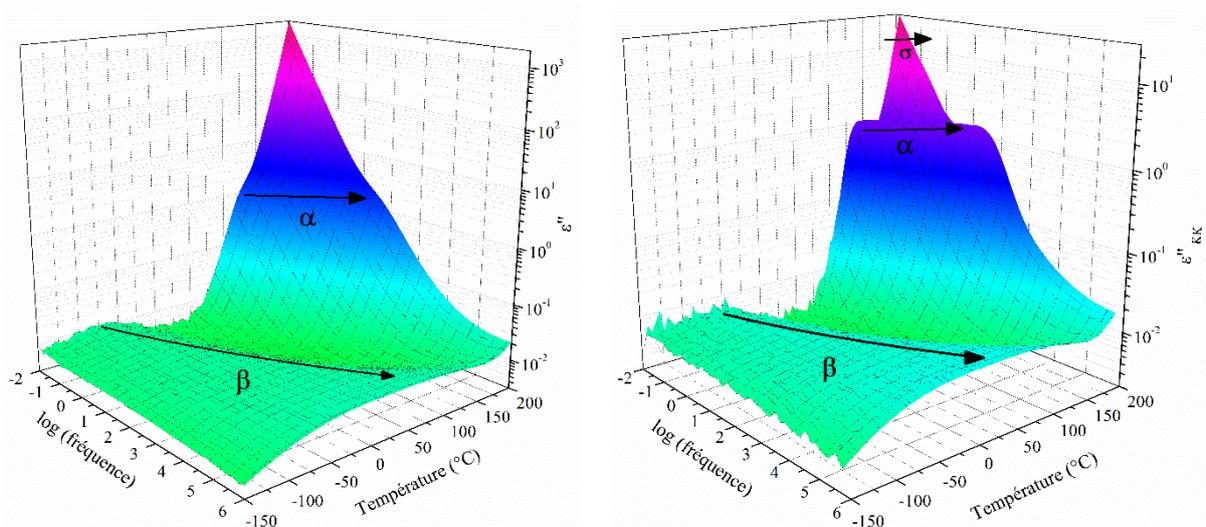


Figure 54 : Cartes des relaxations diélectriques de la partie dissipative de la permittivité du poly(époxy) (rapport 80/20) avant (gauche) et après (droite) traitement analytique de Kramers Kronig

Pour les stœchiométries 70/30 et 80/20, les points correspondant à la relaxation de type α présentent un changement de pente au voisinage de la T_g mesurée par ACDp (Figure 56 et Tableau 10). Cette évolution notable du temps de relaxation traduit une discontinuité de la variation d'enthalpie d'activation.

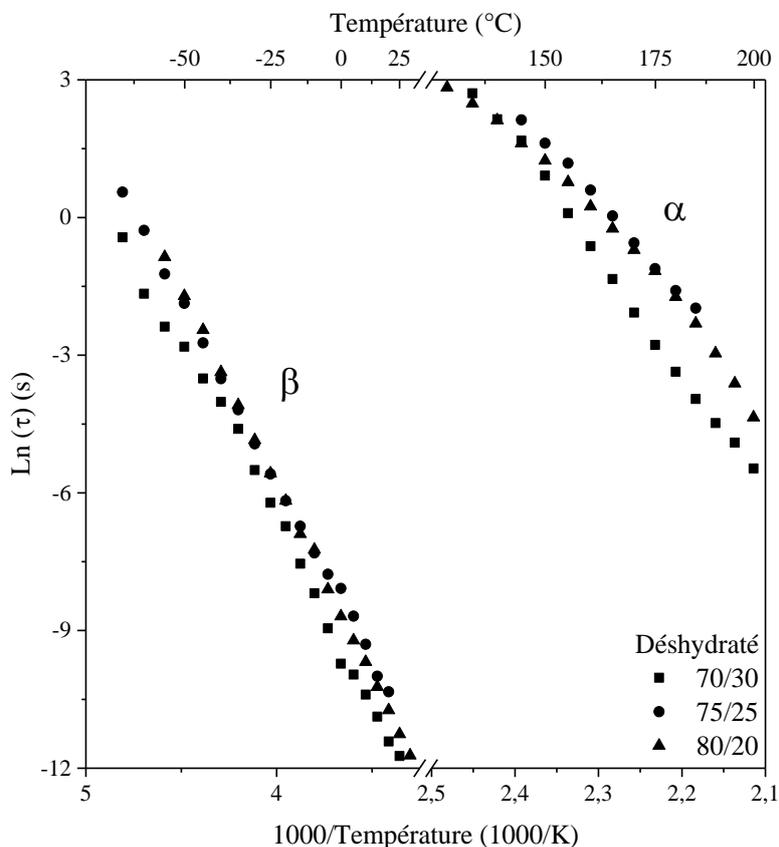


Figure 55 : Diagrammes d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique du poly(époxy) à l'état déshydraté pour différentes stœchiométries

| Contribution | 70/30 | | 75/25 | | 80/20 | |
|---|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) |
| α | $8,3 \cdot 10^{-24}$ | 187 ± 4 | $7,6 \cdot 10^{-21}$ | 169 ± 4 | $1,2 \cdot 10^{-28}$ | 234 ± 10 |
| β | $2,7 \cdot 10^{-17}$ | 66 ± 2 | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | 64 ± 1 | $6,8 \cdot 10^{-18}$ | $70,1 \pm 0,5$ |
| $\Delta \varepsilon'' \text{ mode } \alpha$ | 8 | | 17 | | 1 | |

Tableau 9 : Paramètres Arrhenius des relaxations α et β et la variation de la partie imaginaire de la permittivité ε'' à l'état déshydraté pour différentes stœchiométries

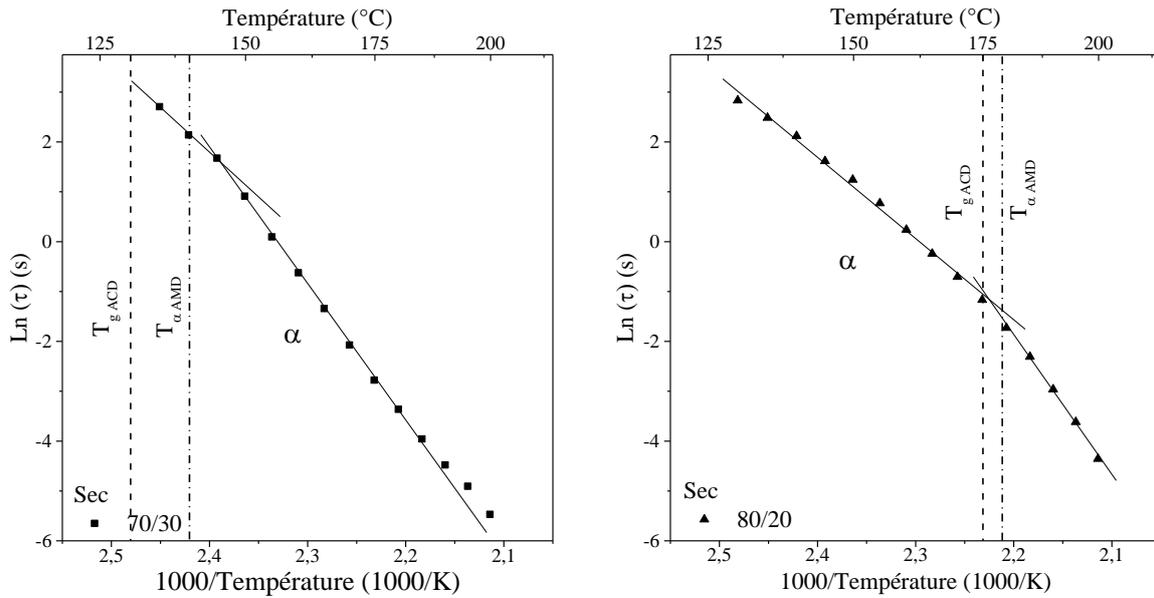


Figure 56 : Diagrammes d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique du poly(époxy) à l'état déshydraté pour deux stœchiométries

| | Domaine | 70/30 | | 80/20 | |
|--------------|------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| Contribution | | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) |
| α | $< T_{g\ ACD_p}$ | $2,6 \cdot 10^{-18}$ | 147 ± 10 | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | 135 ± 5 |
| α | $> T_{g\ ACD_p}$ | $8,3 \cdot 10^{-24}$ | 187 ± 4 | $1,2 \cdot 10^{-28}$ | 234 ± 10 |

Tableau 10 : Paramètres Arrhenius des relaxations α et β à l'état déshydraté pour différentes stœchiométries

3.2 Influence du vieillissement hydrique

La carte des relaxations diélectriques d'un échantillon de poly(époxy) après immersion dans l'eau jusqu'à saturation est présentée sur la Figure 57. Après le traitement analytique de Kramers Kronig, plusieurs phénomènes isolés sont mis en évidence.

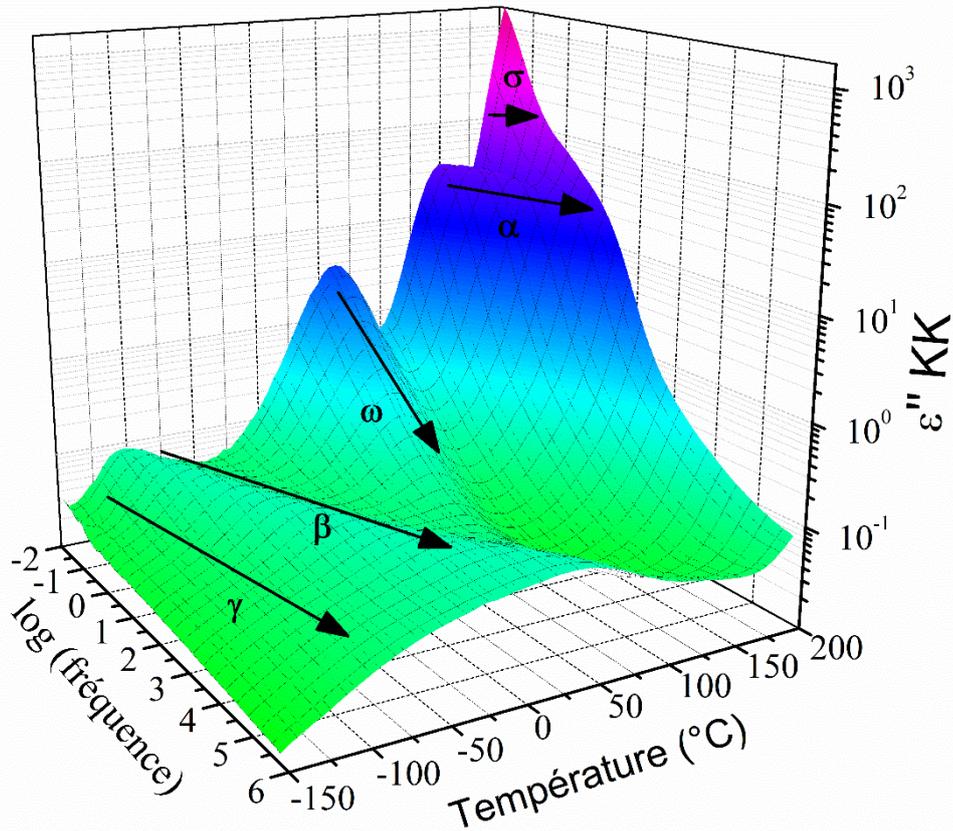


Figure 57 : Carte des relaxations diélectriques de la partie dissipative de la permittivité du poly(époxy) (rapport 75/25) à saturation en eau après une transformation analytique de Kramers Kronig

Les temps de relaxation en fonction de la température pour chaque mode sont représentés sur la Figure 58. Ces points sont déterminés à partir des valeurs de $\epsilon''(\omega, T)$ ajustées par l'équation paramétrique d'Havriliak-Negami (équation 33) pour chaque isotherme.

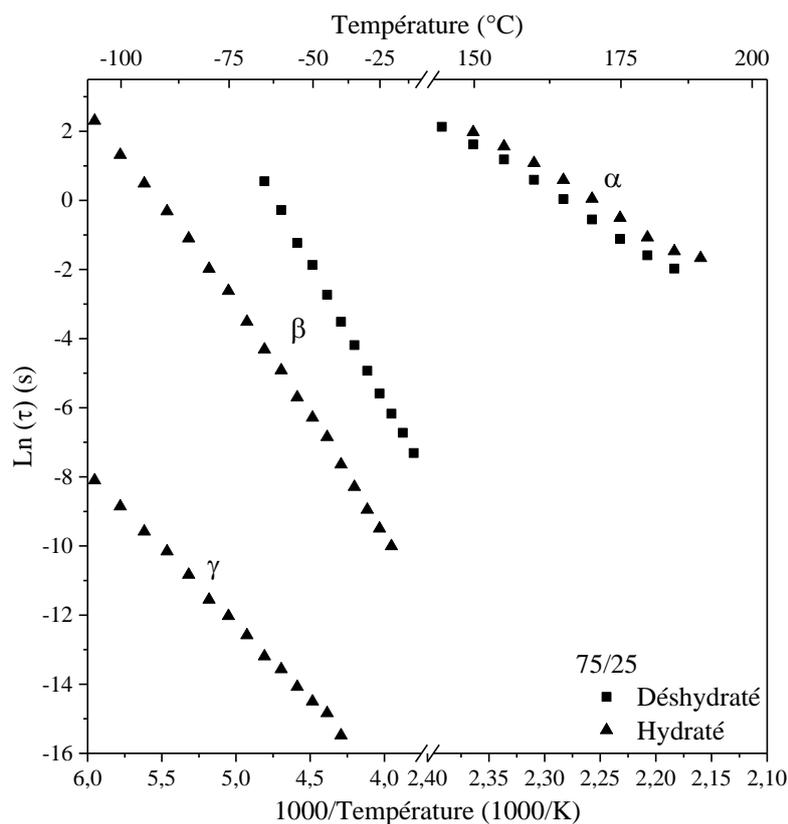


Figure 58 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique du poly(époxy) à l'état déshydraté et à saturation en eau

L'ajustement des points obtenus Figure 58 par régression linéaire permet la détermination des temps caractéristiques et de la variation d'enthalpie d'activation des relaxations diélectriques. Le mode ω ne peut être ajusté car il n'est pas résolu dans la gamme de fréquence choisie pour cette étude : le maximum de la relaxation n'est pas visible. L'analyse diélectrique dynamique montre l'influence de l'hydratation sur les temps de relaxation et les variations d'enthalpie d'activation des entités relaxantes (Tableau 11).

| Contribution | Déshydraté | | Hydraté | |
|--------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) |
| α | $7,6 \cdot 10^{-21}$ | 169 ± 4 | $4,3 \cdot 10^{-19}$ | 158 ± 6 |
| β | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | 64 ± 1 | $1,4 \cdot 10^{-15}$ | 51 ± 1 |
| γ | N/A | N/A | $1,4 \cdot 10^{-15}$ | $36,4 \pm 0,4$ |

Tableau 11 : Paramètres Arrhenius des relaxations α , β et γ à l'état déshydraté et hydraté à saturation

4 Discussion

4.1 Influence de la stœchiométrie

Le thermogramme d'AMD, Figure 51, permet de relever les températures et l'amplitude des modes de relaxation pour différentes stœchiométries. Cette analyse est à mettre en parallèle avec celle effectuée en ACD_p. L'augmentation de la part de durcisseur modifie fortement la valeur de T_{α} , une diminution de près de 40°C est observée entre la valeur obtenue pour la stœchiométrie conseillée, 79/21, et celle en excès de durcisseur, 70/30. La valeur du module caoutchoutique, G'_r (à T=220°C) est presque divisée par deux sous l'effet d'un excès de durcisseur (Tableau 7). Dans le cas du poly(époxy), la variation de la valeur du plateau caoutchoutique est révélatrice de la densité de nœuds qui composent le réseau tridimensionnel. La contribution β évolue peu, il est difficile de tirer une conclusion sur la diminution de sa température avec l'augmentation de la part de durcisseur. Cette évolution pourrait être due à la prévalence de la contribution des groupements hydroxypropylether sur celle des cycles diphenyle de la résine époxyde, provoquée par un réseau formé différemment du fait de l'excès de durcisseur.

L'analyse par SDD de ces différentes configurations (Figure 55 et Tableau 9) permet également de mettre en évidence l'influence de la stœchiométrie sur les modes de relaxation diélectrique de la matrice poly(époxy). Comme observé en AMD pour le mode β , les valeurs obtenues après ajustement des données du diagramme d'Arrhenius ne permettent pas de déterminer une tendance dans l'évolution des paramètres.

Les cartes des relaxations diélectriques traitées par la méthode analytique de Kramers Kronig en fonction des taux de charge montrent une augmentation, pour le mode α , de $\Delta\epsilon''$ avec l'excès de durcisseur. Compte tenu des valeurs mesurées pour $\Delta\epsilon''$ dans la plupart des polymères (inférieure à 1), le phénomène observé ne peut pas correspondre uniquement à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Pour les échantillons avec un excès de durcisseur, la valeur de $\Delta\epsilon''$ est multipliée par plus de 10 (Tableau 9). La manifestation du phénomène isolé α ne peut être seulement attribuée à de la mobilité moléculaire. Sur les diagrammes d'Arrhenius des Figure 55 et Figure 56, un changement de pente est observé pour la relaxation α proche de la T_{gACD} et $T_{\alpha AMD}$. Ce changement de pente pourrait être attribué à une modification de la taille et du type d'entités mobiles. A la transition vitreuse, les entités mobiles voient leur degré de liberté augmenter, la taille des entités en mouvement devient plus importante. Dans le cas présent, la modification de la pente et les importantes valeurs de $\Delta\epsilon''$

pourraient être expliquées par le passage d'un régime de diffusion d'électrons à un régime de diffusion de protons. Cette hypothèse est appuyée par la forte augmentation de la variation d'enthalpie d'activation qui se manifeste par le changement de pente au voisinage de T_g (Tableau 10). Il est intéressant de souligner que la valeur de l'enthalpie d'activation mesurée à l'état caoutchoutique est comparable à celles reportées dans la littérature pour la diffusion des ions [112]. Pour la suite de la discussion, dans le cas de la relaxation α , les valeurs d'ajustement ont été prises à l'état caoutchoutique. Ces paramètres d'ajustement varient largement en fonction de la stoechiométrie. Une diminution suivie d'une réaugmentation de la variation d'enthalpie d'activation sont observées avec l'évolution de la stoechiométrie. L'ACD_p a mis en évidence que l'excès en durcisseur modifie la structure physique du réseau tridimensionnel. Le rapport résine/durcisseur optimal conseillé par le fournisseur est 79/21, l'échantillon avec la proportion 80/20 est proche de ce rapport et l'ajustement des points expérimentaux en SDD indique que la variation d'enthalpie d'activation est maximale pour ce rapport. Dans le cas présent, ces résultats sont en accord avec l'ACD_p et l'AMD. La densité de nœuds de réticulation est plus importante et la quantité de chaînes pendantes et de molécules de durcisseur libres plus faible. Lorsque la proportion en durcisseur augmente (75/25), la variation d'enthalpie d'activation relative à la relaxation α diminue : c'est la signature d'un réseau tridimensionnel moins dense en nœuds de réticulation, ce qui est en accord avec l'AMD (Figure 51 et Tableau 7). La tendance s'inverse avec l'augmentation du taux en durcisseur (70/30). La légère réaugmentation (par rapport à 75/25, Tableau 9) peut être liée aux interactions physiques dues aux entités n'ayant pu réagir (molécules de durcisseur, cycles oxiranes).

4.2 Influence de l'hydratation

L'augmentation du taux d'hydratation dans la matrice polymère a plusieurs conséquences. La Figure 53 et le Tableau 8 illustrent cette influence par le décalage et l'apparition du mode de relaxation ω : la diminution de la valeur de T_α et la variation de la valeur du plateau vitreux à -140°C . Ces modifications sont dues aux interactions physiques avec les molécules d'eau qui pénètrent dans la matrice. Les groupements hydroxypropylether formés par réaction de l'amine sur le cycle oxirane sont électronégatifs et ont une affinité avec les molécules d'eau, ce qui explique une relaxation mécanique d'autant plus marquée à basse température au moment de la scission des liaisons hydrogène. Le thermogramme de la Figure 53 montre l'influence de l'hydratation sur la relaxation β . En présence d'eau, le maximum du pic de la partie

dissipative du module mécanique est diminué de 23°C. Cette variation pourrait être expliquée par l'origine duale du mode β . D'une part l'influence de la mobilité des cycles diphenyle de la résine époxyde et d'autre part celle des groupements hydroxypropylether formés lors de la réaction de polymérisation. Les molécules hydroxyle présentes sur les groupements hydroxypropylether sont polaires et sensibles à l'hydratation. Leur taille est inférieure à celle des cycles diphenyle ce qui implique une exaltation de la relaxation à plus basse température.

La SDD met en évidence ce comportement (Figure 58). La variation d'enthalpie d'activation est réduite de 20% due à la plastification du mode β en présence d'eau [113]. Les valeurs d'énergie d'activation sont en accord avec la littérature [113], [114]. La carte de relaxation diélectrique de la Figure 57 et le diagramme d'Arrhenius de la Figure 58 montrent la présence d'un mode de relaxation γ . C'est un mode très basse température caractéristique de petites entités. Il semble être exalté par la présence d'eau. Cependant, nous ne pouvons pas vraiment statuer sur son origine moléculaire. Cette présence en condition hydratée pourrait être expliquée par le décalage du mode β vers les plus basses températures qui induirait un effet « collaboratif » et ferait ressortir ce mode sur la carte.

Le mode ω est stimulé par la présence d'eau (Figure 53 et Figure 57). La détermination de l'influence de l'hydratation a été effectuée pour un poly(époxy) avec un excès de durcisseur. L'ACD_p a permis de montrer l'influence de la stœchiométrie sur la formation du réseau 3D. Les molécules aminées du durcisseur n'ayant pas réagi sont piégées dans la matrice, il en est de même pour les chaînes pendantes avec une terminaison oxirane. Ces deux entités ont un caractère polaire et une affinité importante avec l'eau. Nous pensons que la relaxation ω est principalement due à ces deux types d'hétérogénéité, ce qui explique en partie l'absence de pic à l'état déshydraté (Figure 53).

Tout comme T_β , T_α diminue de plus de 20°C en présence d'eau. Le mode de relaxation α est plastifié par l'eau ce qui facilite la mobilité moléculaire et implique une diminution de sa température caractéristique (Figure 53). Ce comportement est traduit en SDD par une diminution de 7% de la variation d'enthalpie d'activation en présence d'eau.

4.3 Origine moléculaire des modes de relaxation

Le taux d'avancement ainsi que la cinétique de réaction sont dépendants de la stœchiométrie résine/durcisseur. L'excès de durcisseur mène à une formation trop rapide d'un réseau tridimensionnel, les nœuds de réticulation formés bloquent la mobilité des chaînes polymères empêchant leur réaction avec les molécules de durcisseur. Pour notre système, l'excès de durcisseur implique deux conséquences qui sont liées : la diminution du taux de conversion et de la température de transition vitreuse mesurée par ACD_p . Cela se traduit par une plus grande quantité de chaînes pendantes et de molécules de durcisseur ne participant pas à la rigidification du réseau.

Le mode γ détecté à basse température en SDD sur un échantillon hydraté traduit l'existence d'une mobilité vibrationnelle de très faible amplitude.

L'AMD met en évidence les variations du module conservatif en fonction de la température. La partie dissipative met en évidence les modes de relaxation et l'énergie dissipée. Dans le cas du poly(époxy) étudié, le mode β est dû à une double contribution : d'une part à la mobilité des cycles aromatiques composant la résine époxyde utilisée [95], [96] et d'autre part, celle des groupements hydroxypropylether formés par réaction de l'amine sur le cycle oxirane [97]–[99].

L'origine du mode ω est sujet à discussion, il peut être dû à la présence d'hétérogénéités, comme des chaînes pendantes ou des produits de réaction [106]. Pour certains auteurs, cette relaxation est associée à la mobilité de séquences de chaînes pouvant impliquer des groupements hydroxyéthers dans les zones fortement réticulées de la matrice [107], [108].

Le mode α observé en AMD représente la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Cette relaxation délocalisée traduit la mobilité de séquences de chaîne de quelques nanomètres libérées par l'augmentation des degrés de liberté du réseau au passage de la transition vitreuse. De par son intensité, l'origine du mode α en SDD est plus complexe. Plusieurs contributions interviennent : la mobilité moléculaire observée en relaxation mécanique, la mobilité des électrons (à l'état vitreux) et celle des ions (à l'état caoutchoutique) libérés par cette agitation moléculaire.

Chapitre 4 - Composites hybrides Poly(époxy)/Fils submicroniques d'argent

Ce chapitre aborde l'influence des fils submicroniques sur les propriétés thermiques, mécaniques et électriques du composite hybrides Poly(époxy)/Fils submicroniques d'argent.

1 Comportement thermique

1.1 Stabilité thermique

1.1.1 Détermination des taux de charge

La mise en œuvre des revêtements nanocomposites conducteurs poly(époxy)/AgNWs est effectuée par projection pneumatique. Les proportions des composants sont déterminées préalablement par calcul. La quantité d'AgNWs dispersée dans l'éthanol est prélevée puis incorporée dans la résine époxyde avant l'ajout du durcisseur. L'homogénéisation par agitation mécanique et ultrasonore est utilisée pour conserver le protocole de mise en œuvre le plus proche de celui utilisé pour l'application du revêtement conducteur.

Une ATG sous azote est effectuée sur une partie du composite final afin de confirmer le taux de charge effectif de la température ambiante à 1000°C à 20°C.min⁻¹. Les masses du thermogramme ATG de la Figure 59 ont été normalisées par rapport à la masse obtenue avec la matrice poly(époxy) à 1000°C pour une lecture directe du taux de charge massique en AgNWs.

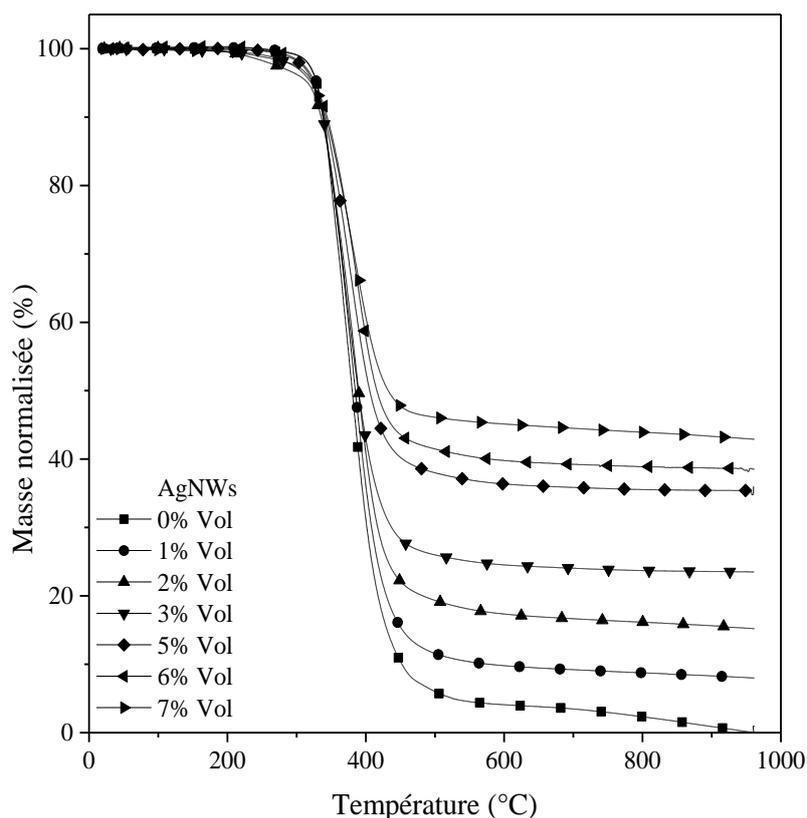


Figure 59 : Thermogrammes d'ATG du poly(époxy) et des composites poly(époxy)/AgNWs sous azote à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

| Taux volumique/massique théorique % | Taux massique expérimental % | Ecart % |
|--|---------------------------------|------------|
| 1/8,8 | 8 | 9 |
| 2/16,3 | 15 | 8 |
| 3/22,8 | 24 | 5 |
| 5/33,4 | 35 | 5 |
| 6/37,9 | 38,5 | 1,5 |
| 7/41,8 | 43 | 3 |

Tableau 12 : Taux de charge théorique et expérimental composite poly(époxy)/AgNWs déterminés par ATG

En fin de dégradation, les taux massiques d'argent expérimentaux sont proches des taux théoriques (Tableau 12), l'ATG étant précise à 1%. Ces résultats démontrent que la projection pneumatique utilisée dans ce travail permet d'obtenir un revêtement avec une dispersion homogène des AgNWs.

1.1.2 Stabilité thermique du composite

La Figure 60 présente l'influence des fils submicroniques sur la stabilité thermique des composites. L'augmentation du taux de charge implique un décalage du début de la dégradation thermique vers les plus basses températures. Cependant, la cinétique de dégradation est plus lente avec l'augmentation du taux de charge. Ce phénomène a déjà été observé avec des charges conductrices d'argent de type flakes et fils dans une matrice poly(époxy) [115], [116]. Ces variations pourraient être causées par l'augmentation de la conductivité thermique provoquée par l'insertion des AgNWs [60] dans la matrice polymère.

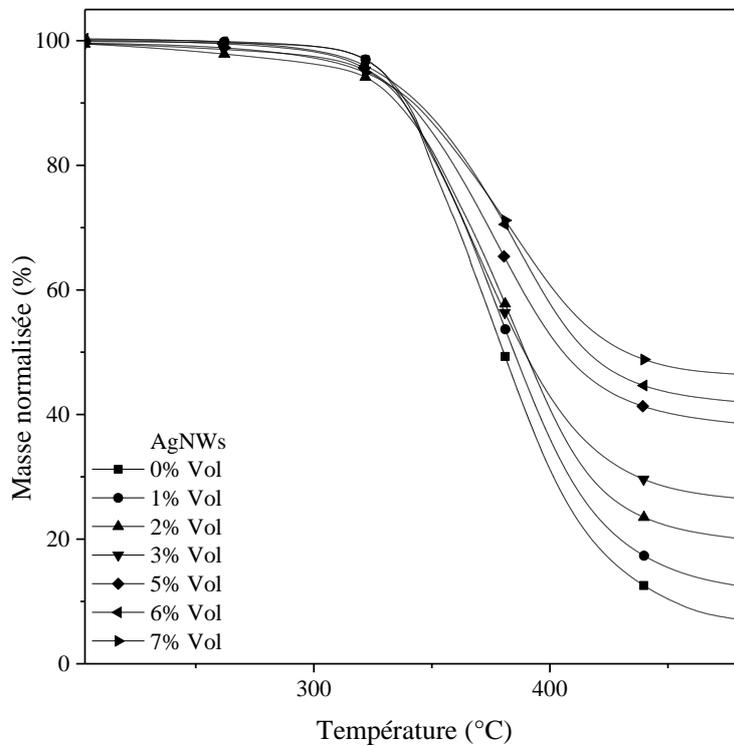


Figure 60 : Thermogrammes ATG de la stabilité thermique du poly(époxy) et des composites poly(époxy)/AgNWs sous azote à 20°C.min⁻¹

1.2 Evènements thermiques : influence des fils submicroniques d'argent

1.2.1 Analyse dynamique

1.2.1.1 Influence de la mise en œuvre

Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier que l'éthanol ajouté lors de la mise en œuvre ne modifiait pas l'enthalpie de polymérisation du mélange résine époxyde/durcisseur aminé. Trois configurations ont été testées :

- Mélange époxyde/durcisseur (75/25).
- Mélange époxyde/durcisseur (75/25) pour lequel la résine a été étuvée à 100°C pendant 20 minutes.
- Mélange époxyde/durcisseur (75/25) pour lequel la résine a été mélangée avec de l'éthanol (15% en masse) puis étuvée à 100°C pendant 20 minutes.

Pour chacune d'elles, le durcisseur est ajouté lorsque la résine époxyde est à température ambiante. Les thermogrammes de la Figure 61 ne montrent aucune modification suite aux traitements thermique et chimique de la résine époxyde, la variation d'enthalpie de polymérisation est de $360 \pm 20 \text{ J.g}^{-1}$.

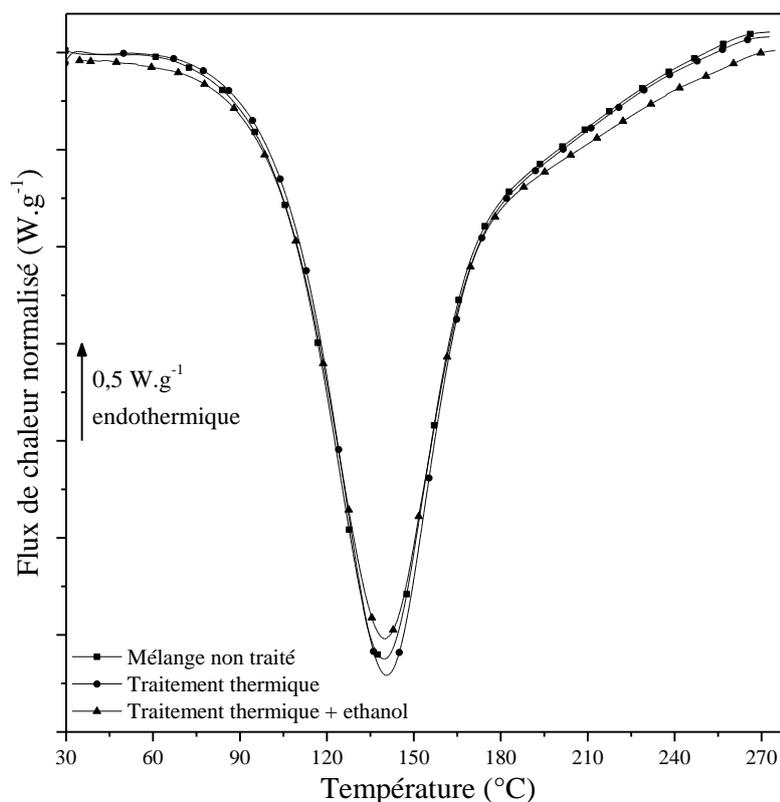


Figure 61 : Thermogrammes ACD_p réticulation systèmes époxy avant et sans traitement thermique et chimique de la résine époxyde, sous hélium à 20°C.min⁻¹

1.2.1.2 Structure physique

L'étude de l'influence des fils submicroniques d'argent sur la structure physique du poly(époxy) a été effectuée pour un taux de 1% en volume (8,8% en masse). Au-dessus de cette valeur, le mélange résine époxyde/durcisseur/AgNWs devient trop visqueux pour être homogène à l'échelle de l'échantillon utilisé et les valeurs d'enthalpie de polymérisation déterminées sont peu reproductibles. Enfin, l'ajout de solvant n'est pas envisageable car l'évaporation de l'éthanol masque les événements thermiques de la réaction de polymérisation. Pour la suite de cette étude, la stœchiométrie choisie est 75/25.

| Taux de charge volumique AgNWs | Balayage | T _{g0} (°C) | ΔH _{t=0} (J.g ⁻¹) | T _g (°C) | ΔC _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹) |
|--------------------------------|------------------|----------------------|--|---------------------|---|
| 0% | 1 ^{er} | -47,8 (0,1) | 370 (30) | / | 0,65 (0,01) |
| | 2 ^{ème} | / | / | 163 (1) | 0,43 (0,01) |
| 1% | 1 ^{er} | -53,6 (0,2) | 313 (14) | / | 0,72 (0,04) |
| | 2 ^{ème} | / | / | 156 (1) | 0,44 (0,01) |

Tableau 13 : Caractéristiques thermiques de la matrice poly(époxy) pour deux taux de charge (incertitudes entre parenthèses). Le flux de chaleur a été normalisé par rapport à la quantité de polymère pour le composite à 1% volumique

L'enthalpie de polymérisation de la matrice chargée en AgNWs est inférieure à celle de la matrice non chargée (Tableau 13). Cette différence peut être attribuée à la gêne stérique entre les AgNWs et les groupements diphenyles de la résine époxyde. La mobilité des séquences est réduite et le nombre de nœuds de réticulation formés pendant la réaction de réticulation est moins important.

Les valeurs de T_{g0} et T_g évoluent de la même manière. Une légère diminution est observée dans le cas de la matrice chargée à 1% volumique, cette différence peut être expliquée par une meilleure conductivité thermique. Pour T_{g0}, cela permet une mobilité des chaînes à plus basse température. Pour T_g, la plus grande conductivité thermique amenée par l'insertion des AgNWs pourrait accélérer la cinétique de polymérisation et induire la présence de défauts au sein du réseau 3D créé. Cette observation s'ajoute à l'encombrement stérique qui provoque une diminution du taux de conversion d'environ 2% à 30°C contre 10% à 60°C. (Figure 62).

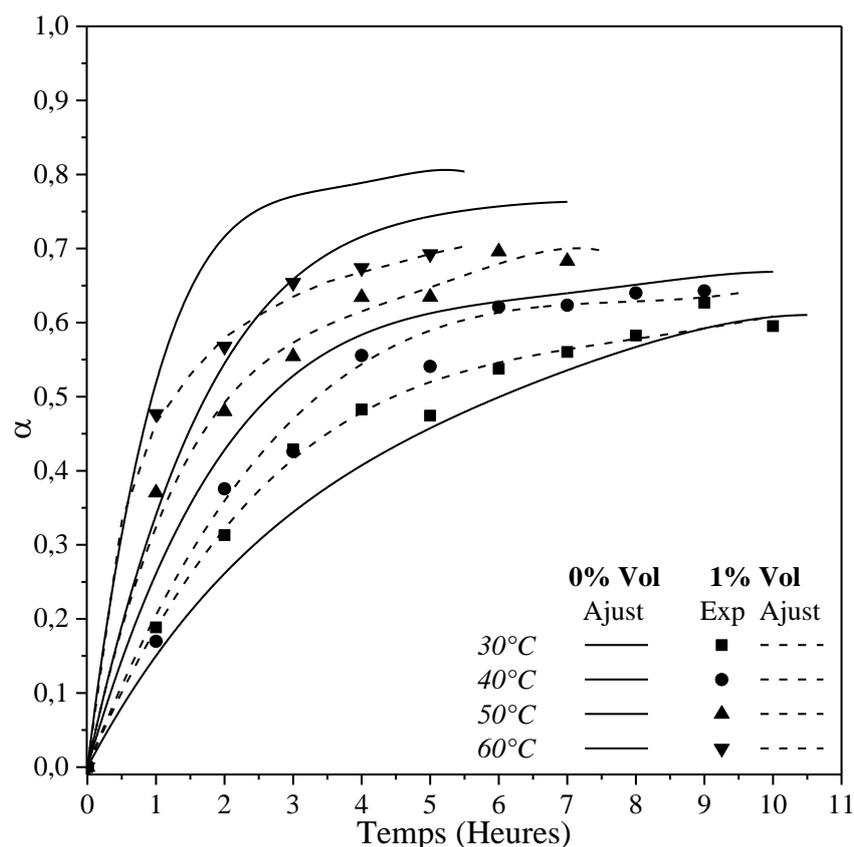


Figure 62 : Degré d'avancement relatif de la réaction en fonction du temps pour deux taux volumiques en AgNWs obtenu par ACD_p dynamique à différentes températures

1.2.2 Analyse isotherme

1.2.2.1 Degré d'avancement

De la même manière que cela a été fait au Chapitre 3 - 1.2.2.1, nous avons effectué une ACD_p en mode isotherme pour déterminer le degré d'avancement de la réaction en présence des AgNWs (Figure 63). Nous obtenons également un changement de comportement thermique entre les isothermes 40°C et 50°C dû à la formation des groupements hydroxyle pour une température supérieure à 40°C. Ce comportement est caractéristique des réactions auto-catalytiques [88][89]. Les degrés de conversion maximums sont similaires à ceux obtenus par analyse dynamique. Sur la Figure 63, seul l'ajustement des points expérimentaux est représenté pour l'analyse dynamique.

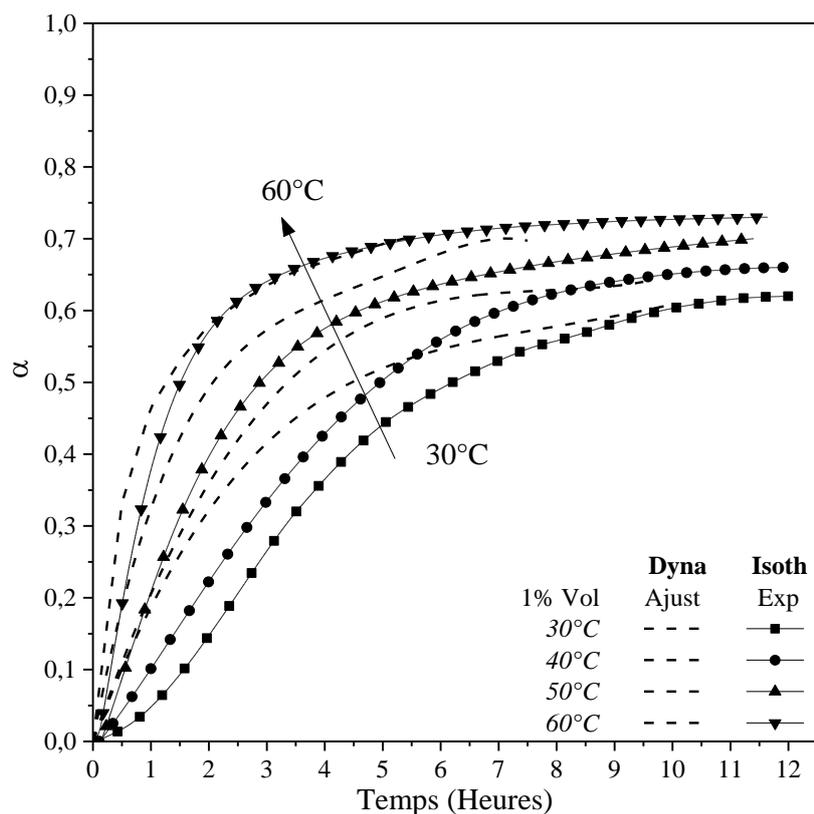


Figure 63 : Degré d'avancement relatif de la réaction en fonction du temps du composite poly(époxy)/AgNWs à 1% volumique obtenu par ACD_p dynamique et isotherme

1.2.2.2 Cinétique de réticulation

L'influence des AgNWs sur la cinétique de polymérisation du poly(époxy) a été étudiée par ACD_p en mode isotherme. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14 et la Figure 64, seul l'ajustement des points expérimentaux est représenté pour l'analyse avec 0% en AgNWs.

| Taux de charge volumique AgNWs | T (°C) | k | m | n |
|--------------------------------|--------|-----------------|---------------|---------------|
| 0% | 30 | 0,0052 (0,0002) | 0,352 (0,002) | 0,814 (0,003) |
| | 40 | 0,0063 (0,0002) | 0,424 (0,002) | 0,808 (0,002) |
| | 50 | 0,0123 (0,0002) | 0,291 (0,003) | 1,010 (0,005) |
| | 60 | 0,0268 (0,0002) | 0,403 (0,005) | 1,320 (0,004) |
| 1% | 30 | 0,0081 (0,0004) | 0,500 (0,003) | 1,20 (0,01) |
| | 40 | 0,0060 (0,0002) | 0,270 (0,004) | 0,853 (0,002) |
| | 50 | 0,0103 (0,0002) | 0,062 (0,003) | 0,817 (0,003) |
| | 60 | 0,0199 (0,0003) | 0,131 (0,003) | 1,050 (0,002) |

Tableau 14 : Paramètres cinétiques à différentes températures pour deux taux de charge en AgNWs (incertitudes entre parenthèses)

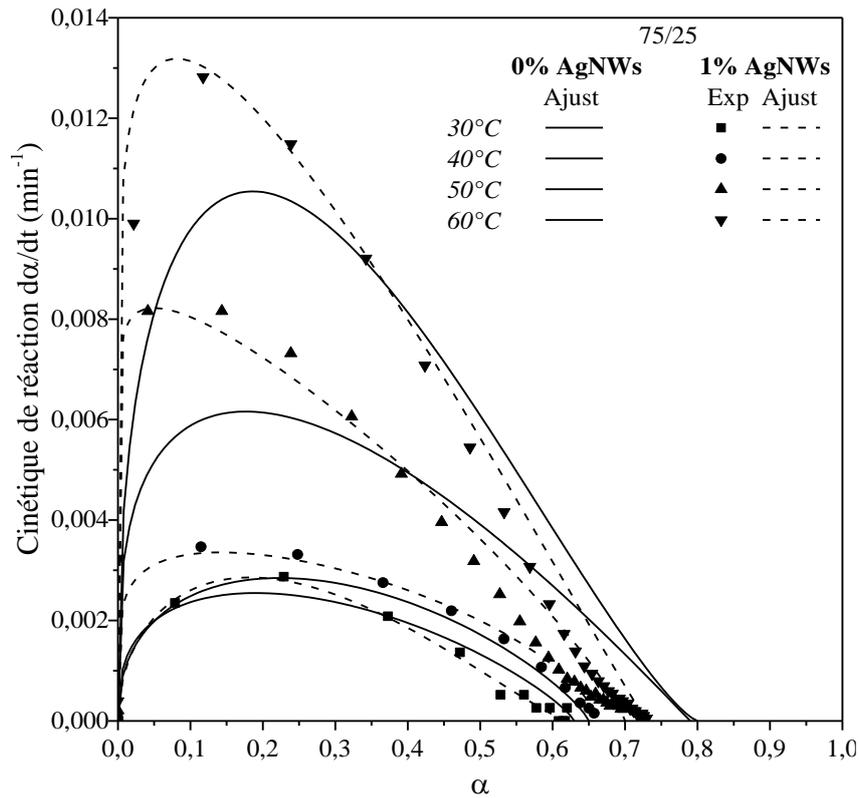


Figure 64 : Cinétique de réticulation en fonction de l'avancement relatif de réaction à différentes isothermes pour deux taux de charge en AgNWs

L'insertion des AgNWs modifie la valeur du paramètre k , constante de vitesse qui suit une loi d'Arrhenius [90], [92]. Sa valeur augmente avec la température mais dans des proportions moins importantes que dans le cas de la matrice seule (Tableau 14). Ce comportement est associé à la modification du niveau de conductivité thermique provoquée par l'insertion des fils submicroniques d'argent. La régression linéaire de l'équation d'Arrhenius a permis de déterminer la variation d'enthalpie d'activation de la réaction de polymérisation. Les valeurs obtenues pour la matrice seule et le composite poly(époxy)/AgNWs (1% Vol) sont respectivement de $E_{A(0\% \text{ Vol.})} \approx 63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $E_{A(1\% \text{ vol})} \approx 56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le mélange résine époxyde/durcisseur/AgNWs a besoin de moins d'énergie pour que la réaction de polymérisation ait lieu. L'augmentation du niveau de conductivité thermique par l'ajout de charges métalliques type AgNWs a déjà été observée au sein des matrices thermoplastiques [60].

La variation du paramètre m (Cf. Chapitre 3 - 1.2.2.2) est plus marquée. L'augmentation de la conductivité thermique par l'insertion des fils dans la matrice explique un démarrage plus rapide de la réaction autocatalytique. Un décalage des valeurs de m vers les plus basses températures est observé pour le composite par rapport à la matrice seule. Contrairement à l'observation faite pour la matrice seule (Tableau 6), le paramètre n , qui est liée au passage de la réaction autocatalytique vers un phénomène de diffusion, semble diminuer avec l'augmentation de la température. Pour les faibles valeurs de température, la viscosité du mélange et la gêne stérique provoquent une diminution de la mobilité des séquences. Pour les plus hautes températures, la viscosité diminue mais la gêne stérique reste la même, ainsi la mobilité des chaînes est augmentée ce qui implique un retard du phénomène de diffusion.

La Figure 64 montre l'influence des fils submicroniques d'argent sur la cinétique de réticulation de la matrice poly(époxy). Les AgNWs sont responsables de l'augmentation de la cinétique et du décalage de la réaction autocatalytique vers le début de la réaction. Nous avons également observé une modification de la transition thermique entre le phénomène autocatalytique et la diffusion.

2 Comportement mécanique dynamique : influence des fils submicroniques d'argent

2.1 Analyse du module conservatif

L'analyse mécanique dynamique (AMD) a été effectuée sur des composites poly(époxy)/fils submicroniques d'argent pour différents taux de charge. La méthode d'analyse est identique à celle employée pour la matrice non chargée : une déformation de 0,1% avec une pulsation de 1rad.s^{-1} et une rampe en température entre -140°C et $+230^{\circ}\text{C}$ à $3^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des essais mécaniques et s'affranchir d'un phénomène de sur-réticulation, les données de la Figure 65 et du Tableau 15 correspondent à la 3^{ème} voire 4^{ème} montée en température.

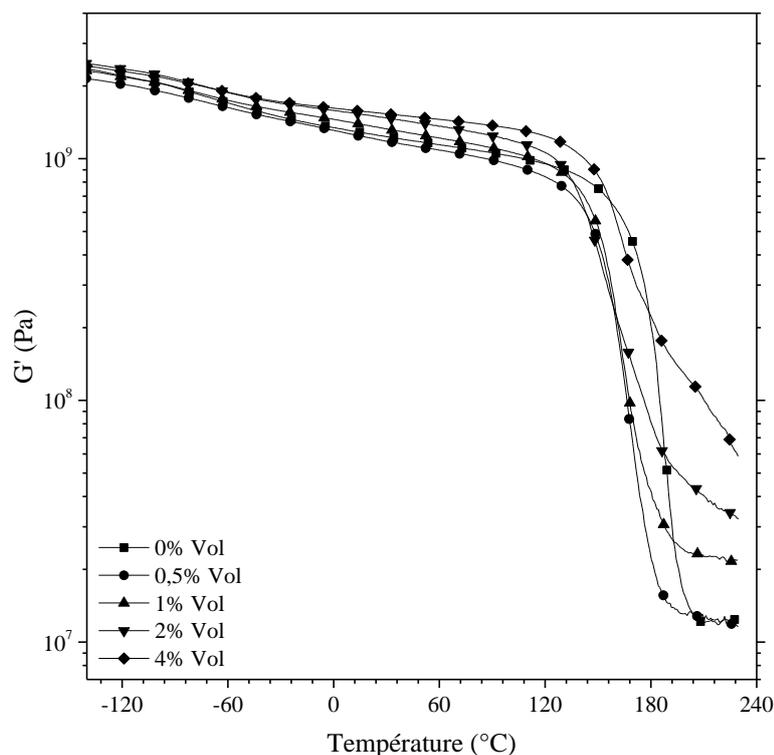


Figure 65 : Thermogrammes de la partie conservative de l'AMD du composite poly(époxy)/AgNWs déshydraté pour différents taux de charge

| | $G'_{g,-140^{\circ}C}$ (Pa) | $G'_{g,20^{\circ}C}$ (Pa) | $G'_{r,220^{\circ}C}$ (Pa) |
|----------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 0% Vol | $2,2 \cdot 10^9$ (0,1) | $1,21 \cdot 10^9$ (0,06) | $1,22 \cdot 10^7$ (0,04) |
| 0,5% Vol | $2,2 \cdot 10^9$ (0,8) | $1,25 \cdot 10^9$ (0,04) | $1,1 \cdot 10^7$ (0,2) |
| 1% Vol | $2,5 \cdot 10^9$ (0,2) | $1,5 \cdot 10^9$ (0,1) | $1,9 \cdot 10^7$ (0,5) |
| 2% Vol | $2,8 \cdot 10^9$ (0,4) | $1,8 \cdot 10^9$ (0,4) | $3,7 \cdot 10^7$ (0,1) |
| 4% Vol | $2,5 \cdot 10^9$ (0,1) | $1,61 \cdot 10^9$ (0,01) | $5 \cdot 10^7$ (2) |

Tableau 15 : Valeurs du module conservatif en fonction de la température et du taux de charge en AgNWs

Les valeurs du module vitreux, G'_g , à $-140^{\circ}C$ sont peu sensibles à l'insertion des AgNWs, la variation s'accroît à $20^{\circ}C$ avec une augmentation de 0,6GPa (30% d'augmentation) pour un composite à 2% volumique. La valeur de module sur le plateau caoutchoutique est très influencée par la présence des AgNWs, elle est multipliée par 5 pour le plus haut taux de charge utilisé dans cette étude (Tableau 15 et Figure 65).

2.2 Analyse du module dissipatif

Les pics du module dissipatif permettent de rendre compte des phénomènes de relaxation inhérents à la mobilité moléculaire. La Figure 66 et le Tableau 16 présentent l'évolution des pics relatifs aux phénomènes de relaxation mécanique du composite poly(époxy)/AgNWs à différents taux volumiques. Les températures du mode de relaxation β varient en fonction du taux de charge en AgNWs, elles atteignent un minimum pour 1% volumique en AgNWs. Nous observons l'apparition d'un mode ω à l'état déshydraté, il apparaît à plus basse température que dans le cas de la matrice poly(époxy) hydratée (Figure 53). Cela signifie que les entités relaxantes sont plus petites. Enfin, une diminution de la valeur de T_{α} , température de la manifestation mécanique de la transition vitreuse, est observée avec l'ajout des AgNWs dans la matrice polymère. Le maximum du pic de relaxation augmente avec le taux de charge traduisant un amortissement plus important lors de la transition viscoélastique.

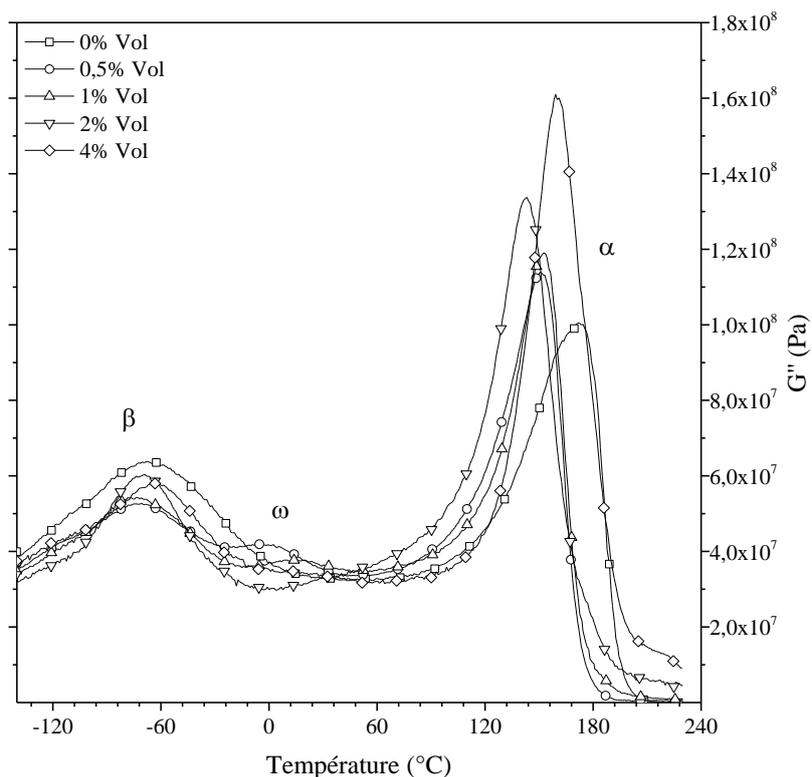


Figure 66 : Thermogrammes de la partie dissipative de l'AMD du composite poly(époxy)/AgNWs déshydraté pour différents taux de charge après plusieurs balayages consécutifs

| | T_{β} ($^{\circ}\text{C}$) | T_{ω} ($^{\circ}\text{C}$) | T_{α} ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------|---------------------------------------|--|--|
| 0% Vol | -68 | N/A | 171 |
| 0,5% Vol | -70 | -5 | 150 |
| 1% Vol | -74 | 13 | 152 |
| 2% Vol | -69 | 33 | 144 |
| 4% Vol | -64 | N/A | 159 |

Tableau 16 : Températures des pics des modes de relaxation pour différents taux de charge en AgNWs après plusieurs balayages consécutifs

Un autre phénomène est observé sur le thermogramme de la partie dissipative en fonction des balayages successifs. Le mode de relaxation mécanique ω diminue en intensité et se déplace vers les plus hautes températures entre les différents balayages.

La relaxation α se décale également vers les plus hautes températures et voit la valeur du maximum du pic augmenter. La température du mode de relaxation β ne semble pas varier de manière significative (Tableau 17, Figure 67 et Figure 68). Ces deux phénomènes semblent liés à l'évolution de la chimie de la matrice poly(époxy) du composite lors des montées en température successives.

| | 1% volumique | | | 4% volumique | | |
|---------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | T_β (°C) | T_ω (°C) | T_α (°C) | T_β (°C) | T_ω (°C) | T_α (°C) |
| 1 ^{er} Balayage | -74 | -4 | 141 | -67 | -9 | 141 |
| 2 ^{ème} Balayage | -72 | 10 | 152 | -68 | 6 | 151 |
| 3 ^{ème} Balayage | -74 | 13 | 152 | -64 | N/A | 159 |

Tableau 17 : Températures des pics des modes de relaxation du composite poly(époxy)/AgNWs pour différents balayages consécutifs

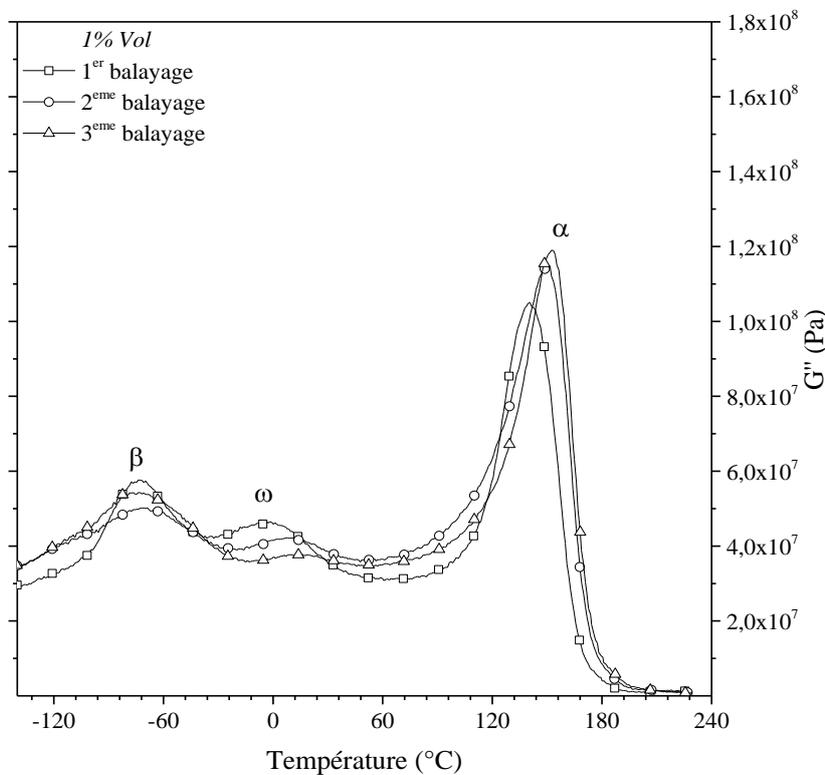


Figure 67 : Thermogrammes de la partie dissipative de l'AMD du composite poly(époxy)/AgNWs déshydraté à 1% volumique après plusieurs balayages consécutifs

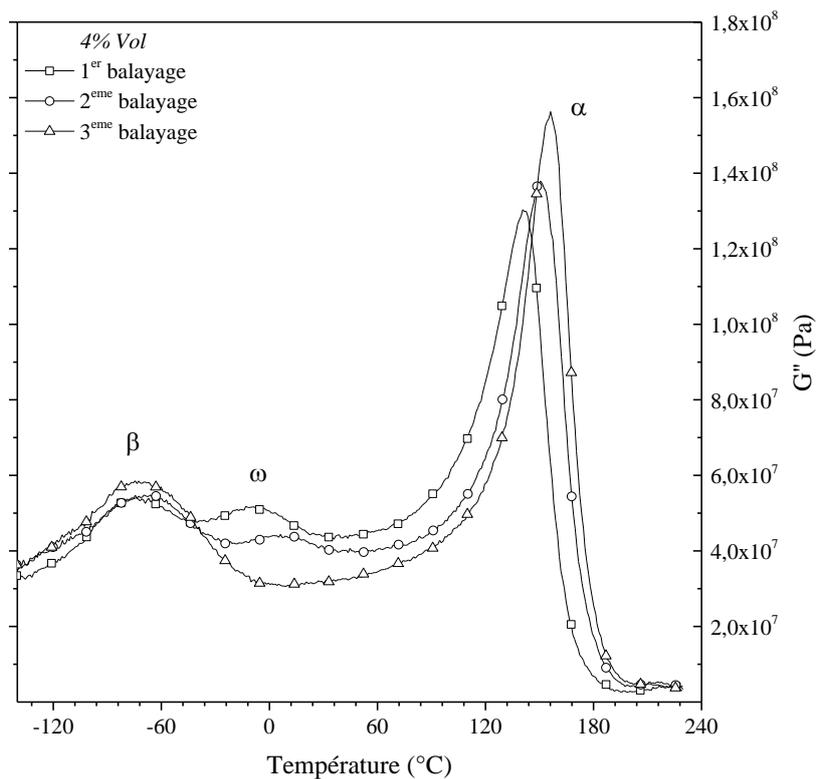


Figure 68 : Thermogrammes de la partie dissipative de l'AMD du composite poly(époxy)/AgNWs déshydraté à 4% volumique après plusieurs balayages consécutifs

3 Comportement électrique des revêtements

3.1 Mesure de conductivité et seuil de percolation électrique

L'évaluation des performances électriques du revêtement a été effectuée pour différents taux de charge en AgNWs. Nous avons étudié la conductivité volumique et la résistivité surfacique des composites hybrides poly(époxy)/AgNWs.

3.1.1 Conductivité volumique

Les valeurs de la conductivité volumique en fonction du taux de charge en AgNWs sont reportées sur le graphique de la Figure 69. Les mesures ont été effectuées de manière dynamique (basse fréquence $\sigma_{10^{-2}Hz} \approx \sigma_{DC}$) par l'intermédiaire de la SDD pour les plus faibles valeurs de conductivité et de manière statique via un multimètre Keithley en configuration 4 fils pour les plus élevées. La valeur de la conductivité de la matrice poly(époxy) non chargée est d'environ $10^{-12}S.m^{-1}$.

L'insertion des AgNWs au sein de la matrice permet une augmentation importante de la conductivité électrique. La variation brutale d'une dizaine de décades correspond au seuil de percolation électrique. La conductivité maximale obtenue dans le cadre de cette étude est d'environ $4.10^2S.m^{-1}$ pour un taux de charge de 8% volumique. Cette valeur est en accord avec celles de la littérature dans le cas de charges métalliques d'argent dispersées de manière aléatoire [21], [33], [44], [60].

Le seuil de percolation électrique est obtenu pour un taux volumique d'AgNWs de 0,7%. Cette valeur est supérieure à la valeur théorique, 0,3% volumique, pour des charges conductrices avec un facteur de forme de 220. La formation d'agrégats d'AgNWs explique cette variation. D'après la Figure 21 déduite de l'équation 14, le facteur de forme apparent découlant de notre seuil de percolation électrique est d'environ $\xi=100$ contre $\xi=220$ pour la valeur moyenne obtenue par observation au MEB [33]. La distribution en taille des fils pourrait également expliquer cette différence de valeur de seuil de percolation. La méthode utilisée pour la synthèse des fils donne une distribution centrée sur un facteur de forme de 220. Cependant cette distribution possède une certaine largeur, ce qui modifie le seuil de percolation expérimental.

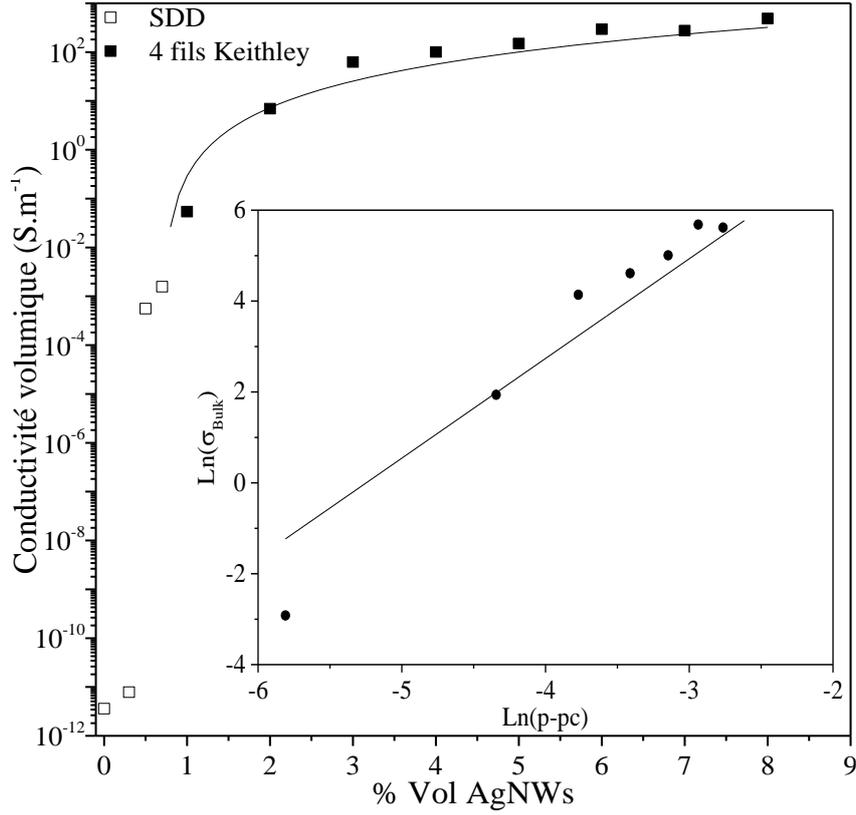


Figure 69 : Conductivité volumique de composites poly(époxy)/AgNWs pour différents taux volumiques. L'encart représente l'ajustement du logarithme de la conductivité électrique volumique expérimentale en fonction du logarithme de la différence du taux volumique p et du taux critique p_c .

Philippe et al [117] ont modifié le formalisme de Balberg [118], [119] (équation 54) afin d'inclure la formation d'agrégats dans l'amas percolant (équation 55).

$$V_{ex} = \frac{32}{3}\pi r^3 + 8\pi Lr^2 + 4L^2r\langle \sin \theta \rangle \quad 51$$

Avec V_{ex} volume exclu, r le rayon de la particule, L la longueur de la charge θ l'angle entre deux bâtonnets et $\langle \sin \theta \rangle$ valeur moyenne du sinus de chaque angle θ du réseau de charges introduites dans la matrice.

Dans le cas d'une dispersion aléatoire, $\langle \sin \theta \rangle = \pi/4$. Ainsi l'équation 51 devient :

$$V_{ex} = \pi L^2 r = \frac{L}{r} V_{bâtonnet} \quad 52$$

$V_{bâtonnet}$, le volume d'un fil.

$$\xi = \frac{L}{D} \Rightarrow V_{ex} = \frac{L}{r} V_{bâtonnet} N_c = \frac{L}{r} p_c = 2 \cdot \frac{L}{D} p_c = 2\xi p_c = 1.41 \quad 53$$

Avec N_c la concentration critique en charges conductrices et p_c le pourcentage volumique au seuil de percolation.

$$\xi p_c \approx 0.7 \quad 54$$

$$\xi p_c \approx 0.7\sqrt{n} \quad 55$$

Avec n le nombre de fils inclus dans l'agrégat.

Pour le taux d'AgNWs au seuil de percolation électrique, l'équation 55 donne une valeur de $n=5$. La formation de ces agrégats de 5 fils submicroniques d'argent a comme origine le procédé de mise en œuvre du revêtement.

La conductivité au-delà du seuil de percolation est décrite par la loi de puissance de Stauffer, équation 56 [27].

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \quad 56$$

σ_0 représente la conductivité d'un composite chargé à 100%, et l'exposant t la dimensionnalité du système à savoir un revêtement 2D ou un volume 3D. ($t = 1,1 - 1,3$ pour un système 2D et $t = 1,6 - 2$ pour un système 3D).

L'exposant critique t permet de rendre compte de la dimensionnalité du système. La détermination de t est effectuée par l'ajustement des valeurs expérimentales de la conductivité électrique connaissant le taux volumique d'AgNWs au seuil de percolation, p_c (Figure 69). La valeur obtenue $t=2,2\pm 0,1$ est élevée, ce qui confirme la présence d'agrégats au sein de l'amas percolant. Elle reste cependant en accord avec les résultats de la littérature dans le cas de composite à matrices thermoplastiques haute performance / AgNWs [33].

3.1.2 Conductivité surfacique

Les mesures de résistivité de surface reportées sur le graphique de la Figure 70 ont été effectuées sur des échantillons composites poly(époxy)/AgNWs avec des taux de charge compris entre 0 et 8% volumique. L'unité normée pour caractériser la valeur de résistivité de surface est $\Omega \cdot \square^{-1}$. L'évolution de la résistivité et l'ajustement des points expérimentaux mettent en avant un seuil de percolation surfacique à 0,9% volumique d'AgNWs.

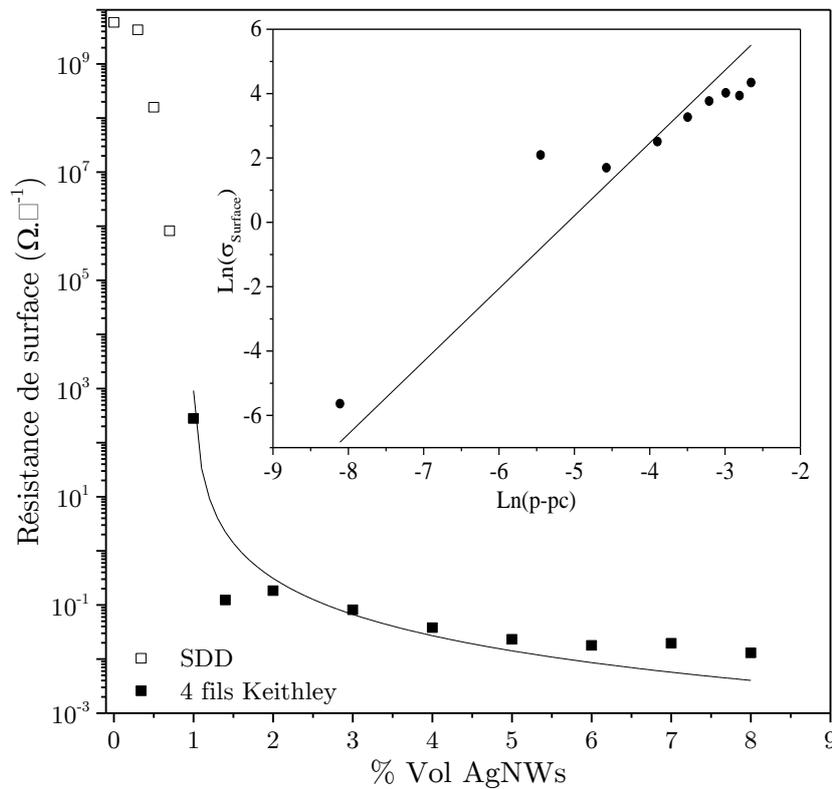


Figure 70 : Résistivité surfacique de composites poly(époxy)/AgNWs pour différents taux volumiques. L'encart représente l'ajustement du logarithme de la conductivité électrique surfacique expérimentale en fonction du logarithme de la différence du taux volumique p et du taux critique p_c

Ce taux volumique d'AgNWs au seuil de percolation est bas en comparaison avec le taux théorique obtenu via le model de percolation 2D de Balberg [26], [118] (équation 63). Dans ce modèle, Balberg assimile les charges conductrices de haut facteur de forme à des bâtonnets ayant à chaque extrémité une demi-sphère. Ce modèle permet de déterminer quelle quantité de charges conductrices d'un facteur de forme donné ($\gg 1$) est nécessaire pour obtenir une continuité électrique de part et d'autre d'une surface donnée.

$$A_{\text{batonnet}} = \pi \cdot D^2 + DL \quad 57$$

A_{batonnet} aire de la projection surfacique d'un bâtonnet avec deux demi-disques à ses extrémités, D diamètre du bâtonnet et L longueur du bâtonnet.

$$A_{\text{ex}} = 4DL + \pi D^2 + \left(\frac{L}{2\theta}\right)^2 \cdot (4\theta - 2\sin(2\theta)) \quad 58$$

A_{ex} aire totale exclue et θ l'angle entre deux bâtonnets.

Dans le cas d'une orientation isotrope des charges conductrices, bâtonnets,

$$\theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow A_{\text{ex}} \left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) = 4DL + \pi D^2 + \frac{2L^2}{\pi} \quad 59$$

$$\xi = \frac{L}{D} \Rightarrow A_{\text{ex}} \left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) = 4D^2\xi + \pi D^2 + \left(\frac{2D^2\xi^2}{\pi}\right) \quad 60$$

ξ , facteur de forme des charges conductrice.

$$\frac{A_{\text{ex}}}{A_{\text{batonnet}}} = \frac{4D^2\xi + \pi D^2 + \left(\frac{2D^2\xi^2}{\pi}\right)}{\pi \cdot D^2 + DL} = \frac{4\xi + \pi + \frac{2\xi^2}{\pi}}{\xi + \pi} \quad 61$$

$$\text{Quand } L \gg D \Rightarrow \xi \gg 1 \quad \frac{A_{\text{ex}}}{A_{\text{batonnet}}} = \frac{2\xi}{\pi} \quad 62$$

$$A_{\text{ex}} \cdot N_c = A_{\text{ex}_c}, A_{\text{batonnet}} \cdot N_c = A_{\text{batonnet}_c} \text{ et } p_c = 1 - e^{-A_{\text{batonnet}_c}} \approx A_{\text{batonnet}_c}$$

$$A_{\text{ex}_c} = 3.57 \Rightarrow 3,57 = \frac{2\xi}{\pi} p_c \Rightarrow p_c \approx \frac{5,61}{\xi} \quad 63$$

A_{ex_c} aire exclue critique totale, A_{batonnet_c} l'aire critique d'un bâtonnet, N_c la concentration critique en charge et p_c le pourcentage volumique au seuil de percolation.

En utilisant l'équation 63 et le facteur de forme des AgNWs, $\xi=220$, le taux de charge pour obtenir le seuil de percolation théorique serait $p_c = 2,6\%$ volumique. Cette valeur est très éloignée de la valeur expérimentale tirée des mesures de conductivité surfacique ($p_c \approx 0,9\%$ volumique). La différence entre ces deux valeurs peut être expliquée par l'orientation des fils dans la matrice poly(époxy) comme l'illustre la Figure 71. Cette hypothèse est confirmée par la valeur du coefficient de dimensionnalité de Stauffer, t , d'environ $2,3 \pm 0,1$ contre 1,2 dans le cas d'un système 2D. Il est important de souligner que l'insertion des AgNWs a permis de diminuer la résistivité de surface du poly(époxy) de plus de dix décades par rapport à la matrice seule.

Les revêtements conducteurs basés sur des composites polymères sont nombreux dans la littérature, les niveaux de conductivité électrique obtenus sont équivalents [76]. Cependant, ces valeurs sont atteintes grâce à des flakes d'argent avec un faible facteur de forme $\xi \approx 15$ [120], cela induit un taux de charge au seuil de percolation 3D proche de 20% volumique (Figure 21) ce qui diminue les propriétés mécaniques et augmente la masse de la solution.

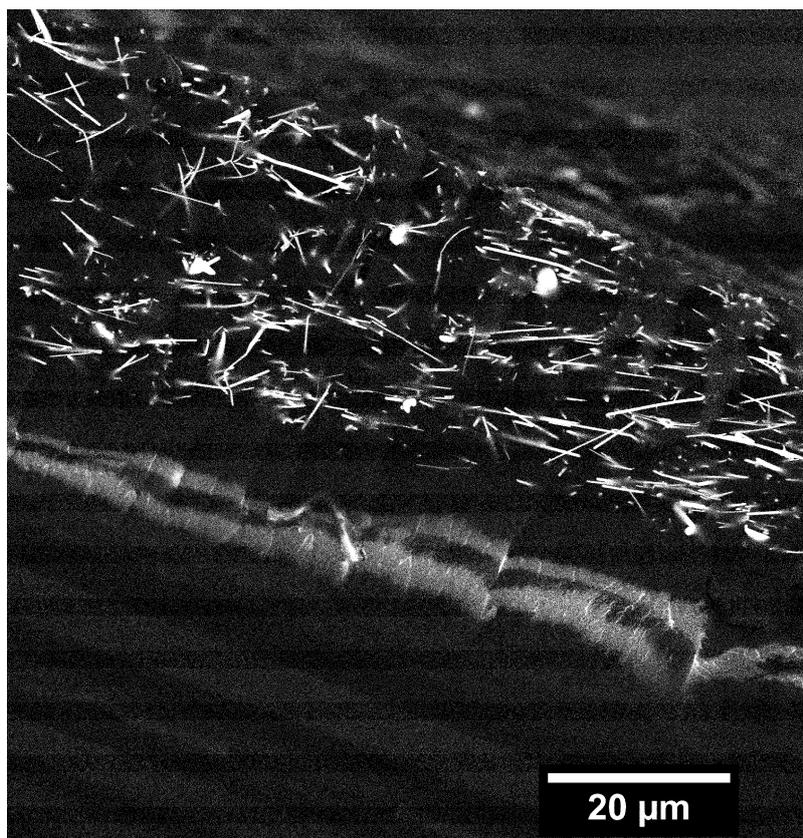


Figure 71 : Image MEB en coupe d'un revêtement composite poly(époxy)/AgNWs à 2% volumique appliqué sur un substrat CFRP

3.2 Comportement diélectrique dynamique : influence de fils submicroniques d'argent

L'analyse de l'influence des AgNWs sur les relaxations diélectriques de la matrice poly(époxy) ne peut être effectuée que sur des échantillons faiblement chargés, en dessous du seuil de percolation électrique. L'étude a été menée sur un échantillon composite déshydraté poly(époxy)/AgNWs à 0,3% volumique. La carte des relaxations diélectriques de l'échantillon est présentée sur la Figure 72. Les contributions identifiées sont identiques à celles obtenues sur le thermogramme AMD pour les échantillon composites (Cf. Figure 66). Le mode ω est peu résolu, cela est dû à la forte augmentation de partie imaginaire de la permittivité complexe, ϵ'' , au voisinage de la manifestation diélectrique de la transition vitreuse, α , et également du front de conductivité, σ .

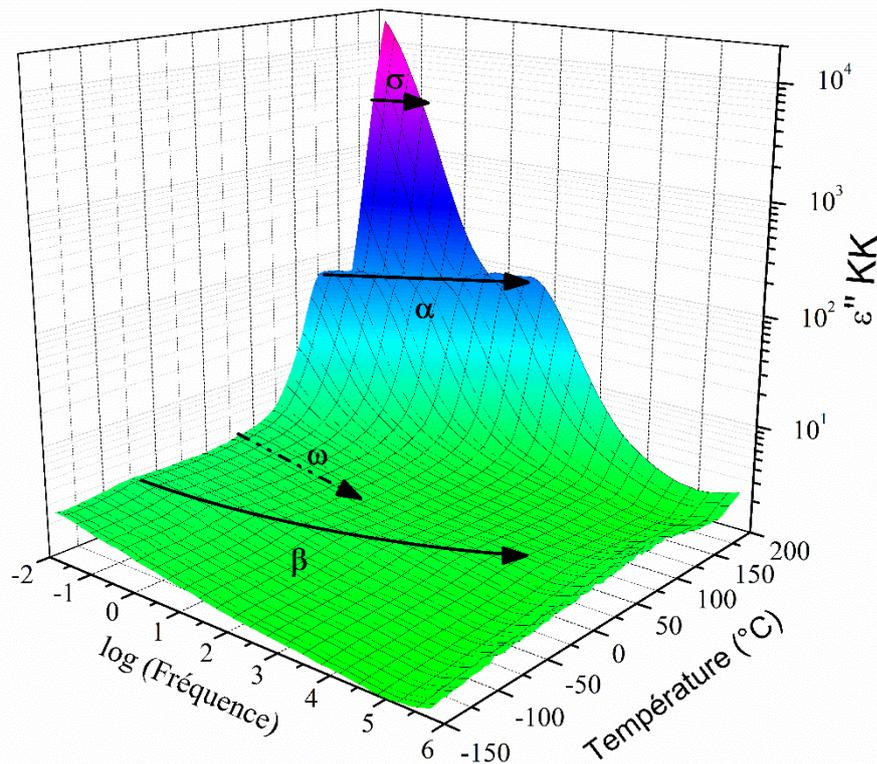


Figure 72 : Carte des relaxations diélectriques de la partie dissipative de la permittivité du composite poly(époxy)/AgNWs à 0,3% volumique (rapport 75/25) après une transformation analytique de Kramers Kronig

Les temps caractéristiques et les variations d'enthalpie d'activation en fonction du taux de charge en AgNWs des différents types de relaxation sont issus du diagramme de la Figure 73 et sont rassemblés dans le Tableau 18. Ces points sont déterminés à partir des valeurs de $\varepsilon''(\omega)$ ajustées par l'équation paramétrique d'Havriliak-Negami (équation 33) pour chaque isotherme. L'évolution de $\ln(\tau)$ en fonction de la température est linéaire ce qui traduit un comportement de type Arrhenius malgré l'insertion des fils submicroniques d'argent. Une modification notable du temps de relaxation et de la variation d'enthalpie d'activation des contributions α et β en fonction du taux de charge est observée.

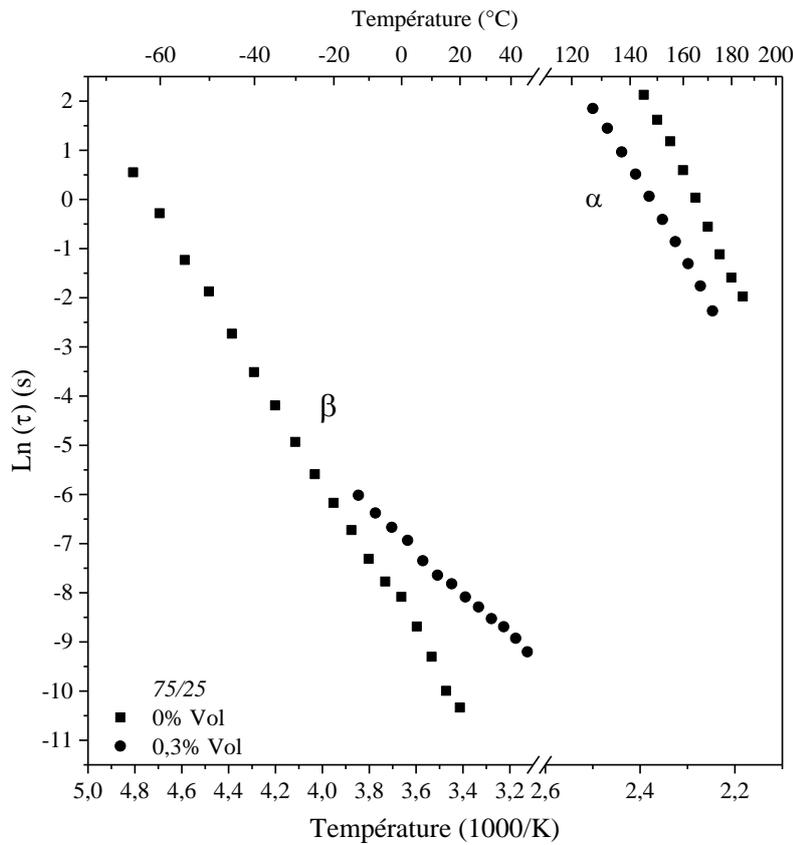


Figure 73 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique du poly(époxy) et du composite poly(époxy)/AgNWs à l'état déshydraté

| Contribution | 0% volumique | | 0,3% volumique | |
|--------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) | τ_0 (s) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) |
| α | $7,6 \cdot 10^{-21}$ | 169 ± 4 | $1,5 \cdot 10^{-17}$ | 135 ± 3 |
| ω | N/A | N/A | N/A | N/A |
| β | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | 64 ± 1 | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | 36 ± 1 |

Tableau 18 : Paramètres d'Arrhenius des relaxations α et β à l'état déshydraté pour deux taux de charge en AgNWs

La carte SDD de la Figure 72 met en évidence une relaxation α avec une valeur de $\Delta\varepsilon'' = 10^2$. Cette valeur est bien supérieure à celle relevée dans le chapitre 3 pour l'analyse de la matrice seule. La mise en évidence des modes de relaxation est permise par le traitement analytique de Kramers Kronig. Cette méthode est très efficace cependant elle ne garantit pas la présence d'un seul type d'entité relaxante. Dans le cas présent, la relaxation α ne semble pas être seulement limitée à une augmentation de la mobilité moléculaire proche de la T_g calorimétrique. L'analyse ACD_p des échantillons composites met en évidence une sous réticulation, avec l'augmentation du nombre de chaînes pendantes et de réactifs n'ayant pas réagi. Ainsi, la mobilité ionique et électronique est plus importante au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. De ce fait, la valeur du front de conductivité et l'amplitude de la relaxation α augmentent. Des observations analogues ont été effectuées sur la matrice (Chapitre 3). Pour le composite à 0,3% volumique, nous n'observons pas de changement de pente sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 74. La prépondérance de la mobilité des électrons inhérente à la présence des AgNWs explique ce comportement.

4 Discussion

4.1 Modification de la structure physique

L'influence des fils submicroniques d'argent sur la structure physique du poly(époxy) a été mesurée par analyse calorimétrique diatherme passive, ACD_p (Tableau 13). L'introduction des AgNWs provoque une diminution de l'enthalpie de polymérisation de 15%. La réaction n'est pas aussi complète qu'en l'absence des fils, cette variation se répercute sur le taux de conversion maximum, α , qui est abaissé de 10% pour un étuvage à 60°C. La gêne stérique provoquée par les AgNWs au sein de la matrice semble être une des raisons expliquant cette variation. Les fils limitent la mobilité moléculaire et diminuent la probabilité de réaction entre un cycle oxirane et l'amine du durcisseur. Le réseau tridimensionnel obtenu est moins dense en nœuds de réticulation ce qui diminue la valeur de la température de transition vitreuse, T_g .

L'ACD_p en mode isotherme permet une détermination précise de la cinétique de polymérisation aux premiers instants. La comparaison du système chargé en argent avec le système seul indique que les AgNWs provoquent une accélération de la vitesse de réaction (Tableau 14 et Figure 64). Bien qu'ils induisent une gêne stérique, la présence des fils augmente la conductivité thermique du composite ce qui diminue la valeur d'énergie d'activation de la réaction d'environ 10%. La formation de catalyseur, groupements hydroxyle, a lieu plus tôt et se répercute sur la valeur de m et la valeur

maximale de la cinétique de réticulation (Tableau 14 et Figure 64). A basse température, le phénomène de diffusion est observé pour des temps plus courts en présence des AgNWs : effet combiné de la gêne stérique et de la viscosité à basse température.

4.2 Mobilité moléculaire

L'analyse mécanique dynamique (AMD) effectuée sur des composites avec différents taux de charges permet d'observer l'influence des AgNWs sur la mobilité moléculaire et les grandeurs physiques associées. La valeur du module conservatif, G' , est peu modifiée sur le plateau vitreux à -140°C . L'influence des AgNWs est plus marquée à 20°C avec une augmentation du plateau vitreux d'environ 30% (Tableau 15 et Figure 65). Ce comportement a déjà été observé dans des composites polymères chargés en particules métalliques [33], [121]. Elles jouent le rôle de renfort dans la matrice et limitent la mobilité moléculaire ce qui a un impact direct sur la valeur du module. Cette observation est d'autant plus visible après la transition viscoélastique. La valeur du module conservatif sur le plateau caoutchoutique est multipliée par 5 pour le composite chargé à 4% volumique en AgNWs. Les fils augmentent l'enchevêtrement des chaînes et créent des nœuds topologiques.

L'insertion des AgNWs est visible sur la partie dissipative du module, G'' . Le mode de relaxation β , associé aux groupements diphenyle de la résine époxyde et aux groupements hydroxypropylether, voit sa température à son maximum varier en fonction du taux de charge en AgNWs. Elle diminue puis augmente avec le taux de charge (Figure 66 et Tableau 16). La diminution de température peut être attribuée à l'augmentation de la conductivité thermique : l'énergie nécessaire à la relaxation mécanique est moins importante. La gêne stérique provoquée par les AgNWs déjà observée en ACD_p provoque l'augmentation de T_{β} .

L'agitation vibrationnelle des réactifs n'ayant pas réagi (molécules de durcisseur) et des chaînes pendantes est mise en évidence par le mode ω visible sur le thermogramme de la Figure 66 même à l'état déshydraté. Ce mode est lié aux hétérogénéités de la matrice polymère [106]–[108]. Il est intéressant de noter que T_{ω} augmente avec la quantité de fils submicroniques. Cette variation peut être expliquée par une modification de la taille de l'entité relaxante, plus la taille augmente, plus la température à laquelle se manifeste la relaxation mécanique est grande. Cette évolution est due l'augmentation des hétérogénéités dans la matrice avec les AgNWs.

Un autre phénomène est observé sur les thermogrammes des Figure 67 et Figure 68 : l'amplitude du mode ω diminue entre chaque montée en température. Les cycles en température en AMD dépassent la température maximale du cycle de polymérisation. La nature du réseau évolue entre chaque balayage. La quantité d'hétérogénéités diminue, se traduisant par une limitation de l'aire du pic de la relaxation ω et une augmentation de T_ω (Tableau 17, Figure 67 et Figure 68).

La modification de la structure physique observée par ACD_p se manifeste également à travers la valeur de T_α représentant la température de la manifestation mécanique de la transition vitreuse. La valeur de T_α diminue avec l'augmentation du taux de charge, excepté pour 4% volumique où la tendance s'inverse (Figure 66 et Tableau 16). Nous avons vu que la diminution des nœuds de réticulation était liée à la gêne stérique induite par les AgNWs. Le réseau est moins dense, les entités mobiles sont plus nombreuses et peuvent jouer le rôle de plastifiant comme cela a été observé dans le cas d'un excès de durcisseur (Cf. Chapitre 3 - 2.1). Pour un taux de charge de 4% volumique en AgNWs, la tendance s'inverse et les fils présents en grande quantité limitent la mobilité des chaînes provoquant un phénomène d'antiplastification qui se traduit par une augmentation de la valeur de T_α . L'amplitude du pic de la relaxation α augmente avec le taux de charge. Cette variation implique un phénomène d'amortissement plus important au moment de la transition viscoélastique. Cette augmentation d'énergie dissipée est également appelée phénomène de « stick-slip ». Il est observé dans de nombreuses configurations [33], [122]–[125]. De manière similaire à l'observation faite pour la relaxation ω , les montées en température successives induisent une augmentation de la valeur de T_α . Celle-ci a une explication similaire ayant pour origine l'augmentation de la quantité des nœuds de réticulation provoquée par la réaction entre les chaînes pendantes et les molécules de durcisseur piégées dans la matrice.

Chapitre 5 - Application à la protection foudre

1 Densité de courant dans le revêtement

1.1 Influence des fils submicroniques d'argent

La mesure de densité de courant permet d'appréhender les mécanismes de conduction au sein des matériaux. Le transport de charge au sein des matrices polymères et des composites chargés est étudié au moyen des modèles présentés précédemment.

L'insertion de charges métalliques augmente la quantité de porteurs de charge. Le mode de conduction électrique dans le cas de composites avec un faible taux de charge n'est pas si différent de celui d'un polymère seul [38], [49], [54]–[57]. La conséquence de l'insertion des charges métallique est l'augmentation de la conductivité électrique par les porteurs de charges mobiles (Figure 69, Figure 70). L'augmentation du nombre de chemins conducteurs du composite suit celle du taux de charges. Les mécanismes de conduction ne sont alors plus liés à l'effet tunnel et au « hopping » mais également à une conduction de type ohmique [58], [59]. Le composite ne peut atteindre le niveau de conductivité du métal dû à la présence des résistances de contact entre les charges conductrices [120].

L'étude de l'influence des AgNWs sur les valeurs de densité de courant du composite a été effectuée pour des taux de charge supérieurs au seuil de percolation électrique ($p_c = 0,7\%$, Figure 69). L'inverse du coefficient directeur de la régression linéaire des points expérimentaux de $I = f(U)$ donne une valeur moyenne de la résistance du dipôle. La forme du canal de conduction en haltère permet de maîtriser le transfert de charge dans une section de dimensions connues. Une normalisation de l'intensité électrique par la valeur de la section de chaque échantillon est effectuée afin de déterminer la valeur de densité de courant, J ($A.cm^{-2}$). Il en est de même pour la valeur de tension, elle est normalisée sur la longueur du canal pour obtenir une valeur de champ électrique E ($V.m^{-1}$). Les graphiques présentés dans le cadre de cette étude donneront l'évolution de la densité de courant, J en fonction du champ électrique appliqué, E .

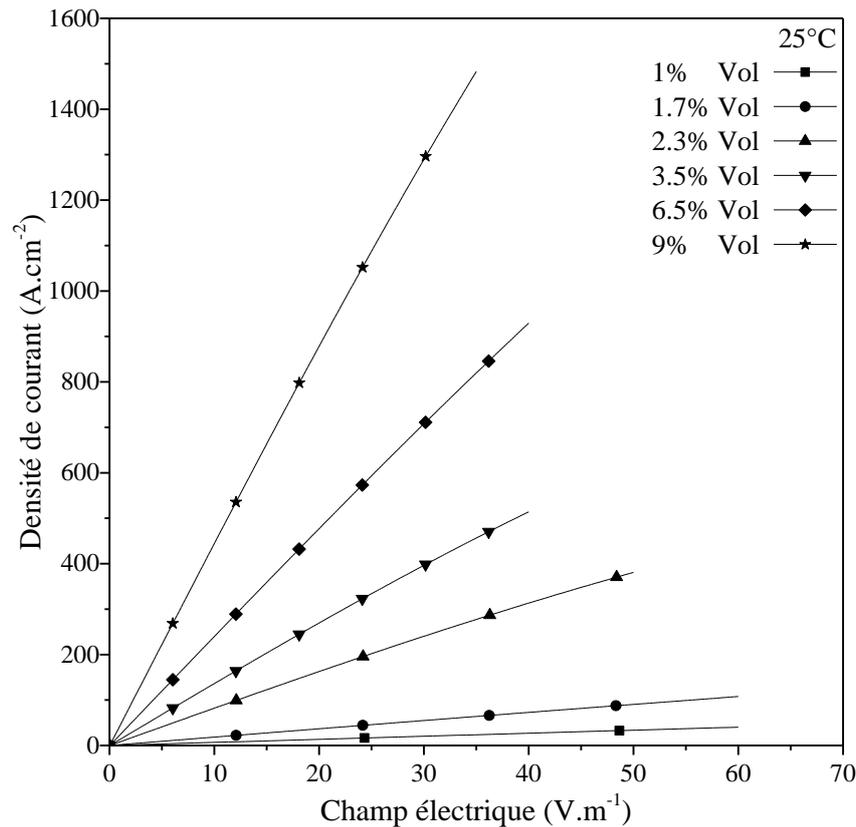


Figure 74 : Densité de courant en fonction du champ électrique de composites poly(époxy)/AgNWs pour différents taux de charge en AgNWs à 25°C

La Figure 74 montre l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour différents taux de charge en AgNWs à 25°C. Ces mesures ont été effectuées à des valeurs de champ électrique faibles, et au-delà du seuil de percolation. La tendance globale des points expérimentaux est linéaire. Plus la quantité en fils submicroniques d'argent augmente, plus la valeur de résistivité électrique diminue. Cela est due à la multiplication des chemins conducteurs. La valeur de la pente de la régression linéaire des points expérimentaux $\ln(J) = \ln(E)$ tend vers 1 ce qui correspond à un comportement de type ohmique [126]. L'évolution de la valeur moyenne de la résistance du composite en fonction du taux de charge ($U = f(I)$) n'est pas linéaire en fonction des différents taux de charge. A 9% volumique, la valeur de densité de courant pour une valeur de champ électrique donnée n'est pas 9 fois supérieure à celle d'un échantillon à 1% volumique mais 60 fois.

1.2 Réversibilité de l'essai

L'influence de l'injection d'électrons dans le composite conducteur a été analysée par une mesure de densité de courant en rampe positive puis négative de champ électrique aux bornes du dipôle. Cette mesure a pour but de vérifier la réversibilité du comportement électrique observé lors de l'injection de courant et donc d'électrons dans le composite. Cette mesure a été faite pour l'ensemble des taux de charge de la Figure 74. Afin d'améliorer la lisibilité du graphique, nous avons présenté seulement trois taux de charge (Figure 75). Le comportement est identique pour les autres taux.

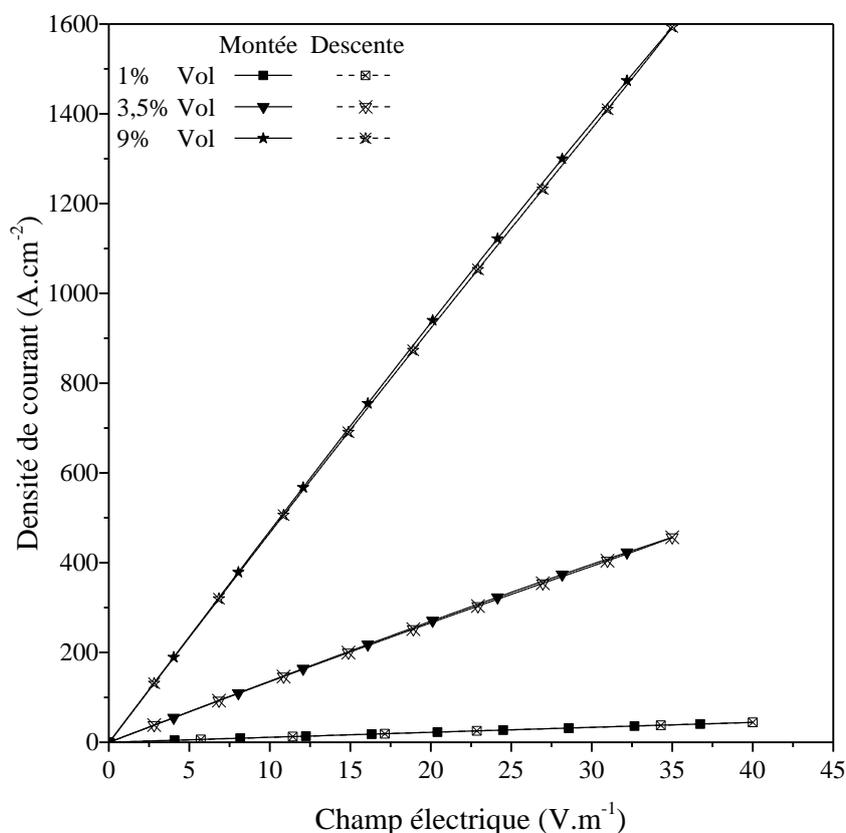


Figure 75 : densité de courant en fonction du champ électrique en rampe positive puis négative de champ électrique pour trois taux de charge différents

Aucun changement n'est observé entre la rampe positive et négative pour cet intervalle de champ électrique. L'injection de courant « raisonné » ne modifie en rien la structure physique ou chimique du revêtement composite conducteur poly(époxy)/AgNWs et ce pour différents taux de charge. Le mécanisme de conduction semble être le même pour l'augmentation et la diminution de la valeur de champ électrique.

1.3 Influence de la température sur les valeurs de conductivité électrique

La dépendance en température de la conductivité dans les métaux peut être prédite par différents modèles mathématiques comme la loi de Matthiessen ou le modèle de Drude. Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons une loi empirique, dont l'expression analytique est dérivée de la loi d'Ohm, équation 68 [127]–[129].

L'ajustement mathématique des points expérimentaux des valeurs de conductivité de l'argent pur en fonction de la température [130] démontre la fiabilité de cette équation dans ce cas d'étude (Figure 76), nous obtenons une bonne description du phénomène.

$$R = \frac{m \cdot l}{n \cdot e^2 \cdot \tau \cdot A} \quad 64$$

Avec R la résistance électrique, m et e respectivement la masse et la charge d'un électron, n la densité d'états libres, l et A respectivement la longueur et l'aire d'une charge métallique et τ le temps de relaxation entre deux collisions successives.

$$t = \frac{\lambda}{V_{rms}}, V_{rms} = \sqrt{\langle V^2 \rangle} \text{ et } \langle V^2 \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad 65$$

Avec t le temps, λ le libre parcours moyen and V_{rms} la moyenne de la vitesse quadratique d'un électron, k_B la constante de Boltzmann, T la température

$$R \propto \frac{1}{\tau} \propto \frac{1}{t} \rightarrow R \propto \frac{V_{rms}}{\lambda} \quad 66$$

Plus la température augmente, plus la moyenne de la vitesse quadratique d'un électron augmente et son libre parcours moyen diminue. La valeur de la résistance électrique augmente avec la température.

Pour un métal, les valeurs de résistance, R_1 et R_2 , pour deux températures différentes sont liées par l'expression de l'équation 67.

$$R_1 = R_0(1 + \alpha T_1) \text{ et } R_2 = R_0(1 + \alpha T_2) \quad \alpha = \frac{(R_2 - R_1)}{R_1 T_2 - R_2 T_1} \Rightarrow \quad 67$$

$$R_2 = R_1[1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

Nous pouvons lier l'évolution de la conductivité électrique à la température :

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho_0[1 + \alpha(T - T_0)]} \quad 68$$

Avec $\sigma(T)$ la conductivité électrique en $S.m^{-1}$, ρ_0 la valeur de résistivité à la température T_0 en $\Omega.m$ et α le coefficient de température du métal considéré en K^{-1} .

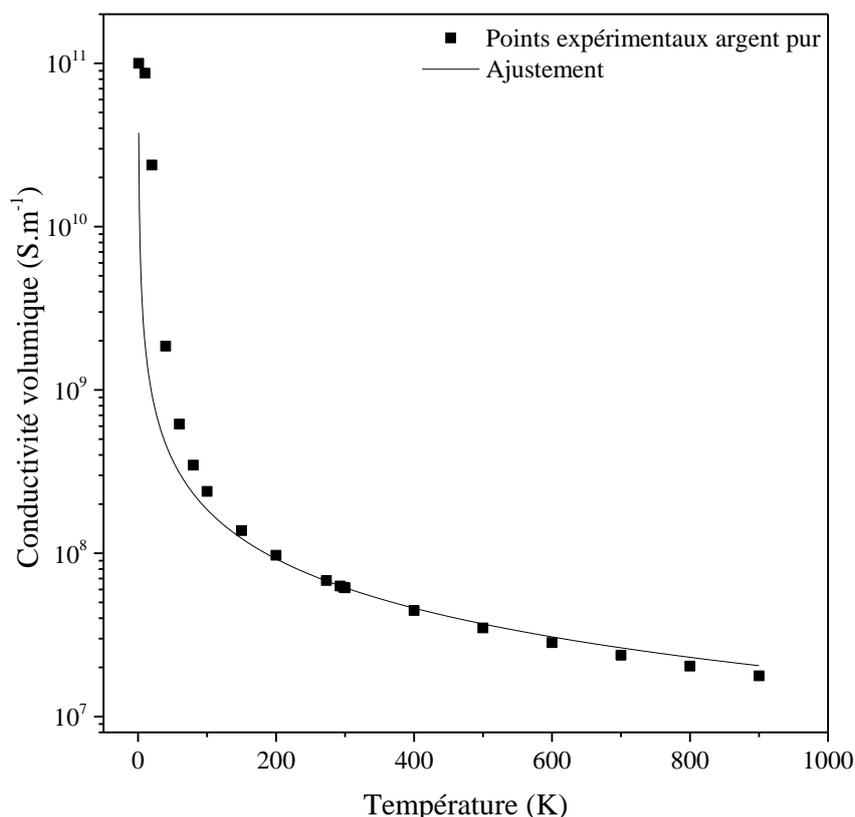


Figure 76 : Conductivité volumique en fonction de la température de l'argent pur avec l'ajustement analytique des données expérimentales [130]

La dépendance en température du revêtement composite conducteur développé a été étudiée pour 4 isothermes, $-60^{\circ}C$, $25^{\circ}C$, $110^{\circ}C$ et $150^{\circ}C$ (Figure 77). Comme pour l'étude de la réversibilité, nous présenterons les résultats pour trois taux de charge afin d'améliorer la lisibilité et compréhension des résultats. L'étude a été effectuée pour l'ensemble des taux de charge de départ (Figure 74) et les comportements obtenus sont identiques. Aucune modification sur la tendance globale des courbes $J = f(E)$ n'est observée pour chaque isotherme, l'évolution linéaire est toujours présente. Cependant, la valeur de la pente de la régression linéaire des points expérimentaux, pour un taux de charge donné, évolue en fonction de la température.

La Figure 77 montre que cette pente tend à diminuer quand la température augmente. La résistance électrique du composite augmente avec la température et ce pour n'importe quel taux de charge étudié. Ce comportement est similaire à celui observé dans les métaux, révélateur d'une diminution de la vitesse des électrons pouvant être provoquée par l'interaction électrons - phonons.

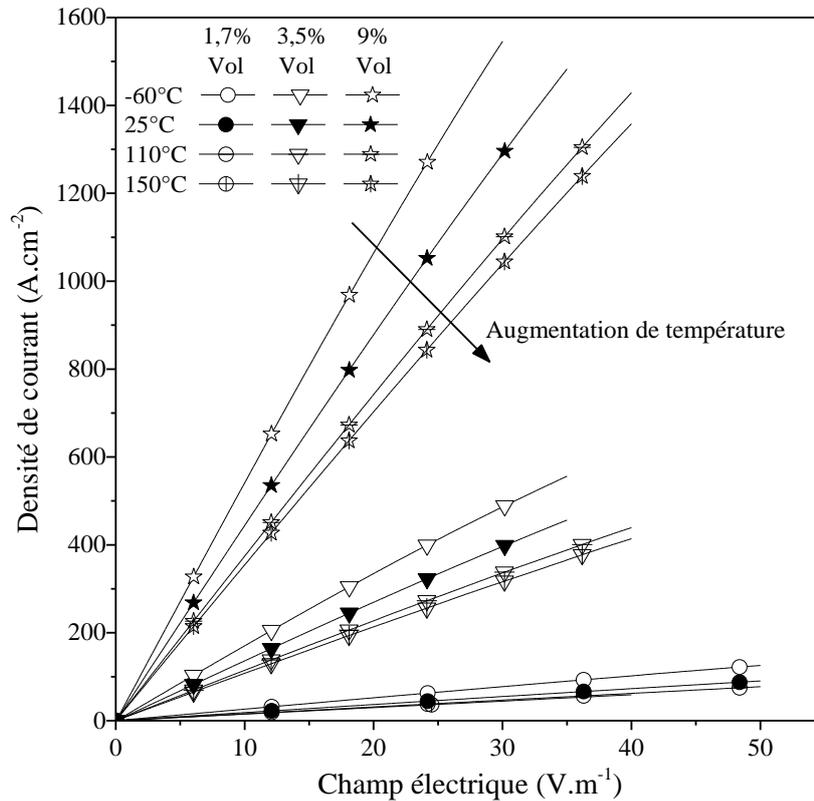


Figure 77 : Densité de courant en fonction du champ électrique pour différents isothermes et taux de charge

En plus de cette évolution linéaire de la densité de courant en fonction du champ électrique, la variation de la pente de la régression linéaire des points expérimentaux en fonction de la température est comparable à un comportement ohmique. Les résultats des Figure 74, Figure 75 et Figure 77 mettent en évidence un comportement conducteur de type ohmique en comparaison au mode de conduction décrit par les modèles VRH et MTR (Cf. Chapitre 1 - 4.2.3). Dans ces modèles, la conductivité augmente avec la température comme cela a été montré dans la littérature pour des composites conducteurs polymère/charges carbonées avec de faible taux de charge [131], [132].

Les valeurs expérimentales de la conductivité électrique en fonction de la température pour différents taux de charge ont été ajustées en utilisant l'équation 68 (Figure 78). La valeur de conductivité maximale obtenue est de $5,5 \cdot 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ à -60°C pour un taux volumique en AgNWs de 9%. Ces valeurs ont été obtenues par régression linéaire des données expérimentales de la Figure 77 qui permet de déterminer la valeur de conductivité par la loi de Pouillet (équation 69).

$$R = \rho \frac{l}{S} = \sigma \frac{S}{l} \quad 69$$

Avec R la résistance électrique mesurée en Ohm, ρ la résistivité de l'échantillon en $\Omega.m$, l la longueur du canal en m , S la section du canal en m^2 et σ la conductivité électrique en $S.m^{-1}$.

La Figure 78 montre que le modèle empirique (équation 68) décrivant la variation de la conductivité en fonction de la température suit assez bien la variation des données expérimentales. Les valeurs du coefficient de température, α , pour chaque taux de charge sont obtenus dans le Tableau 19, celles-ci sont assez proches de la valeur de l'argent massif. Il n'y a pas de réelle évolution de valeur du coefficient de température en fonction du taux de charge, excepté pour la valeur à 6,5% volumique.

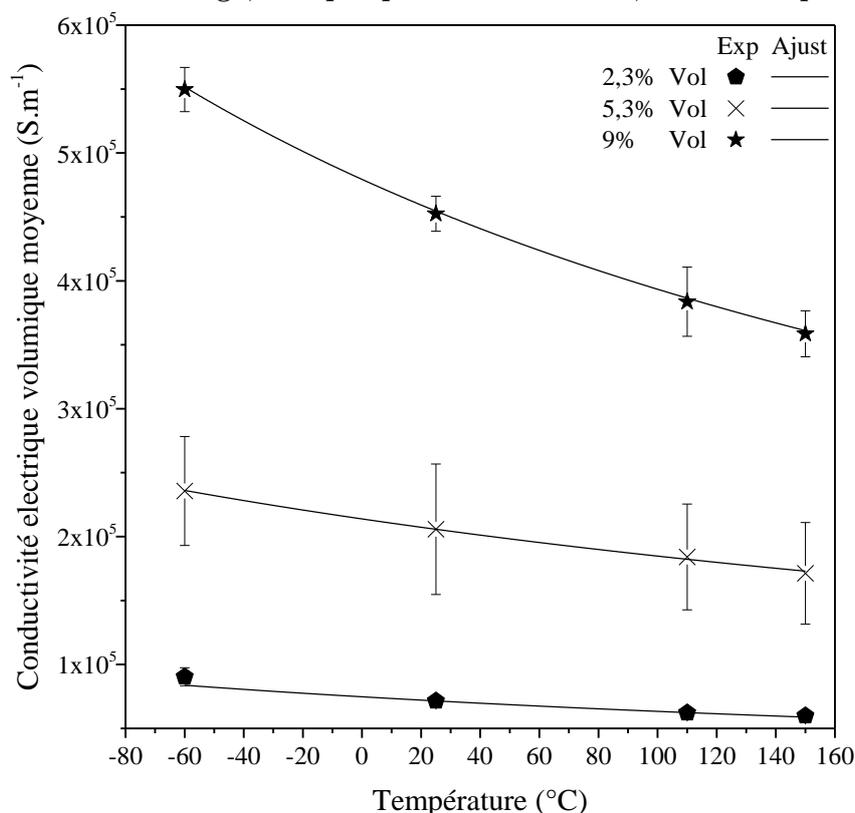


Figure 78 : conductivité électrique volumique moyenne en fonction de la température pour différents taux de charge. En trait plein, les valeurs ajustées via l'équation 68

| Taux de charge (% volumique) | α (K ⁻¹) |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1 | $3,1.10^{-3} \pm 0,1.10^{-3}$ |
| 1,7 | $1,7.10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}$ |
| 2,3 | $2,6.10^{-3} \pm 0,1.10^{-3}$ |
| 3,5 | $2,2.10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}$ |
| 4,3 | $1,4.10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}$ |
| 5,3 | $1,51.10^{-3} \pm 0,05.10^{-3}$ |
| 6,5 | $0,5.10^{-3} \pm 0,3.10^{-3}$ |
| 9 | $2,07.10^{-3} \pm 0,04.10^{-3}$ |
| 100% (argent massif) | $3,42.10^{-3} \pm 1.10^{-5}$ |

Tableau 19 : Coefficient de température, α , (équation 68) en fonction du taux de charge en AgNWs

1.4 Densité de courant limite

Dans ce cas, les performances électriques du revêtement composite conducteur développé ont été mesurées en appliquant un courant électrique croissant et en mesurant la tension électrique résultante à 25°C. Normalisées par la dimension du canal, ces valeurs permettent de tracer l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique jusqu'à la rupture électrique (Figure 79).

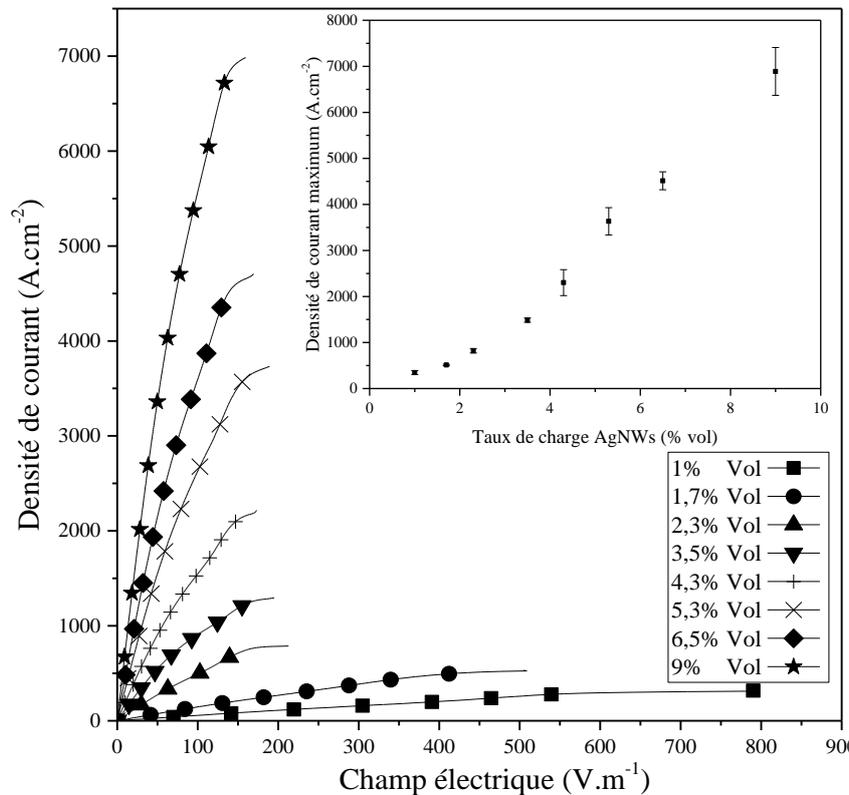


Figure 79 : Densité de courant en fonction du champ électrique pour différents taux de charge en AgNWs à 25°C. L'encart représente la valeur moyenne maximale de densité de courant en fonction du taux de charge en AgNWs

Les courbes ont un comportement identique au voisinage de leur maximum, la valeur de densité de courant tend vers un palier (Figure 79). Après ce palier, deux types de comportement sont observés, soit une diminution brutale de la valeur de densité de courant jusqu'à une valeur nulle, soit une variation chaotique sans réelle tendance suivie d'une diminution brutale. Les échantillons étudiés présentent des zones de brûlures plus ou moins étendues au milieu du canal conducteur (Figure 80). Dans certains cas, une fissuration du substrat en verre a été observée.



Figure 80 : Echantillon composite conducteur poly(époxy)/AgNWs à 2,3% volumique après détermination de la valeur limite de densité de courant

2 Essai foudre

2.1 Mise en œuvre du revêtement

La mise en œuvre du revêtement est effectuée de manière pneumatique. A l'instar d'une peinture, le mélange pré-polymère/AgNWs/solvant est projeté sur le substrat au moyen d'un pistolet de type HVLP sur le substrat CFRP. La pression utilisée se situe autour de 0,5bar. Au-delà, le revêtement obtenu n'est pas homogène. Ce procédé permet un recouvrement rapide des surfaces et l'accès à des zones étroites et des géométries complexes. Les fils ont un facteur de forme important ($\xi=220$) et la viscosité du mélange augmente fortement au-delà de 1% volumique. Il est nécessaire de l'ajuster par l'utilisation d'un mélange d'acétone et d'éthanol. L'acétone est parfaitement soluble avec le système époxy. L'éthanol permet d'obtenir une suspension homogène des fils. Les deux étant miscibles, leur utilisation combinée permet d'optimiser la projection. La Figure 81 montre une très légère orientation des fils en volume. Le procédé vient plaquer certains fils. Cette orientation reste faible, comme en témoigne la valeur du facteur de dimensionnalité, t , de la loi de puissance de Stauffer discutée au Chapitre 4 - 3.1.1.

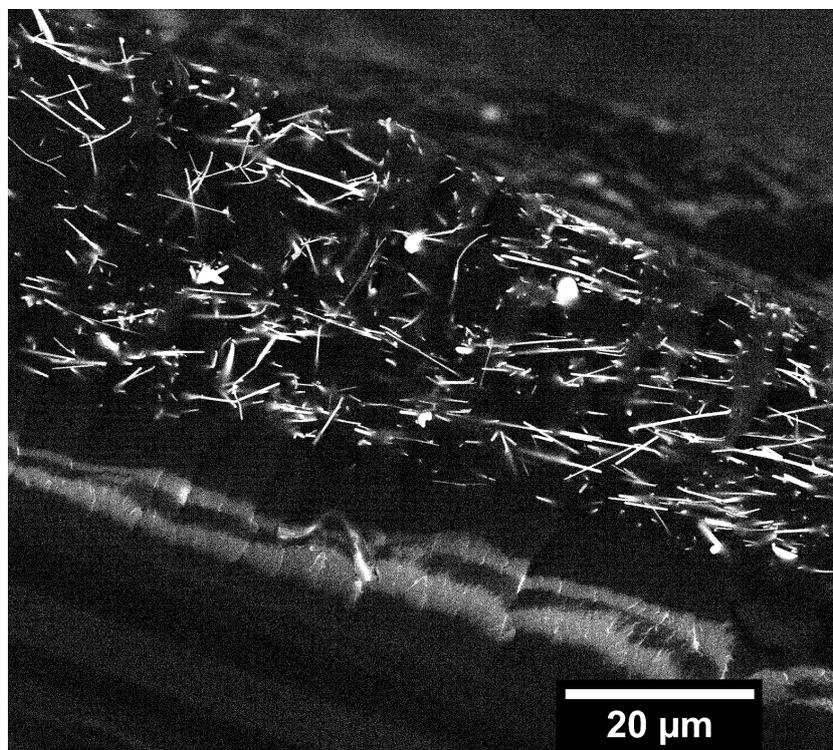


Figure 81 : Image MEB d'un revêtement composite poly(époxy)/AgNWs à 2% volumique en coupe transversale sur un substrat CFRP

La Figure 82 présente l'aspect de surface d'un échantillon composite conducteur poly(époxy)AgNWs à 3% volumique. La répartition homogène des fils à l'échelle microscopique confirme l'efficacité de la méthode de mise en œuvre.

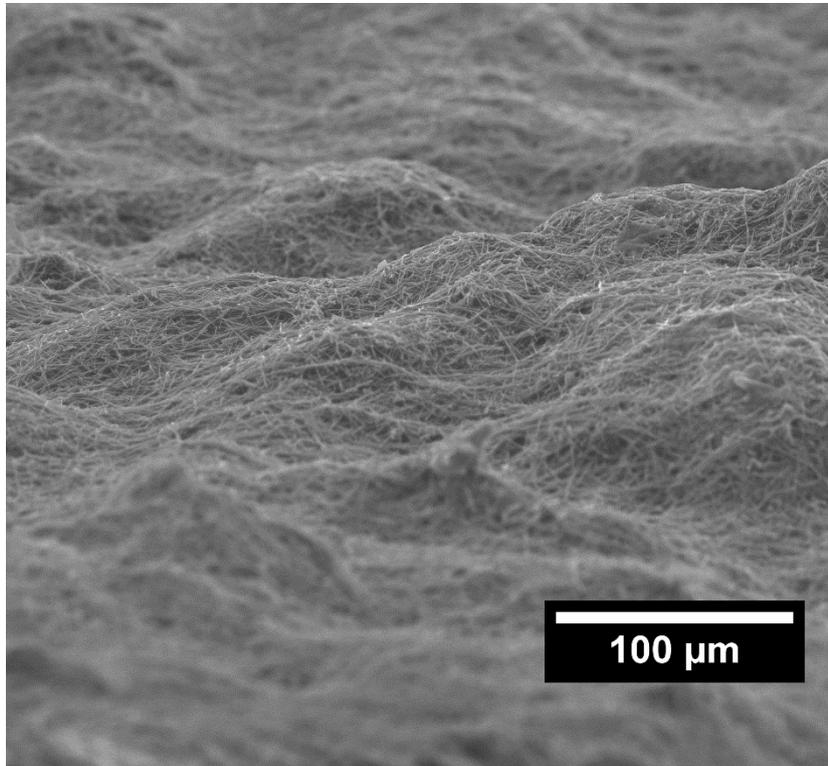


Figure 82 : Image MEB de la morphologie de surface d'un revêtement composite poly(époxy)/AgNWs à 3% volumique. Mode détection des électrons secondaires.

Le revêtement composite conducteur pourrait améliorer fortement la réparabilité en cas d'impact foudre. Actuellement, lorsque l'ECF 73 est impacté, il faut détourner la zone endommagée et mettre en place un patch parfaitement aligné afin de rétablir la conductivité entre cette zone et le reste du fuselage. Puis, une reconnexion des fils composant le grillage métallique est nécessaire, alors que ceux-ci sont incorporés dans le poly(époxy) servant d'adhésif. L'avantage du revêtement composite conducteur est sa conductivité isotrope. La zone endommagée doit être légèrement poncée et il suffit de recouvrir celle-ci avec le revêtement par projection pneumatique pour retrouver la continuité électrique. Cette mise en œuvre est efficace et adaptée au facteur de forme des fils. Les images MEB des Figure 31, Figure 81 et Figure 82 montrent que le facteur de forme est conservé après la projection ce qui permet d'obtenir un faible seuil de percolation et une masse globale du revêtement maîtrisée.

2.2 Forme de l'impulsion électrique

La solution développée doit permettre la protection des zones 2A d'une structure aéronautique (Cf. Chapitre 1 - 3.1). Dans le cadre de cette étude, les formes des impulsions générées sont B et D suivant la norme ASTM 5412 ou EUROCAE ED-84 [6]. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

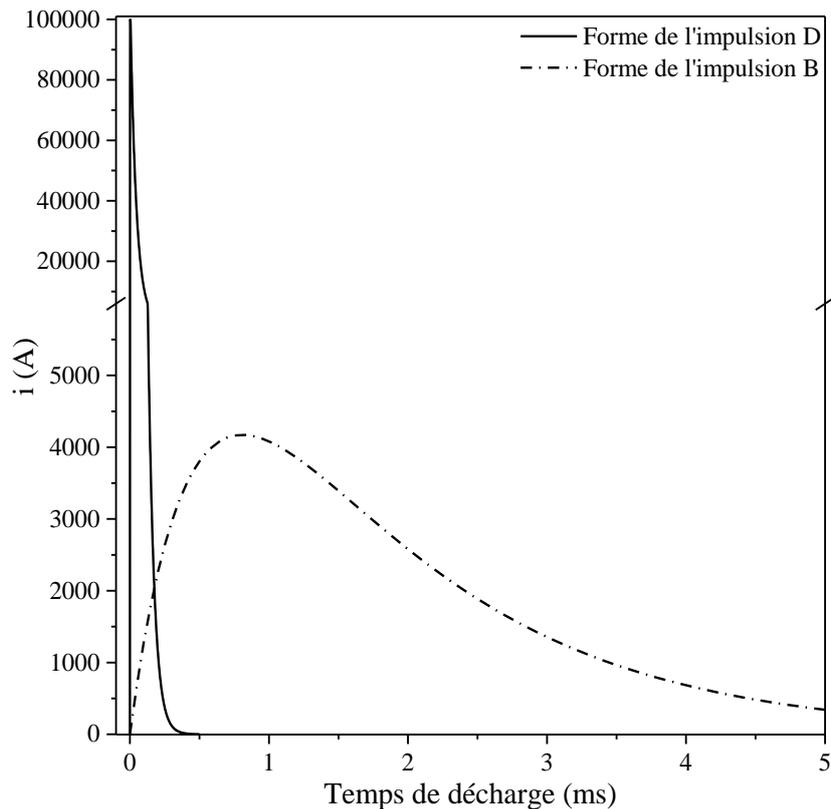


Figure 83 : Courant électrique en fonction du temps de décharge pour les deux formes d'impulsions des zones 2A

La Figure 83 donne une représentation des profils d'établissement du courant en fonction du temps de décharge pour les deux formes d'impulsion. Pour décrire ces profils, la nomenclature utilisée est de type composante B : $800 \times 2300 \mu s$, composante D : $3 \times 35 \mu s$. Ces nombres représentent respectivement le temps de montée pour obtenir le courant maximum et le temps de descente jusqu'à la valeur $I_{max}/2$. Ces temps sont également à l'origine du comportement de l'arc électrique sur la structure. Les temps d'établissement courts provoquent la perforation des éléments résistifs type peinture afin d'atteindre les parties conductrices de la structure.

Les temps d'établissement plus longs provoquent un balayage de la structure par l'arc électrique jusqu'au point d'accroche le plus favorable (le plus conducteur). L'intégrale d'action permet de quantifier l'ampleur des dégâts sur la structure, c'est le carré de l'intensité sur la durée total de l'impulsion électrique (équation 70).

$$\int_{t_0}^{t_{max}} i^2 dt \quad 70$$

Avec i la valeur de l'intensité générée à chaque instant.

Le produit de la résistance électrique du matériau impacté par la valeur de l'intégrale d'action de la forme d'impulsion générée permet de déterminer l'énergie à évacuer par le matériau impacté. A titre d'exemple, sur une plaque de CFRP (500x500mm) revêtue de la protection foudre l'ECF 73, la résistance électrique mesurée entre le centre et le bord de la plaque est de 10mΩ. Pour la forme d'impulsion de type D, l'énergie à dissiper est de 2,5kJ. Pour un revêtement composite poly(époxy)/AgNWs à 8% volumique, la résistance mesurée dans la même configuration est de 40mΩ. L'énergie à dissiper est de 10kJ. Lors de l'essai foudre, les impulsions B et D sont générées successivement. La valeur de l'intégrale d'action de la composante D permet de rendre compte que l'énergie à dissiper est ici la plus critique.

2.3 Echantillons et résultats

L'essai foudre est un test destructif binaire. Dans le cadre de cette thèse, le but est de proposer une solution qui soit adaptée aux zones 2A. Le revêtement doit être en mesure d'évacuer une intensité maximale de 5kA puis de 100kA (Figure 83) sans que le substrat soit endommagé suite au délaminage des fibres de carbone. Les revêtements de protection foudre sont sacrificiels, il est toujours nécessaire de réparer la zone impactée. Pour qu'un revêtement de protection foudre soit efficace, la résistivité de surface et de volume doivent être très faibles (Figure 69 et Figure 70). Les intégrales d'action (équation 70) employées pour l'essai foudre sont normées, cependant l'énergie que doit évacuer le revêtement par effet Joule est dépendante de la résistance électrique. Plus elle sera faible moins l'énergie sera importante et moins le système sera endommagé. Les exigences aéronautiques, pour les zones 2A, demandent que la protection foudre permette de conserver les propriétés mécaniques des éléments structuraux après un impact. Nous avons utilisé un revêtement à 8% volumique car ce taux de charge est un bon compromis entre valeur de résistivité de surface, masse globale du composite et conservation des propriétés mécaniques du revêtement.

Ce choix a permis de proposer une solution qui répond aux exigences d'amélioration au niveau de la masse (74g.m^{-2}), de la mise en œuvre et de la réparabilité.

Les essais foudre ont été effectués sur 3 types d'échantillon (Figure 84) : une plaque de CFRP sans protection foudre, une plaque de CFRP revêtue de la protection multicouche ECF 73 (protection foudre qualifiée aéronautique, densité surfacique 173g.m^{-2}), et une plaque de CFRP avec le revêtement composite conducteur poly(époxy)/AgNWs à 8% volumique pour une épaisseur de $40\mu\text{m}$, soit une densité surfacique de 74g.m^{-2}

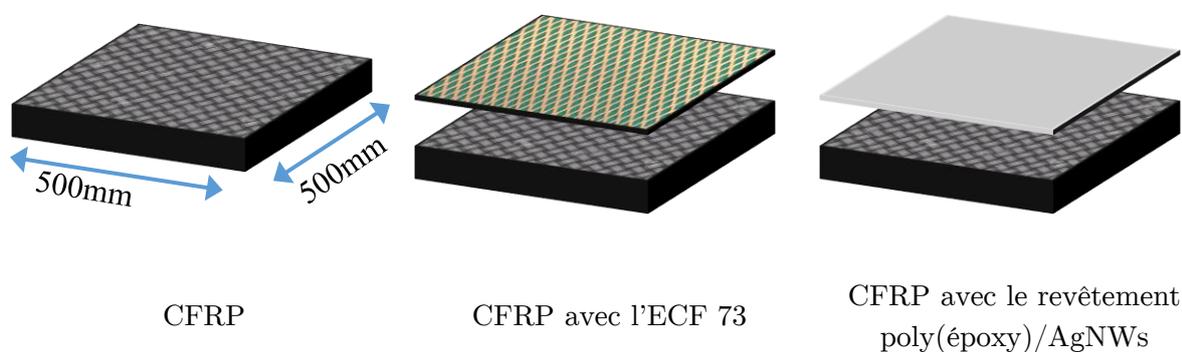


Figure 84 : Configurations pour l'essai foudre

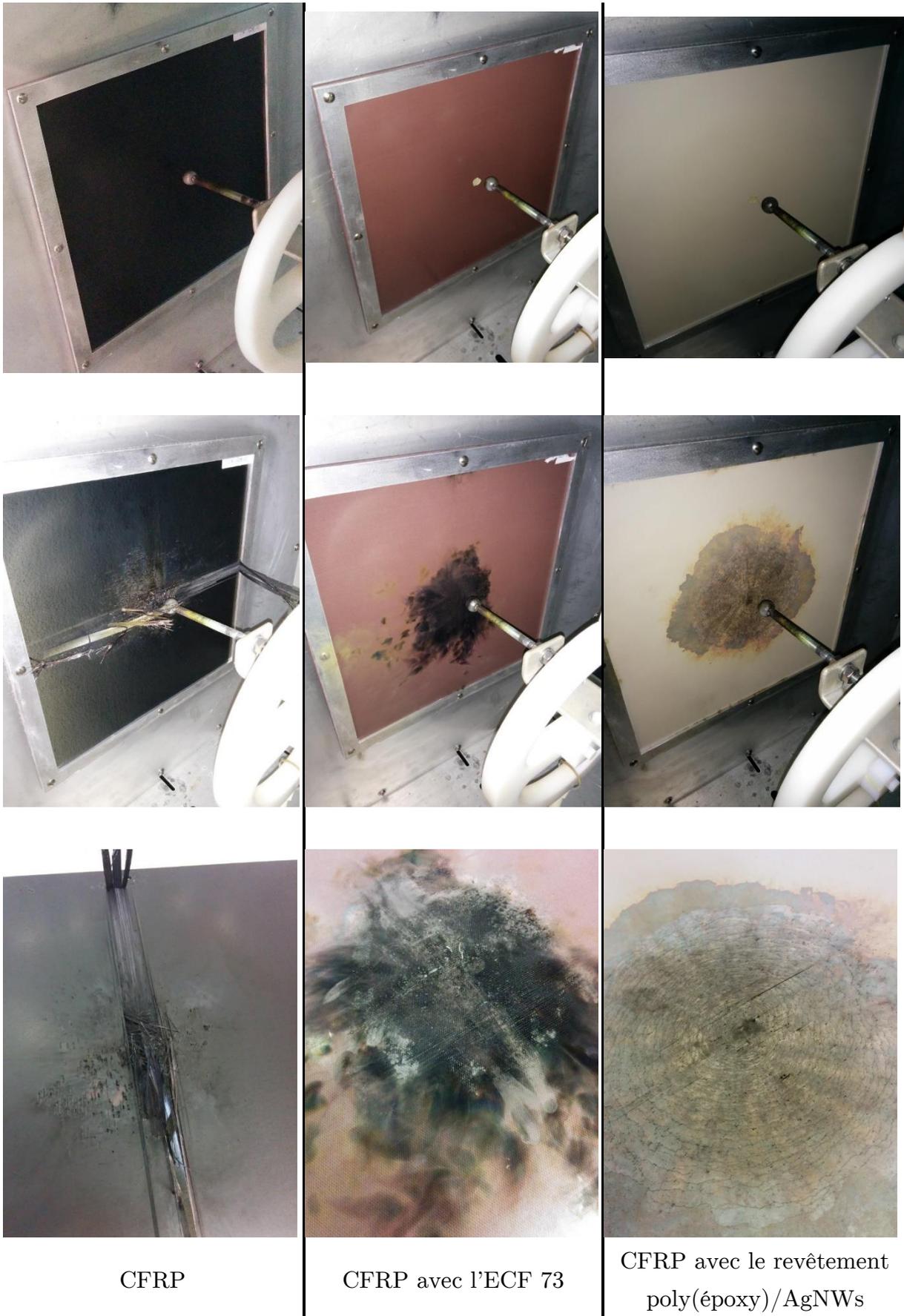


Figure 85 : Images des trois configurations testées avant et après impact foudre, avec un zoom sur la zone impactée

La Figure 85 montre les différentes configurations testées avant et après l'essai foudre. La plaque de CFRP non protégée par un système de protection foudre présente une large et profonde zone de délaminage avec les fibres de carbone relevées jusqu'aux bords intérieurs du cadre métallique qui maintient la plaque contre le support (Cf. Chapitre 1 - 2.8.2). La plaque de CFRP avec la protection ECF 73 (173g.m^{-2}) a une zone brûlée avec certains chemins conducteurs de cuivre sublimés mais pas de délaminage apparent. Après le test foudre, l'échantillon est légèrement galbé, dû probablement à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le grillage de cuivre et le substrat CFRP. La plaque CFRP recouverte du revêtement composite conducteur poly(époxy)/AgNWs à 8% volumique (74g.m^{-2}) présente des dégâts similaires au système CFRP/ECF 73, excepté l'aspect galbé.

2.4 Contrôle non destructif : ultrasons C-Scan

Les exigences aéronautiques stipulent qu'une protection foudre doit permettre d'éviter entre autres le délaminage structurel de la zone à protéger. Lorsque la foudre impacte une structure, la forte augmentation de température due à l'important courant électrique dilate l'air ambiant en plus de provoquer la combustion de certaines entités. La pression exercée au niveau des interplis d'une structure type CFRP peut provoquer un délaminage interne et altérer fortement les propriétés mécaniques du système. Dans ce cas, une méthode de contrôle volumique doit être utilisée pour détecter la zone endommagée.

Les ultrasons sont largement utilisés pour la détection des défauts internes. Dans le cadre de cette étude, la méthode C-Scan a été utilisée afin de quantifier les détériorations volumiques tels que les délaminages internes. Les mesures ont été effectuées par la société Testia avec une sonde composée de 32 têtes ultrasoniques émettant à 5Mhz. Dans le cas d'un système poly(époxy) type DGEBA, la vitesse de propagation des ondes ultrasonores longitudinales est d'environ 2500m.s^{-1} [83]. Cette méthode permet de détecter théoriquement des tailles de défaut de plus de 0,5mm (équation 46). Seules les plaques revêtues d'un système de protection foudre (ECF et revêtement composite conducteur) ont été analysées en C-Scan. Les deux faces de chaque plaque ont été inspectées afin d'affiner les mesures. Les cartographies des deux configurations analysées sont présentées sur la Figure 86. Dans le cas du système CFRP/ECF 73, la zone endommagée est de 1810mm^2 . Cela représente un diamètre apparent de défaut d'environ 48mm. L'aspect galbé de la plaque dû aux différences de

coefficients de dilatation thermique entre le CFRP et l'ECF est matérialisé par la couleur rose pâle de part et d'autre de la cartographie C-Scan.

La plaque de CFRP avec le revêtement poly(époxy)/AgNWs présente une zone d'endommagement de 4480mm^2 , soit un diamètre apparent d'environ 75mm.

Les conclusions données par Testia font état de brûlures superficielles avec un aspect galbé pour l'ECF et un écaillage du revêtement conducteur pour la protection poly(époxy)/AgNWs. Dans les deux cas, aucun délaminage structurel n'a été détecté. Le revêtement de protection foudre développé dans cette étude permet d'éviter le délaminage structurel du substrat suite à un impact foudre dont les profils d'intensité sont conformes aux exigences pour la protection des zones 2A. De plus, ce revêtement présente comme avantages une diminution de la masse de plus de 50% (74g.m^{-2} contre 173g.m^{-2} pour l'ECF) et une mise en œuvre par projection pneumatique.

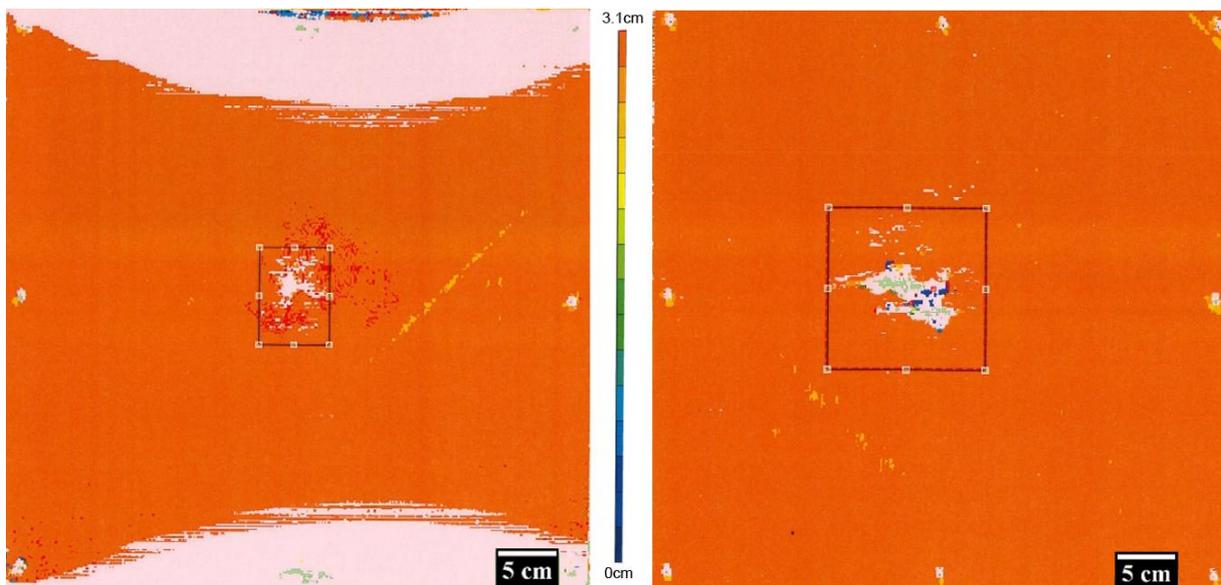


Figure 86 : Cartographies C-Scan des plaques de CFRP revêtues de l'ECF 73 (image de gauche) et du revêtement composite conducteur poly(époxy)/AgNWs 8% volumique (image de droite). Les zones de défaut sont matérialisées par le cadre noir au centre des cartographies

3 Discussion

Dans le cadre de cette étude, la mesure de densité de courant nous a permis de décrire le comportement électrique du revêtement en fonction du courant électrique injecté, de la température et du taux de charge en AgNWs. Les fils submicroniques d'argent permettent d'augmenter fortement la conductivité électrique du composite. Le tracé de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué illustre ce comportement. Une forte variation de pente de la régression linéaire des points expérimentaux avec la variation du taux de charge est observée (Figure 74). Cependant, la valeur de la pente en fonction du taux de charge ne varie pas linéairement ; la valeur obtenue à 9% volumique n'est pas neuf fois supérieure à celle obtenue à 1% mais 60 fois supérieure. Cette variation vient de l'amas percolant. A 1% volumique, la proportion d'AgNWs qui participe effectivement au transport des électrons est moins importante qu'à 9% volumique : le nombre de « bras morts » (chemins qui ne participent pas à la conduction électrique) est plus important.

A partir du taux de charge volumique et des dimensions du canal des éprouvettes utilisées pour la mesure de densité de courant, il est possible de déterminer la valeur du diamètre apparent théorique d'un fil unique d'argent de 1cm de long traversant le canal. Le calcul est réalisé à partir de la proportion volumique d'argent contenu dans le composite formant le canal. En prenant en considération la valeur de résistance du composite mesurée et en appliquant la loi de Pouillet avec les dimensions apparentes du fil d'argent unitaire, nous pouvons déterminer la conductivité électrique de ce fil théorique :

- 1% volumique AgNWs, conductivité électrique apparente à 25°C : $9.10^5 \pm 3.10^5 \text{S.m}^{-1}$
- 4,3% volumique AgNWs, conductivité électrique apparente à 25°C : $4,2.10^6 \pm 0,8.10^5 \text{S.m}^{-1}$
- 9% volumique AgNWs, conductivité électrique apparente à 25°C : $7.10^6 \pm 1.10^6 \text{S.m}^{-1}$
- Conductivité électrique de l'argent massif à 25°C : $6,2.10^7 \text{S.m}^{-1}$

Par ce calcul, on observe une variation de la valeur de conductivité électrique, qui devrait rester constante pour un même métal à une même température. Cette augmentation avec le taux de charge est due à la diminution du nombre de « bras morts » autour des amas percolant et à l'augmentation des connexions électriques entre eux. Avec l'augmentation du taux de charge, la valeur de conductivité électrique apparente tend vers celle de l'argent massif diminuée des résistances de contact entre les charges.

La conductivité des composites poly(époxy)/AgNWs varie en fonction de la température (Figure 77 et Figure 78). Le comportement observé est opposé à celui des composites faiblement chargés en NTC. Dans notre cas, la résistance du composite augmente avec la température. Ce phénomène est similaire à celui observé dans les métaux et peut être prédit par un modèle empirique (équation 68). Ce modèle ajuste correctement les données obtenues avec les composites chargés en AgNWs. Les coefficients de température relevés dans le Tableau 19 sont proches de l'argent pur. Ces deux observations permettent d'avancer que le comportement électrique majoritaire semble être de type ohmique ; la proportion de fils en contact direct serait non négligeable. Les valeurs de conductivité électrique en fonction de la température ($5,5 \cdot 10^5 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ à -60°C pour un taux de charge de 9% volumique) donnent des niveaux bien supérieurs à ceux obtenus lors de la détermination du seuil de percolation électrique : $4 \cdot 10^2 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ à 8% volumique (Figure 69). Cette différence vient de considérations morphologiques. La détermination du seuil de percolation a été effectuée sur des échantillons ayant une forme de disque, avec un diamètre nettement supérieur à l'épaisseur. La formule de Pouillet qui permet de remonter à la valeur de résistivité à partir de la mesure de résistance prévoit un rapport *diamètre/longueur* $\ll 1$. Cette condition est remplie pour les échantillons utilisés pour les mesures de densité de courant (Figure 36) mais pas avec ceux utilisés pour la détermination du seuil de percolation.

Les revêtements de protection contre la foudre ont un caractère sacrificiel. L'essai foudre suivi du contrôle non destructif de la plaque de CFRP avec le revêtement développé, poly(époxy)/AgNWs 8% volumique ($40\mu\text{m}$, $74\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$), a permis de démontrer l'efficacité du système contre les phénomènes de délaminages structuraux. Pour comprendre les mécanismes de dégradation, nous avons effectué des mesures permettant de déterminer la quantité maximale d'électrons que peut évacuer le revêtement et ce pour différents taux de charge. Ces mesures ont permis de tracer la

Figure 79. La densité de courant atteint une valeur limite. Ce palier est suivi de deux types de comportement : soit une diminution brutale de la valeur de densité de courant jusqu'à une valeur nulle, soit une variation sans réelle tendance suivie d'une diminution brutale. Dans tous les cas, il est possible de déterminer la densité de courant maximale que peut supporter un revêtement conducteur. Suite aux mesures, les échantillons étudiés présentent des zones de brûlure plus ou moins étendues qui débudent au milieu du canal conducteur (Figure 94). Cette dégradation de la matrice poly(époxy) indique une forte augmentation de température. Cette calcination semble être à l'origine de l'évolution chaotique de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué après le palier. Le carbone issu de la dégradation de la matrice joue le rôle de pont conducteur entre les charges métalliques jusqu'à une certaine valeur de courant, puis le contact est rompu. Cette rupture pourrait être due à la fusion des AgNWs. Pour étayer cette hypothèse, nous pouvons calculer la densité de courant électrique à appliquer aux bornes d'un fil métallique pour atteindre la fusion grâce à l'équation 73 [133], [134].

$$C_p \cdot \rho_v \cdot l \cdot S \cdot \Delta T = I^2 \cdot \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \frac{l}{S} \Delta t \quad 71$$

$$I = \sqrt{\frac{C_p \cdot \rho_v \cdot S^2 \cdot \Delta T}{\rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \Delta t}} = \sqrt{\frac{C_p \cdot \rho_v \cdot S^2 \cdot \Delta T}{\rho(T) \Delta t}} \quad 72$$

$$I = S \cdot \sqrt{\frac{C_p \cdot \rho_v \cdot \Delta T}{\rho(T) \Delta t}} \leftrightarrow J = \sqrt{\frac{C_p \cdot \rho_v \cdot \Delta T}{\rho(T) \Delta t}} \quad 73$$

Avec I le courant électrique en A, C_p la capacité thermique massique en $J.K^{-1}.kg^{-1}$, ρ_v la masse volumique du métal en $kg.m^{-3}$, ΔT variation de température entre la température ambiante et le point de fusion en K, l la longueur du fil en m, S la section du fil m^2 , ρ_0 la résistivité électrique du métal à la température T_0 en $\Omega.m$, α le coefficient de température en K^{-1} , Δt le temps d'application du courant électrique et J la densité de courant en $A.m^{-2}$

Le temps d'application du courant est de 2 secondes, cela correspond au temps de chaque palier utilisé pour l'ensemble de nos mesures de densité de courant. La valeur obtenue pour l'argent pur est de 13055 A.cm^{-2} . Pour chaque taux de charge en AgNWs, connaissant les dimensions du canal de conduction, nous pouvons calculer la section apparente du fil d'argent (sAgW) qui serait formé à partir de la quantité d'argent disponible pour chaque taux de charge. Le Tableau 20 reporte les intensités maximales normalisées par la section d'un fil d'argent (sAgW) apparent. La résistance mesurée permet de déterminer la densité de courant théorique conduisant à la fusion de ce fil d'argent apparent. Cette dernière est comparée à la densité de courant moyenne expérimentale. Les différences observées proviennent de trois facteurs :

1. Le modèle utilisé (équation 68) considère que le métal est homogène et cristallin, le mécanisme de transfert de charges est purement ohmique.
2. La dégradation thermique de la matrice.
3. La multitude des chemins conducteurs.

(1) Dans notre cas, même si le mécanisme de conduction de type ohmique semble majoritaire, les mécanismes de type VRH et MTR sont quand même présents. L'énergie utilisée pour le transfert de charge augmente dans le cas du composite par rapport au métal seul, probablement due à cette multi-contribution.

| Taux de charge (% Vol) | Section sAgW (m^2) | Résistance électrique mesurée ($\Omega.m$) | Densité de courant théorique fusion sAgW (A.cm^{-2}) | Densité de courant moyenne expérimentale fusion sAgW (A.cm^{-2}) |
|------------------------|-------------------------------|--|---|---|
| 1 | $1,33.10^{-9}$ | 14,00 | 1261 | 31784 |
| 1,7 | $1,71.10^{-9}$ | 5,60 | 2155 | 30129 |
| 2,3 | $4,45.10^{-9}$ | 0,70 | 3269 | 35652 |
| 3,5 | $5,39.10^{-9}$ | 0,44 | 3990 | 42457 |
| 4,3 | $6,11.10^{-9}$ | 0,37 | 4703 | 53535 |
| 5,3 | $3,22.10^{-9}$ | 0,50 | 5454 | 68566 |
| 6,5 | $3,65.10^{-9}$ | 0,44 | 7004 | 69446 |
| 9 | $3,63.10^{-9}$ | 0,34 | 5646 | 76556 |

Tableau 20 : Densités de courant théorique et expérimentale menant à la détérioration du chemin conducteur

(2) La Figure 80 illustre l'effet d'une injection importante de courant dans le composite. Le poly(époxy) est fortement dégradé. L'énergie nécessaire à cette dégradation influence également la valeur expérimentale relevée (Tableau 20). Nous avons remarqué dans certains cas la présence de fissures sur le substrat dont la formation est associée à une forte dissipation thermique entraînant une consommation énergétique supplémentaire.

(3) Dans le cas d'un métal, la valeur de densité de courant nécessaire à la fusion ne varie pas pour une isotherme donnée. Le Tableau 20 montre une variation marquée en fonction du taux de charge, due d'une part, à la diminution de la valeur de résistance avec l'augmentation du taux de charge et d'autre part, à la multitude des éléments conducteurs. L'équation 74 donne l'expression analytique permettant de calculer l'intégrale d'action pour un fil unitaire dans un système multifilaire soumis à un courant électrique.

$$\int_{t_0}^t i^2 dt_{(par\ fil)} = \frac{\int_{t_0}^t i^2 dt_{(global)}}{N^2} \quad 74$$

Avec i le courant électrique, t_0 et t temps d'application du courant et N le nombre de fils.

Le comportement électrique est comparable à celui d'un circuit en parallèle et l'intensité vue par chaque fils est fortement minorée. Ce fait peut également expliquer la différence de valeur entre la densité de courant théorique et expérimentale du Tableau 20.

Dans une problématique de systèmes sacrificiels, un revêtement de protection foudre devrait être conducteur et posséder une enthalpie de fusion/sublimation importante pour dissiper les effets liés à l'impact foudre.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour objectif la conception, la mise en œuvre et l'optimisation d'un revêtement conducteur composite poly(époxy) chargé avec des fils submicroniques d'argent. Ce revêtement a pour finalité la protection contre la foudre des structures aéronautiques de type composite polymère renforcé par des fibres de carbone (CFRP). L'utilisation de composites polymères conducteurs faiblement chargés en particules métalliques à haut facteur de forme est une approche originale et innovante pour la réalisation d'une protection foudre efficace. Le choix d'un polymère poly(époxy) comme matrice est adapté aux exigences d'application et d'utilisation dans l'aéronautique.

Les technologies validées et utilisées actuellement reposent essentiellement sur le principe de feuilles ou de grillages métalliques disposées à la surface des structures composites à protéger. L'utilisation de revêtements surfaciques composites fortement chargés en particules sphériques ou de faible facteur de forme, est une alternative peu utilisée du fait du surpoids significatif engendré.

La solution proposée repose sur des fils métalliques de haut facteur de forme. Ils sont obtenus au moyen d'un procédé polyol efficace et éprouvé. Cette cristallogenèse en milieu polyol permet d'obtenir une quantité de fils à haut facteur de forme ($\xi=220$) adaptée à l'application visée. La matrice polymère poly(époxy) sélectionnée est un système bi-composant ayant une faible viscosité à température ambiante adaptée à une mise en œuvre par projection pneumatique.

L'analyse physico-chimique de la matrice non chargée a montré une température de transition vitreuse proche de 170°C. L'influence de l'ajout de solvant pour adapter la viscosité de mise en œuvre a été mesurée afin d'ajuster la stœchiométrie ainsi que le cycle de polymérisation. Cette étude de la structure physique du pré-polymère et du poly(époxy) a été effectuée au moyen de l'analyse calorimétrique diatherme passive. Un léger excès de durcisseur est appliqué. Cette modification de formulation induit une augmentation de la variation d'enthalpie de polymérisation d'environ 40% et le degré de conversion de réaction à 60°C est diminué d'environ 9%. On note également une valeur de T_g abaissée de 10°C.

Cette modification de la structure physique de la matrice provoque parallèlement un changement du comportement mécanique mis en évidence par l'analyse mécanique dynamique de barreaux de poly(époxy). Un suivi de la prise en eau en fonction du temps et de la stœchiométrie a aussi montré une prise en eau à saturation légèrement supérieure. L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques par AMD en fonction du taux d'hygrométrie a confirmé ce comportement plus hydrophile par une augmentation du module vitreux à -140°C de 15% et le renforcement des modes de relaxation β et ω sensibles à la présence de l'eau. Les échantillons présentent aussi une plastification attendue du mode α .

L'étude des relaxations dipolaires par spectroscopie diélectrique dynamique sur ces mêmes échantillons a permis de mettre en évidence la composante duale de la relaxation β et la présence d'une relaxation basse température γ . Une étude croisée par AMD et SDD d'échantillons poly(époxy) en fonction de la stœchiométrie a mis en avant l'influence de l'excès de durcisseur sur la rigidité du réseau tridimensionnel formé. Elle permet d'obtenir une corrélation entre les mesures effectuées par ACD_p et les caractéristiques obtenues en AMD et SDD. Les principales modifications des réponses mécanique et diélectrique semblent être dues à un réseau formé trop rapidement. Ce réseau plus « lâche » et la présence de réactifs n'ayant pas réagis (durcisseur, chaînes pendantes) sont à l'origine de ces modifications. Ce point est confirmé par une diminution de 40% de la valeur du plateau caoutchoutique à 220°C pour le rapport 70/30 associée à un abaissement de 40°C de la température caractéristique du mode α . La manifestation mécanique de la diminution du nombre de nœuds de réticulation et de la présence de molécules « libres » dans le réseau 3D se vérifient également en SDD. L'enthalpie d'activation de la relaxation α est diminuée de 20% lorsque la proportion de durcisseur est augmentée de 25%. Nous avons pu observer une modification de comportement proche de $T_{g\text{ACD}_p}$ dont l'origine est liée au passage d'un régime de drainage électronique à protonique. Cette observation est appuyée par des valeurs de $\Delta\varepsilon''$ bien supérieure à la « normale » et d'enthalpie d'activation équivalente à celles d'un régime protonique.

L'introduction des fils submicroniques d'argent de haut facteur de forme influence légèrement la structure physique de la matrice le poly(époxy). Une étude par ACD_p a démontré une diminution de la valeur de la variation d'enthalpie de polymérisation de 15% associée à un léger phénomène de plastification de 7°C de la T_g . L'analyse mécanique dynamique des éprouvettes démontre un comportement classique de

rigidification accentué par le facteur de forme des fils d'argent. Une augmentation remarquable d'environ 30% du module vitreux à 20°C est observée pour un taux de 4% volumique. L'effet est d'autant plus marqué au niveau de la valeur du plateau caoutchoutique que la densité du réseau est moins importante. La corrélation des études de la partie dissipative de l'AMD avec les temps de relaxation et les enthalpies d'activation obtenus par SDD montrent que la présence des fils provoque une gêne stérique à l'origine de la formation de nœuds topologiques. Cette hypothèse est appuyée par une observation directe de la diminution des enthalpies d'activation des modes α et β en présence de fils.

La mesure du comportement électrique des composites en fonction du taux de fils montre une faible valeur de seuil de percolation électrique de 0,7% volumique garantissant la réalisation de composites conducteurs faiblement chargés. Cette valeur déterminée précisément par la loi de percolation est proche de celle accessible en théorie avec des fils d'un facteur de forme de 220. Ce point confirme une dispersion homogène des fils dans la matrice et la conservation du facteur de forme malgré le procédé de mise en œuvre par projection. La conductivité maximale obtenue pour des échantillons sous forme de film est d'environ 400S.m^{-1} pour un taux de charge volumique de 8%. Cette forte conductivité est associée à une très faible valeur de résistivité de surface d'environ $13\text{m}\Omega.\square^{-1}$ jamais observée pour des composites aussi faiblement chargés.

Les essais foudre ont été effectués sur trois plaques de CFRP avec les configurations suivantes : CFRP seul, CFRP avec le revêtement qualifié (ECF) et CFRP avec la solution développée, constituée d'un revêtement poly(époxy)/AgNWs à 8% volumique. Le niveau de protection visé correspond aux exigences requises pour les zones 2A. L'éprouvette doit permettre d'évacuer des courants foudres de type B et D correspondant à une intensité maximale de 100kA. Après l'essai, des observations visuelles ont été effectuées en surface de chaque configuration. L'échantillon sans protection foudre a subi un fort délaminage comme attendu. Le composite recouvert du nouveau revêtement conducteur à base fils submicroniques exhibe de légères brûlures similaires à la solution ECF qualifiée. L'inspection des défauts volumiques par ultrasons indique qu'aucun délaminage structurel n'est présent dans les deux cas. La solution constituée par un revêtement poly(époxy) composite faiblement chargé en fils d'argent développe un niveau d'efficacité suffisant pour la protection foudre des zones 2A. Cette solution a l'avantage supplémentaire de proposer un allègement significatif de 57% par rapport à l'ECF qualifié.

Les mécanismes de conduction électriques sont complexes et multiples dans les systèmes composites hétérogènes tels que la matrice époxy chargée en fils d'argent. Les mesures des caractéristiques courant-tension pour des taux inférieurs à 10% volumique ont montré des comportements linéaire et réversible pour des champs électriques « raisonnables ». Ce comportement linéaire majoritairement ohmique a été confirmé sur une large gamme de températures. Ces mesures en température permettent également de déduire la densité de courant qui a traversée l'échantillon en ajustant de façon originale la géométrie des échantillons. Un comportement proche de l'argent massif a été déduit de ces mesures malgré le fait que la conductivité électrique soit bien moins importante. Il est cependant remarquable de noter que l'échantillon à 9%vol présente un niveau de conductivité inégalé pour des composites polymères conducteurs faiblement chargés ($5,5.10^5 \text{S.m}^{-1}$).

Les mesures de densité de courant critique ont également permis de lier la dégradation de l'échantillon à la modification radicale des caractéristiques courant-tension à fortes tensions. Ces comportements sont directement reliés à la carbonisation de la matrice ainsi qu'à la fusion des fils constituant le chemin percolant. Les valeurs de densité de courant mesurées dans ce dernier cas, démontrent une dissipation d'énergie supérieure à celle calculée pour fondre la totalité des fils contenus dans l'échantillon. Ce constat démontre à nouveau que la conduction électrique dans ce type de matériau est plus complexe qu'un comportement ohmique pur. Les composantes minoritaires telles que la conduction par « hopping » ou effet tunnel, ont peu d'effet sur la conduction globale mais semblent piloter les comportements critiques pour des valeurs de courants élevées. A fortes tensions, le passage des multiples barrières d'énergie représentées par les couches de polymères inter-fils, constitue un niveau d'énergie considérable venant s'ajouter à l'énergie nécessaire pour obtenir la fusion des fils du réseau percolant.

En effet, les mesures foudre associées au contrôle par les ultrasons sont binaires et démontrent « seulement » l'efficacité du revêtement développé pour protéger les structures en zone 2A. Des mesures de densité de courant en température ont été développées et effectuées dans ce travail en parallèle des mesures foudre. Ces travaux produisent un surplus d'informations permettant d'identifier certains mécanismes mis en jeu et de mesurer quantitativement les énergies dissipées au niveau du composite conducteur lors de l'impact foudre. Il reste cependant de nombreux points à explorer mais cette première étape permet d'imaginer une optimisation des revêtements conducteur contre la foudre.

Ce travail constitue une approche originale et innovante dans la stratégie de mise au point de solutions permettant de protéger les CFRP contre les courants forts de type foudre. La composition et le procédé de mise en œuvre sont issus d'une prise en compte des problématiques aéronautiques définies par l'application visée. Cette démarche a permis de proposer une solution réaliste et transposable à l'échelle industrielle. La réalisation par projection pneumatique ou autre de revêtement polymères conducteurs extrinsèques soumis à des courants électriques, n'est pas réservée aux applications aéronautiques. Ces travaux ouvrent de multiples possibilités pour des applications impliquant des composites polymères fortement conducteurs mais néanmoins résilients.

Bibliographie

- [1] C. Bathias, A. Bouteville, C. Wolff, and U. Bouteville, *Matériaux composites*. Dunod, 2005.
- [2] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, “Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 15, pp. 1859–1862, Aug. 2012.
- [3] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, 85, révisé ed., no. vol.85. Etats-Unis: Taylor & Francis, 2004.
- [4] F. A. Fisher and J. A. Plumer, *Lightning Protection of Aircraft*. 1977.
- [5] E. Rupke, *Lightning Direct Effects Handbook*. Pittsfield, MA 01201: Advanced General Aviation Transport Experiments, 2002.
- [6] EUROCAE, “Aircraft Lightning Environment And Related Test Waveforms,” Paris, 1997.
- [7] J. C. Whitaker, *AC Power Systems Handbook*. 2006.
- [8] M. A. Uman and R. E. Orville, “The opacity of lightning,” *J. Geophys. Res.*, vol. 70, no. 22, pp. 5491–5497, Nov. 1965.
- [9] M. Gagné and D. Therriault, “Lightning strike protection of composites,” *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 64, pp. 1–16, Jan. 2014.
- [10] E. C. A. Myron P. Amason, John E. Schroeder, “Lightning diversion strips for aircraft.” 03-Jan-1989.
- [11] A. Hall, “Current diverter strip and methods,” 2005.
- [12] J. Sandler, M. S. . Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. . Windle, “Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, Oct. 1999.
- [13] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne, “Dc and Ac conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 14, pp. 5187–5194, 2003.
- [14] L. Ramachandran, A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, “Conduction mechanisms in P(VDF-TrFE)/gold nanowire composites: tunnelling and thermally-activated hopping process near the percolation threshold,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 8, p. 085027, Aug. 2016.
- [15] J. Stejskal, “Conducting polymer-silver composites,” *Chem. Pap.*, vol. 67, no. 8, pp. 814–848, Jan. 2013.
- [16] N. Causse *et al.*, “Polymerization study and rheological behavior of a RTM6 epoxy resin system during preprocessing step,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 119, no. 1, pp. 329–336, Jan. 2015.
- [17] K.-H. Liao, Y. Qian, and C. W. Macosko, “Ultralow percolation graphene/polyurethane acrylate nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 53, no.

- 17, pp. 3756–3761, Aug. 2012.
- [18] V. G. Shevchenko *et al.*, “In situ polymerized poly(propylene)/graphene nanoplatelets nanocomposites: Dielectric and microwave properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 23, pp. 5330–5335, Oct. 2012.
- [19] D. Untereker, S. Lyu, J. Schley, G. Martinez, and L. Lohstreter, “Maximum Conductivity of Packed Nanoparticles and Their Polymer Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 97–101, Jan. 2009.
- [20] A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, “New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 28, pp. 12002–12006, Jul. 2009.
- [21] J. Audoit, L. Laffont, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, “Percolative silver nanoplates/PVDF nanocomposites: Bulk and surface electrical conduction,” *Polymer (Guildf)*, vol. 78, pp. 104–110, Nov. 2015.
- [22] T. H. L. Nguyen, L. Quiroga Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, “High conductive Ag nanowire–polyimide composites: Charge transport mechanism in thermoplastic thermostable materials,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 385, pp. 34–39, Feb. 2014.
- [23] S. Wang, Y. Cheng, R. Wang, J. Sun, and L. Gao, “Highly Thermal Conductive Copper Nanowire Composites with Ultralow Loading: Toward Applications as Thermal Interface Materials,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6481–6486, May 2014.
- [24] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, “Percolation processes,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 53, no. 03, p. 629, Oct. 2008.
- [25] S. Kirkpatrick, “Percolation and Conduction,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, Oct. 1973.
- [26] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, “Excluded volume and its relation to the onset of percolation,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 7, pp. 3933–3943, Oct. 1984.
- [27] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*, vol. 6. 1994.
- [28] C.-W. Nan, “Physics of inhomogeneous inorganic materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–116, Jan. 1993.
- [29] F. Hochberg, “Method of making electrically conductive polystyrene articles.” 25-Oct-1955.
- [30] A. I. Medalia, “Electrical Conduction in Carbon Black Composites,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 432–454, Jul. 1986.
- [31] F. Lux, “Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 285–301, 1993.
- [32] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, “Mechanical improvement of P(VDF-TrFE) /nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 2, pp. 236–240, 2012.

-
- [33] L. Q. Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 391, pp. 106–111, May 2014.
- [34] J. Gurland, "An estimate of contact and continuity of Dispersions in Opaque Samples," *Trans. Metall. Soc. aime*, vol. 236, pp. 642–646, 1966.
- [35] LORD Corporation, "LORD UltraConductive Film and Coatings for Lightning Strike Protection," 2012.
- [36] F. Marcq, "Élaboration, caractérisation et vieillissement d'adhésifs conducteurs hybrides époxy-microparticules d'argent-nanotubes de carbone," Thèse: Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [37] G. Suriati, M. Mariatti, and A. Azizan, "Effects of filler shape and size on the properties of silver filled epoxy composite for electronic applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 1, pp. 56–63, 2011.
- [38] P. Sheng, "Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials," *Phys. Rev. B*, vol. 21, no. 6, pp. 2180–2195, Mar. 1980.
- [39] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, and H. Dai, "Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal–tube interaction," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 331, no. 1, pp. 35–41, Nov. 2000.
- [40] X. W. Wang, G. T. Fei, B. Wu, L. Chen, and Z. Q. Chu, "Structural stability of Co nanowire arrays embedded in the PAAM," *Phys. Lett. A*, vol. 359, no. 3, pp. 220–222, Nov. 2006.
- [41] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, "Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4736–4745, Nov. 2002.
- [42] Y. Sun and Y. Xia, "Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 11, p. 833, Jun. 2002.
- [43] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 1067–1076, Oct. 2007.
- [44] A. Lonjon, I. Caffrey, D. Carponcin, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires: Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 376, pp. 199–204, Sep. 2013.
- [45] L. A. Dissado and J. C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*. Herts, SG1 2AY, United Kingdom: P. Peregrinus, 1992.
- [46] G. Teysseire and C. Laurent, "Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 12, no. 5, pp. 857–875, Oct. 2005.
- [47] J. F. Fowler, "Radiation-induced Conductivity in the Solid State, and Some Applications," *Phys. Med. Biol.*, vol. 3, no. 4, p. 307, Apr. 1959.

- [48] N. F. Mott, "Electrons in disordered structures," *Adv. Phys.*, vol. 16, no. 61, pp. 49–144, Jan. 1967.
- [49] N. F. Mott and D. Edward A, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford Cla., vol. 7, no. 4. 1972.
- [50] S. Baranovski, *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*. Wiley, 2006.
- [51] J. Chevalier, J. Baixeras, and P. Andro, "Etude expérimentale de différents modes de conduction par sauts dans un alliage désordonné Nb-N," *J. Phys.*, vol. 42, no. 3, pp. 405–411, 1981.
- [52] R. Schwarz, "Dispersive transport in disordered semiconductors," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, pp. 148–152, May 1998.
- [53] G. Blaise, "Charge localization and transport in disordered dielectric materials," *J. Electrostat.*, vol. 50, no. 2, pp. 69–89, Jan. 2001.
- [54] M. Pollak and T. H. Geballe, "Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon," *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 6, pp. 1742–1753, Jun. 1961.
- [55] E. K. Sichel and J. I. Gittleman, "Electrical Properties of Carbon - Polymer Composites," *J. Electron. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 699–747, 1982.
- [56] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, "Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. L49–L51, Feb. 1975.
- [57] A. L. Efros, "Coulomb gap in disordered systems," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 2021–2030, Jun. 1976.
- [58] J. Coleman *et al.*, "Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 12, pp. R7492–R7495, Sep. 1998.
- [59] M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, "Electrical properties of carbon black filled polyethylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 8, pp. 649–653, Jun. 1978.
- [60] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, and N. R. Gleizes, "Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 115–125, Dec. 2016.
- [61] P. Bardonnnet, "Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. 22, 1992.
- [62] A. Lonjon, "Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques," Thèse: Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [63] Y. Sun, "Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process," *Adv. Mater.*, p. 833, 2002.
- [64] Y. Chen, B. L. Dorgan, D. N. McIlroy, and D. Eric Aston, "On the importance of boundary conditions on nanomechanical bending behavior and elastic modulus determination of silver nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 104301, Nov. 2006.
- [65] A. Schönhals and F. Kremer, "Broadband Dielectric Measurement Techniques

- (10-6 Hz to 1012 Hz),” in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 35–57.
- [66] A. Schönhals and F. Kremer, “Theory of Dielectric Relaxation,” in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 1–33.
- [67] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [68] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems,” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, Mar. 2007.
- [69] P. A. M. Steeman and J. van Turnhout, “A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 275, no. 2, pp. 106–115, Feb. 1997.
- [70] A. K. Doolittle, “Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space,” *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475, Dec. 1951.
- [71] F. Kremer and A. (Andreas) Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [72] A. K. Jonscher, “The ‘universal’ dielectric response,” *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp. 673–679, Jun. 1977.
- [73] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [74] L. J. Swartzendruber, “Correction factor tables for four-point probe resistivity measurements on thin, circular semiconductor samples,” Washington, D.C., 1964.
- [75] H. Topsoe, “Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement,” Vedbæk, 1968.
- [76] S. Merilampi, T. Laine-Ma, and P. Ruuskanen, “The characterization of electrically conductive silver ink patterns on flexible substrates,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 49, no. 7, pp. 782–790, Jul. 2009.
- [77] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. John Wiley & Sons, 2009.
- [78] S. W. Lee, D. S. Lee, H. Y. Yu, E. E. B. Campbell, and Y. W. Park, “Production of individual suspended single-walled carbon nanotubes using the ac electrophoresis technique,” *Appl. Phys. A*, vol. 78, no. 3, pp. 283–286, Feb. 2004.
- [79] Q. Chen *et al.*, “Nonlinear current-voltage characteristics of conductive polyethylene composites with carbon black filled pet microfibrils,” *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 211–217, Feb. 2013.
- [80] A. B. Kaiser and Y. W. Park, “Current-voltage characteristics of conducting polymers and carbon nanotubes,” *Synth. Met.*, vol. 152, no. 1–3, pp. 181–184, Sep. 2005.
- [81] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, and P. Sheng, “Electrical properties of carbon-

- polymer composites,” *J. Electron. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 699–747, Jul. 1982.
- [82] Y. P. Raizer, *Gas discharge physics*. Springer, 1997.
- [83] I. Oral, H. Guzel, and G. Ahmetli, “Determining the mechanical properties of epoxy resin (DGEBA) composites by ultrasonic velocity measurement,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 3, pp. 1667–1675, Feb. 2013.
- [84] D. P. Bishop and D. A. Smith, “Combined pyrolysis and radiochemical gas chromatography for studying the thermal degradation of epoxy resins and polyimides. I. The degradation of epoxy resins in nitrogen between 400°C and 700°C,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 205–223, Jan. 1970.
- [85] J. C. Paterson-Jones, “The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 1539–1547, Jun. 1975.
- [86] X. Buch and M. E. R. Shanahan, “Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 68, no. 3, pp. 403–411, May 2000.
- [87] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, “Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 78, no. 3, pp. 545–553, Jan. 2002.
- [88] C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, and R. J. J. Williams, “Curing reaction of epoxy resins with diamines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 2481–2492, Aug. 1984.
- [89] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, “Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines,” *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 1357–1372, Jun. 1970.
- [90] M. R. Kamal and S. Sourour, “Kinetics and thermal characterization of thermoset cure,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 59–64, Jan. 1973.
- [91] G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov, and O. S. Novikova, “Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis,” *Nature*, vol. 212, no. 5067, pp. 1229–1229, Dec. 1966.
- [92] I. El Sawi, P. A. Olivier, P. Demont, and H. Bougherara, “Investigation of the effect of double-walled carbon nanotubes on the curing reaction kinetics and shear flow of an epoxy resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 126, no. 1, pp. 358–366, Oct. 2012.
- [93] I. Mita and H. Okuyama, “Anionic bulk polymerization of α -methylstyrene. Stopping of polymerization due to vitrification and equilibrium in bulk,” *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 3437–3452, Dec. 1971.
- [94] M. Villaneuva, L. Núñez, M. R. Núñez, B. Rial, L. Fraga, and S. Monsterrat, “Kinetic study of an epoxy system badge (n=0)/1, 2 DCH modified with an epoxy reactive diluent,” in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, vol. 70, no. 1, pp. 45–56.
- [95] E. F. Cuddihy and J. Moacanin, “Dynamic Mechanical Properties of Epoxies’ β -Transition Mechanism,” in *Advances in Chemistry*, 1970, pp. 96–107.

-
- [96] E. F. Cuddihy and J. Moacanin, "Superposition of dynamic mechanical properties in the glassy state," *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 8, no. 9, pp. 1627–1634, Sep. 1970.
- [97] A. C. Grillet, J. Galy, J. F. Gérard, and J. P. Pascault, "Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines," *Polymer (Guildf)*., vol. 32, no. 10, pp. 1885–1891, 1991.
- [98] L. Heux, J. L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie, "Dynamic mechanical and ^{13}C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines," *Polymer (Guildf)*., vol. 38, no. 8, pp. 1767–1778, Apr. 1997.
- [99] M. Ochi, M. Okazaki, and M. Shimbo, "Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 20, no. 4, pp. 689–699, Apr. 1982.
- [100] M. J. Adamson, "Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 7, pp. 1736–1745, Jul. 1980.
- [101] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing," *Polymer (Guildf)*., vol. 39, no. 14, pp. 3253–3260, Jun. 1998.
- [102] M. R. Bowditch, "The durability of adhesive joints in the presence of water," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 16, no. 2, pp. 73–79, May 1996.
- [103] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, "Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 63–68, Jan. 1989.
- [104] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, 1975.
- [105] Y. Diamant, G. Marom, and L. J. Broutman, "The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 3015–3025, Sep. 1981.
- [106] J. D. Keenan, J. C. Seferis, and J. T. Quinlivan, "Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 12, pp. 2375–2387, Dec. 1979.
- [107] I. Harismendy, R. Miner, A. Valea, R. Llano-Ponte, F. Mujika, and I. Mondragon, "Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities," *Polymer (Guildf)*., vol. 38, no. 22, pp. 5573–5577, Oct. 1997.
- [108] G. Sanz, J. Garmendia, M. A. Andres, and I. Mondragon, "Dependence of dynamic mechanical behavior of DGEBA/DDM stoichiometric epoxy systems on the conditions of curing process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 75–87, Jan. 1995.
- [109] D. L. Sidebottom, B. Roling, and K. Funke, "Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 2, p. 024301, Dec. 2000.

- [110] S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, and K. Yada, "Dielectric relaxation and electrical conduction of polymers as a function of pressure and temperature," *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 6, no. 7, pp. 1297–1315, Jul. 1968.
- [111] H. W. Starkweather and P. Avakian, "Conductivity and the electric modulus in polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 30, no. 6, pp. 637–641, May 1992.
- [112] D. Dupenne, A. Roggero, E. Dantras, A. Lonjon, T. Pierré, and C. Lacabanne, "Dynamic molecular mobility of polyurethane by a broad range dielectric and mechanical analysis," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 468, pp. 46–51, Jul. 2017.
- [113] J. D. Reid, W. H. Lawrence, and R. P. Buck, "Dielectric properties of an epoxy resin and its composite I. Moisture effects on dipole relaxation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 6, pp. 1771–1784, May 1986.
- [114] J. Mijović and H. Zhang, "Local Dynamics and Molecular Origin of Polymer Network–Water Interactions as Studied by Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy, FTIR, and Molecular Simulations," *Macromolecules*, vol. 36, no. 4, pp. 1279–1288, Feb. 2003.
- [115] X. Yang, W. He, S. Wang, G. Zhou, and Y. Tang, "Preparation and properties of a novel electrically conductive adhesive using a composite of silver nanorods, silver nanoparticles, and modified epoxy resin," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, no. 1, pp. 108–114, Jan. 2012.
- [116] M. Ulrich, L. Sarraf, and C. Loucheux, "Thermal analysis of silver coatings used for tantalum capacitors," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 3, pp. 387–399, Apr. 1994.
- [117] A. P. Philipse and A. M. Wierenga, "On the Density and Structure Formation in Gels and Clusters of Colloidal Rods and Fibers," *Langmuir*, vol. 14, no. 1, pp. 49–54, Jan. 1998.
- [118] I. Balberg and N. Binenbaum, "Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 7, pp. 3799–3812, Oct. 1983.
- [119] I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, "Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 17, pp. 1465–1468, Apr. 1984.
- [120] F. Marcq *et al.*, "Carbon nanotubes and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives," 2011.
- [121] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Mechanical improvement of P(VDF-TrFE) /nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 2, pp. 236–240, Jan. 2012.
- [122] C. Bessaguet, E. Dantras, C. Lacabanne, M. Chevalier, and G. Michon, "Piezoelectric and mechanical behavior of NaNbO₃/PEKK lead-free nanocomposites," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 459, pp. 83–87, Mar. 2017.
- [123] J.-F. Capsal, C. Pousserot, E. Dantras, J. Dandurand, and C. Lacabanne,

- “Dynamic mechanical behaviour of polyamide 11/Barium titanate ferroelectric composites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 51, no. 22, pp. 5207–5211, Oct. 2010.
- [124] X. Zhou, E. Shin, K. W. Wang, and C. E. Bakis, “Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 15, pp. 2425–2437, Nov. 2004.
- [125] I. Finegan, “Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1629–1635, Aug. 2003.
- [126] P. C. Ramamurthy, A. M. Malshe, W. R. Harrell, R. V. Grego, K. McGuire, and A. M. Rao, “Polyaniline / single-walled carbon nanotube composite electronic device,” in *International Semiconductor Device Research Symposium, 2003*, pp. 208–209.
- [127] D. C. Upadhyay, E. M. Goyal, and J. P. Goel, *Physics: E-Book*. 2016.
- [128] W. H. Eccles, “On Coherers,” *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 22, no. 1, pp. 289–312, Jan. 1909.
- [129] E. H. Sondheimer, “The mean free path of electrons in metals,” *Adv. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–42, Jan. 1952.
- [130] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2005.
- [131] P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, “Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, no. 18, pp. 1197–1200, 1978.
- [132] N. Jović, D. Dudić, A. Montone, M. V. Antisari, M. Mitrić, and V. Djoković, “Temperature dependence of the electrical conductivity of epoxy/expanded graphite nanosheet composites,” *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 10, pp. 846–849, May 2008.
- [133] W. H. Preece, “On the Heating Effects of Electric Currents,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 36, no. 228–231, pp. 464–471, Jan. 1883.
- [134] E. R. Stauffacher, “Short-time current carrying capacity of copper wire,” *Gen. Electr. Rev.*, vol. 31, no. 6, pp. 326–327, 1928.

Titre : Mise en œuvre et optimisation d'un revêtement conducteur poly(époxy) / fils submicroniques d'argent pour la protection foudre de structures composites aéronautiques

Résumé : Ce travail s'inscrit dans une problématique de mise en œuvre et d'étude d'un revêtement conducteur polymère extrinsèque pour la protection foudre des structures aéronautiques de type composite polymère renforcé fibres de carbone (CFRP). Le revêtement est composé d'une matrice poly(époxy) haute performance bi-composant fluide à température ambiante et de fils submicroniques d'argent à haut facteur de forme (AgNWs) obtenus par un procédé polyol. Une attention particulière a été portée à l'étude de l'influence des AgNWs sur la modification de la cinétique de réticulation du système, sa structure physique et sa mobilité moléculaire. La mesure des niveaux de conductivité volumique et surfacique du revêtement met en avant un seuil de percolation électrique pour un taux volumique en AgNWs inférieur à 1%. Une approche originale permettant la détermination des mécanismes de conduction a été effectuée au moyen des mesures de densités de courant imposées dans le revêtement en fonction du taux de charge en AgNWs et de la température. L'analyse du comportement électrique des échantillons aux valeurs critiques de densités de courant a permis d'appréhender les phénomènes responsables des mécanismes de dégradation. Enfin des essais foudres ont été effectués sur des substrats représentatifs d'une structure aéronautique avec différents types de protection foudre. L'analyse des échantillons par ultrasons après essais foudres a mis en avant l'efficacité du revêtement composite polymère conducteur poly(époxy)/AgNWs développé pour lutter contre le délaminage structurel du CFRP.

Title: Processing and optimisation of a conductive poly(epoxy) / silver submicronic wires coating for lightning strike protection of aircraft structural composite parts

Abstract: This work deals with the processing and the study of an extrinsic conductive polymer coating for the lightning strike protection of the aircraft carbon fibre reinforced polymer (CFRP) structural parts. The coating consist in a low viscosity bi component high performance poly(epoxy) matrix and silver submicronic wires with a high aspect ratio (AgNWs) obtained by a polyol process. The kinetic parameters, the physical structure and the molecular mobility of the matrix had been investigated as a function of the filler content. The surface and bulk conductivities had been measured as a function of filler content. It exhibits a percolation threshold below 1% in volume. The conduction mechanisms had been studied following an uncommon method of current density measurement as a function of the AgNWs content and the temperature. The critical electrical behaviour of each sample had been investigated through the current density method. It has permitted to understand the phenomenon responsible for the composite's degradation. Finally, lightning strike tests on representative configurations had been carried out. The ultrasonic inspections have highlighted the efficiency of the poly(epoxy)/AgNWs coating to avoid the structural delamination of the CFRP.