



HAL
open science

Élaboration et caractérisation du comportement mécanique de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés

Anh Tuan Le

► **To cite this version:**

Anh Tuan Le. Élaboration et caractérisation du comportement mécanique de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2021. Français. NNT : 2021EMAC0014 . tel-03578980

HAL Id: tel-03578980

<https://theses.hal.science/tel-03578980v1>

Submitted on 17 Feb 2022

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

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Anh Tuan LE

le 17 décembre 2021

Titre :

Élaboration et caractérisation du comportement mécanique de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Thierry CUTARD, Professeur, IMT Mines Albi

Samuel RIVALLANT, Professeur, ISAE Supaéro

Autres membres du jury :

Eric MARTIN, Professeur, ENSEIRB-MATMECA - Bordeaux INP, Président

Sébastien COMAS-CARDONA, Professeur, École Centrale de Nantes, Rapporteur

Pascal REYNAUD, Chargé de Recherche CNRS - HDR, INSA Lyon, Rapporteur

Quentin GOVIGNON, Maître Assistant, IMT Mines Albi, Examineur

Mathieu PINAULT, Directeur de Recherche du CEA, CEA Saclay, Examineur

Monica PUCCI, Maître Assistante, IMT Mines Alès, Examinatrice

Remerciements

Maman, papa. Sans vous, ce manuscrit de thèse n'aurait pas existé. Je vous aime.

Puisque le Doctorat est un parcours si laborieux que je n'aurais pas pu le dépasser sans l'encouragement des autres, et puisque ces travaux de thèse sont le fruit d'un travail collaboratif, les remerciements méritent de s'adresser :

À l'équipe de direction, d'encadrement et au jury de thèse pour sa contribution à l'avancement de la science. Malgré tout le contexte tumultueux causé par la Covid-19 qui complique les travaux scientifiques expérimentaux, auquel s'ajoute la politique administrative changeante du jour au lendemain, la thèse continue d'être patiemment renseignée et scrupuleusement corrigée jusqu'à sa fin. Merci Thierry CUTARD de m'avoir toujours indiqué le Nord de la thèse, merci Samuel RIVALLANT et Quentin GOVIGNON pour la rigueur scientifique qui assure la qualité de la thèse. Merci Eric MARTIN d'avoir présidé la thèse et assuré le bon déroulement de la soutenance, merci Sébastien COMAS-CARDONA et Pascal RAYNAUD pour le temps que vous avez consacré à l'évaluation de la qualité du manuscrit, et enfin merci Mathieu PINAULT et Monica PUCCI pour les échanges scientifiques fructueux au cours de la séance de questions. J'ai la chance de vivre dans cette période pour pouvoir témoigner clairement qu'aucun obstacle ne peut freiner l'avancée de la science.

À tous les partenaires académiques et industriels du projet collaboratif FUI ATIHS pour les efforts de rendre les œuvres scientifiques accessibles à l'industrie. Je tiens à remercier la Région Occitanie, BPI France et IMT Mines Albi pour avoir co-financé le projet et la thèse. Merci Alexandre SANGAR et Pascal BOULANGER pour l'accueil chaleureux à NawaTechnologies et pour la synthèse des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés.

À l'équipe technique de l'ICA Albi pour avoir illustré les résultats scientifiques à diverses échelles, de microscopique à macroscopique. Merci Karine VIEILLEVIGNE pour les observations microscopiques, qui permettent de visualiser clairement les nanotubes de carbone entre les fibres imprégnées par la résine. Merci Fabrice ROSSI et Didier ADE pour le montage des essais de caractérisations mécaniques et les expériences enrichissantes partagées.

À l'équipe de secrétariat pour avoir assuré le bon déroulement administratif de la thèse. Merci Esther RAMIREZ, Catherine MAFFRE et Christel CABIECES, pour la gestion administrative des missions, de l'envoi des manuscrits de thèse, des déplacements des invités, de l'organisation des thèses et des pots de thèses, et mille autres choses sans nom. 153 docteurs de l'ICA-A jusqu'à la fin 2021 – sujets de thèse bien différents - reçoivent tous une aide égale.

À l'équipe des documentalistes d'IMT Mines Albi, pour avoir garanti l'accès au savoir, en distanciel et en présentiel, même dans une période ravagée par la Covid-19. Merci Dolorès LIRET, Huong BALEIX, Nelly PAILHE, Pierre DIAZ, pour l'ambiance de travail que vous m'avez offerte au Centre de Documentation lors de ma rédaction.

À tous les docteurs pour votre inspiration tout au long de la thèse. Merci Linh Phuong LUONG pour ton exemple de persévérance, merci Stella ANCEY-ROCCHI pour ta sincérité, merci Renaud JULIEN pour ta fraternité, merci Romeu GOMEZ pour ton abnégation, merci Van Trung Tin HUYNH pour ta bonté, et merci Romain GUYARD pour la Clio 2.

À tous les jeunes doctorants, qui sont aussi de futurs docteurs, pour votre intérêt porté à la science. Je souhaite que vous gardiez toujours le dynamisme et continuiez à donner le meilleur des accueils aux futurs jeunes doctorants.

Et à toutes les autres personnes qui ont contribué directement et indirectement à cette thèse.

Table des matières

Introduction	
1.	Chapitre 1 : Étude bibliographique 3
1.1.	Matériaux constituants des composites hybrides nano-structurés 4
1.2.	Procédé de mise en œuvre des composites nano-structurés 17
1.3.	Comportements mécaniques des composites nano-renforcés..... 38
1.4.	Conclusion 47
2.	Chapitre 2 : Étude de faisabilité du procédé de transfert de VACNTs sur pré-imprégné 49
2.1.	Objectifs 49
2.2.	Matériaux constituants du composite hybride nano-structuré 51
2.3.	Méthodes et moyens d'essais 55
2.4.	Résultats de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné..... 67
2.5.	Conclusion 77
3.	Chapitre 3 : Développement du procédé de fabrication de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés 79
3.1.	Objectifs du nouveau procédé de fabrication 79
3.2.	Matériaux constituants utilisés 80
3.3.	Imprégnation de la résine dans les tapis de VACNTs par mise sous vide, à température contrôlée, en étuve 81
3.4.	Séparation du substrat de croissance sur plaque réfrigérée 83
3.5.	Résultats de transfert par le nouveau procédé 86
3.6.	Drapage et consolidation des matériaux composites stratifiés avec tapis de VACNTs..... 92
3.7.	Changement d'échelle du procédé de transfert des tapis de VACNTs à la surface du pré-imprégné 101
3.8.	Conclusion 105
4.	Chapitre 4 : Effet de l'introduction de VACNTs sur les propriétés mécaniques du composite stratifié 107
4.1.	Introduction 107
4.2.	Études de délaminage en mode I – Essais DCB 108
4.3.	Études de délaminage en mode II – Essais ENF 118
4.4.	Études de résistance en cisaillement hors plan – Essais SBS 132
4.5.	Conclusions 135
5.	Conclusion générale et perspectives 137
5.1.	Conclusion générale 137
5.2.	Perspectives..... 139
6.	Annexes 140
6.1.	Annexe 1 - Hygiène et sécurité : Salle dédiée aux manipulations des nano-matériaux..... 140
6.2.	Annexe 2 – Procédé de consolidation des composites en autoclave 141
6.3.	Annexe 3 – Nomenclatures des recettes de croissance des VACNTs utilisées 142
6.4.	Annexe 4 - Études de cisaillement dans le plan – Essais de traction sur éprouvettes (45°, -45°) _{4s} 143
6.5.	Annexe 5 - Études du comportement en compression 149
7.	Bibliographie 153

Introduction

Grâce à leur légèreté, leur résistance à la corrosion et à leurs caractéristiques mécaniques, les matériaux composites constitués d'un renfort fibreux et d'une matrice organique sont largement utilisés dans le domaine aérospatial [1]. Les stratifiés composites présentent cependant une moindre résistance mécanique dans le sens de l'épaisseur du composite, essentiellement pilotée par le comportement des interfaces. Une problématique de délaminage est en effet rencontrée lors de sollicitations statiques ou dynamiques de type impact, dépliage, etc.

Plusieurs travaux de recherche ont été menés afin de trouver des solutions de renforcement des composites dans leur épaisseur [2,3]. L'introduction de nanoconstituants entre les plis des composites est une des solutions [4]. Cependant, la microstructure et la morphologie des nanoconstituants intégrés dans les composites sont peu investiguées dans la littérature. Certaines publications scientifiques montrent par ailleurs que les VACNTs participent à la tenue mécanique entre les plis dans des composites et à la résistance interlaminaire [5,6]. Afin de faire une étude approfondie de l'introduction des nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNTs) entre les plis de composites à matrice organique, ces travaux de thèse se concentrent principalement sur l'élaboration de composites nano-structurés et sur l'analyse du rôle des VACNTs sur les comportements et propriétés mécaniques statiques de ces composites.

La thèse s'inscrit dans le contexte du projet collaboratif ATIHS (Amélioration de la Tenue des structures satellites aux Impacts Hyper-vitesse de débris Spatiaux), projet qui a pour objectif final d'améliorer la tenue des structures satellites aux impacts de haute vitesse de débris spatiaux. Un nombre considérable de débris d'origine humaine gravite autour de la Terre. Ces débris sont actuellement répertoriés et ils constituent un risque croissant de collision et une menace pour l'activité spatiale [7]. Ainsi, les acteurs du spatial cherchent des solutions de limitation des risques, de protection aux impacts hypervitesses et de contrôle du nombre des débris. Par ailleurs, l'utilisation importante de matériaux composites dans les structures aéronautiques génère des problématiques de tenue de ces matériaux à des impacts à basses et moyennes vitesses. L'introduction de nanotubes de carbone dans des composites à matrice organique pour des applications dans des structures de satellites est un des thèmes majeurs du projet ATIHS. L'évaluation du potentiel des composites développés pour des applications dans des structures aéronautiques est également considérée. Les matériaux composites nano-structurés étudiés dans le cadre de la thèse sont constitués de renforts de fibres de carbone et d'une résine thermodurcissable époxy formant un pré-imprégné unidirectionnel avec un faible embuvage. Les VACNTs utilisés sont synthétisés sous forme de tapis et sur un substrat en alliage d'aluminium, avec une forte densité surfacique de VACNTs.

La thèse comprend deux parties principales. La première concerne le développement d'un procédé de mise en œuvre de nouveaux composites hybrides nano-structurés avec un objectif de conservation de la morphologie verticalement alignée des VACNTs, après la mise en œuvre. Après la validation du choix du procédé de fabrication des composites nano-structurés, la deuxième partie est consacrée à l'étude des comportements et propriétés mécaniques statiques de ces matériaux composites afin de comprendre le rôle des VACNTs sur ces comportements et notamment sur les mécanismes d'endommagement des composites.

Le mémoire de thèse est structuré en quatre chapitres qui correspondent à des étapes successives et structurantes de la thèse.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui traite des matériaux composites nano-structurés en termes de constituants, de procédés d'élaboration, de types d'essais mécaniques et de comportements mécaniques de tels composites. Il a pour objectif de dresser un état de l'art sur ces

différents thèmes et également de préciser des choix qui ont été réalisés pour certains à l'échelle du projet ATIHS, pour d'autres à l'échelle de la thèse, toujours en lien avec ces thèmes.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étape de mise au point d'un procédé de transfert de tapis de VACNTs sur le pré-imprégné retenu pour l'élaboration des composites de référence et nano-structurés du projet ATIHS. Il présente les résultats obtenus en suivant une démarche qui a pour objectif de mettre au point une méthode d'imprégnation et de transfert efficace des VACNTs de leur substrat de croissance vers la surface du pré-imprégné, en visant la conservation du caractère verticalement aligné des VACNTs après l'imprégnation et la séparation de leur substrat de croissance, c'est-à-dire après transfert.

Le troisième chapitre traite plus spécifiquement du développement d'un procédé complet de fabrication de composites nano-structurés, c'est-à-dire de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés. Une évolution du procédé de transfert des tapis de VACNTs sur le pré-imprégné est proposée dans l'objectif principal de permettre la fabrication d'échantillons de plus grandes dimensions. Le nouveau procédé est basé sur une imprégnation sous vide et conserve le principe de maîtrise de la montée capillaire de la résine du pré-imprégné dans les tapis de VACNTs.

Le quatrième chapitre a pour objectif d'étudier l'influence de l'introduction de VACNTs dans les stratifiés sur les comportements et propriétés mécaniques statiques de ces nouveaux matériaux nano-renforcés en les comparant aux matériaux composites non renforcés par les VACNTs. En premier lieu, des types d'essais sollicitant plus spécifiquement les interfaces ont été considérés : mesure de la ténacité en mode I et en mode II (essais DCB et ENF), mesure de la résistance en cisaillement hors plan (SBS), étude du comportement en cisaillement dans le plan (traction uniaxiale sur des échantillons de drapage $(+45^\circ, -45^\circ)_{4s}$). Quelques essais en compression uniaxiale ont également été réalisés pour les besoins du projet.

Enfin, une conclusion générale reprend de manière synthétique l'ensemble des résultats obtenus durant la thèse, suite à laquelle sont dégagées quelques perspectives.

1. Chapitre 1 : Étude bibliographique

1.	Chapitre 1 : Étude bibliographique	3
1.1.	Matériaux constituants des composites hybrides nano-structurés	4
1.1.1.	Renfort fibreux : fibres de carbone	4
1.1.2.	Matrice organique thermdurcissable : résine époxy	7
1.1.3.	Nano-constituants pouvant être intégrés dans des composites	9
1.2.	Procédé de mise en œuvre des composites nano-structurés	17
1.2.1.	Procédés d'imprégnation de résine dans les VACNTs	17
1.2.2.	Procédés de transfert des VACNTs sur pré-imprégné	26
1.2.3.	Procédés de transfert et de séparation	33
1.2.4.	Nanomatériaux : Risques et mesures de prévention	35
1.3.	Comportements mécaniques des composites nano-renforcés	38
1.3.1.	Résistance interlaminaire en mode I	38
1.3.2.	Résistance interlaminaire en mode II	42
1.3.3.	Résistance au cisaillement	43
1.3.4.	Autres propriétés mécaniques statiques de matériaux composites nano-structurés	44
1.3.5.	Amortissement mécanique de matériaux hybrides	45
1.4.	Conclusion	47

Ce premier chapitre de thèse est une synthèse bibliographique sur les matériaux composites nano-structurés en termes de constituants, de procédés d'élaboration, de types d'essais mécaniques de comportements mécaniques de tels composites. Il est structuré en trois sections dont le contenu et le séquençement sont préparatoires aux choix à réaliser dans le travail de thèse et permettent également un positionnement des choix faits dans le cadre du projet collaboratif ATIHS.

Une synthèse bibliographique des constituants de composites nano-structurés est abordée dans un premier temps. En lien avec les données bibliographiques, les critères de choix du renfort, de la matrice et des nanoconstituants doivent répondre aux exigences d'applications spatiales dans des satellites et à un objectif d'identification d'un procédé de mise en œuvre des composites nano-structurés qui soit industrialisable.

Les procédés de fabrication de ces composites hybrides, ou composites nano-structurés, sont introduits dans un deuxième temps. De nombreux procédés d'introduction des nanotubes de carbone au sein de composites sont considérés dans la littérature [8]. Cette section se concentre principalement sur les procédés d'imprégnation de résine dans les VACNTs, avec un objectif de conservation de leur structure initiale, verticalement alignée, après la fabrication.

Dans un troisième temps, les comportements et propriétés mécaniques statiques de composites nano-structurés sont présentés.

À la fin du chapitre les choix réalisés à partir de la bibliographie et d'orientations spécifiques au projet ATIHS sont récapitulés, en termes de constituants, de procédé de mise en œuvre, de types d'essais mécaniques.

1.1. Matériaux constituant des composites hybrides nano-structurés

1.1.1. Renfort fibreux : fibres de carbone

Dans la famille des fibres inorganiques et minérales (carbone, verre, basalte), les fibres de carbone sont largement utilisées en tant que renforts dans des composites pour divers domaines tels que l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial, le nautique. Leurs excellentes caractéristiques mécaniques et leur faible masse volumique sont des propriétés avantageuses [9,10]. La résistance et la rigidité des fibres de carbone varient largement (voir Figure 1.1). Selon les besoins applicatifs, il existe des fibres de carbone à haut module (HM) et/ou à haute résistance (HR). Les propriétés des fibres de carbone peuvent notamment être pilotées par le contrôle de la température du traitement thermique de carbonisation nécessaire à leur production [11].

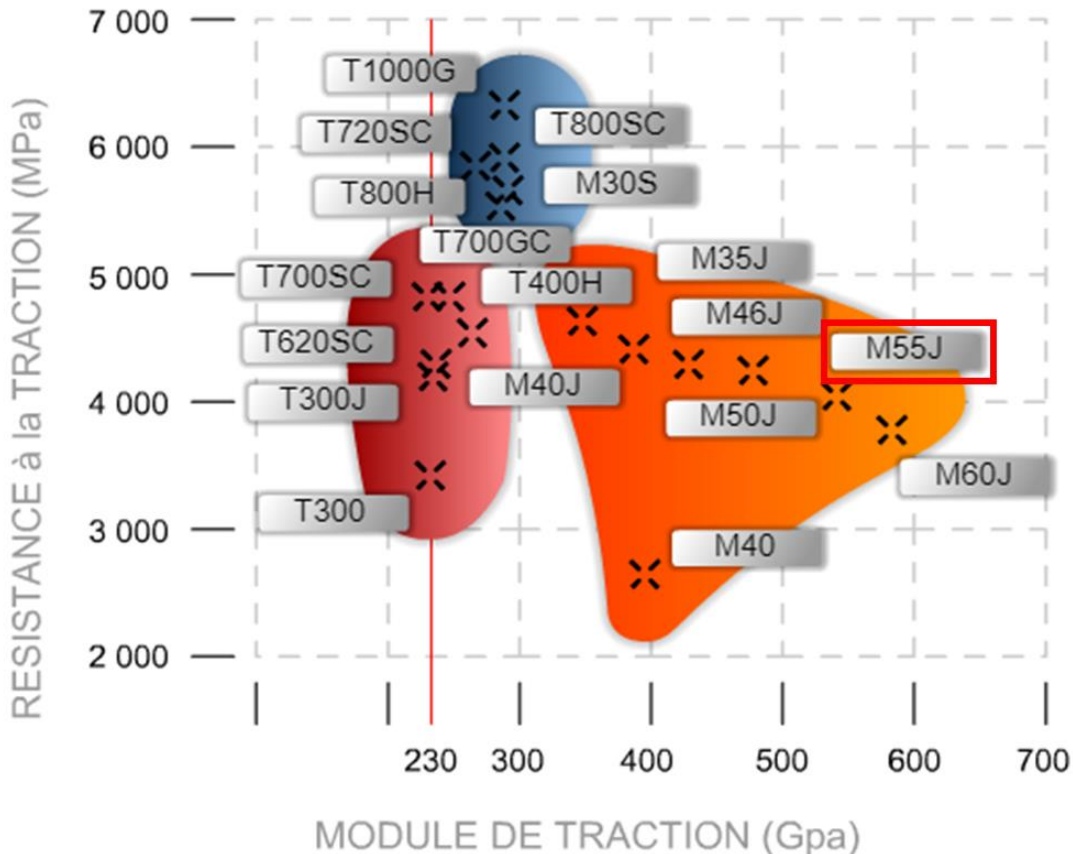


Figure 1.1 : Cartographie de la résistance en traction en fonction de la rigidité en traction des fibres de carbone fabriquées par Torayca [12].

Concernant le comportement à l'impact des fibres de carbone, Heimbs *et al.* [13] ont effectué une étude comparative de la réponse à des impacts à basse vitesse et à haute vitesse de trois composites avec respectivement des renforts de verre (S-2[®]), de carbone (Tenax HTA[®]) et de type UHMWPE (Ultra-High-Molecular-Weight polyethylene - Dyneema[®]), avec une même résine époxy (RTM6). Pour une même épaisseur de stratifié, les auteurs récapitulent l'énergie spécifique d'absorption des trois composites au Tableau 1-1. Les composites à fibre de carbone, bien que ces dernières présentent les meilleures propriétés mécaniques en quasi-statique, démontrent les plus faibles propriétés en dynamique rapide et la moins bonne tenue à l'impact. Les composites à base de fibres de verre présentent la meilleure tenue aux impacts basse vitesse. Pour les impacts balistiques, les composites à base de fibres aramide ont une bien meilleure tenue à l'impact.

Matériaux	Énergie spécifique d'absorption (J/g)		
	Impact Charpy	Impact poids tombant	Impact balistique
Verre S-2 / époxy	1,99	0,78	0,99
Carbone HTA / époxy	1,28	0,66	0,54
Dyneema® / époxy	1,72	0,74	2,16

Tableau 1-1 : Comparaison de l'énergie d'absorption à l'impact de trois composites basés sur différents renforts et sur une même résine époxy [13].

Des travaux de recherche concernant l'influence de la nature des fibres sur le comportement à l'impact de composites à matrice organique ont été réalisés à l'ICA. Après avoir étudié l'influence de l'architecture des renforts, De Almeida *et al.* [14] ont fait une étude comparative de la réponse à l'impact de 5 composites avec différentes familles de renforts : inorganique, minérale et organique. Après l'observation post-impact par microscopie, les auteurs observent que la zone d'endommagement des composites à renforts de verre et de basalte est plus localisée que celle du composite renforcé par les fibres de carbone. Moins la propagation des ondes de vibration lors de l'impact est localisée, plus l'endommagement est sévère. Cependant, les composites à fibres de carbone possèdent une performance limitée par rapport aux autres composites basés sur des fibres minérales et sur des fibres organiques. L'élongation à la rupture des composites à fibres de carbone est beaucoup plus faible par rapport aux composites utilisant les autres fibres. Cette déformation limitée peut expliquer une plus faible performance des composites à fibres de carbone à l'impact (voir Figure 1.2).

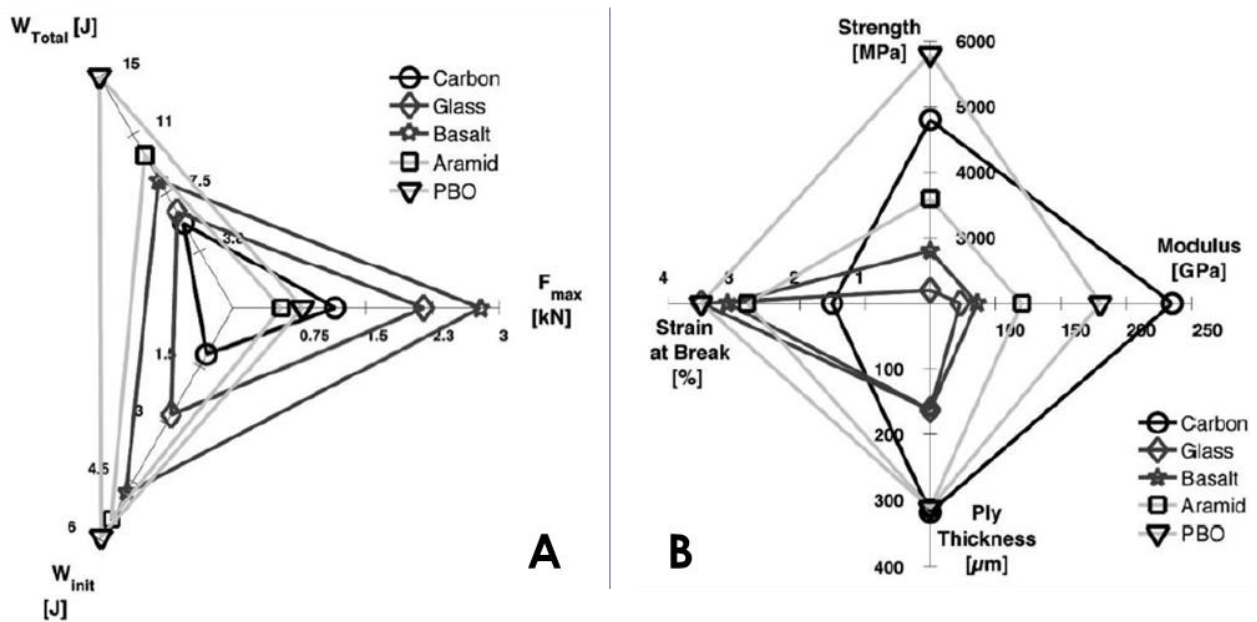


Figure 1.2 : (A) Comparaison des propriétés de cinq composites à l'impact faible vitesse : W_{total} énergie totale absorbée, F_{max} force maximale en impact Charpy et W_{init} l'énergie d'amorçage de l'endommagement (correspondant au pic de force); (B) Propriétés mécaniques des cinq composites : module d'élasticité, résistance mécanique, élongation à la rupture [14].

Plusieurs travaux de recherche ont comparé les caractéristiques à l'impact des fibres de carbone avec d'autres types de fibres [13–15]. Le comportement à l'impact des composites à fibres de carbone est généralement plus faible. Afin d'améliorer le comportement à l'impact des renforts, des renforts hybrides ont été proposés pour profiter des points forts de chaque type de fibres. Concernant les

composites à renfort carbone-verre, l'idée de l'hybridation est que le nouveau composite possède une résistance et une rigidité élevées liées aux fibres de carbone et une haute capacité de déformation liée aux fibres de verre.

Dans le cas des renforts hybrides carbone-kevlar, les composites à fibres de kevlar possèdent une résistance en cisaillement et en flexion résiduelle post-impact importantes tandis que leurs caractéristiques en statique sont généralement faibles. La présence des fibres de carbone dans l'hybridation carbone-kevlar permet donc d'augmenter les propriétés mécaniques statiques du composite [16].

Naik *et al.* [17] ont étudié le comportement à l'impact au poids tombant et la compression après impact de composites hybrides carbone-verre. Les stratifiés hybrides avec la peau contenant des fibres de carbone à l'extérieur montrent la meilleure réponse à l'impact : l'aire de délaminage est diminuée, la longueur des fissures est faible, le déplacement transverse est moins élevé, la durée de l'impact projectile – cible est prolongée. Bien que le composite tout carbone ait la plus forte résistance en compression après l'impact, ce composite subit la plus forte diminution de résistance entre les compressions pré et post-impact. Les composites hybrides avec les fibres de carbone à l'extérieur, ayant une zone d'endommagement plus réduite, présentent le meilleur ratio de résistance entre les compressions pré et post impact et sont donc donnés comme ayant la meilleure tolérance à l'impact. Zhang *et al.* [18] ont récemment étudié l'influence du drapage des renforts. Les auteurs ont observé que la résistance en traction du composite est indépendante du mode de drapage. Cependant, le drapage influence significativement les propriétés mécaniques en compression et en flexion du stratifié. La capacité de flexion élevée lors du contact projectile-cible et la haute capacité de compression après impact entraînent une diminution du niveau d'endommagement du composite. Selon Bouwmeester *et al.* [19], l'ajout des fibres UHMWPE de Dyneema® permet une baisse de la densité du composite et une amélioration de la résistance à l'impact, mais se traduit aussi par une diminution de la résistance interlaminaire et des propriétés en traction, compression et flexion du composite. Reddy *et al.* [20] ont également comparé les propriétés de composites hybrides carbone – verre lors d'impacts balistiques avec un fusil AK-47. La Figure 1.3 montre une augmentation de l'énergie spécifique d'absorption des composites à renfort hybride par rapport aux composites à renforts de référence, verre et carbone seuls.

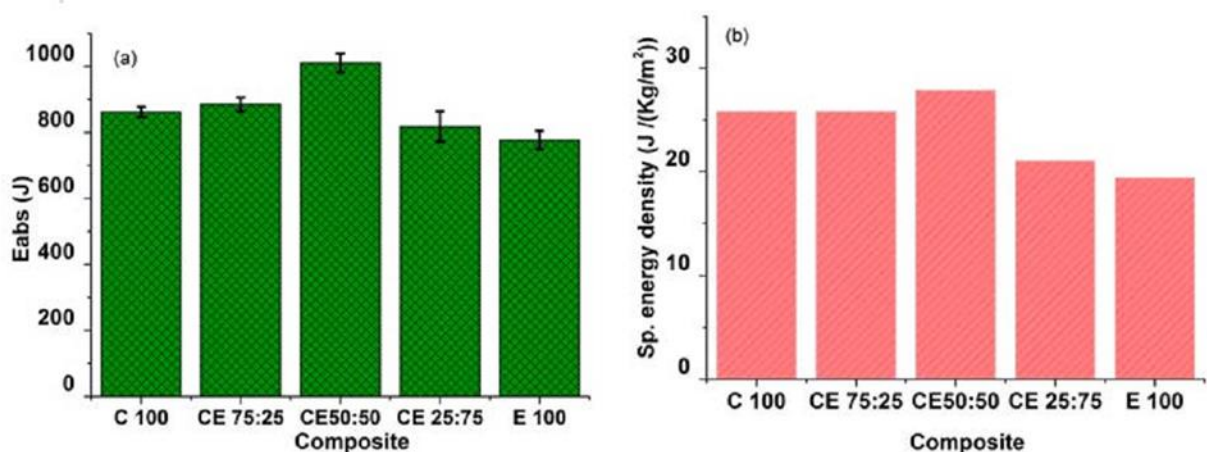


Figure 1.3 : Comparaison de l'énergie d'absorption et de l'énergie spécifique de composites carbone, hybrides carbone / verre et verre [20] dans le cas d'impacts balistiques.

Il apparaît que chaque renfort fibreux possède ses propres points forts et points faibles concernant la réponse à l'impact. Les fibres de carbone ont été choisies comme les renforts fibreux dans le cadre du projet ATIHS pour plusieurs raisons : leur faible densité ; leur bonne dissipation thermique qui est

recherchée dans les applications aérospatiales ; leur inertie chimique dans les composites de fibres de carbone ; leurs propriétés mécaniques élevées, etc. Plus précisément, les fibres de carbone M55J ont été choisies pour leur rigidité élevée et leur bonne résistance (cf. Figure 1.1), qui répondent aux exigences d'applications spatiales dans les satellites [21]. En vue de faciliter le transfert des VACNTs sur les plis de pré-impregnés, des plis unidirectionnels avec renforts M55J ont été retenus, notamment pour avoir un faible embuvage. Les fibres M55J sont donc considérées dans l'ensemble du travail de thèse.

1.1.2. Matrice organique thermodurcissable : résine époxy

La résine époxy est un polymère thermodurcissable. Elle est constituée de deux composants : un catalyseur de base époxyde et un durcisseur contenant des groupes amines ($-NH_2$ ou $-NH$). Lors de la réticulation, chaque atome d'hydrogène du groupe amine ouvre l'anneau époxyde et forme une chaîne polymérique [22] (cf. Figure 1.4). La température de transition vitreuse, notée T_g , augmente avec le taux de réticulation. Grâce à sa structure polymérique 3D et à une température de changement de phase élevée, l'époxy obtient de bonnes propriétés mécaniques et thermiques [23].

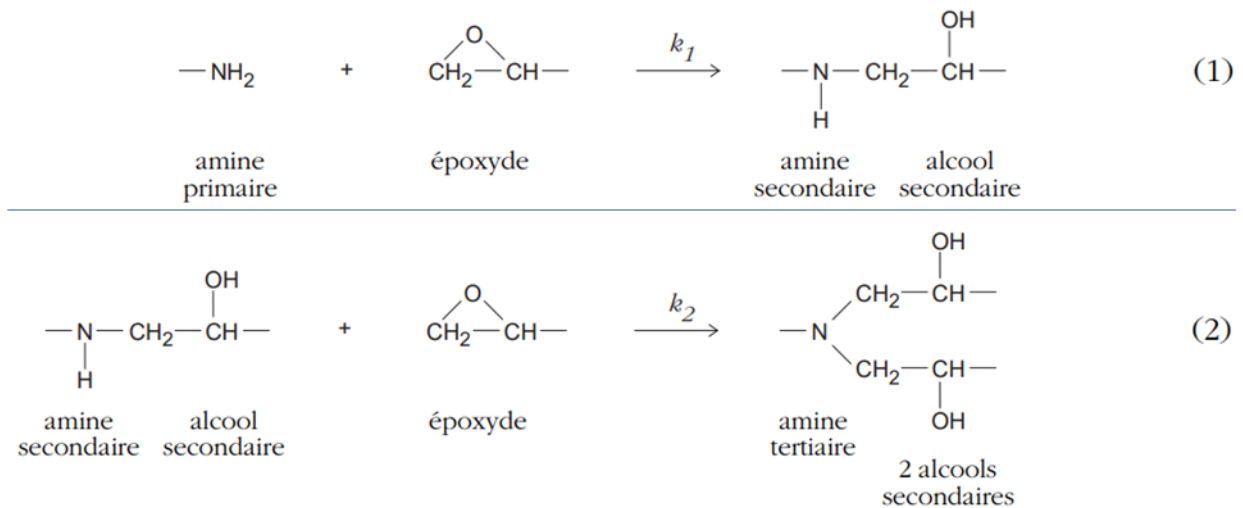


Figure 1.4 : Principales réactions chimiques ayant lieu lors de la réticulation d'une résine époxy [22].

RESINE EPOXY THERMODURCISSABLE	
AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
Propriétés mécaniques supérieures à celles des polymères de la même famille (traction, compression, vieillissement, etc.) ;	Conservation à basse température (pour les pré-imprégnés ou résine mono-composante) ;
Bonne tenue en température de 150°C à 190°C environ ;	Durée de réticulation longue ;
Excellente résistance chimique ;	Coût élevé (de l'ordre de 5 fois plus que celui de la résine polyester) ;
Faible retrait au moulage (de 0,5 à 1%) ;	Nécessité de prendre les précautions lors de la mise en œuvre ;
Bonne mouillabilité des renforts ;	Sensibilité à la fissuration.
Bonne adhérence aux matériaux métalliques.	

Tableau 1-2 : Avantages et inconvénients de la résine époxy [23].

Le Tableau 1-2 montre les avantages et les inconvénients de la résine thermodurcissable époxy. Comparées à des résines thermoplastiques, les résines époxy sont plus fragiles à l'impact en raison de leur sensibilité à la fissuration. Selon Vieille *et al.* [24], la réponse à l'impact des composites à matrice thermodurcissable possède certains points faibles :

- Pour une même énergie d'impact, l'aire de délaminage due à l'impact est plus élevée comparée aux composites à matrice thermoplastique ;
- Pour une énergie d'impact de 25J, la structure renforcée par l'époxy est perforée tandis que le déplacement maximal de la structure en composite thermoplastique est aux alentours de 11,4mm ;
- Pour le même niveau d'énergie d'impact, le rapport énergie dissipée / énergie d'impact du composite à matrice époxy est plus élevé que le rapport obtenu dans le cas du composite à matrice thermoplastique. Le risque de perforation de la structure s'accroît avec l'élévation de ce rapport.

De plus, une fragilité élevée de cette famille de résines est aussi la cause du comportement pseudo-plastique du composite. Lors de l'impact, l'ouverture des fissures intralaminaires et interlaminaires se déclenche. En parallèle, des débris d'époxy se forment puis bloquent la fermeture des fissures après l'impact, ce qui est défavorable à la résistance au choc du composite (cf. Figure 1.5).

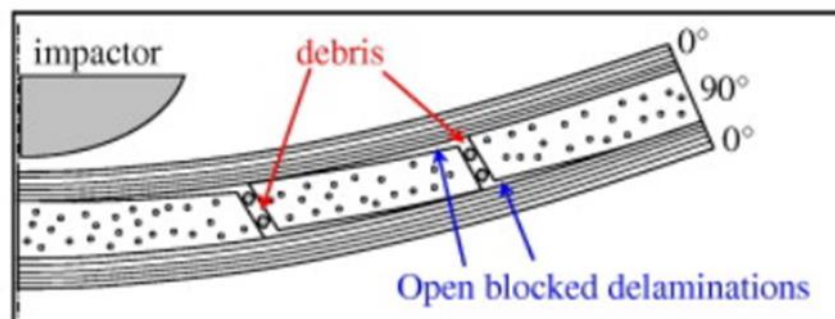


Figure 1.5 : Comportement pseudo-plastique du composite en raison des débris époxy [25].

Afin d'améliorer la tenue à l'impact des composites à matrice époxy, les propositions sont les suivantes :

- Choix de résine : lors de l'impact, le premier endommagement dans la matrice vient de l'amorçage et de la propagation des fissures. Plusieurs facteurs intrinsèques influencent des propriétés mécaniques de la résine tels que la température de transition vitreuse (T_g), la viscosité (influençant le niveau d'imprégnation de la résine dans les fibres, formation des fissures dans lesquelles se logent les débris), la capacité d'absorption d'eau (diminution de la rigidité et la résistance des composites à long terme), la ténacité, l'adhérence résine-fibre, etc. Le Tableau 1-3 montre certaines propriétés de cinq résines époxy différentes. Ce tableau permet de constater que l'écart des propriétés mécaniques entre des résines époxy est élevé.
- Introduction de charges dans la résine : l'intérêt d'introduire des particules au sein de la résine est d'augmenter la ténacité de la matrice. Ces charges peuvent être des copolymères de type 'Nanostrength' [26], des nanotubes de carbone aléatoirement orientés, des nodules thermoplastiques, des nanoparticules de TiO_2 , etc. Domun *et al.* [27] ont résumé dans une cartographie la relation entre le rapport (rigidité des composites chargés / rigidité des composites de référence) et le taux de charge de certaines particules. Selon les auteurs, la ténacité peut augmenter de plus de 200%. Différentes charges dispersées sont détaillées en section 1.1.3.2.
- Mélange de la résine avec d'autres résines : comme abordé précédemment, la résine époxy peut être mélangée avec d'autres polymères tels que la résine cyanate ester [28] ou les polymères thermoplastiques [29]. L'objectif du mélange est de bénéficier des avantages de chaque résine et d'obtenir le réseau multi-réticulé le plus performant.

Résine Epoxy	922-1	914	924	920	M18
Résistance en compression (MPa)	196	180	175	290	373
T_g (°C)	190-220	190	190	107	198
Viscosité minimale (Poise)	4 (@120°C)	40 (@155°C)	40 (@155°C)	250 (@125°C)	10 (@170°C)

Tableau 1-3 : Comparaison de propriétés mécaniques et thermiques de différentes résines époxy produites par Hexcel [30].

La résine époxy M18, pré-imprégnée dans des renforts UD M55J fournis par Hexcel, a été choisie pour la mise en œuvre de composites dans le cadre du projet ATIHS, car elle répond également aux exigences d'applications spatiales dans des satellites. Cette résine possède de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques, ainsi qu'une faible viscosité qui pourra faciliter son imprégnation dans les VACNTs.

1.1.3. Nano-constituants pouvant être intégrés dans des composites

1.1.3.1. Nanotubes de carbone : Procédés de synthèse et données caractéristiques

Un nanotube de carbone (CNT) est constitué d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés. Il existe 3 configurations possibles d'un CNT : chaise, zig-zag et chirale (cf. Figure 1.6). Cette classification dépend de l'hélicité θ , définie par l'angle d'enroulement du feuillet de graphène. Il existe deux types de CNTs :

- Les CNTs mono-feuillet (single-wall carbon nanotubes – SWCNTs) qui sont constitués d'un feuillet de graphène fermé et enroulé sur lui-même. Lors de leur synthèse, les nanotubes se regroupent sous forme de faisceaux. Dans un faisceau, les SWCNTs s'arrangent périodiquement et s'empilent de façon compacte. Un faisceau peut contenir jusqu'à plusieurs dizaines de SWCNTs ;
- Les CNTs multi-feuillets (multi-wall carbon nanotubes – MWCNTs) qui sont constitués de 2 sous-types : les MWCNTs « poupées russes » caractérisés par un emboîtement de feuillets cylindriques autour d'un axe en commun, les MWCNTs « parchemin » sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé en spirale [31].

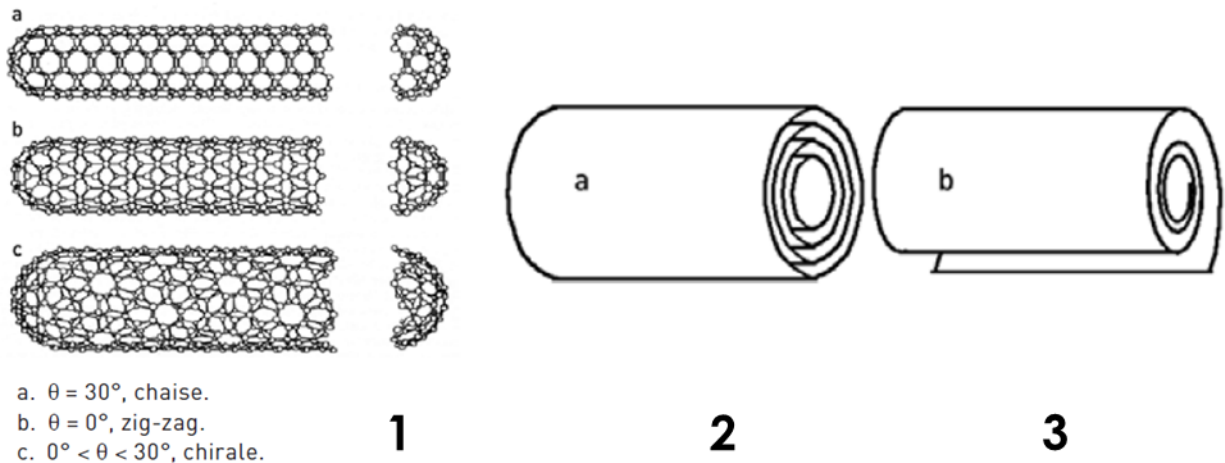


Figure 1.6 : (1) Différents modes d'enroulement des CNTs ; (2) MWCNTs « poupées russes » ; (3) MWCNTs « parchemin » [31].

Il existe deux voies de synthèse des nanotubes de carbone : la première est la voie de synthèse à haute température, son principe de fonctionnement est de sublimer le carbone graphite et de le condenser dans une enceinte mise sous atmosphère inerte (He ou Ar). La deuxième est la voie de synthèse à température moyenne. Les méthodes de synthèse des CNTs sont brièvement décrites au Tableau 1-4 :

Procédé de synthèse	Principe de fonctionnement	Points forts	Points faibles
Arc électrique	Le dispositif se compose de deux électrodes. L'anode en graphite se consume en phase de plasma dont la température atteint jusqu'à 6000°C, ce plasma condense à la cathode en un dépôt caoutchouteux et filamenteux.	Simplicité de fabrication des VACNTs ; Moindre coût ;	Processus de synthèse complexe ; Contrôle et étude <i>in situ</i> délicats ;
Ablation laser	Cette technique consiste à bombarder une cible en graphite par un rayonnement laser de forte énergie. L'état du laser (continu ou pulsé) influence la nature des nanotubes synthétisés. Les graphites sont sublimés ou expulsés en petits agrégats de quelques atomes.	Rendement de synthèse élevé ; Paramètres de contrôle moins nombreux ;	Procédé coûteux ;
Réacteur solaire	Utilisation de l'énergie solaire pour sublimer le graphite. Le rayonnement solaire est concentré sur une cible de façon à atteindre la température de sublimation du graphite.	Adapté à des études <i>in situ</i> ;	(-)
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapour Deposition, voie de synthèse à température moyenne)	Décomposition d'un gaz carboné à la surface de particules d'un catalyseur métallique dans un four porté à une température comprise entre 500 et 1100°C suivant la nature du gaz. Le carbone libéré lors de la décomposition du gaz précipite à la surface de la particule et cette condensation aboutit à la croissance des VACNTs. Le gaz peut être le CO ou un hydrocarbure tel que C ₂ H ₂ ou CH ₄ .	Procédé à bas coût ; Caractéristiques géométriques des MWCNTs beaucoup plus uniformes (longueur, diamètre) ; Possibilité d'orienter la croissance des nanotubes en les synthétisant sur des plots de catalyseurs disposés sur un support selon une géométrie définie ; Production des VACNTs à grande échelle à l'instar des fibres de carbone ;	Préparation et contrôle de la taille des particules métalliques de catalyseur (Fe ou Co) ; MWCNTs synthétisés possédant une qualité de graphitisation nettement moins bonne que d'autres méthodes ;

Tableau 1-4 : Tableau récapitulatif des méthodes de synthèse des VACNTs : les trois premières sont des synthèses à haute température, la dernière est une synthèse à température moyenne [31].

La Figure 1.7 illustre un schéma de synthèse des nanotubes de carbone par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, précédemment décrit dans le Tableau 1-4. Le principe de fonctionnement de ce procédé CVD consiste en l'injection simultanée des précurseurs carbonés et des catalytiques.

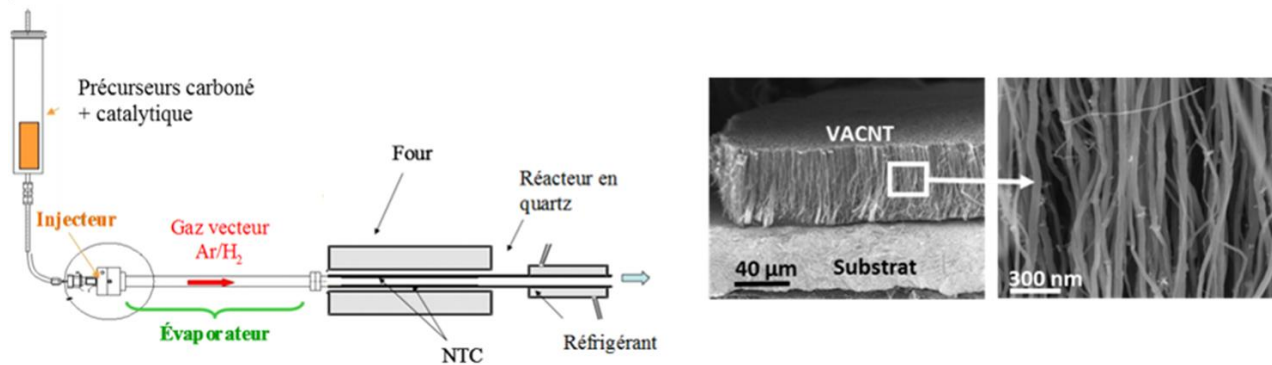


Figure 1.7 : Schéma du dispositif de CVD d'aérosol et photos MEB d'un tapis de VACNTs associé [32].

Les caractéristiques dimensionnelles des CNTs sont décrites au Tableau 1-5. À noter que les SWCNTs se regroupent sous forme de faisceaux dont le diamètre varie entre 10 nm et 30 nm.

Dimensions	SWCNTs	MWCNTs
Diamètre extérieur (nm)	0,4 - 3	2 - 25
Longueur	1 à plusieurs µm	1 µm – 1 cm

Tableau 1-5 : Caractéristiques dimensionnelles des CNTs [31].

Les propriétés mécaniques des VACNTs sont données au Tableau 1-6. Sachant que le module de Young et la limite d'élasticité de l'acier sont respectivement de 210 GPa et 400 MPa, il peut être déduit que les VACNTs sont 100 à 200 fois plus résistants que l'acier pour un poids 6 fois moindre. De plus, les VACNTs peuvent se déformer significativement et de façon réversible malgré leur rigidité élevée [31].

	SWCNTs	MWCNTs
Limite d'élasticité (MPa)	45000	150000
Module de Young (GPa)	1000 – 1400	1400 - 1600
Module de cisaillement (GPa)	270	440 - 470
Module de flexion (GPa)	200 – 1200	3 - 30

Tableau 1-6 : Propriétés mécaniques des CNTs [31].

Les nanotubes de carbone sont par ailleurs les meilleurs conducteurs thermiques connus et des propriétés thermiques de CNTs sont données dans le Tableau 1-7.

	SWCNTs	MWCNTs
Stabilité thermique (K)	< 2100	> 3200
Conductivité thermique (W/(m.K))	6000	<2000

Tableau 1-7 : Propriétés thermiques des VACNTs [31].

La verticalité des VACNTs synthétisés dépend de leur densité surfacique, cette dernière est maîtrisée par la densité des catalyseurs répartis sur le substrat de croissance [33,34]. Afin d’obtenir une forêt de VACNTs alignés verticalement, la densité des catalyseurs se situe dans l’intervalle $10^{10} - 10^{12}$ VACNTs/cm² [4].

Les couches supports de catalyse Al₂O₃, TiN, SiO₂ sont les plus utilisées pour la synthèse des nanotubes sur leur substrat de croissance. Elles permettent non seulement de maîtriser la densité des catalyseurs répandus à leur surface mais évitent aussi des pollutions, tel que le carbure de silicium [4].

Le Tableau 1-8 est extrait du Tableau 1 de Sharma *et al.* [4] et il récapitule l’influence des conditions de synthèse sur la morphologie des VACNTs. Une grande disparité des caractéristiques des VACNTs a été observée pour un même substrat de croissance et des catalyseurs similaires.

Substrat de croissance	Catalyseur	Taux de croissance (µm/min)	Pureté des VACNTs	Diamètre moyen d’un VACNT (nm)
Si [35]	Ferrocène	4	90%	0,6 → 1,2
Si [36]	5,33% de ferrocène	4	85%	20 → 50
Si [37]	Ferrocène	0,58	88,2%	(-)
Al [38]	Fer	3	(-)	7,9
Al [39]	Fe:Co =1:1	10 (3,61→9.10 ¹⁸ CNTs/cm ²)	(-)	10
Al [40]	Fer	(-)	(-)	5 → 15

Tableau 1-8 : Données caractéristiques des VACNTs synthétisés sur différents substrats (tableau établi à partir d’une synthèse de différents travaux rédigée par Sharma *et al.* [4]).

La Figure 1.8 montre une photo de VACNTs synthétisés sur un substrat de croissance en silicium.

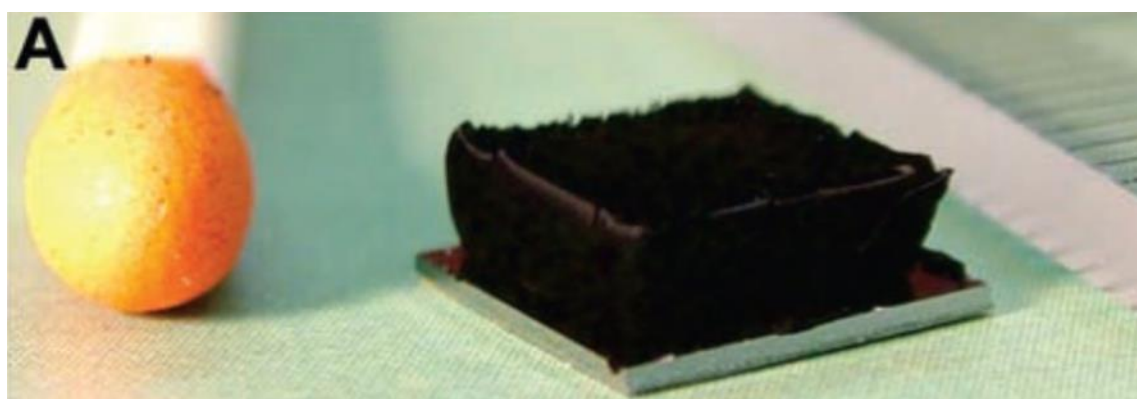


Figure 1.8 : Un bout d’allumette (à gauche) et un tapis de VACNTs vierges sur substrat de silicium 7x7mm² (à droite), la hauteur des VACNTs est de 2,5mm [41].

D’après les expériences du partenaire industriel NawaTechnologies, les VACNTs multi-feuillets synthétisés sur le substrat en alliage d’aluminium ont une densité élevée, qui est favorable pour synthétiser les nanotubes verticalement alignés et pour empêcher la coalescence des forêts de VACNTs après l’impregnation de résine.

1.1.3.2. Autres constituants nanométriques à base de carbone

a) Nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone constituent d'autres constituants nanométriques à base de carbone. Chen *et al.* présentent une méthode d'électrofilage ; un mat de polyacrylonitrile (PAN) est carbonisé puis découpé. En parallèle, les nanofibres de carbone sont séparées par sonication pour raccourcir la hauteur des nanofibres puis mélangées à la résine époxy. Ce mélange est infusé dans un renfort tissé en fibres de carbone. Les auteurs comparent les propriétés mécaniques (absorption d'énergie d'impact, résistance de cisaillement interlaminaire, flexion) des composites de référence et des composites nano-renforcés pour différentes recettes de nano-constituants. La Figure 1.9 montre les morphologies de chaque type de nanofibres de carbone non alignées.

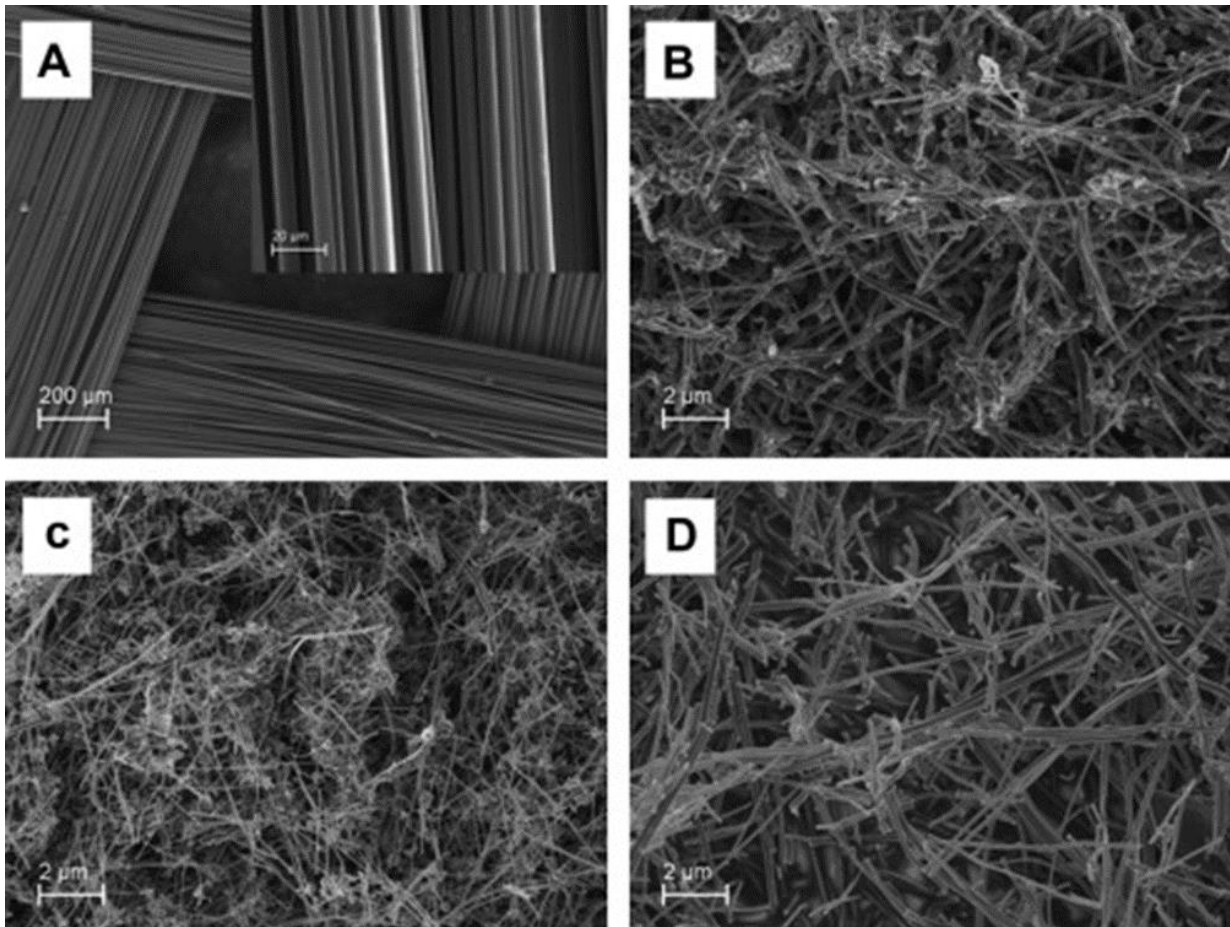


Figure 1.9 : Photos MEB montrant les morphologies de : (A) Tissu T300 ; (B) VGCNFs (vapor growth carbon nanofibers) ; (C) GCNFs (graphite carbon nanofibers) ; (D) ECNFs (electrospun carbon nanofibers) [42].

La Figure 1.10 montre des données des propriétés mécaniques d'un composite de référence et du composite nano-renforcé. À partir de ces résultats, il a été constaté que la présence de ce type de nanoconstituants répartis aléatoirement dans les composites augmente très légèrement les propriétés mécaniques statiques et à l'impact des composites dans la plupart des cas.

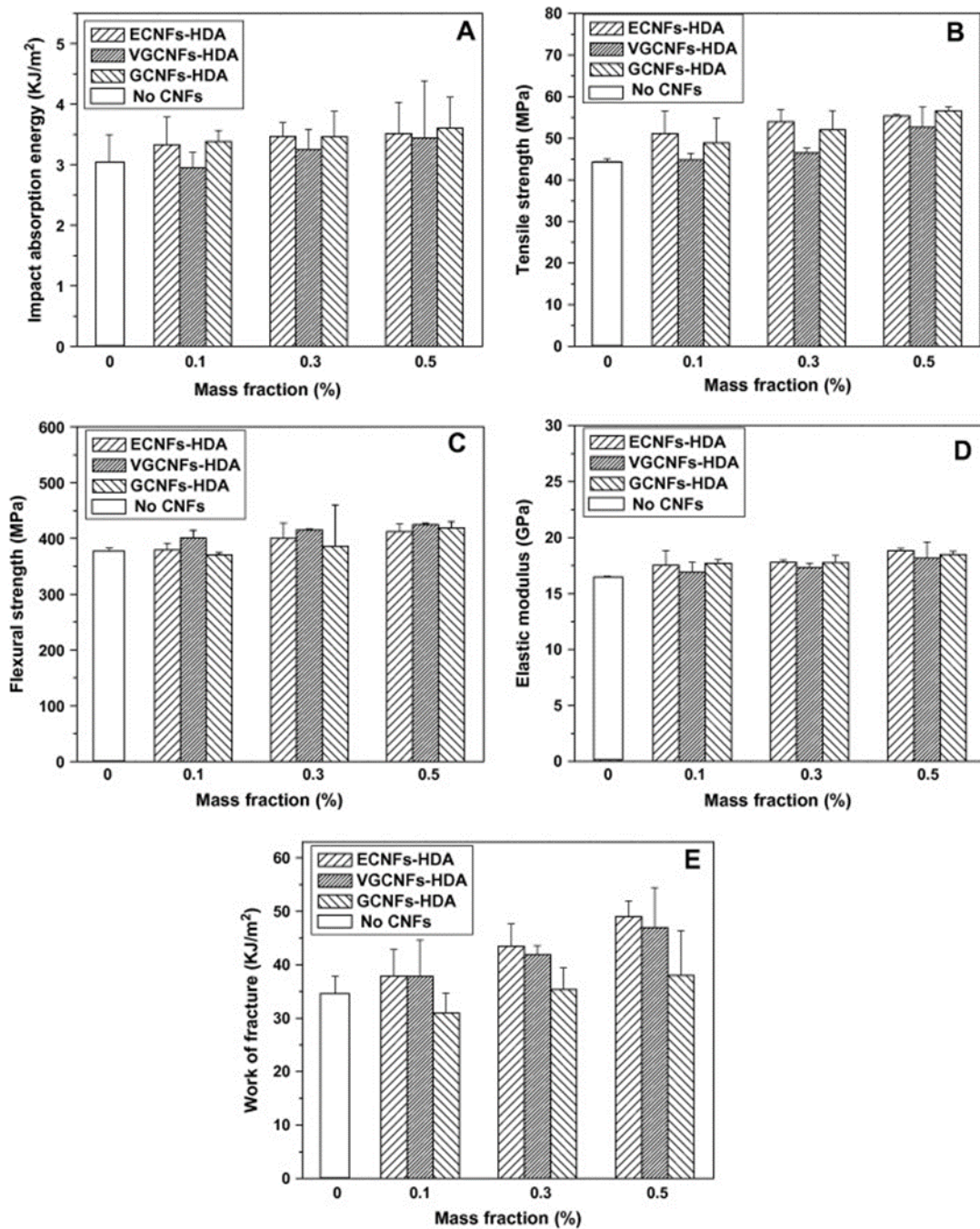


Figure 1.10 : (A) Énergie d'absorption d'impact de différentes recettes de composite nano-renforcé pour des teneurs de nanofibres variées ; (B) Résistance en traction ; (C) Résistance en flexion ; (D) Module d'élasticité ; (E) Énergie de rupture [42].

b) Fuzzy fibres

Afin de renforcer l'interface fibre-matrice, il a été proposé de faire croître des nanotubes de carbone à la surface des fibres. Ceci a pour effet d'augmenter considérablement la surface de contact fibre-résine.

Wicks *et al.* [43] ont fait croître des nanotubes de carbone sur des fibres d'alumine par croissance CVD sur un renfort tissé. Ils ont obtenu des améliorations des propriétés d'ouverture de fissure en mode I ainsi qu'une amélioration des propriétés en matage.

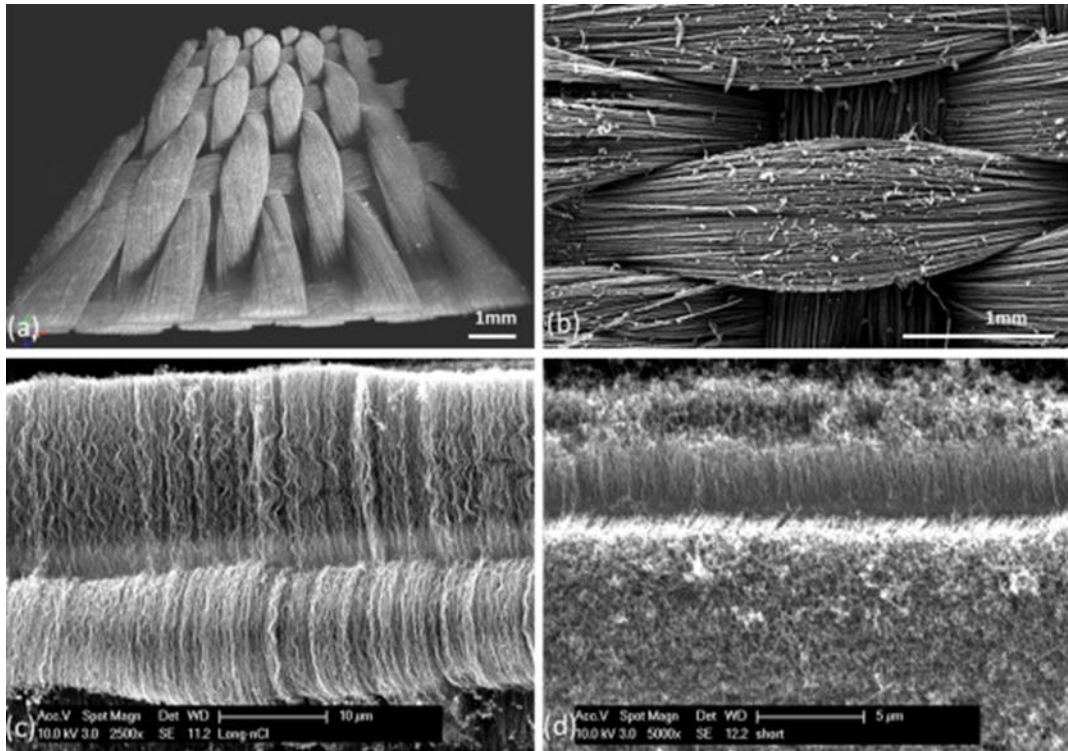


Figure 1.11 : Illustration du principe de renfort par croissance de « fuzzy fibres » sur des fibres d'alumine [44].

Aravand *et al.* [44] se sont intéressés aux changements de morphologie des renforts engendrés par la croissance des nanotubes. Ils ont déterminé que la croissance des nanotubes limitait la compressibilité des renforts [45] en augmentant le diamètre des mèches, ceci engendre aussi une augmentation de l'embuage des tissus et le désalignement des fibres. Les composites obtenus étaient donc plus épais et avec un taux de fibre plus faible que les matériaux de référence. Il semblerait donc que l'amélioration des propriétés intra et interlaminaires des composites, se ferait au détriment des propriétés dominées par la fibre comme les propriétés en tension. Cependant, la présence de nanotubes dans les zones riches de résine permet de limiter l'apparition et la propagation de fissures dans ces zones non renforcées.

Qian *et al.* [46] ont observé dans leurs travaux une augmentation de la résistance de cisaillement interfaciale de 26% des composites nano-renforcés. L'introduction de ces nanotubes synthétisés directement sur les fibres n'influence pas la rigidité en traction du composite. En revanche, une dégradation de 15% de la résistance en traction est observée en raison de la dissolution des catalyseurs riches en Fe dans les fibres.

Zhang *et al.* [47] ont étudié le comportement à la rupture de composites avec des nanotubes greffés sur les fibres de carbone. Ils ont effectué des essais de flexion trois points sous MEB sur des échantillons comportant une amorce de fissure afin d'observer la microstructure au cours de la déformation ainsi que des tests de déchaussement de mono-filaments à l'aide d'un micro-indenteur. La présence de nanotubes permet d'observer des déchaussements et des extractions (pull-out) de nanotubes, des microfissures et des détournements de fissures permettant une plus grande absorption d'énergie durant les essais de flexion trois points. Les essais de déchaussement de fibre ont, eux, montré une baisse de la résistance interfaciale en cisaillement de 35%. Les auteurs expliquent ces résultats par le fait que les nanotubes tendent à agir comme des points de concentration de contrainte en bout de nanotube au lieu d'avoir une distribution homogène de contrainte le long de la fibre.

Après avoir constaté une dégradation significative des propriétés des fibres de carbone causée par la croissance CVD de nanotubes de carbone, De Greef *et al.* [48] ont proposé une nouvelle formulation de croissance CVD basée sur une réaction de déshydrogénation oxydante entre le C_2H_2 et le CO_2 , résultant en une croissance satisfaisante de nanotubes sans s'accompagner de dégradation sur les fibres de carbone.

1.2. Procédé de mise en œuvre des composites nano-structurés

Avec les matériaux constituants (renfort fibreux – matrice – tapis de VACNTs), le procédé de mise en œuvre des composites nano-renforcés permet, dans le cadre de la thèse, d'intégrer les nanotubes de carbone au sein du composite. Ce procédé est étudié tel qu'il existe le moins de défauts possible (porosité, coalescence des VACNTs) dans ce nouveau matériau hybride nano-structuré après sa fabrication. Les étapes principales de ce procédé sont :

Transfert et Imprégnation → Séparation → Consolidation

- 1^{ère} étape : Transfert du tapis de VACNTs à la surface du pré-imprégné, maîtrise de l'imprégnation de résine dans les VACNTs (cf. sections 1.2.1 et 1.2.2) ;
- 2^e étape : Séparation du substrat de croissance à l'ensemble VACNTs – composite (section 1.2.3) ;
- 3^e étape : Drapage des plis composites nano-structurés et consolidation par l'autoclave (cf. annexe 6.2).

Les sections suivantes présentent de différents procédés de transfert+imprégnation et de séparation introduits dans la littérature.

1.2.1. Procédés d'imprégnation de résine dans les VACNTs

Une partie de la thèse de Garcia [49] considère les procédés de transfert de tapis de VACNTs sur un pré-imprégné avec un objectif de conservation de la morphologie initiale du tapis après le transfert et la montée de la résine.

Concernant les données des matériaux, la hauteur des VACNTs utilisés durant les essais de transfert est variée. L'ensemble résine – nanotubes est effectué en bénéficiant du profil de la viscosité de la résine en fonction de la température de chauffe, donné par le fournisseur.

1.2.1.1. Introduction des procédés d'imprégnation de VACNTs par une résine

Dans les travaux de Garcia [49], cinq méthodes d'essais ont été réalisés pour évaluer l'efficacité d'imprégnation de la résine dans des piliers de VACNTs. Les caractéristiques et paramètres des cinq méthodes sont décrits dans le Tableau 1-9.

N° de méthode	Nom du procédé	Époxy utilisée	Caractéristiques de la résine	Hauteur du pilier VACNTs
1	Montée capillaire	Hysol 1C	Haute viscosité ($2.10^5 - 5.10^5$ cPs)	1 mm
2	Montée capillaire	Hysol 1C	Haute viscosité	200 μ m
3	Enduction centrifuge	SU-8 2002 (8,4 cPs), 2005 (52 cPs), 2025 (5,5 cPs), 2050 (17,9 cPs)	Faible viscosité	100 μ m
4	Pulvérisation	SU-8 2002, 2005	Faible viscosité	80 μ m
5	Immersion	SU-8 2000.1, 2002, Buehler EpoThin	Faible viscosité	40 – 80 μ m

Tableau 1-9 : Différents type d'essais d'imprégnation d'une résine époxy dans des piliers de VACNTs [49].

Méthodes n°1 et n°2 (cf. Tableau 1-9) : Le procédé d'imprégnation de la résine par montée capillaire est illustré à la Figure 1.12. Les composants de l'époxy sont étalés sur un substrat de verre. Le tapis de VACNTs est ensuite placé au-dessus de la couche de résine étalée. Une charge répartie (100 grammes) génère une pression de 4,3 kPa et est appliquée à la surface du tapis, cette charge joue le rôle de maintien du contact entre le tapis et la couche de résine, elle peut également permettre d'éviter la contraction locale de la forêt de VACNTs pendant la montée de la résine. L'ensemble de l'échantillon est cuit pendant 24 heures avant la séparation du substrat. En observant à l'échelle microscopique, l'auteur constate une bonne efficacité de transfert et une imprégnation partielle de la matrice dans la forêt de VACNTs (cf. Figure 1.16).

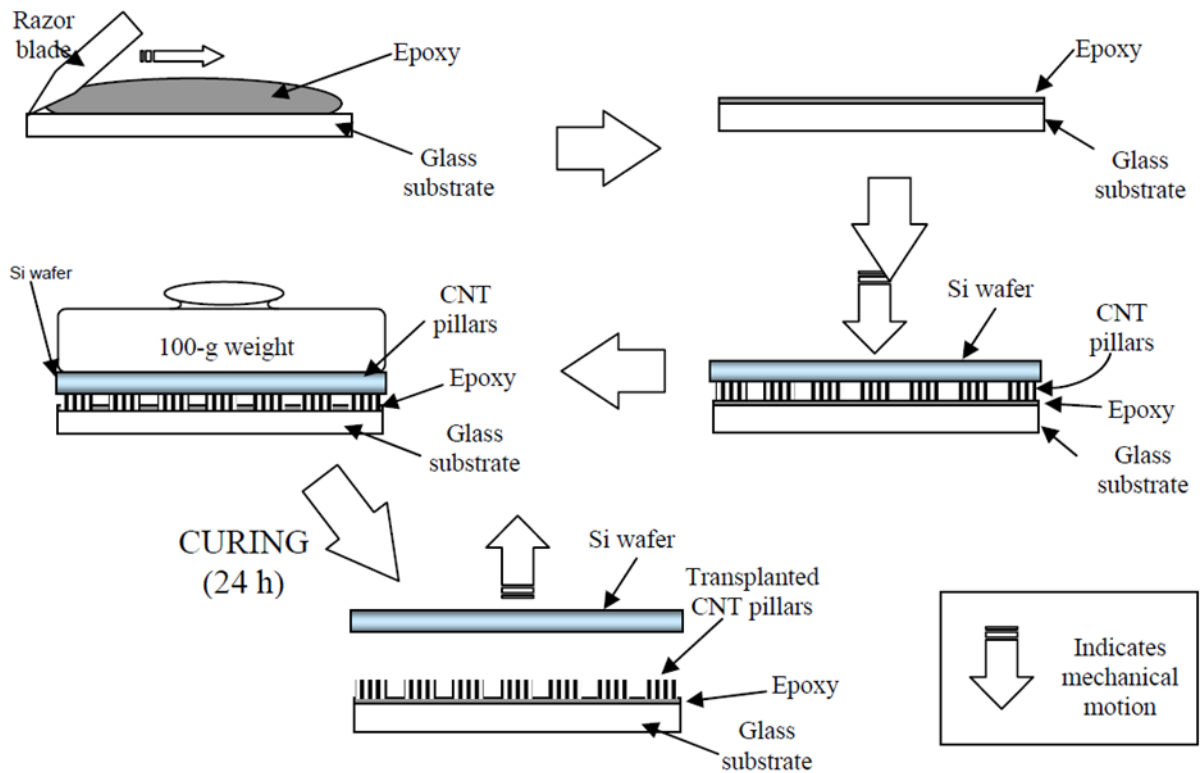


Figure 1.12 : Méthodes 1&2 - Illustration d'un procédé de transfert et d'imprégnation de VACNTs utilisé dans le cas d'une résine de haute viscosité [49].

Wardle *et al.* [50] ont effectué cette même méthode d'imprégnation et ont obtenu les VACNTs totalement imprégnés par la résine (cf. Figure 1.13).

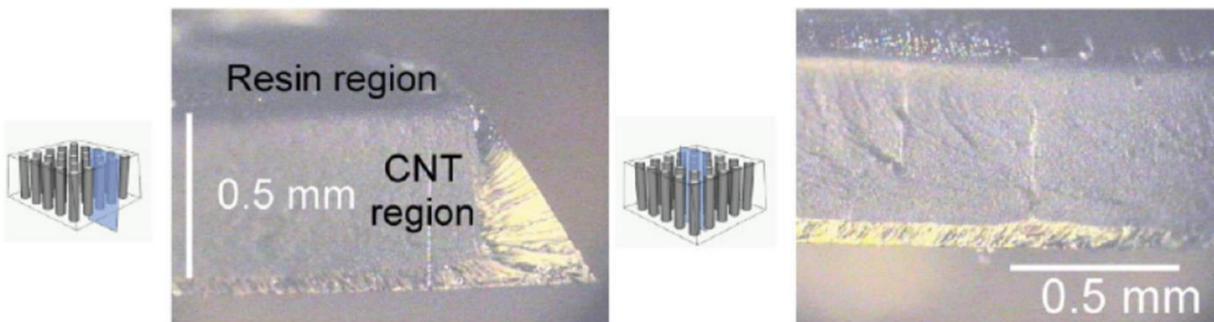


Figure 1.13 : Morphologie des VACNTs imprégnés par la résine SU-8 [50].

Méthodes 3&4 : De nombreux essais appliquant les méthodes d'enduction centrifuge et de pulvérisation donnent des résultats d'imprégnation et d'alignement des VACNTs. Cependant, les auteurs mentionnent les difficultés rencontrées pour identifier la meilleure combinaison entre les caractéristiques des constituants du composite et les paramètres du procédé. Cette difficulté est notamment expliquée par la nature hydrophobe des VACNTs et l'attente d'une bonne morphologie de la forêt après les étapes de transfert et d'imprégnation.

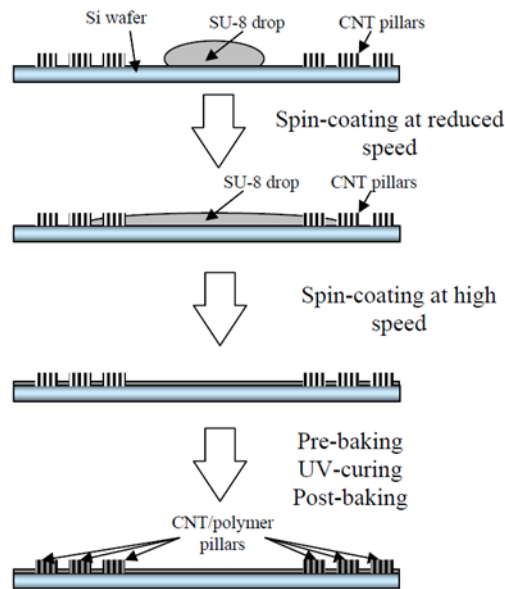


Figure 1.14 : Méthode 3 - Description de la méthode d'enduction centrifuge [49].

Pour les résines de faible viscosité, la méthode d'enduction centrifuge est une des méthodes à améliorer car la résine s'étale au fur et à mesure sur le disque de centrifugation et elle imprègne les piliers de VACNTs dans le sens perpendiculaire à la croissance des nanotubes (cf. Figure 1.14). La résine SU-8 pénètre dans les piliers lors de la rotation de la machine centrifuge dont la vitesse initiale de rotation est de 250 tours par minute, cet ordre de grandeur permet de faciliter l'imprégnation de la résine par le côté des piliers de nanotubes et ne modifie pas l'orientation des nanotubes. L'ensemble résine – nanotubes est ensuite exposé à des traitements thermiques (préchauffe, cuisson par UV, post-cuisson) afin de réticuler la résine et de minimiser les contraintes résiduelles dans le matériau.

Les résultats des observations microscopiques montrent une bonne imprégnation de la résine dans les piliers nanotubes de carbone et un bon alignement de ces derniers (cf. Figure 1.18).

Méthode 5 : Dans ce procédé, le tapis de VACNTs est déplacé en direction verticale vers un réservoir de résine jusqu'au contact total avec la résine (cf. Figure 1.15). Après 3 minutes d'imprégnation dans le réservoir, le nouvel assemblage est soumis à des traitements thermiques (préchauffe, cuisson, post-cuisson) afin de bien polymériser la résine époxy.

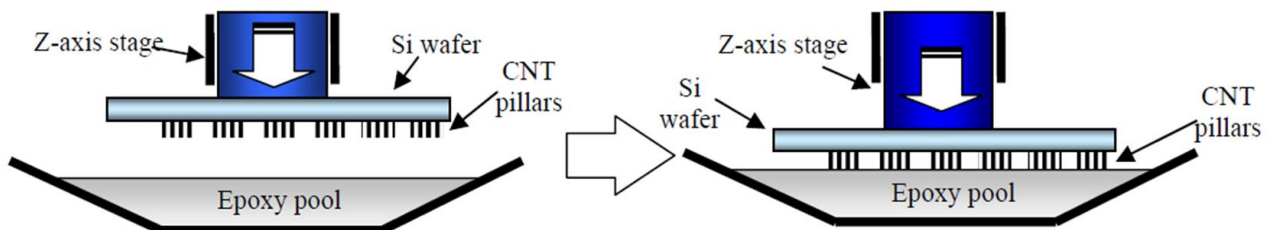


Figure 1.15 : Méthode 5 – Illustration du procédé d'immersion des nanotubes dans un bain rempli d'époxy [49].

1.2.1.2. Résultats d'imprégnation et de transfert selon différents procédés

Les résultats considérés dans cette section résultent des observations de piliers de VACNTs après transfert réalisé après imprégnation de résine par les 5 méthodes qui viennent d'être décrites [49].

La Figure 1.16 montre l'imprégnation partielle de la résine dans des piliers de nanotubes par la méthode n°1 de montée capillaire. Les piliers sont totalement détachés de leur substrat Si et il est observé que la montée de la résine a conduit à la coalescence du pilier aux extrémités des nanotubes.

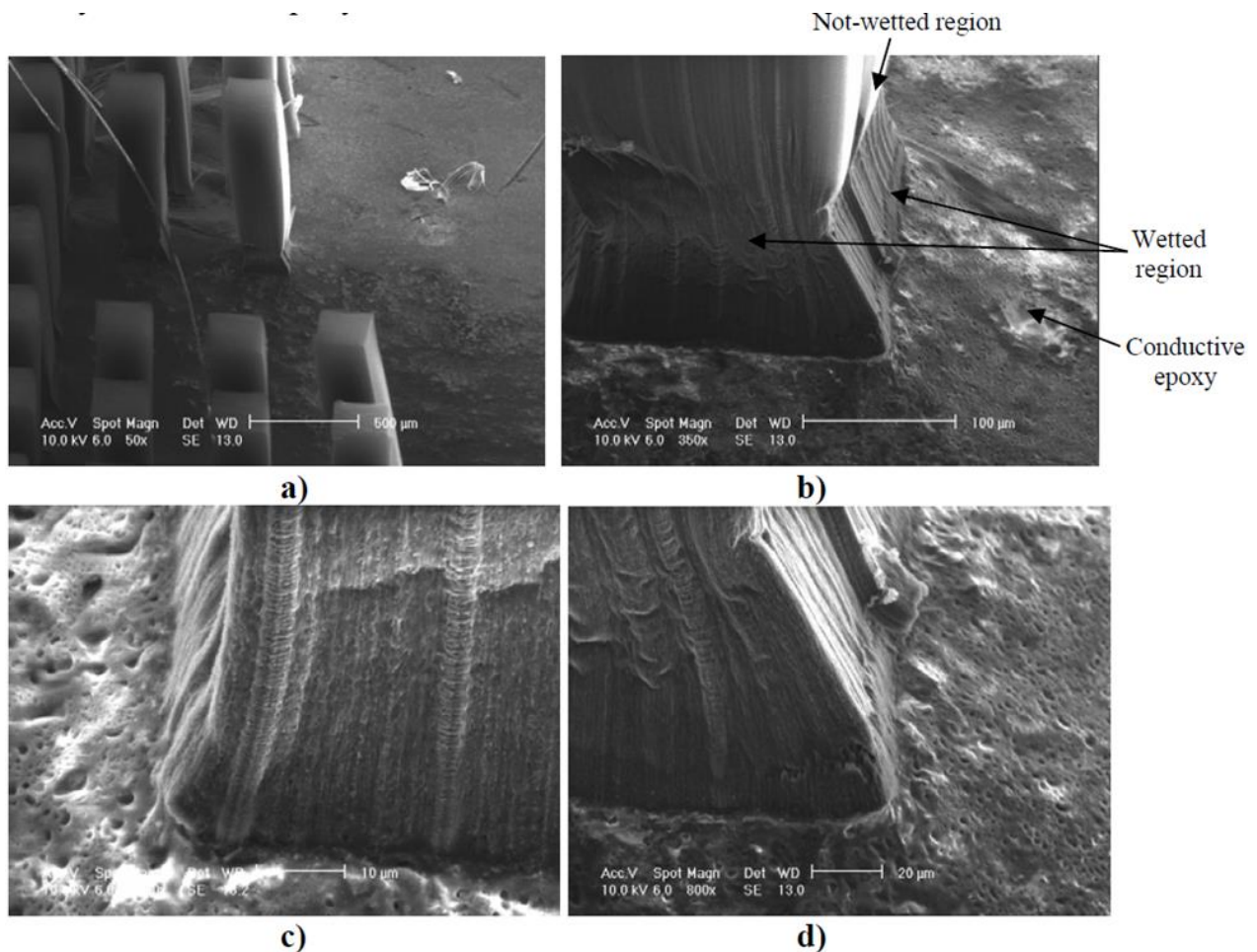


Figure 1.16 : Méthode n°1 - Photos MEB de piliers de VACNTs après transfert : (a) piliers de VACNTs de hauteur 1mm partiellement imprégnés par montée capillaire d'une résine époxy ; (b-c-d) Grossissement de la zone imprégnée en bas d'un pilier [49].

Méthode 2 : Concernant les résultats d'imprégnation par la 2^e méthode, la résine de haute viscosité est imprégnée dans des piliers de VACNTs de hauteur 200 μm. La deuxième méthode offre une imprégnation totale car le niveau de montée capillaire de la résine est égal à la hauteur des nanotubes. L'auteur conclut à une efficacité de 100% du transfert des nanotubes du substrat Si à la couche fine de résine. La coalescence est plus prononcée (cf Figure 1.17) que celle observée pour la méthode n°1. Ainsi, plus la viscosité de la résine est élevée, plus le degré de contraction locale est visible. Les porosités, créées par la coalescence des nanotubes, risquent de réduire la performance mécanique du matériau.

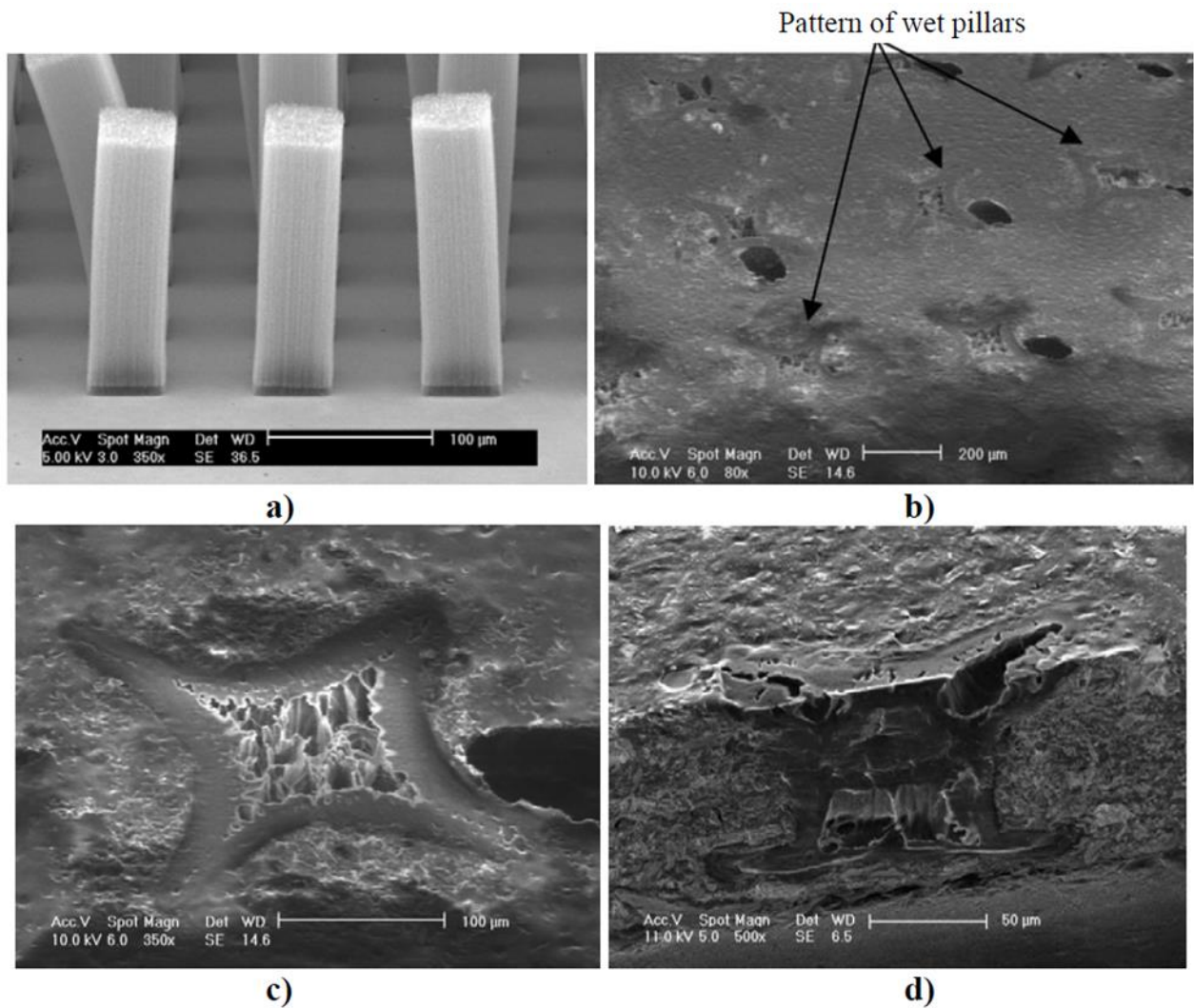


Figure 1.17 : Méthode n°2 - Photos MEB de piliers de VACNTs avant et après transfert: (a) piliers de VACNTs secs de hauteur 100μm et sur leur substrat de croissance ; (b) zone imprégnée et apparition de pores dus à la coalescence locale ; (c-d) Grossissements d'une zone totalement imprégnée par la résine et mise en évidence d'une coalescence locale des VACNTs ainsi que de porosités [49].

Méthode 3 : La Figure 1.18 montre le résultat d'imprégnation de VACNTs par de la résine par la méthode d'enduction centrifuge. Par une scie diamantée, l'auteur a fait une découpe d'un échantillon afin d'évaluer le niveau d'imprégnation de la résine dans les VACNTs au niveau d'une section. La Figure 1.18 montre qu'il n'existe pas de porosité dans la section créée, l'imprégnation homogène de la résine époxy dans le pilier est donc assurée.

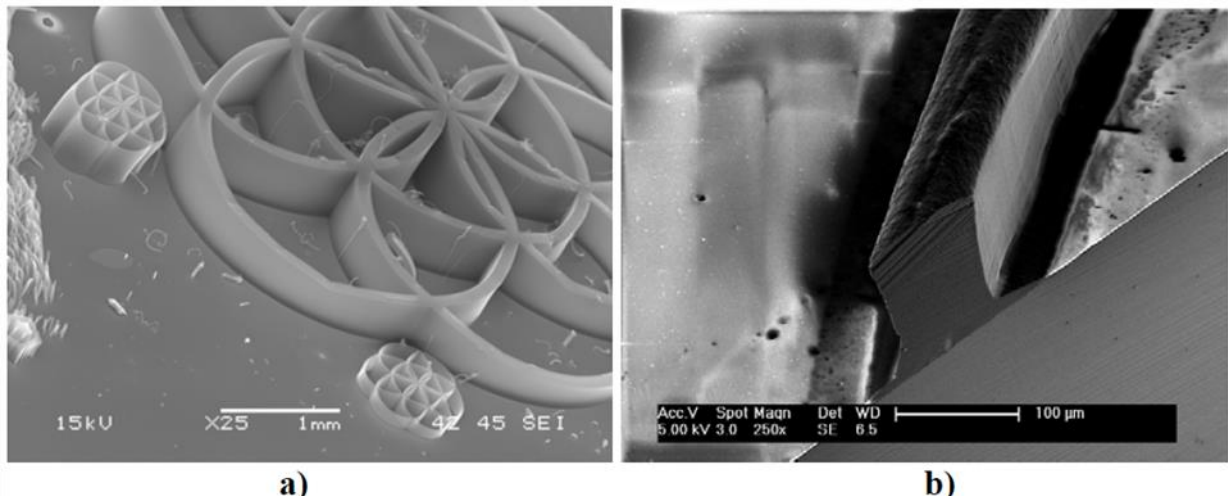


Figure 1.18 : Méthode n°3 - Photos MEB de piliers de VACNTs avant et après transfert : (a) des piliers de VACNTs secs, (b) vue en section d'un pilier de VACNTs après imprégnation et transfert [49].

La 4^{ème} méthode consiste à pulvériser directement les gouttes de résine sur le tapis nanotubes. L'imprégnation de la résine dans les VACNTs est caractérisée par une forte variabilité. Certains piliers montrent leur caractéristique fortement hydrophobe vis-à-vis de la résine époxy, d'autres piliers sont au contraire fortement contractés à cause de la montée d'une goutte de résine le long de ces piliers (cf. Figure 1.19). Pour ces derniers piliers, une forte déformation est observée après imprégnation et transfert.

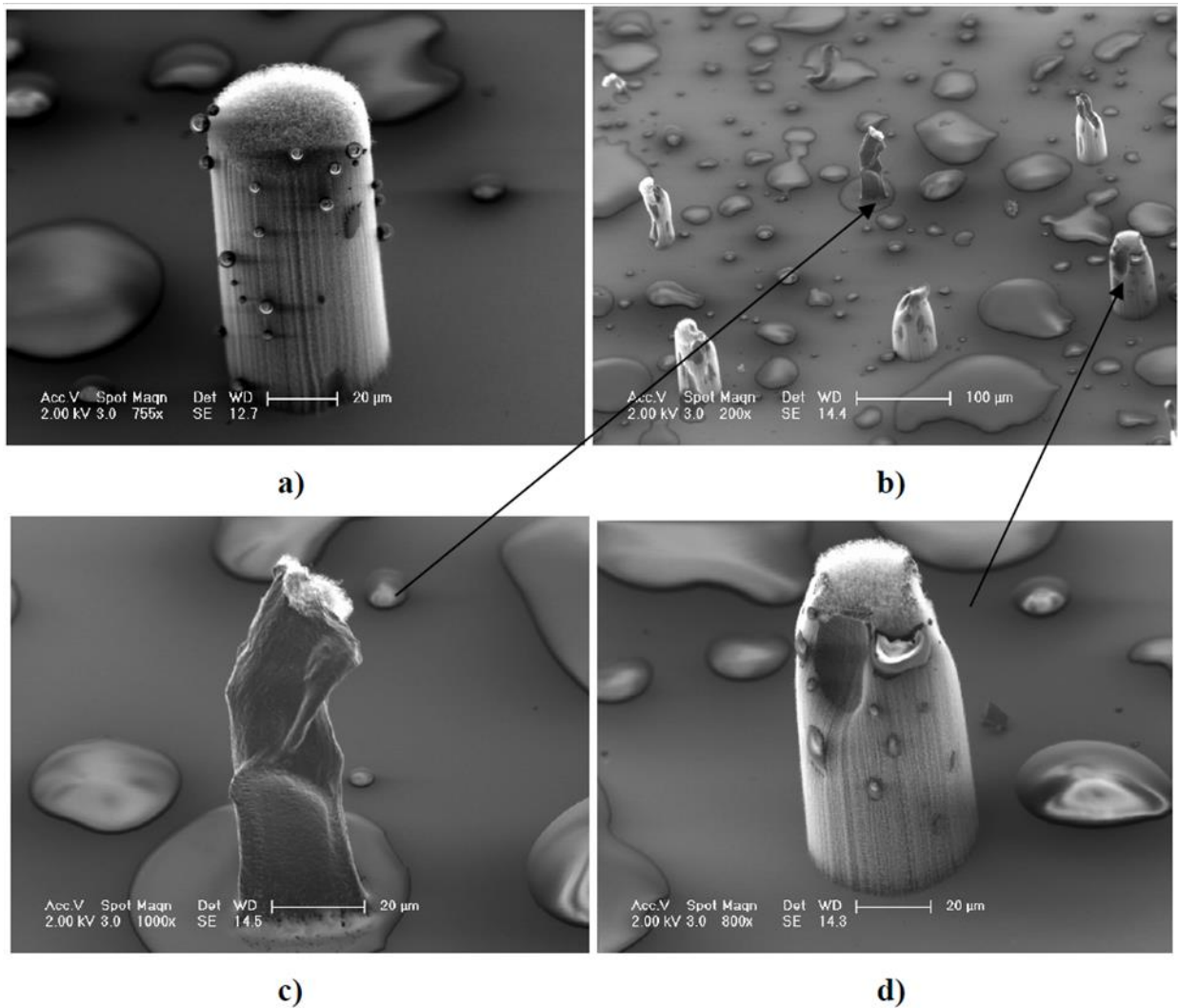


Figure 1.19 : Méthode n°4 – Photos MEB de piliers de VACNTs après transfert : (a) pilier avec gouttes de résine SU-8 2005 à sa surface, illustration du caractère hydrophobe du pilier; (b) piliers imprégnés de résine (c) pilier fortement imprégné de résine par montée capillaire ; (d) pilier partiellement imprégné de résine; les cas (b-c-d) illustrent des cas de forte déformation des piliers après imprégnation et transfert [49].

La 5^{ème} méthode, la méthode d’immersion, prouve sa meilleure efficacité par rapport aux méthodes présentées précédemment. La régularité des piliers de nanotubes de grande taille ou la verticalité des nanotubes dans la forêt après imprégnation et transfert sont assurées grâce à la pression hydrostatique générée par l’effet de capillarité durant l’immersion (cf. Figure 1.20).

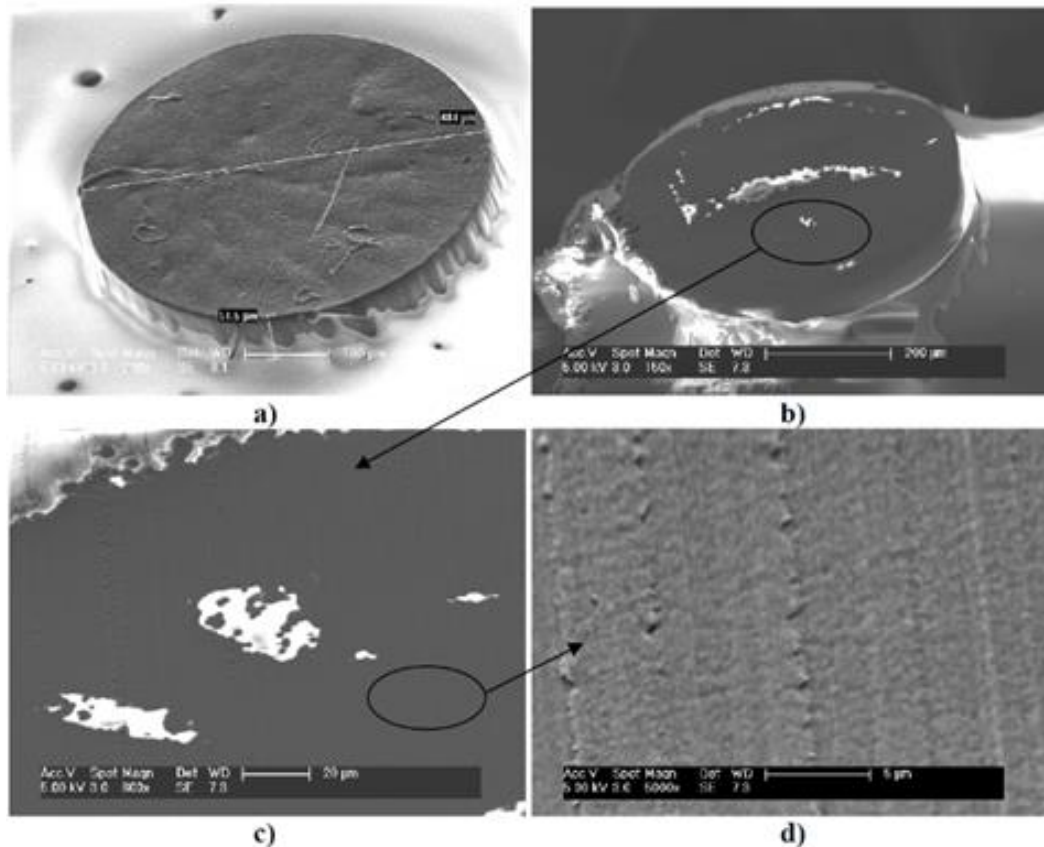


Figure 1.20 : Méthode n°5 - Photos MEB montrant, après transfert, une imprégnation totale de la résine dans un pilier de nanotubes de grande taille (a, b, c) et dans une forêt des nanotubes (d) [49].

1.2.1.3. Paramètres influençant l'efficacité d'imprégnation de la résine et du transfert

Les procédés décrits dans les parties précédentes montrent la faisabilité du transfert de piliers et de tapis de VACNTs. Sachant que l'efficacité de transfert de ces procédés dépend de plusieurs paramètres, l'ajustement des paramètres du matériau et des paramètres des procédés peuvent permettre d'optimiser l'imprégnation des VACNTs par la résine, le transfert et la conservation de l'alignement des nanotubes.

Premièrement, un des facteurs qui joue un rôle primordial sur l'imprégnation des VACNTs par la résine est la viscosité de la résine. Une résine trop visqueuse risque de disperser les VACNTs, ce qui entraîne la coalescence des VACNTs dans le matériau hybride. Il est préférable d'utiliser les résines de viscosité adaptée pour maîtriser un bon niveau d'imprégnation de la résine et garder l'alignement des nanotubes dans la forêt imprégnée.

Deuxièmement, la méthode d'imprégnation est un des facteurs importants pour la préservation de la morphologie des VACNTs. L'imprégnation ne peut être maîtrisée par les procédés de pulvérisation ou d'enduction centrifuge car ceux-ci sont très sensibles au caractère hydrophobe des nanotubes. La meilleure méthode est la montée capillaire de la résine à partir de l'extrémité de la forêt des VACNTs, en bénéficiant de la force de montée capillaire pour imprégner la résine tout au long de la hauteur des nanotubes.

La densité des VACNTs et leurs caractéristiques dimensionnelles (diamètre extérieur moyen et hauteur moyenne des VACNTs) forment le troisième facteur. Dans le cadre du projet ATIHS, plusieurs types de forêts de VACNTs sont considérés (cf. section 1.1.3). Les VACNTs sur substrat de croissance en alliage d'aluminium (2.10^{11} VACNTs/cm² - fourni par NawaTechnologies) sont plus denses que ceux obtenus par croissance sur substrat Si (5.10^9 VACNTs/cm² - fourni par CEA Saclay). De plus, le diamètre extérieur moyen des VACNTs sur substrat en alliage d'aluminium (8nm) est

moins élevé que celui des VACNTs ayant eu une croissance sur substrat Si (40nm). Dans un premier temps, il a été supposé qu'une densité élevée des VACNTs et un faible diamètre extérieur moyen d'un VACNT peuvent favoriser la préservation de la morphologie des VACNTs après l'imprégnation.

La hauteur de la forêt est également un facteur à considérer dans le procédé de transfert. Une hauteur trop élevée des VACNTs demande une grande quantité de résine dans le pré-imprégné et une épaisseur interlaminaire importante est *a priori* défavorable aux propriétés mécaniques du composite hybride nano-structuré. Une hauteur trop faible risque de réduire la performance mécanique du matériau face aux impacts.

La section 1.2.2 suivante propose un procédé de transfert et d'imprégnation VACNTs – pré-imprégné en prenant en compte des facteurs listés ci-dessus.

1.2.2. Procédés de transfert des VACNTs sur pré-imprégné

La section précédente a décrit les méthodes et mécanismes d'imprégnation des VACNTs par de la résine. La présente section est consacrée aux procédés de transfert de VACNTs sur un pré-imprégné. L'objectif est de permettre l'élaboration de composites nano-structurés par transfert des VACNTs sur un pré-imprégné, par empilement de plis de pré-imprégné avec VACNTs, par imprégnation résiduelle des VACNTs lors de la mise au contact et de la compaction entre les plis lors du cycle de consolidation du composite. Afin d'optimiser l'imprégnation de la résine par ce procédé, plusieurs paramètres sont à étudier tels que la pression exercée sur le tapis, la température de chauffe, la durée de chauffe, etc. avant transfert.

Les sections suivantes (1.2.1.1 → 1.2.1.3) décrivent la mise au point de l'ensemble composite – VACNTs en tirant parti du profil de la viscosité de la résine en fonction de la température de chauffe.

1.2.2.1. Ajustement des paramètres pour l'optimisation du transfert

a) Pression exercée au niveau de la surface de contact VACNTs – pré-imprégné

La Figure 1.21 illustre la première étape du procédé de fabrication d'un matériau hybride. Le pré-imprégné utilisé est constitué de fibres graphite et de résine époxy CSTsales C-PP150, les VACNTs sont synthétisés sur un substrat Si. Une masse est installée au-dessus de l'empilement (VACNTs – surface du pré-imprégné) afin de maintenir le contact entre ces deux constituants et d'éviter la contraction locale des nanotubes. Les masses utilisées dans cette étude sont de 20, 50 et 100 *gr*, correspondant respectivement à des pressions de 0,87 ; 2,17 et 4,35 *kPa*. Les auteurs constatent qu'une pression élevée (4,35 *kPa* dans ce cas) risque de provoquer un flambement des nanotubes dont la hauteur est ici de 300 μm . Il existe donc un seuil de pression limite pour le procédé de transfert, ce dernier dépend de la densité des nanotubes dans la forêt et de la hauteur des nanotubes.

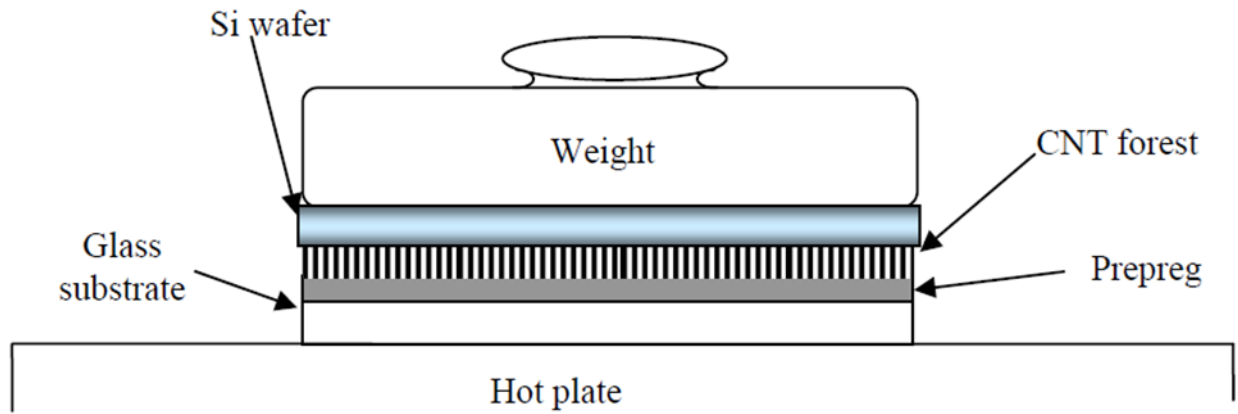


Figure 1.21 : Principe d’application d’une pression pour le maintien d’une mise au contact d’un ensemble (tapis de nanotubes – pré-imprégné) en vue de l’imprégnation des VACNTs par la résine du pré-imprégné et afin d’éviter la contraction locale des nanotubes [49].

b) Température de chauffe et durée de chauffe de l’ensemble VANCTs - pré-imprégné

Le procédé de chauffe de l’ensemble VANCTs - pré-imprégné, donc de la résine, est effectué en deux étapes : premièrement, la température est augmentée jusqu’à une valeur de température située dans l’intervalle 80 – 95°C, avec une vitesse de chauffe de 3°C/sec, la température est alors maintenue constante durant 20 minutes. Durant ce palier isotherme, la résine commence à réticuler. Deuxièmement, la température est à nouveau augmentée avec la même vitesse de chauffe et jusqu’à 140°C, avec un deuxième palier isotherme de 60 minutes. Lors de la première chauffe et durant le premier palier isotherme, la résine devient moins visqueuse et peut imprégner dans la forêt des nanotubes. La seconde chauffe et le second palier isotherme servent à réticuler la résine. Le matériau nano-structuré est ensuite refroidi jusqu’à la température ambiante. Après 2 heures, le substrat Si est séparé du pré-imprégné nano-structuré. L’efficacité de transfert et la morphologie des VACNTs après le transfert sont étudiées par microscopie.

Trois procédés thermiques sont considérés dans les travaux de Garcia [49], ils sont détaillés au Tableau 1-10 :

Procédé 1	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la température jusqu’à 80°C, vitesse de chauffe de 3°C/sec, • Mise en place des VACNTs à la surface du pré-imprégné, maintien de la température pendant 20 minutes, • Augmentation de la température jusqu’à 140°C, vitesse de chauffe de 3°C/sec, • Maintien de la température pendant 60 minutes.
Procédé 2	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en place des VACNTs à la surface du pré-imprégné avant le procédé de chauffe, • Augmentation de la température jusqu’à 140°C, taux de chauffe de 3°C/sec.
Procédé 3	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en place des VACNTs à la surface du pré-imprégné, • Augmentation de la température jusqu’à 95°C, vitesse de chauffe de 3°C/sec, • Maintien de la température pendant 20 minutes, • Augmentation de la température jusqu’à 140°C, vitesse de chauffe de 3°C/sec, • Maintien de la température pendant 60 minutes.

Tableau 1-10 : Profils thermiques et protocoles de chaque procédé mis en œuvre par Garcia [49].

1.2.2.2. Résultats de transfert

Cette section est consacrée à une synthèse des résultats de Garcia en termes de transfert après mise en œuvre des 3 procédés thermiques décrits dans la section précédente.

a) Procédé 1 (cf. Tableau 1-10)

Dans ce procédé d'imprégnation, le tapis de VACNTs est mis en contact du pré-imprégné une fois que ce dernier a atteint 80°C. La Figure 1.22 permet de constater qu'une grande quantité de VACNTs n'est pas transférée à la surface du pré-imprégné. Plusieurs fibres du pré-imprégné sont visibles et environ 45% de VACNTs sont transférés du substrat à la surface du pré-imprégné. Les deux zones entourées d'ellipses montrent deux niveaux différents d'imprégnation de résine dans les VACNTs. La zone en bas à droite illustre une imprégnation partielle des VACNTs. Selon l'auteur [49], cette montée partielle de la résine peut être expliquée par le manque local de résine dans cette zone de pré-imprégné et par la hauteur des nanotubes qui est assez élevée (300 µm). La zone en haut à gauche, agrandie dans la Figure 1.23, illustre un autre résultat d'imprégnation. Les nanotubes dans cette zone sont totalement imprégnés mais la morphologie de la forêt de VACNTs est caractérisée par des VACNTs qui ne sont pas alignés à cause de la coalescence due à la tension de surface de la résine.

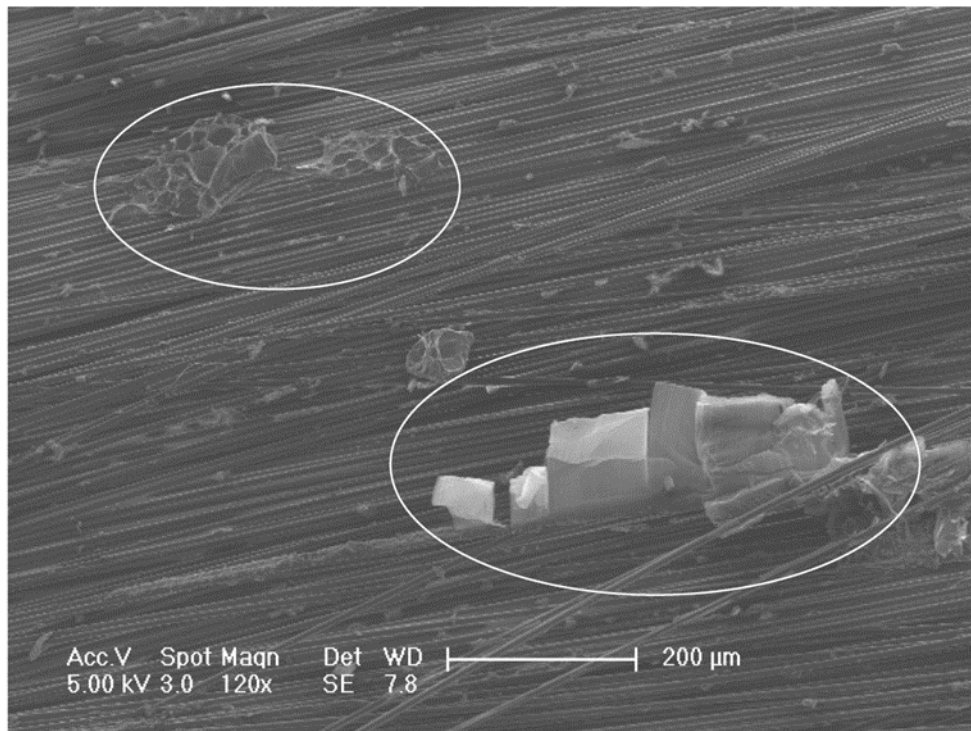


Figure 1.22 : Procédé 1 - Photo MEB d'une zone de pré-imprégné partiellement nano-couverte [49].

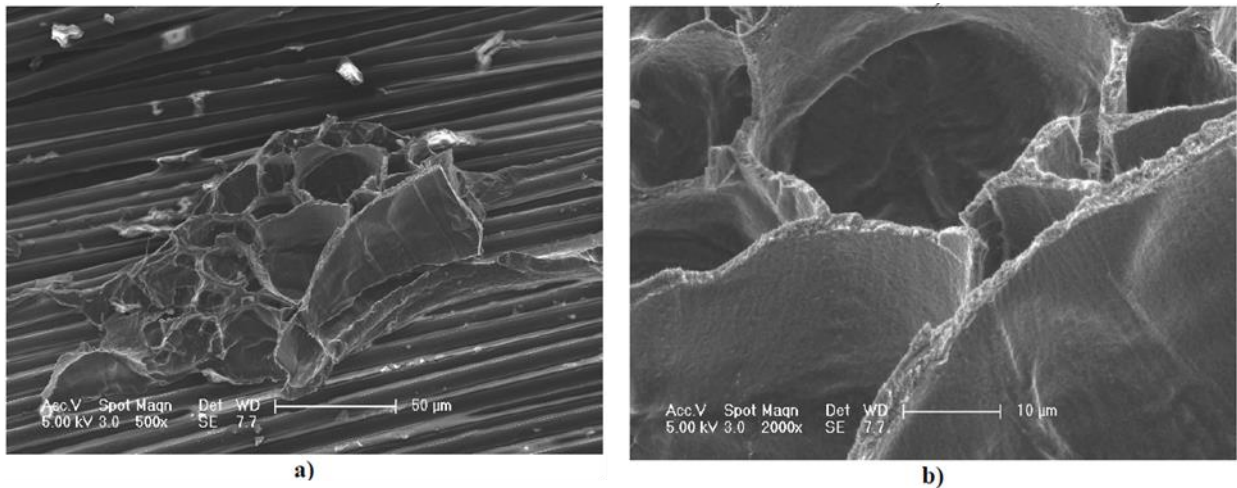


Figure 1.23 : Procédé 1 - Grossissement de la zone nano-couverte totalement imprégnée de la Figure 1.22 [49].

b) Procédé 2

Le tapis de VACNTs est mis en place à la surface du pré-imprégné avant de commencer le procédé de chauffe. Environ 60% des VACNTs sont cette fois-ci transférés du substrat de croissance à la surface du pré-imprégné. Pour ce procédé, une forte coalescence des VACNTs est également observée (cf. Figure 1.24).

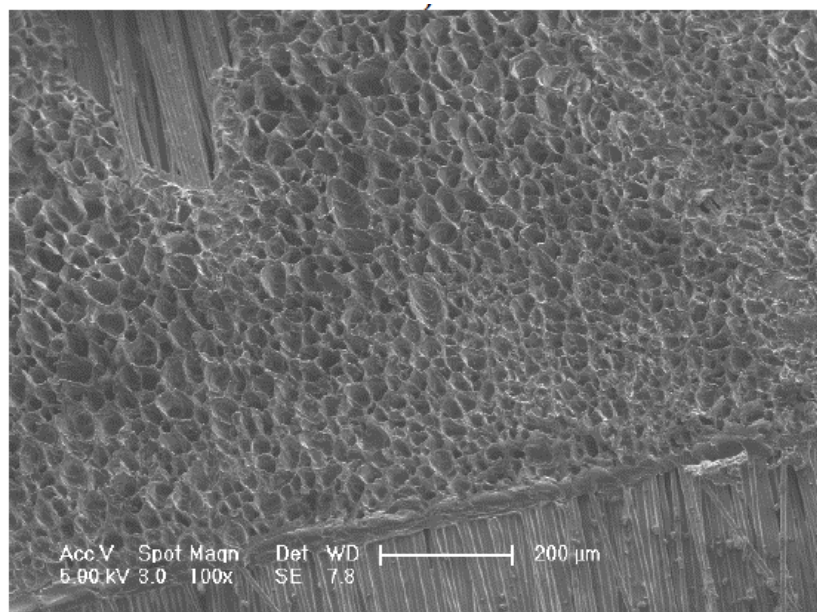


Figure 1.24 : Procédé 2 - Photo MEB illustrant l'imprégnation de la forêt de VACNT sur le pré-imprégné ainsi que la forte coalescence des VACNTs [49].

c) Procédé 3

Pour ce procédé, environ 70% de VACNTs sont transférés à la surface du pré-imprégné. Afin de bien observer le niveau d'imprégnation de la résine et l'alignement des nanotubes, une section de l'échantillon a été créée par un couteau diamanté. Une section du matériau hybride est présentée en Figure 1.25. La coalescence due à l'imprégnation totale de résine dans les VACNTs est observée.

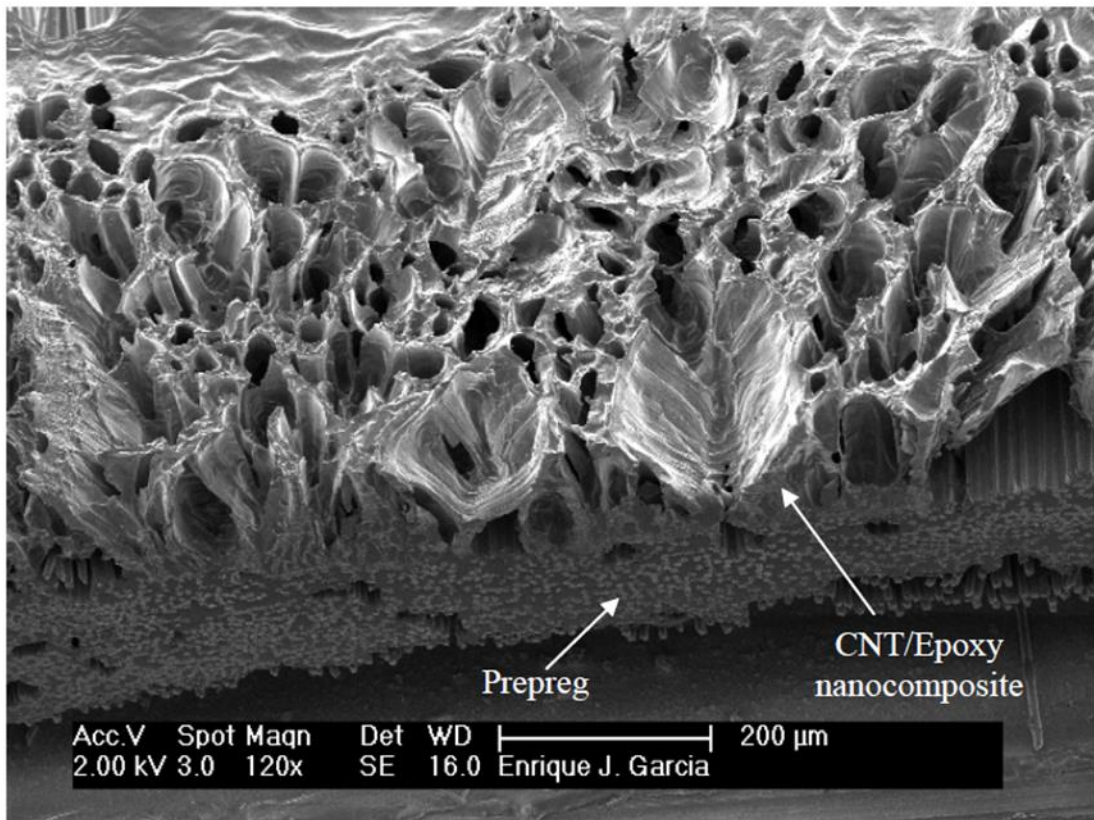


Figure 1.25 : Procédé 3 - Photo MEB d'une section du pré-imprégné hybride. Observation d'une imprégnation totale des VACNTs et création d'une morphologie en nid d'abeille des VACNTs, du fait de leur forte coalescence [49].

Boncel *et al.* [51] ont imprégné les films de polystyrène (PS) entre les couches de VACNTs. Par des observations MEB, les auteurs ont mis en évidence une montée capillaire partielle de résine à l'extrémité d'un tapis de VACNTs.

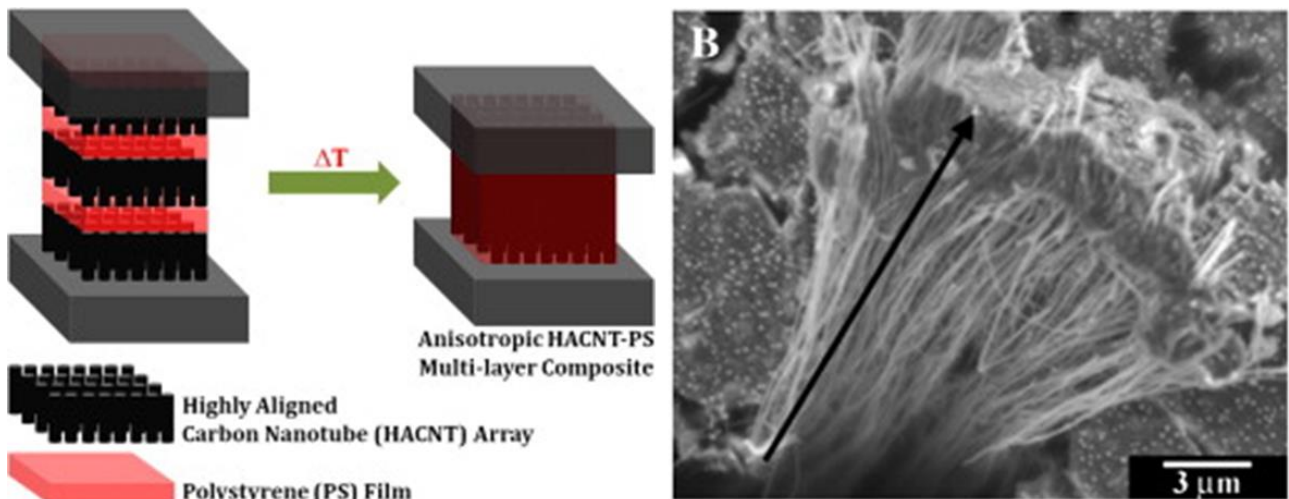


Figure 1.26 : Imprégnation du polystyrène dans les VACNTs et niveau de montée capillaire [51].

Sojoudi *et al.* [52] ont étudié la mouillabilité de différents types de résine dans les piliers de VACNTs. La Figure 1.27 illustre un pilier de VACNTs complètement imprégné par le liquide pPFDA contenant les particules d'argent. Les auteurs confirment ce niveau d'imprégnation totale par les observations en microscopie électronique à balayage à fort grossissement au niveau des extrémités et la zone du milieu du pilier de VACNTs. Une faible coalescence est observée à la zone de contact

entre le substrat et une déformation est observée à une extrémité des VACNTs (zone encadrée en bleu de la Figure 1.29).

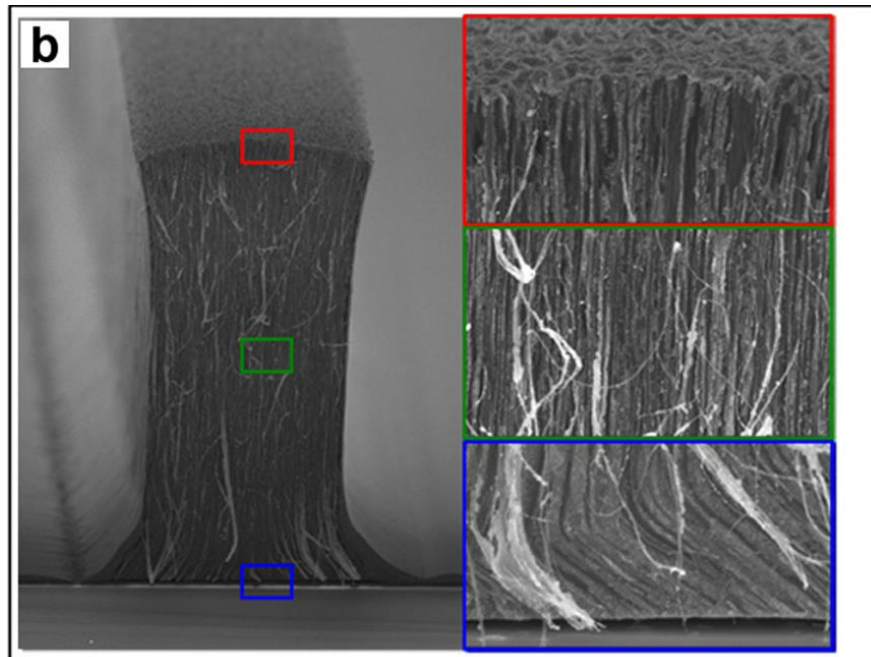


Figure 1.27 : Un pilier de VACNTs totalement imprégné par un liquide contenant des particules d'argent [52].

Kaur *et al.* [53] montrent de fortes coalescences dans une forêt de VACNTs à cause de la tension de surface liée à l'imprégnation par la résine. Celles-ci peuvent être observées sur la Figure 1.28.

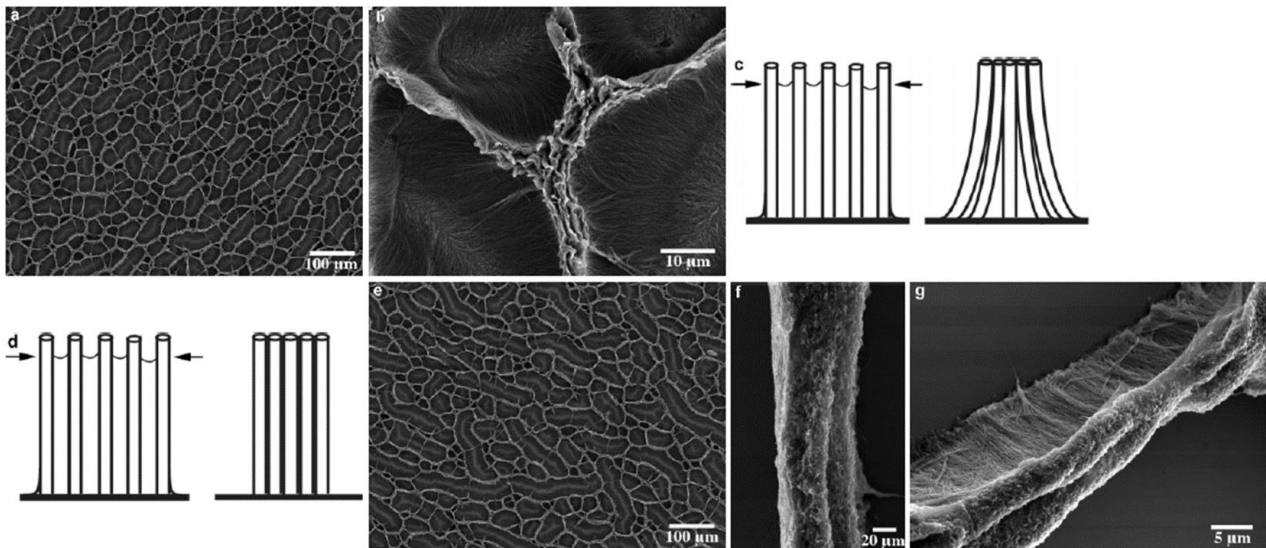


Figure 1.28 : Vue de dessus d'une forêt de VACNTs imprégnée de résine et forte coalescence des VACNTs [53].

À partir des résultats obtenus pour les méthodes d'imprégnation et de transfert qui viennent d'être décrites, il apparaît que le procédé d'imprégnation le plus pertinent est la montée capillaire de la résine dans les VACNTs car la résine peut pénétrer progressivement dans l'ensemble de l'épaisseur des VACNTs du tapis. De plus, cette montée capillaire permet une adhérence résine – VACNTs favorable pour l'étape suivante, l'étape de séparation des VACNTs du tapis. Environ 70% des

VACNTs sont transférés de leur substrat de croissance vers la surface du pré-imprégné si les paramètres de chauffe sont bien adaptés et maîtrisés (procédé n°3).

Le procédé d'imprégnation et de transfert qui sera développé et mis en œuvre dans le cadre du présent travail de thèse sera basé sur ce principe de montée capillaire. À l'échelle microscopique, la morphologie verticalement alignée des VACNTs peut être fortement affectée en raison de la tension de surface résine – VACNTs. Afin de résoudre ce problème, la détermination de nouvelles valeurs des paramètres d'imprégnation (pression exercée à la surface nano-couverte, température de chauffe, durée du palier isotherme) pour les matériaux et constituants utilisés dans la thèse sera à approfondir. À l'échelle macroscopique, le profil thermique du procédé d'imprégnation influence la viscosité de la résine, qui elle-même influence la vitesse de montée capillaire. Les travaux de la thèse s'intéresseront également à la maîtrise de la hauteur de montée capillaire afin d'augmenter le taux de VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné et de réduire la coalescence des VACNTs après l'imprégnation.

Beard *et al.* [54] ont réalisé une étude quantitative de la montée capillaire en fonction de la viscosité de résine et de la durée d'imprégnation résine – VACNTs. Le procédé d'imprégnation par montée capillaire est similaire à celui décrit en Figure 1.12. La résine époxy utilisée dans cette étude est la nuance LY3505/XB3403. Le solvant $C_{32}H_{26}CrN_{10}O_8$, contenant donc du chrome, a été dilué dans la résine pour faciliter la visibilité de la montée capillaire de résine au MEB et en tomographie de rayons X. La Figure 1.29b montre une montée partielle et hétérogène de résine dans les VACNTs, à différents endroits du tapis de VACNTs. Dans notre étude, il n'est pas possible d'ajouter un tel solvant contenant du chrome car la résine est déjà pré-imprégnée dans le pli UD de fibres de carbone.

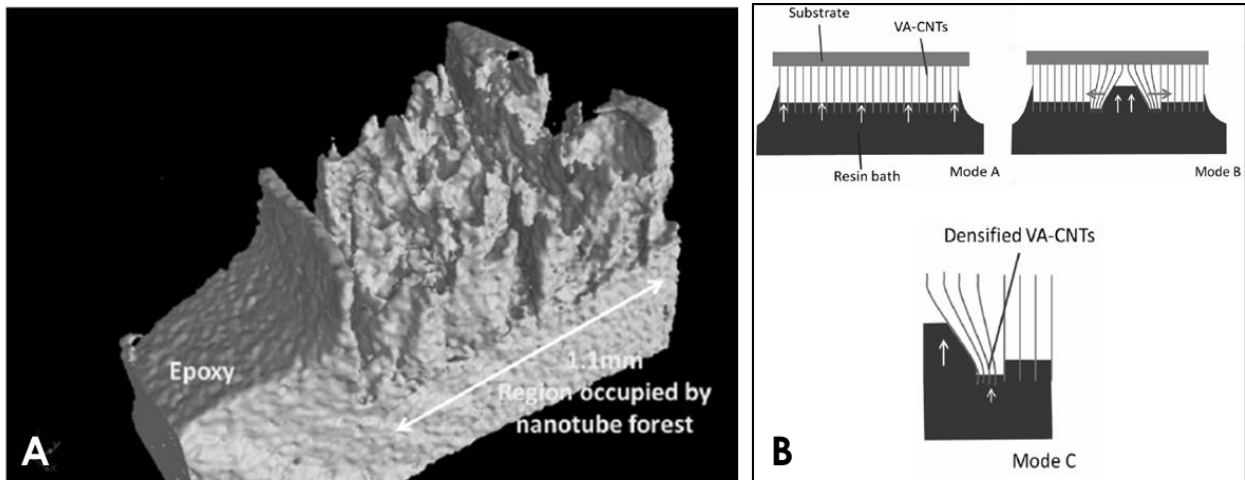


Figure 1.29 : (A) Montée dispersée de résine dans un tapis de VACNTs (micro-tomographie de rayons X) ; (B) Description phénoménologique d'une montée capillaire hétérogène de résine à différents endroits d'un tapis de VACNTs [54].

Les résultats des études qui viennent d'être présentés montrent la faisabilité d'obtenir une montée partielle de résine dans les VACNTs d'un tapis de nanotubes de carbone. La méthode de montée capillaire possède des avantages qui viennent d'être décrits, notamment pour la meilleure efficacité de l'étape de séparation et pour la bonne microstructure des VACNTs imprégnés. La maîtrise de la montée capillaire partielle est un des objectifs de la partie de mise en œuvre de nouveaux composites nano-structurés dans le cadre de la thèse.

1.2.3. Procédés de transfert et de séparation

1.2.3.1. Procédé de transfert et de séparation avec cylindre

Ce procédé, présenté dans un article de Garcia *et al.* [5], décrit un procédé de transfert d'un tapis de nanotube sur un pré-imprégné, à l'aide d'un cylindre. Les données des matériaux, le détail du procédé de transfert et les résultats de transfert sont présentés dans cette section.

Les constituants des composites nano-structurés sont les suivants :

- deux pré-imprégnés aéro-spatiaux unidirectionnels (1) Cytec IM7/977-3 et (2) Hexcel AS4/8552 ;
- VACNTs synthétisés sur substrat Si de dimensions $30 \times 20 \text{ mm}^2$, hauteur des VACNTs située dans l'intervalle de $[60; 150] \mu\text{m}$.

L'étape de séparation permet de séparer le substrat de croissance de l'ensemble VACNTs – pré-imprégné pour la plus grande quantité de VACNTs reste à la surface du pré-imprégné après la séparation.

La Figure 1.30 permet de visualiser un schéma descriptif du procédé « transfer-printing » développé par Garcia *et al.*, ainsi que des exemples de résultats de transfert. Le pré-imprégné est tout d'abord collé à un cylindre métallique. Sous une pression appliquée, le cylindre roule avec une vitesse définie auparavant sur la forêt des VACNTs, en vue de son transfert à la surface du pré-imprégné. Il y a donc séparation entre le tapis de VACNTs et son substrat de croissance, ici en silicium.

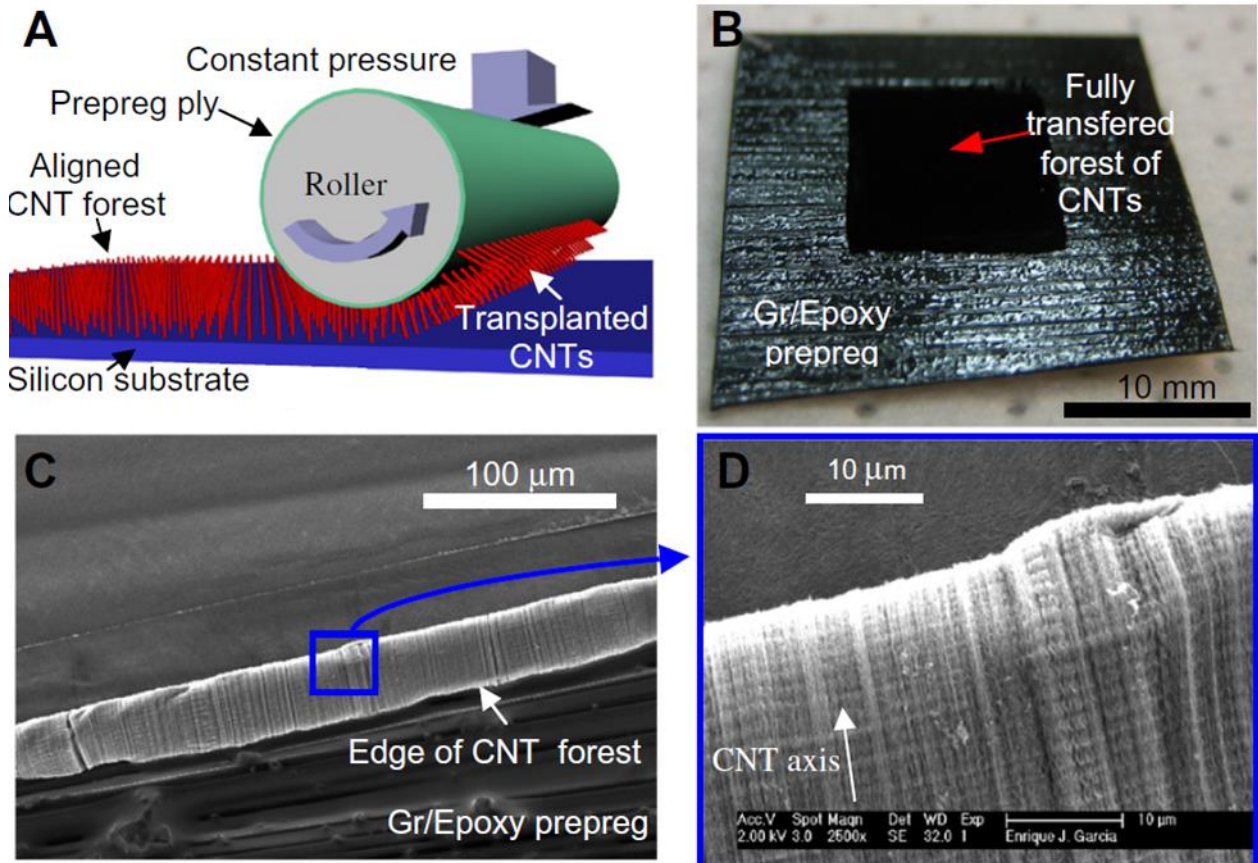


Figure 1.30 : Description et résultat d'un procédé de séparation basé sur l'utilisation d'un cylindre métallique : (A) Illustration du procédé « transfer-printing » ; (B) Forêt de VACNTs transférée à la surface du pré-imprégné ; (C) et (D) Images MEB montrant l'alignement des VACNTs après le transfert [5].

Selon les auteurs [5], l'alignement vertical est garanti après le transfert, les VACNTs ne sont ni cassés ni flambés. Un transfert effectif et répétable a été obtenu pour les deux pré-imprégnés utilisés.

Pour cette méthode de séparation, les valeurs quantitatives de la vitesse de rotation et de la pression exercée sur le cylindre ne sont pas communiquées ; par ailleurs, le principe d'adhérence pré-imprégné – forêt de VACNTs n'est pas détaillé [55]. La surface du pré-imprégné couverte de VACNTs, donc la taille du pré-imprégné nano-structuré, est limitée par la surface de révolution du cylindre de séparation.

1.2.3.2. Procédé de transfert et de séparation spécifique pour un substrat en silicium

Falzon *et al.* [56] ont proposé une autre méthode de séparation du substrat de croissance, qui est illustrée en Figure 1.31. Le principe de la séparation est d'imprégner la résine dans le tapis de VACNTs mis en contact avec le pré-imprégné, puis d'enlever le substrat Si indéformable. Le pré-imprégné utilisé dans cette étude est de type T700/M21 et la hauteur des VACNTs varie entre 100-200 μ m. Les auteurs ont constaté que certaines zones de VACNTs restent sur le substrat de croissance après la séparation. Afin d'optimiser le transfert, ils ont considéré l'ensemble des paramètres extérieurs qui influencent l'efficacité de transfert : pression exercée à la surface de transfert, température d'imprégnation, durée d'imprégnation. La combinaison (200g de masse sur une surface de 8 \times 25mm²) + (90°C de chauffe pendant 3 minutes) donne le meilleur transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné. Les auteurs ont également constaté qu'une montée capillaire partielle de résine dans les VACNTs est plus favorable qu'une montée complète pour assurer une efficacité de transfert élevée.

Pour la méthode de séparation de Falzon *et al.* décrite ci-dessus, l'étude de l'influence des paramètres permet de maîtriser une montée capillaire partielle de la résine dans les VACNTs et d'optimiser le transfert. Cependant, le substrat de croissance en Si est indéformable, cela peut engendrer un gradient de force de séparation qui influence la répétabilité du taux de transfert.

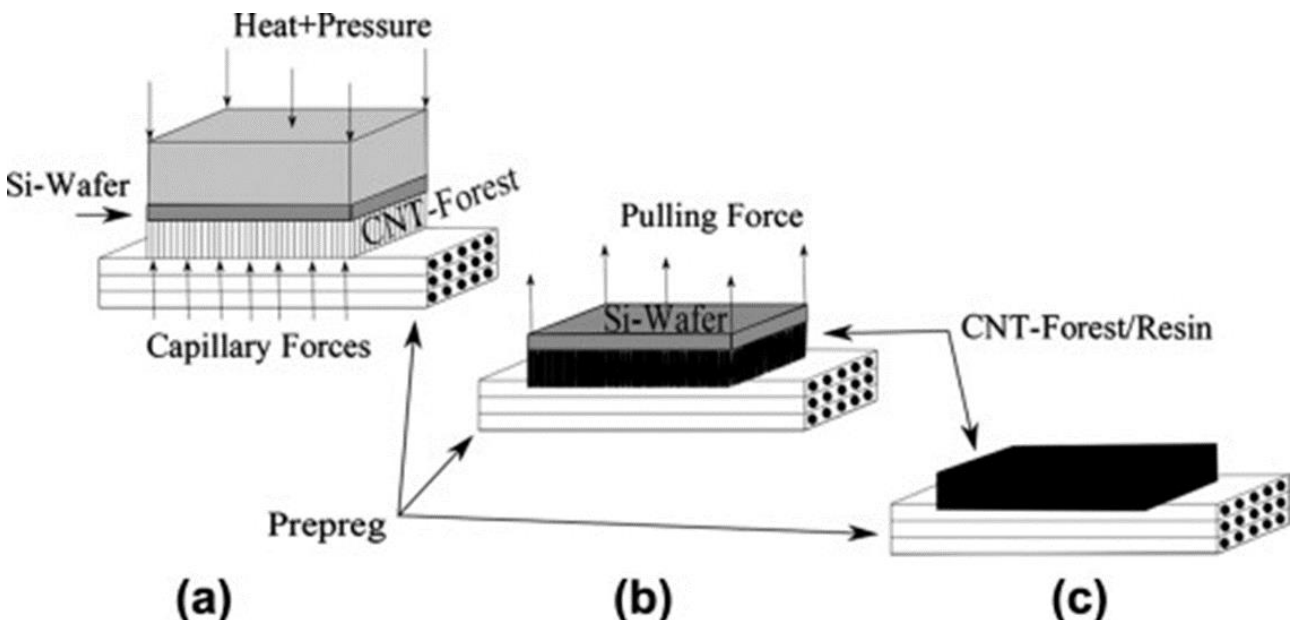


Figure 1.31 : Étape de séparation d'un substrat de croissance Si des VACNTs collés au pré-imprégné par la résine [56].

Ces deux méthodes de séparation possèdent chacune des points forts et des points faibles. Dans notre étude, plusieurs points d'amélioration de l'étape de séparation ont été proposés à la section 2.3.2 du chapitre 2 afin de pouvoir transférer une plus grande quantité de VACNTs sur le pré-imprégné.

La Figure 1.32 montre les observations microscopiques de l'interface fibres-VACNTs-substrat de croissance, les auteurs constatent que l'imprégnation totale de résine dans les VACNTs diminue l'efficacité de transfert car la résine est collée à la surface du substrat de croissance.

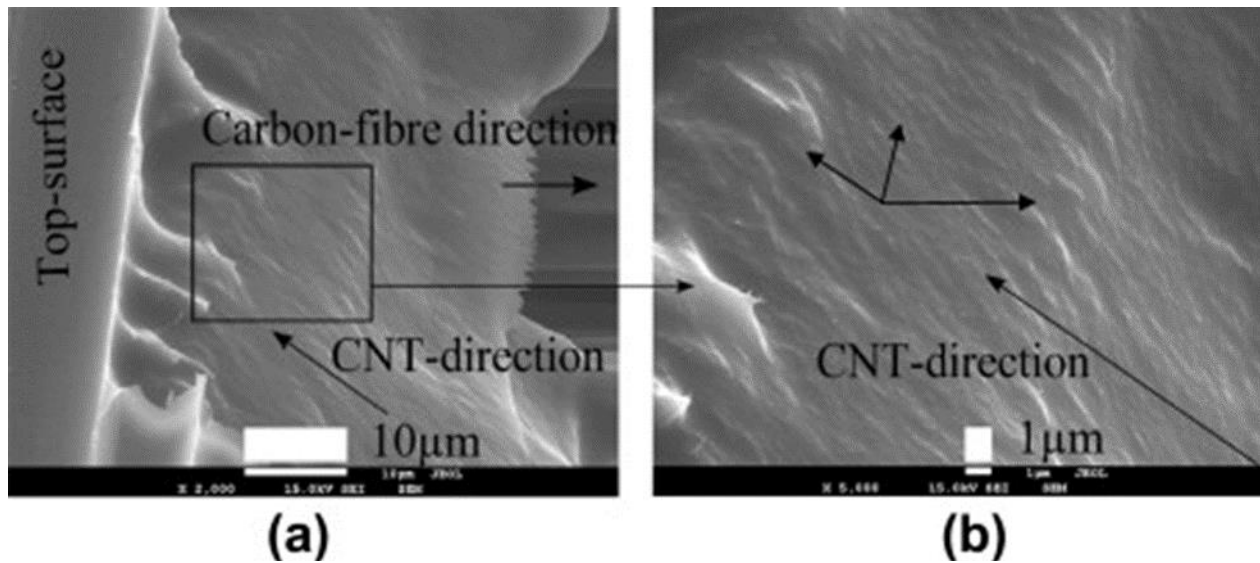


Figure 1.32 : Interfaces fibres-VACNTs-substrat de croissance Si. L'imprégnation complète des VACNTs par la résine a conduit son collage avec le substrat de croissance [56].

Afin d'assurer un transfert efficace des VACNTs à la surface du pré-imprégné, il apparaît que l'imprégnation de la résine par montée capillaire doit être maîtrisée de manière que la résine monte partiellement dans le tapis de VACNTs. Cela est l'objectif de notre étape de séparation en vue de favoriser l'efficacité de transfert.

1.2.4. Nanomatériaux : Risques et mesures de prévention

Actuellement, le danger lié à la manipulation des nanotubes de carbone sur le corps humain reste peu documenté. Des chercheurs ont réalisé des essais *in vitro* et *in vivo* pour tester l'effet de ces nanomatériaux sur les animaux. Cependant, ces essais se basent sur l'exposition forcée de nanotubes chez les animaux à court-terme et les caractéristiques physiques et chimiques de ces nanomatériaux sont rarement précisées.

Les trois voies d'exposition potentielles sont : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané. L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des VACNTs dans l'organisme humain.

Monteiro-Rivière *et al.* [57], ont effectué les essais *in vitro* en exposant des kératinocytes épidermiques humains à des MWCNTs. Après 48h d'exposition, ils ont observé que 84% des cellules démontrent une présence de VACNTs dans les vacuoles de ces kératinocytes (cf. Figure 1.33). Ils ont constaté également que les MWCNTs provoquent la diminution de la viabilité cellulaire de manière dose-dépendante et durée-dépendante. Pantarotto *et al.* [58] ont déduit de leurs travaux de recherche que les nanotubes peuvent traverser la membrane cellulaire, s'accumuler dans la cellule, se retrouver dans son noyau et provoquer une cytotoxicité. Les nanotubes de carbone sont donc également capables de pénétrer dans la cellule par voie cutanée.

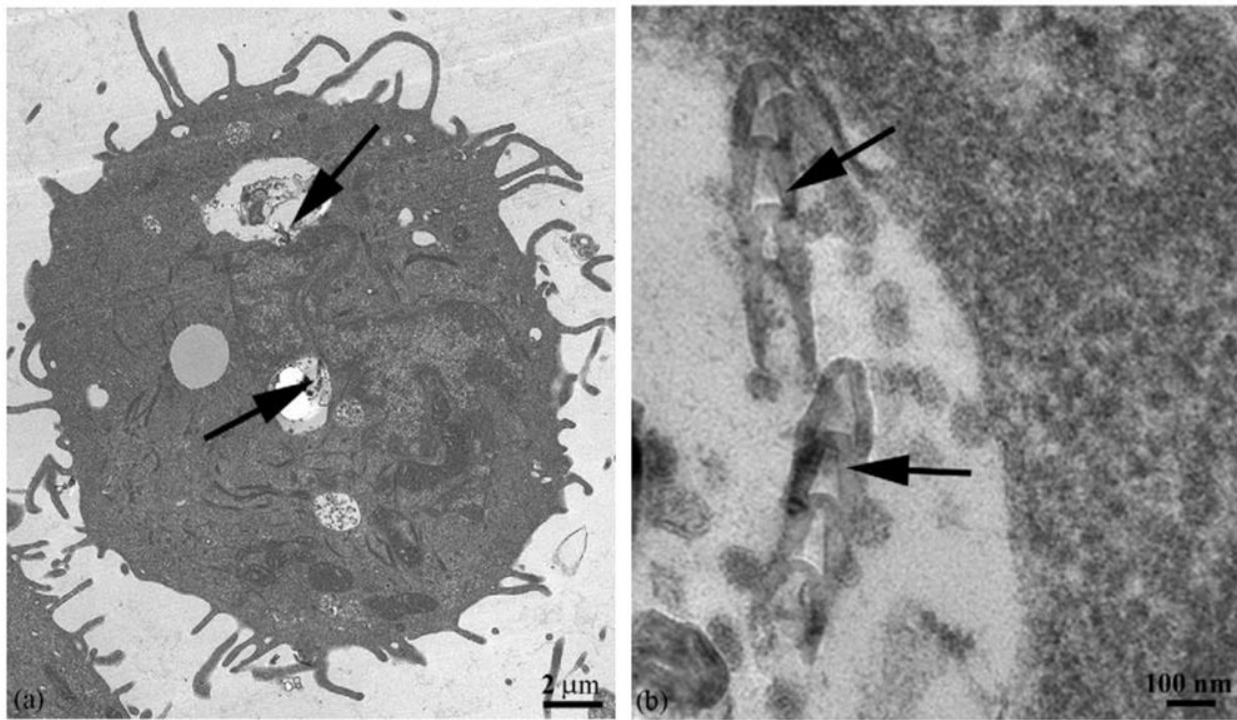


Figure 1.33 : Images MET des kératinocytes épidermiques. Présence de VACNTs dans les cellules [57].

Lam *et al.* [59] étudient la toxicité pulmonaire de l'exposition aiguë à plusieurs préparations de MWCNTs par l'instillation intra-trachéale chez les souris. Des granulomes sont observés chez les souris traitées avec une dose élevée de VACNTs. Les conséquences sur les voies respiratoires de l'exposition forcée à long-terme des nanomatériaux sont illustrées sur la Figure 1.34. Les nanotubes de carbone, possédant une taille beaucoup plus petite que l'amiante, pourrait provoquer des maladies de voies respiratoires. Même si les études sur la toxicité des VACNTs par l'inhalation sur le corps humain sont peu nombreuses, les mesures de protection doivent être mises en place pour diminuer le risque d'exposition des nanotubes à l'environnement ainsi que protéger l'hygiène et la sécurité des personnels manipulant les nanomatériaux.

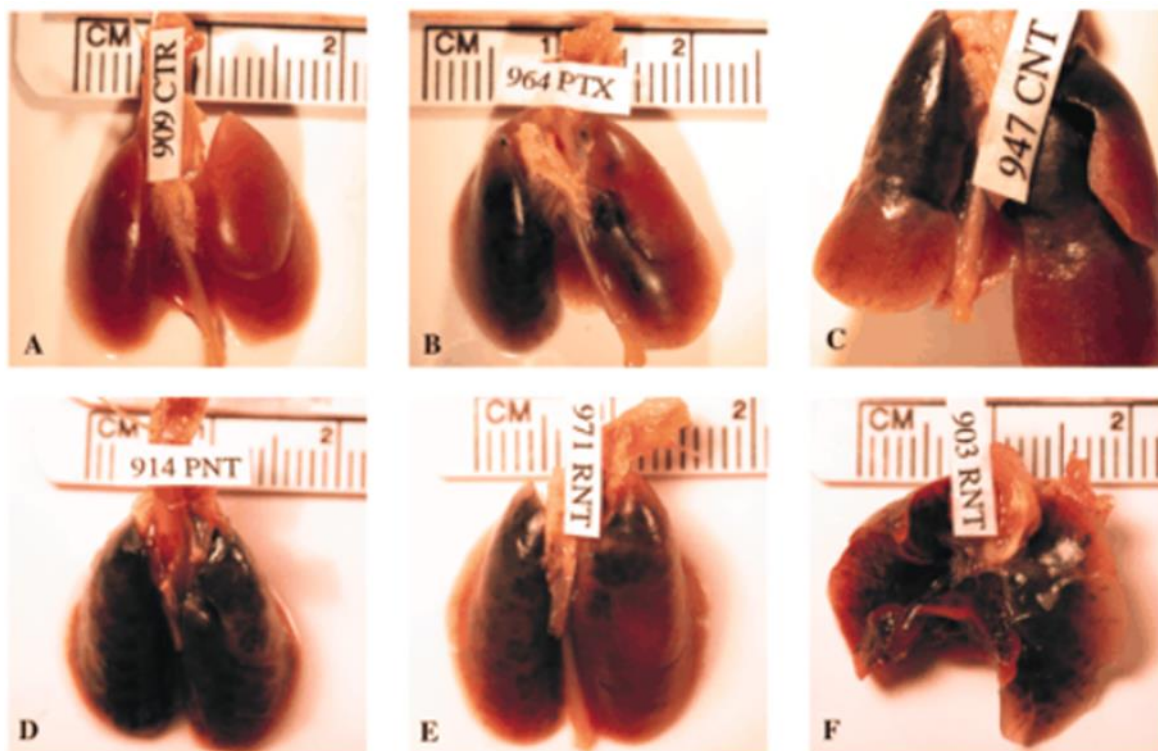


Figure 1.34 : Poumons des souris après 90 jours d'instillation intra-trachéale de nanomatériaux : (a) poumons sains, (b) avec noir de carbone, (c-f) avec différentes préparations de VACNTs : purifiés (PNT), bruts (RNT) [59].

Selon l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) [31], les sources d'exposition professionnelle aux VACNTs sont :

- Fabrication, manipulation, transfert, échantillonnage, conditionnement et stockage des produits contenant des nanomatériaux ;
- Nettoyage, entretien et maintenance des équipements et des locaux ;
- Traitement des déchets ;
- Opération des nanomatériaux (découpe, polissage, perçage, etc.).

Afin de diminuer le plus possible le risque d'exposition des VACNTs et d'assurer les conformités de sécurité – hygiène de travail, des mesures de précaution doivent donc être définies et mises en place.

D'après les recommandations de l'INRS, les principales voies de prévention sont les suivantes :

- Optimiser le procédé de fabrication afin d'abaisser le niveau d'empoussièrement. Privilégier la manipulation des nanotubes dans les milieux fermés ;
- Utiliser si possible les nanomatériaux sous une forme limitant la dispersion : préférence des VACNTs en suspension dans un milieu liquide ou intégrés dans une matrice ;
- Capturer les polluants à la source (manipulation des nanomatériaux dans une sorbonne conforme), filtrer l'air avant rejet à l'extérieur ;
- Utiliser les équipements de protection individuels respiratoires et cutanés ;
- Collecter et traiter les déchets ;
- Former et informer les personnels exposés, évaluer et suivre régulièrement l'exposition des personnels.

En lien avec ces recommandations, une salle et des protocoles dédiés à la manipulation des nanotubes de carbone ont été développés au niveau de la plateforme MIMAUSA de l'Institut Clément Ader, site d'IMT Mines Albi. Cette salle est présentée dans l'annexe (cf. annexe 6.1).

1.3. Comportements mécaniques des composites nano-renforcés

Un des objectifs du projet ATIHS, dans le cadre duquel s'inscrit la thèse, est d'améliorer la tenue des structures composites aux impacts à basse et à haute vitesses par des débris spatiaux.

Dans la littérature, Soliman *et al.* [60], Taraghi *et al.* [61] ont effectué des essais d'impact à très basse vitesse sur des composites renforcés par des nanotubes de carbone aléatoirement orientés dans la résine. Les taux massiques de nanotubes de carbone chargés dans la résine varient de 0% à 1,5%. Pour une énergie incidente donnée (30J – Soliman ; 45J – Taraghi), il est observé une augmentation d'environ 50% de l'énergie absorbée par le composite renforcé par 1,5% de nanotubes. La limite de pénétration, définie par la différence entre la vitesse incidente v_i et la vitesse résiduelle v_r , dépend également de la présence des nanotubes de carbone dans la résine. Pour 30J d'énergie incidente, la limite de pénétration augmente de 0,7m/s dans le cas de l'absence de nanotubes à 1,7m/s dans le cas d'un renforcement de 1,5% de nanotubes.

Le délaminage est un mécanisme d'endommagement important parmi plusieurs mécanismes d'endommagement lors d'un impact à faible vitesse ou à vitesse balistique [62]. Afin de comprendre au mieux l'endommagement d'une structure composite nano-structurée à l'impact, il est crucial de comprendre les mécanismes d'endommagement statiques caractéristiques, dont le délaminage.

Compte tenu des résultats aux impacts précédemment cités dans la littérature et des mécanismes d'endommagement caractéristiques d'une structure composite à l'impact, l'objectif de cette section est de présenter une synthèse bibliographique informant sur le rôle des nanotubes de carbone sur les changements des comportements et propriétés mécaniques (statiques et dynamiques) de la structure composite, en particulier au niveau des interfaces entre plis.

1.3.1. Résistance interlaminaire en mode I

Garcia *et al.* [5] ont effectué le transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné unidirectionnel selon des procédés précédemment décrits à la section 1.2. Des essais d'ouverture de fissure (mode I) des matériaux composites de référence et nano-renforcés ont été réalisés, un seul échantillon DCB nano-structuré est testé dans le cas du composite IM7/977-3, deux échantillons DCB nano-structurés sont testés dans le cas du composite AS4/8552. Les résultats ont montré qu'il y a une augmentation de la ténacité G_{Ic} de 36% (pour le pré-imprégné AS4/8552) à 43% (pour le pré-imprégné IM7/977-3) liée à l'introduction des VACNTs. Les VACNTs sont transférés du substrat de croissance Si par l'étape de séparation (cf. section 1.2.3) et selon les auteurs, les nanotubes intégrés dans les composites sont alignés après la consolidation (cf. annexe 6.2).

Dans les travaux de Veedu *et al.* [6], les CNTs sont directement synthétisés sur les fibres tissées de SiC (fuzzy fibres). Les auteurs ont observé que la présence des CNTs augmente de 348% la ténacité mode I. Il existe une forte adhérence CNTs - fibres car les CNTs sont directement synthétisés sur les fibres. Cela explique une augmentation drastique de la ténacité G_{Ic} de ce nouveau type de matériau hybride.

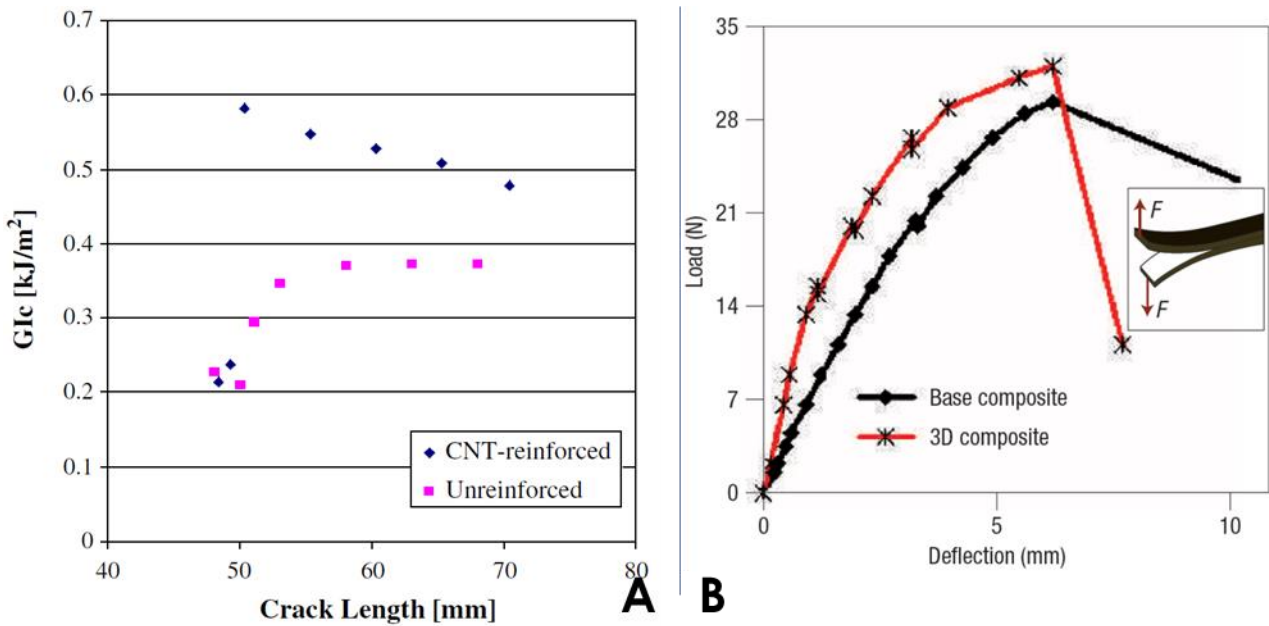


Figure 1.35 : Comparaison de la résistance interlaminaire en mode I des composites de référence et nano-structurés - (A) Courbe de ténacité en mode I [5] ; (B) Profils charge-flèche $P - \delta$ dans le cas d'un échantillon DCB [6].

Wicks *et al.* [63] ont étudié le comportement des composites nano-renforcés à l'ouverture de fissure. Les CNTs sont directement synthétisés sur les fibres tissées, l'imprégnation de résine (nuance aéronautique d'époxy) dans les fibres nano-structurées est réalisée par le procédé de mise sous vide et par le moulage à la main (nuance marine d'époxy). Les résultats de la ténacité en mode I sont intégrés au Tableau 1-11, ils montrent des écarts de la tendance de la ténacité G_{Ic} des échantillons de référence et nano-structurés en fonction de la résine du composite et du procédé d'imprégnation de résine dans les fibres. Dans le cas des composites à base d'une nuance d'époxy aéronautique, la présence des nanotubes longs augmente de 32% la valeur de G_{Ic} comparée au composite de référence, tandis que la présence des nanotubes courts diminue de 50% la valeur de G_{Ic} comparée au composite de référence. Dans le cas des composites à base d'une nuance d'époxy marine, la présence des nanotubes, courts et longs, double la valeur de G_{Ic} (cf. Figure 1.36). Ces écarts peuvent être expliqués par le procédé d'imprégnation.

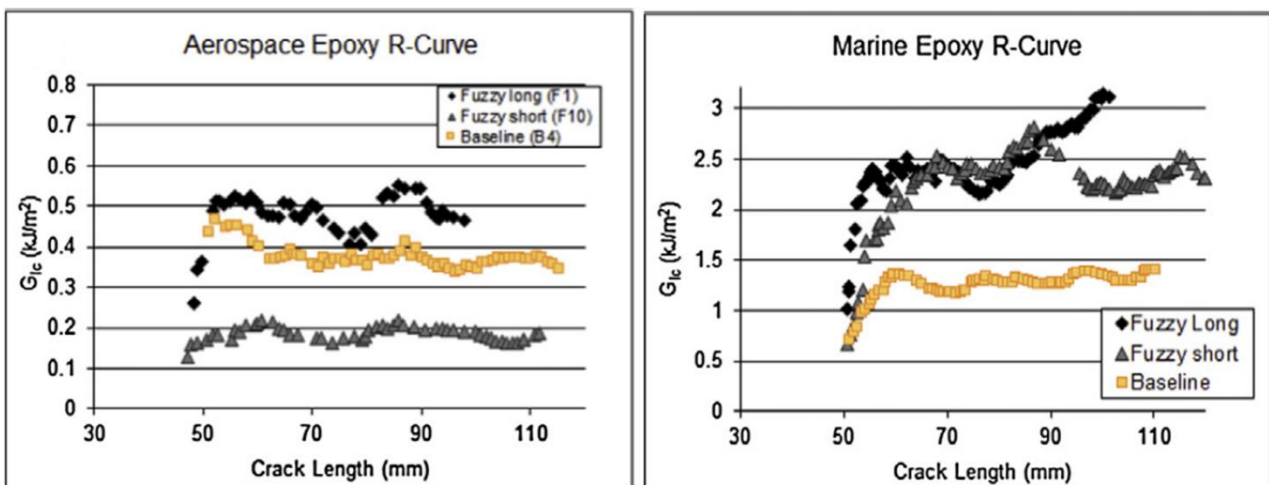


Figure 1.36 : Profils de G_{Ic} en fonction de la longueur de fissure et de la nuance de résine époxy utilisée, pour des composites de référence et nano-structurés [63].

Wicks *et al.* [63] ont également montré le lien entre le comportement structural macroscopique et les observations microscopiques. La Figure 1.37 montre le profil de G_{IC} en fonction de la longueur de fissure. La valeur de $G_{IC-initial}$ est relativement faible à l’amorçage de fissure. Dans la zone de 95-100mm de longueur de propagation de fissure (cf. Figure 1.37b), la Figure 1.37c montre une zone riche en résine consolidée (image MEB), qui entraîne un pic d’effort.

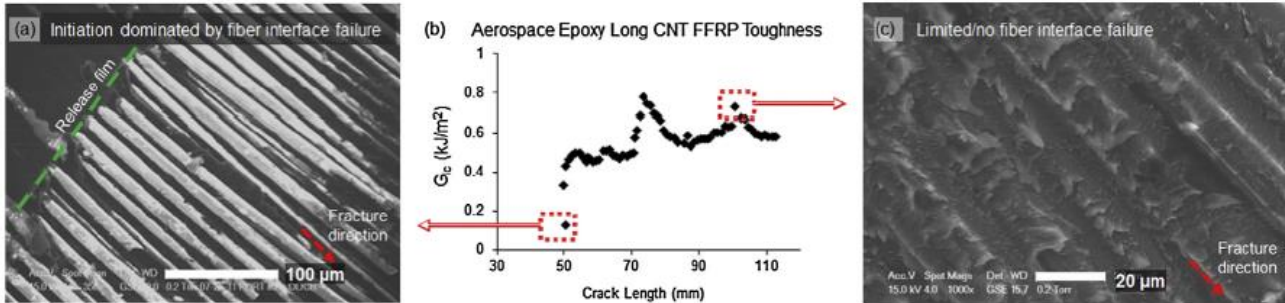


Figure 1.37 : Profil de G_{IC} en fonction de la longueur de propagation de fissure et les photos microscopiques correspondantes – (a) Photo MEB au niveau d’un site d’amorçage de fissure, (c) Zone de rupture cohésive de résine pour 100mm environ de longueur de propagation de fissure [63].

Ni *et al.* [64] ont également effectué des essais mécaniques d’ouverture de fissure sur des échantillons composites de référence et nano-structurés. Le pré-imprégné unidirectionnel utilisé est la nuance AS4/8552 du fournisseur Hexcel. Les VACNTs de hauteur moyenne de 20μm sont transférés à la surface du pré-imprégné avec une efficacité de transfert de 95%. Les observations microscopiques ont également été réalisées afin de déterminer le rôle des VACNTs sur le changement des propriétés d’interface des composites. Les résultats d’essais DCB mode I montrent que l’introduction des VACNTs au sein des composites ne change pas la ténacité G_{IC} .

La Figure 1.38 montre le chemin de propagation de fissure en mode I au niveau d’une section d’un échantillon composite nano-structuré. La fissure se propage à l’intrapli (3-4 fibres en-dessous de la zone nano-renforcée). Dans le cas du composite de référence, la fissure se propage à l’interpli au niveau de la préfissure. Ainsi, les VACNTs renforcent le pli où ils sont transférés, mais la fissure bifurque vers une zone adjacente. En conséquence, la ténacité de l’interface de propagation de fissure n’est pas changée.

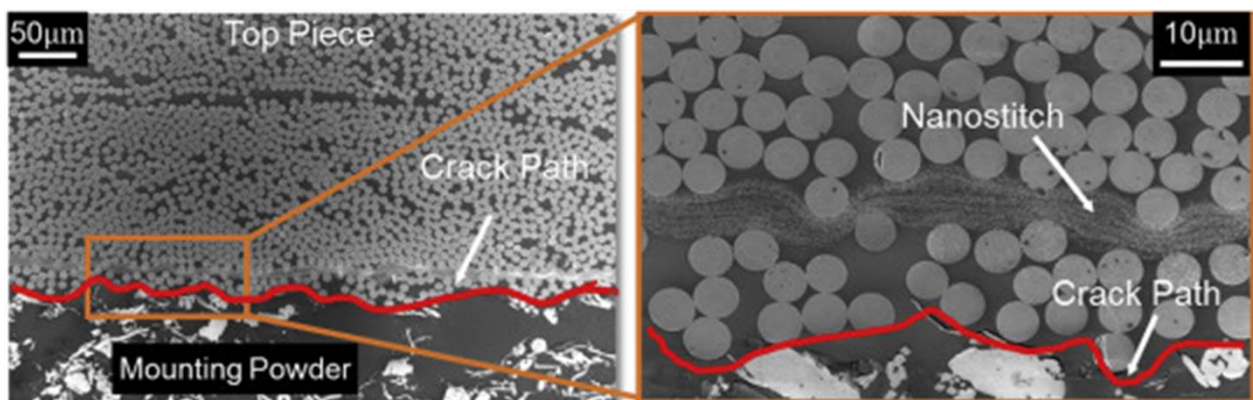


Figure 1.38 : Section d’un échantillon DCB nano-structuré - Chemin de propagation de fissure [64].

Salas *et al.* [65] ont effectué une croissance ultrarapide de nanotubes de carbone directement sur des fibres de carbone recyclées de référence TENAX HTA 40/200 tex (3k) CFs. La résine utilisée a la

référence KUKDO YD-114F + KH-813. La ténacité en mode I de fissure a été déterminée. Les résultats des essais DCB montrent que la présence des CNTs diminue la grandeur G_{Ic} de 34,9% pour les composites nano-structurés avec un dépôt de polypyrrole et de 29,3% pour les composites nano-structurés avec un dépôt de ferrocène, avec une valeur $G_{Ic-référence} = 1052J/mm^2$. Cette tendance de diminution des valeurs de G_{Ic} est attribuée au procédé de recyclage des fibres.

Falzon *et al.* [56] ont étudié la ténacité en mode I des composites nano-structurés, fibres en UD. Les VACNTs de hauteur moyenne 80-100 μ m sont synthétisés sur substrat de croissance Si, puis ils sont transférés à la surface du pré-imprégné et le substrat de croissance a été enlevé avant le drapage (cf. section 1.2.3). Pour les composites T700/SE84LV, avec la présence des VACNTs, les auteurs observent 61% d'augmentation de G_{Ic} . Pour les composites T700/M21, la valeur de G_{Ic} augmente de 31% avec la présence des VACNTs. Cette augmentation est expliquée par l'adhésion VACNTs-résine, observée à l'échelle microscopique, de l'interface endommagée. Les extrémités des VACNTs sont arrachées après l'ouverture de fissure.

Le Tableau 1-11 récapitule les résultats obtenus dans la littérature et présentés précédemment :

Réf.	Matériaux	Hauteur moyenne des VACNTs μ m	Sans nano		Nano
			G_{Ic} amorçage kJ/m^2	G_{Ic} propagation kJ/m^2	G_{Ic} propagation kJ/m^2
Garcia <i>et al.</i> [5]	IM7/977-3	60	0,21	0,37	0,53
	AS4/8552	150	0,21	0,25	0,34
Veedu <i>et al.</i> [6]	CNTs sur fibres tissées SiC	60	(-)	0,95	4,26
Wicks <i>et al.</i> [63]	CNTs sur fibres, époxy aérospatial	6 ou 20	0,36	0,38	0,19 (CNTs 6 μ m) 0,5 (CNTs 20 μ m)
	CNTs sur fibres, époxy marin	6 ou 20	0,58	1,19	2,25 (CNTs 6 μ m) 2,38 (CNTs 20 μ m)
Ni <i>et al.</i> [64]	AS4/8852	20	0,32	0,24	0,22
Salas <i>et al.</i> [65]	Fibres de carbone - Polypyrrole	(-)	(-)	1,052	0,744
Falzon <i>et al.</i> [56]	T700/SE84LV	80-100	(-)	0,21	0,338
	T700/M21	80-100	(-)	0,331	0,435

Tableau 1-11 : Comparaison de résistances interlaminaires en mode I entre les matériaux de référence (sans VACNTs) et les matériaux hybrides (avec renforcement par des VACNTs).

Les données bibliographiques de la littérature montrent que la présence de VACNTs aux interplis du composite peut augmenter, ou diminuer, ou ne pas changer la ténacité d'interface en mode I selon les cas. D'après les auteurs, d'autres paramètres peuvent influencer ces évolutions, comme l'adhérence entre les extrémités des VACNTs et les fibres [6], l'état de surface des fibres [65], le procédé de fabrication [63], etc. Dans le cadre de la thèse, les essais d'ouverture de fissure de type DCB sont effectués afin de mesurer la ténacité en mode I des composites de référence et nano-

structurés et de comprendre le rôle des VACNTs à l'interface, en observant le chemin de propagation de fissure au moyen d'instruments de microscopie.

1.3.2. Résistance interlaminaire en mode II

Garcia *et al.* [5] ont utilisé le composite UD AS4/8552 et les VACNTs ont été imprégnés dans l'interface interpli pour fabriquer des échantillons ENF (End Notched Flexure). Le nombre d'échantillons ENF testé est réduit : 2 échantillons ENF pour le composite de référence et 2 échantillons ENF pour le composite nano-structuré. En présence de VACNTs, les résultats montrent que la valeur de G_{IIc} triple, passant de 0,35kJ/m² pour le composite de référence à 1,1kJ/m² pour le composite nano-structuré.

Veedu *et al.* [6] ont fait synthétiser des nanotubes de carbone directement sur des fibres tissées SiC. En présence de nanotubes intégrés directement sur les fibres, il est observé une augmentation de 54% de la valeur de G_{IIc} , de 91J/m² à 140J/m². Cependant, dans les deux travaux de Garcia *et al.* et Veedu *et al.*, il manque des observations microscopiques pour expliquer et interpréter cette tendance d'augmentation de la valeur de G_{IIc} .

Falzon *et al.* [56] ont transféré un tapis de VACNTs à la surface du pré-imprégné unidirectionnel T700/M21, qui est ensuite consolidé pour fabriquer des échantillons ENF. Le nombre d'échantillons ENF de référence et nano-structurés est respectivement de 4 et de 5 échantillons. Les VACNTs permettent d'augmenter de 61% la valeur de G_{IIc} . Cependant, l'écart-type caractérisant les valeurs de G_{IIc} est élevé (cf. Tableau 1-12). Cela pourrait être expliqué par les instabilités de l'amorçage et de la propagation de fissure en mode II.

Ni *et al.* [64] ont effectué des essais ENF (mode II) sur des échantillons de composites de référence et nano-structurés, de fibres UD. Ils n'ont pas observé de différence entre la ténacité G_{IIc} des composites de référence et nano-structurés. La Figure 1.39 présente les observations microscopiques des sections des échantillons ENF après essais. Il apparaît que la fissure se propage dans l'interpli dans le cas des composites de référence tandis qu'elle se propage à l'intrapli dans le cas des composites nano-structurés. Même si les VACNTs renforcent l'interface au niveau du pli transféré, la fissure trouve un autre chemin de propagation au voisinage de cette interface pour se propager. Cela explique le non-changement de la ténacité G_{IIc} de l'interface.

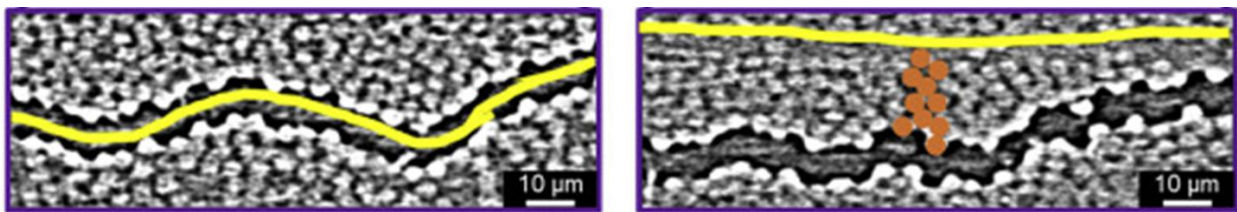


Figure 1.39 : Sections d'échantillons ENF – Observation de fissures propagées – (à gauche) échantillon de référence – (à droite) échantillon nano-structuré. Les lignes jaunes précisent la localisation de la fissuration [64].

Le Tableau 1-12 récapitule les résultats obtenus pour les essais de sollicitation en mode II précédemment présentés :

Réf.	Matériaux	Hauteur moyenne VACNTs μm	Sans nano		Nano
			G_{IIc} initial kJ/m^2	G_{IIc} propagation kJ/m^2	G_{IIc} propagation kJ/m^2
Garcia <i>et al.</i> [5]	AS4/8552	120	0,35	(-)	1,1
Veedu <i>et al.</i> [6]	Fibres SiC	60	(-)	0,091	0,14
Falzon <i>et al.</i> [56]	T700/M21	80-100	(-)	$0,443 \pm 0,283$	$1,155 \pm 0,479$
Ni <i>et al.</i> [64]	AS4/8552	20	1,44	0,58	0,58

Tableau 1-12 : Résistance interlaminaire en mode II de composites de référence (sans VACNTs) et de composites hybrides nano-structurés (avec renforcement par des VACNTs).

À partir des données bibliographiques considérées dans cette section, il apparaît que la valeur de G_{IIc} de matériaux composites peut être augmentée ou inchangée avec l'introduction de VACNTs. Il est à noter que la mesure de G_{IIc} est délicate en raison des instabilités observées lors de la propagation de fissure. En effet, Falzon *et al.* [56] ont constaté un écart important lors du calcul de cette grandeur à partir de plusieurs résultats d'essais. Ni *et al.* [64] indiquent également la difficulté de déterminer de la valeur de G_{IIc} en raison de l'instabilité de propagation de fissure. Dans le cadre de la thèse, les essais ENF sont réalisés et des observations microscopiques *post-mortem* sont effectuées pour caractériser le comportement des composites de référence et nano-structurés sous ce mode de sollicitation et comprendre le rôle des VACNTs dans le renforcement de l'interface en mode II.

1.3.3. Résistance au cisaillement

Abot *et al.* [66] ont étudié le comportement au cisaillement interlaminaire d'échantillons de composites nano-structurés de fibres tissées en réalisant des essais mécaniques de type Iosipescu-Arcan. Les composites utilisés sont basés sur des plis de tissu, imprégné par une résine époxy. Les VACNTs, de hauteur variée dans la plage 50-500 μm , sont transférés à la surface des plis et leur morphologie reste verticalement alignée après la consolidation des échantillons. En comparant le comportement au cisaillement interlaminaire des échantillons composites de référence et nano-structurés, les auteurs constatent que le module de cisaillement des composites nano-structurés (8,4GPa) est de 87% plus élevé que celui des composites de référence (4,5GPa). Cependant, la présence des VACNTs rend les composites plus fragiles, cela s'exprime par une forte évolution de la déformation ultime de rupture en phase plastique : 3,0% pour les composites de référence et 1,4% pour les composites nano-renforcés.

Kalfon-Cohen *et al.* [67] ont étudié la résistance au cisaillement interlaminaire des composites nano-structurés de fibres UD en mettant en œuvre des essais SBS (short beam shear). Deux types d'échantillons sont considérés dans l'article : des échantillons épais avec un drapage $[(0^{\circ}_3/90^{\circ}_3/\pm 45^{\circ})_2]_s$, des échantillons fins avec un drapage $[(0^{\circ}/90^{\circ}/\pm 45^{\circ})_6]_s$. La résine utilisée dans les pré-imprégnés est l'époxy HTS40/Q-1112 et les VACNTs ont une hauteur moyenne de 20 μm . Après les essais, les auteurs constatent qu'il n'y a pas de différence importante au niveau de la résistance au cisaillement interlaminaire entre les composites de référence et les composites nano-structurés. Ce résultat est notamment attribué au fait que les zones d'endommagement ne se trouvent généralement pas dans l'interface VACNTs-résine. Dans le cas des échantillons fins, la résistance au cisaillement interlaminaire des échantillons de référence et nano-structurés vaut 69,8MPa. Dans le cas des échantillons épais, la résistance au cisaillement interlaminaire des échantillons de référence et nano-structurés valent respectivement 76,9MPa et 80,6MPa.

La Figure 1.40 donne des résultats expérimentaux d'observations *post-mortem* des échantillons composites de référence (baseline) et nano-structurés (nanostitched), obtenus par tomographie aux rayons X assistée par ordinateur. Les plis nano-structurés se trouvent au milieu de l'épaisseur de l'échantillon et occupent un tiers du nombre de plis. Il est observé une différence de mécanisme d'endommagement entre les échantillons épais et fins pour les composites de référence. Les fissures intralaminaires apparaissent au sein des échantillons épais. De plus, il a été observé que les endommagements se trouvent en dehors de la zone nano-structurée pour les échantillons fins nano-structurés. À l'échelle macroscopique, la présence des VACNTs à l'interpli ne provoque pas de changement de la résistance au cisaillement interlaminaire. Cependant, à l'échelle microscopique, il est observé que les VACNTs permettent d'empêcher la propagation de fissure dans les zones nano-structurées.

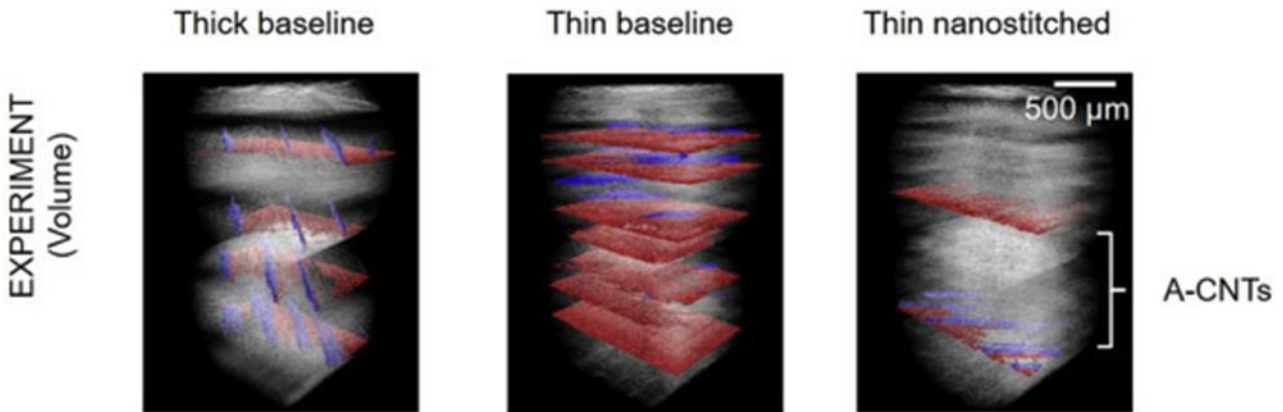


Figure 1.40 : Images de tomographie aux rayons assistées par ordinateur - Essais SBS – Résultats expérimentaux des endommagements après les essais [67]. Les zones en rouge signifient la rupture interlaminaire, les zones en bleu signifient la rupture de la résine.

1.3.4. Autres propriétés mécaniques statiques de matériaux composites nano-structurés

Veedu *et al.* [6] ont étudié la performance mécanique d'un composite de référence et d'un matériau hybride par des essais de flexion 3 points, en suivant la norme ASTM D790, et les résultats d'essais sont présentés au Tableau 1-13. Une forte augmentation des propriétés mécaniques en flexion 3 points est observée lorsque des VACNTs sont introduits dans le composite. Celle-ci peut être expliquée par l'adhérence entre les extrémités des VACNTs et la surface des fibres au niveau des interfaces nano-structurées.

	Résistance en flexion (MPa)	Rigidité en flexion (GPa)	Ténacité en flexion (N.mm)
Composite de référence	62,1	23,1	5,8
Composite nano-structuré	150,1	24,3	30,4
Augmentation relative	142 %	5 %	424 %

Tableau 1-13 : Comparaison des propriétés en flexion 3 points (norme ASTM D790) de composites de référence et nano-structuré [6].

Guzman de Villoria *et al.* [68] ont effectué plusieurs essais statiques pour comparer les propriétés mécaniques de composites nano-structurés de fibres UD. Les auteurs utilisent le pré-imprégné AS4/8552 et chaque pli de pré-imprégné est renforcé par les VACNTs. Ces VACNTs sont synthétisés

avec une hauteur moyenne de 20µm sur un substrat de croissance Si, substrat qui est séparé des VACNTs par la méthodologie décrite dans la section 1.2.3, avec une efficacité de transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné qui se situe dans l'intervalle 75% - 90%. Le Tableau 1-14 donne la comparaison entre des propriétés mécaniques statiques qui sont spécifiques aux types d'essais mécaniques réalisés dans cette étude, dans une logique de comparaison entre les propriétés de composites de référence et nano-structurés. La présence des nanotubes entre les plis du composite permet d'augmenter certaines propriétés : 30% d'augmentation de la charge critique en traction sur plaque (critical bearing strength), 26 % d'augmentation de la déformation à la rupture et 31% d'augmentation de l'énergie de rupture pour un essai de flexion de type « L-shape ». Les autres propriétés mécaniques déterminées restent inchangées avec la présence des nanotubes.

	Baseline	A-CNT	Change
Tension Bearing			
Chord Modulus (GPa)	5.29 ± 0.03	5.375 ± 0.006	+1.7%
Critical Bearing Strength (MPa)	548 ± 3.6	720 ± 30	+30%
Ultimate Bearing Strength (MPa)	979 ± 32	977 ± 13	-0.3%
Open Hole Compression			
Ultimate Strength	292 ± 5	333 ± 6	+14%
L-shape Bend			
Ultimate Load (N)	430 ± 11	430 ± 3	0.0%
Deflection at Break (mm)	7.8 ± 0.7	9.8 ± 1.3	+26%
Energy to Break (N*m)	2.6 ± 0.3	3.4 ± 0.5	+31%

Tableau 1-14 : Tableau comparatif de propriétés mécaniques, lors d'essais mécaniques statiques spécifiques, de composites de référence et nano-structurés [68].

1.3.5. Amortissement mécanique de matériaux hybrides

L'introduction des VACNTs dans un composite peut également avoir comme objectif de viser à augmenter la capacité d'amortissement du matériau et ainsi de réduire le risque d'endommagement de la structure. L'amortissement mécanique du matériau est défini par sa capacité de dissipation de l'énergie de vibration de la structure sous chargement cyclique. Plus cette grandeur est élevée, plus la structure réduit rapidement l'amplitude de vibration, ce qui peut allonger sa durée de vie. Lors de l'impact à très basse vitesse, une des causes d'endommagement est ainsi la dissipation des ondes de vibrations.

Veedu *et al.* [6] ont comparé la différence de la capacité d'amortissement mécanique du composite de fibres tissées sans VACNTs et avec renforcement par des VACNTs. Les essais sont effectués par la mise en vibration d'une poutre de composite encastree de dimensions 25,40mm × 21,65mm × 1,25mm.

Le facteur d'amortissement mécanique est caractérisé par le rapport d'amortissement, noté ζ , qui est calculé comme suit :

$$\zeta = \frac{f_2 - f_1}{2f_m} = \frac{\Delta f}{2f_m} \quad (0.1)$$

Avec f_1 et f_2 les deux fréquences où leur amplitude de vibration correspond à 70,7% l'amplitude maximale ; f_m la fréquence de résonance de la structure

La fréquence de vibration naturelle, f_n , est calculée comme suit :

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\zeta^2}} f_m \quad (0.2)$$

La performance du composite hybride est présentée dans le Tableau 1-15, comparativement à celle du composite de référence :

	f_m (Hz)	$\zeta (\times 10^{-3})$	f_n (Hz)
Composite de référence	753,8	9,5	753,9
Composite nano-structuré	598,2	73,1	601,4

Tableau 1-15 : Comparaison de la capacité d’amortissement mécanique de composites de référence et nano-structuré [6].

Urk *et al.* [69] ont imprégné les nanotubes de carbone dans deux résines : la résine époxy RTM6 et une résine élastomère PDMS. Les deux types de nanotubes utilisés dans leurs études sont d’une part des nanotubes orientés aléatoirement et d’autre part des VACNTs. Par des résultats d’analyses DMA (Dynamic Mechanical Analysis), les auteurs comparent le module de conservation entre la résine de référence et celle nano-structurée. Pour la résine PDMS, ils constatent une augmentation de 62% (de 1390MPa à 2250MPa) avec la présence des nanotubes orientés aléatoirement. Dans le cas de la résine RTM6, le module de conservation de la résine de référence, celui de la résine renforcée par les nanotubes orientés aléatoirement et celui de la résine renforcée par les VACNTs dans le sens longitudinal valent respectivement 2050MPa, 2310MPa et 2800MPa. La présence des nanotubes permet donc d’augmenter le module de conservation d’une résine donnée lors d’une sollicitation mécanique dynamique.

Suhr *et al.* [70] ont d’autre part effectué des essais de vibration en cisaillement d’un film époxy de 0,05mm d’épaisseur nano-structuré par des VACNTs. La résine époxy utilisée est un mélange d’ethyl-2-cyanoacrylate (80–90%) et de polyméthylmethacrylate (10–20%) ; les VACNTs ont une hauteur moyenne de 50 μ m. La Figure 1.41 illustre le schéma de principe de l’essai réalisé et un exemple de résultats d’essai. Une boucle d’hystérésis marquée caractérise et différencie le comportement de la résine nano-structurée par rapport à celui de la résine de référence. Un tel comportement indique que la présence des VACNTs participe activement à la dissipation d’énergie au sein de l’échantillon. Dans leurs travaux, les auteurs ont également constaté que la présence des VACNTs dans la résine permet d’augmenter le module de perte de 0,2MPa à 3MPa pour une fréquence de sollicitation variant entre 2Hz et 10Hz. Un écart important est également constaté entre le module de perte des échantillons de référence (0,2-0,6Hz) et celui des échantillons nano-structurés (1,5-3,5Hz), d’une part en fonction de l’amplitude de déformation en cisaillement et d’autre part en fonction de la fréquence de balayage. Ces changements importants de propriété en amortissement entre une résine de référence et la même résine nano-structurée peuvent être expliqués par des mécanismes de frottement entre les VACNTs et la résine pendant la sollicitation en vibration par cisaillement.

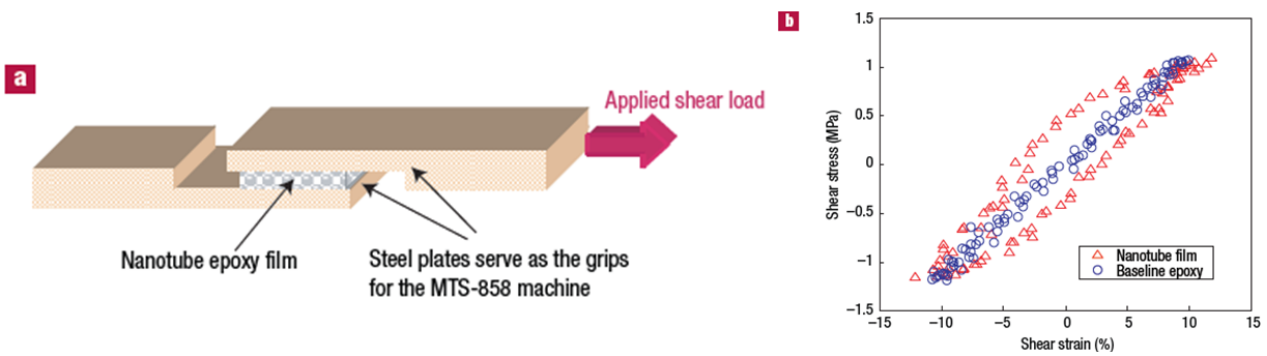


Figure 1.41 : (a) Schéma de principe d'un essai de vibration par cisaillement ; (b) Profils contrainte – déformation de cisaillement de résines de référence et nano- structurée, avec mise en évidence d'une boucle d'hystérésis caractéristique du cas de la résine nano-structurée [70].

En conclusion, il apparaît que les propriétés mécaniques statiques d'un matériau composite peuvent être soit augmentées, soit diminuées, soit inchangées avec la présence des VACNTs. La tendance observée dépend de plusieurs facteurs extérieurs comme la méthode d'intégration des VACNTs dans le composite (transfert ou croissance directe), l'état de surface des fibres, les paramètres d'imprégnation de la résine dans les VACNTs (température et pression pendant le transfert). Dans le cadre du présent travail de thèse, les démarches globales de caractérisations mécaniques statiques sont inspirées des résultats de publications scientifiques qui viennent d'être présentés. Ainsi, plusieurs types d'essais statiques sont considérés, notamment avec un accent particulier mis sur des types d'essais sollicitant plus spécifiquement les interfaces entre plis de composites stratifiés. Afin de mieux comprendre le rôle des VACNTs dans le changement des comportements et propriétés mécaniques statiques, des essais mécaniques sur des échantillons composites de référence et nano-structurés sont réalisés pour pouvoir comparer le comportement structural de ces deux types d'échantillons. Les analyses microscopiques viennent compléter ces résultats d'essais mécaniques afin de permettre de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement et de déduire le rôle des VACNTs dans le changement de comportements et de propriétés mécaniques.

1.4. Conclusion

Les matériaux composites à renfort fibreux et à matrice organique sont largement utilisés dans plusieurs secteurs applicatifs, dont celui de l'aérospatial, pour leurs caractéristiques marquantes : légèreté, propriétés mécaniques élevées, etc. Cependant, ces composites sont le plus souvent constitués de plusieurs plis et sont ainsi caractérisés par des risques importants de délaminage intralaminare et interlaminare. La résistance mécanique entre plis, ou de manière plus générale la résistance au délaminage, sont donc des points à améliorer pour augmenter leurs performances mécaniques.

Des résultats de travaux antérieurs ont montré que l'introduction de nanoconstituants peut permettre de réduire le risque de délaminage et de renforcer la résistance des composites dans l'épaisseur des composites [27].

Dans un premier temps, l'état de l'art permet de guider les premiers choix des matériaux constituants des composites (renfort + matrice + nanoconstituants). C'est une telle démarche qui, dans le cadre du projet ATIHS, a conduit à l'identification du pré-imprégné utilisé dans le cadre de la thèse : le pré-imprégné utilisé dans le cadre de la thèse est M55J/M18 unidirectionnel. Ce pré-imprégné contient des fibres de haute résistance mécanique et possède un faible embuvage qui doit favoriser le transfert de tapis de VACNTs à sa surface. La résine M18 possède par ailleurs une viscosité appropriée pour son imprégnation maîtrisée dans les VACNTs transférés. Il faut souligner que les VACNTs synthétisés par le partenaire industriel, NawaTechnologies, sur un substrat en alliage d'aluminium et

par le procédé CCVD possèdent une morphologie verticalement alignée et une densité élevée ($\sim 10^{11}$ VACNTs/cm²).

En ce qui concerne la quantification de l'imprégnation des VACNTs par une résine à la surface d'un pré-imprégné et l'étude du procédé de transfert, la littérature fait état d'un faible nombre de travaux réalisés. Dans l'équipe de recherche de B.L. Wardle et A.J. Hart (Massachusetts Institute of Technology), Garcia *et al.* [49] ont présenté plusieurs méthodes d'imprégnation de la résine époxy dans des VACNTs. Les auteurs ont constaté que l'imprégnation par montée capillaire de résine dans les VACNTs est le procédé le plus optimal pour imprégner complètement la résine tout en conservant la morphologie initiale des VACNTs après l'imprégnation. Cependant, l'étude quantitative de la hauteur de montée capillaire de résine dans les VACNTs est très peu investiguée.

Un des objectifs majeurs de la thèse est la maîtrise de la montée capillaire partielle de résine dans les VACNTs. Cette dernière doit permettre d'augmenter le taux de transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné. L'intervalle des paramètres du procédé présenté dans la littérature (pression exercée à la surface de transfert, température et durée de chauffe, etc.) donne de premières indications pour déterminer l'intervalle des paramètres du procédé utilisé dans le cadre de la thèse. Mais une démarche expérimentale s'avère nécessaire pour identifier des paramètres procédés bien adaptés aux objectifs fixés d'imprégnation partielle des VACNTs par la résine du pré-imprégné, la séparation du substrat de croissance du tapis transféré et de la consolidation des composites nano-structurés.

Concernant le rôle des VACNTs sur les comportements et propriétés mécaniques des composites nano-structurés, des résultats publiés dans la littérature montrent que la présence de VACNTs aux interplis peut augmenter la ténacité en mode I et/ou en mode II [5]. Cependant, il existe également d'autres publications dont les résultats indiquent que les VACNTs ne changent pas la ténacité en mode I et en mode II [64]. Les caractérisations mécaniques statiques sont un point important abordé dans la thèse afin d'observer le comportement des composites hybrides nano-structurés lors de sollicitations mécaniques statiques, en le comparant au composite de référence sans VACNTs. En complément, des observations à l'échelle microscopique sont réalisées après essais mécaniques statiques, dans l'objectif de comprendre et de décrire les mécanismes d'endommagement, afin d'expliquer également le comportement structural des composites nano-structurés à l'échelle macroscopique.

2. Chapitre 2 : Étude de faisabilité du procédé de transfert de VACNTs sur pré-imprégné

2.	Chapitre 2 : Étude de faisabilité du procédé de transfert de VACNTs sur pré-imprégné	49
2.1.	Objectifs	49
2.2.	Matériaux constituants du composite hybride nano-structuré	51
2.2.1.	Les pré-imprégnés	51
2.2.2.	Les VACNTs	53
2.3.	Méthodes et moyens d'essais	55
2.3.1.	Imprégnation de la résine dans la forêt de VACNTs	55
2.3.2.	Séparation des VACNTs du substrat de croissance	59
2.3.3.	Détermination de l'efficacité de transfert	61
2.3.4.	Étude de l'imprégnation	65
2.4.	Résultats de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné.....	67
2.4.1.	Morphologie des VACNTs transférés et montée capillaire de résine dans les VACNTs : bilan qualitatif à l'échelle microscopique.....	67
2.4.2.	Niveau d'imprégnation de la résine dans la forêt de VACNTs : étude quantitative	73
2.4.3.	Efficacité de transfert de VACNTs sur le pré-imprégné.....	75
2.5.	Conclusion	77

2.1. Objectifs

La recherche bibliographique présentée dans le chapitre précédent a montré que plusieurs procédés d'introduction des nanotubes de carbone au sein des composites [27] ont déjà été testés dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de nouveaux matériaux hybrides nano-structurés. Pour certains procédés de mise en œuvre proposés dans la littérature, les nanotubes de carbone ne gardent généralement plus leur alignement initial après ces procédés [27,49,71].

L'idée d'introduire entre les plis d'un stratifié une forêt de nanotubes de carbone alignés verticalement (Vertically Aligned Carbon Nanotubes - VACNTs) [5] semble néanmoins intéressante pour améliorer la tenue des interfaces de composites stratifiés.

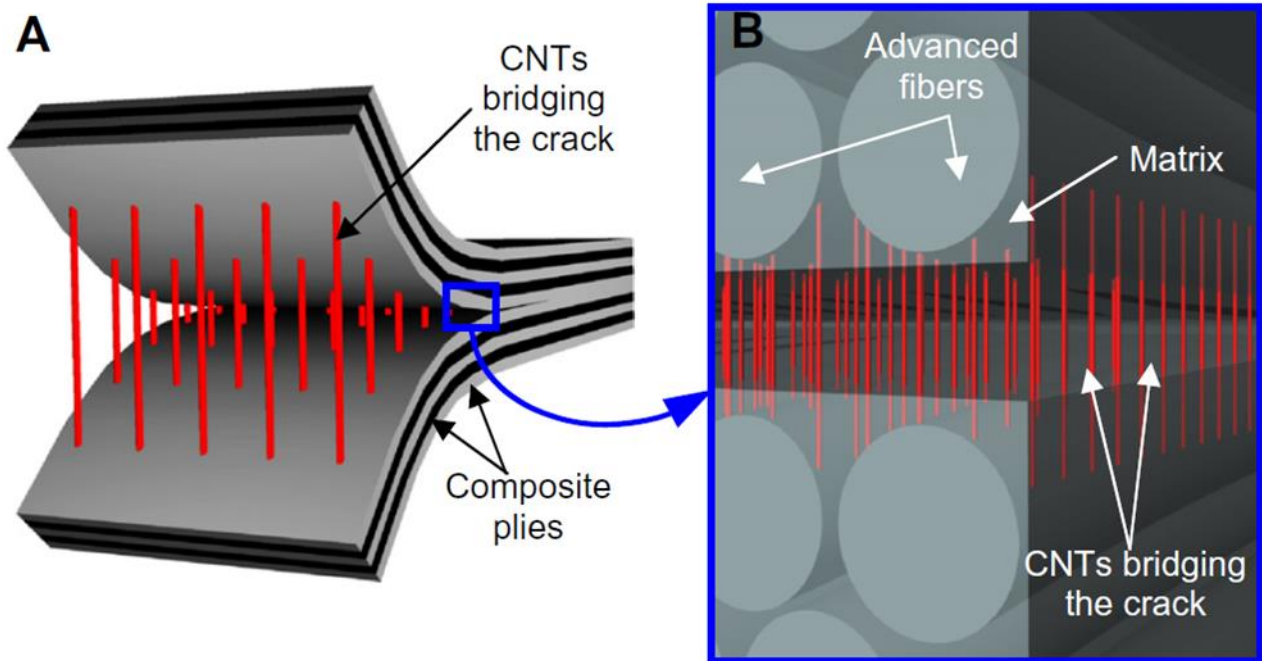


Figure 2.1 : Illustration d'une architecture stratifiée d'un matériau hybride nano-structuré (composite + nanotubes aux interfaces entre plis) [5].

Ce chapitre présente la mise au point d'une méthode d'imprégnation et de transfert efficace des VACNTs de leur support de croissance vers la surface du pré-imprégné permettant de préserver intacte la morphologie des VACNTs après l'imprégnation et la séparation.

Les deux matériaux utilisés pour former les composites hybrides nano-structurés sont un tapis de VACNTs et un pli de composite à fibres de carbone longues unidirectionnel de type pré-imprégné. Les tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement ont été fournis par l'un des partenaires industriels du projet ATIHS, NawaTechnologies. Pour les besoins de l'étude, deux pré-imprégnés ont été testés : le NC66/1808NA, qui a permis d'amorcer l'étude du procédé de transfert, et le pré-imprégné du projet M55J/M18. Les caractéristiques de ces matériaux sont données en section 2.2. Le procédé de fabrication développé vise à insérer les VACNTs entre des plis du pré-imprégné.

Les différents objectifs de ces travaux sont :

- L'étude de la faisabilité du procédé de transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné :
 - Imprégnation des tapis de VACNTs par montée capillaire de la résine depuis le pré-imprégné,
 - Séparation des VACNTs de leur support de croissance,
- L'étude quantitative du transfert : détermination du taux de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné ;
- L'étude de la morphologie des VACNTs à l'échelle microscopique, notamment en établissant le lien entre les paramètres du procédé et le niveau d'imprégnation de la résine dans les VACNTs.

Ces différents points sont influencés par le choix des paramètres du procédé et des propriétés des matériaux constitutifs pour optimiser le transfert des VACNTs sur le pré-imprégné. L'étude de l'influence des paramètres du procédé sur le transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné a été réalisée. Les trois paramètres pouvant être aisément modifiés et maîtrisés pendant l'imprégnation des tapis de VACNTs sont les suivants (ces paramètres seront détaillés en section 2.3.1) :

- La température de chauffe pour l'ensemble de l'échantillon pendant l'étape d'imprégnation ;

- La durée de chauffe ;
- La pression exercée à la surface de contact VACNTs - pré-imprégné.

Après avoir fixé les objectifs du chapitre, les parties suivantes donnent les descriptions détaillées des méthodes et moyens d'essais ainsi que des résultats à l'échelle macroscopique concernant l'efficacité de transfert et la structure microscopique des VACNTs après transfert.

2.2. Matériaux constituants du composite hybride nano-structuré

2.2.1. Les pré-imprégnés

Deux pré-imprégnés ont été utilisés pour l'étude du procédé de transfert :

- CTMI® Carbone HR HTS 40 F13 12K – époxy 1808NA, appelé NC66/1808NA ;
- Hexply® M18/32%/UD116/M55J-6K/300mm, appelé M55J/M18 pour la suite.

Il a été observé précédemment que l'utilisation de renforts tissés, présentant donc un certain niveau d'embuvage, ne permettait pas d'obtenir une zone inter-plies homogène et empêchait les tapis de nanotubes d'établir un contact continu entre les plis [72]. Afin d'assurer un bon transfert et d'avoir une interface entre les plis la plus homogène possible, il a donc été choisi d'utiliser des renforts unidirectionnels (UD). Afin de réduire les défauts de porosité dans les composites hybrides après consolidation, il est aussi nécessaire que le pré-imprégné possède un excès de résine permettant un écoulement suffisant lors de la consolidation. De plus, les propriétés mécaniques du pré-imprégné M55J/M18 répondent aux exigences du projet ATIHS (cf. Tableau 2-2). Des propriétés des constituants des deux pré-imprégnés sont présentées dans le Tableau 2-1 et dans le Tableau 2-2. La Figure 2.2 présente une observation microscopique de la surface d'un échantillon de pré-imprégné M55J/M18, on peut y voir que la surface est relativement plane, mais on distingue des zones plus riches en résine, et d'autres zones où peu de résine apparaît en surface.

Fibres NC66	Résine 1808NA	Pré-imprégné NC66/1808NA
Architecture du pli : UD Diamètre moyen d'une fibre : 7µm	Résine époxy thermodurcissable Densité : 1,18g/cm ³ Température de transition vitreuse : 128°C Viscosité à 80°C : 5Pa.s	Résistance en cisaillement : 78MPa Résistance en flexion : 1389MPa Module de flexion : 117GPa Consolidation à 120°C Taux volumique de fibres : 58% - 65% Excédent de résine : 13%

Tableau 2-1 : Propriétés du pré-imprégné NC66/1808NA, données du fournisseur CTMI [73].

Fibres M55J	Résine M18	Pré-imprégné M55J/M18
Architecture du pli : UD Diamètre moyen d'une fibre : 5µm Résistance en traction : 4020MPa Module d'élasticité en traction : 540GPa Déformation (norme TY-030B-01) : 0,8%	Résine époxy thermodurcissable Densité : 1,16g/cm ³ Température de transition vitreuse : 198°C Viscosité respective à 60°C et à 80°C : 300Pa.s et 80Pa.s Contraction volumique : 1,12% Résine pour consolidation à faible pression	Résistance en cisaillement : 67MPa Résistance en flexion : 1035MPa Module de flexion : 260GPa Résistance en traction : 2049MPa Module en traction : 325GPa Consolidation à 180°C Taux volumique de fibres : 61% Excédent de résine : 13%

Tableau 2-2 : Propriétés du pré-imprégné M55J/M18 données du fournisseur Hexcel [74].

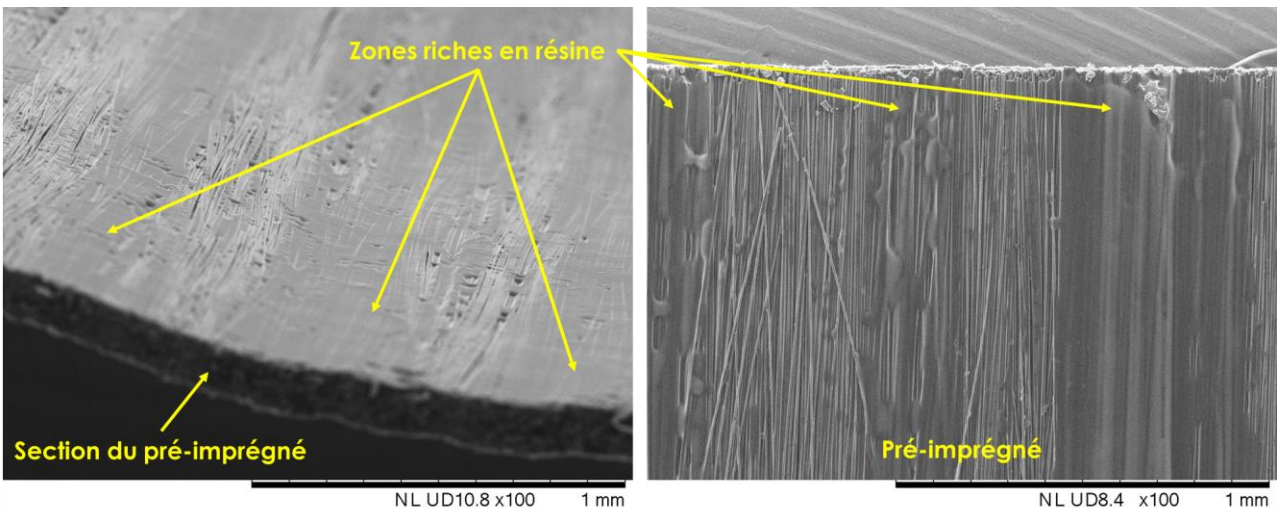


Figure 2.2 : Architecture d'un pli unidirectionnel de pré-imprégné M55J/M18 et mise en évidence d'une variabilité de la quantité de résine présente en surface : vue 3D (section et face supérieure) et vue de dessus de la face supérieure.

Le profil de viscosité de la résine M18 en fonction de la température est donné sur la Figure 2.3.

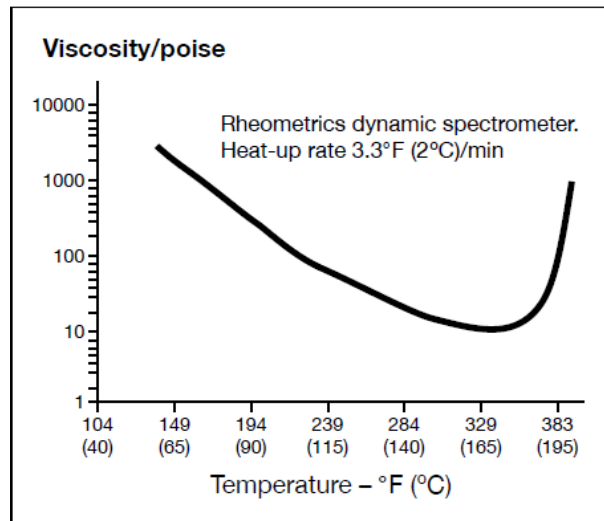


Figure 2.3 : Évolution de la viscosité de la résine M18 du fournisseur Hexcel [74].

Dans un premier temps, le pré-imprégné NC66/1808NA disponible est utilisé pour étudier la faisabilité du procédé d'imprégnation : comprendre et installer le dispositif Thermal Interface Material Analyzer ou TIMA (cf. section 2.3.1), tirer les premières conclusions sur l'imprégnation, effectuer des manipulations destructives, etc. Une fois que le procédé d'imprégnation est relativement construit, le pré-imprégné M55J/M18 du projet ATIHS est choisi pour les essais suivants, car la résine M18 est utilisée pour des applications aérospatiales.

2.2.2. Les VACNTs

Deux types de tapis de nanotubes de carbone ont initialement été évalués pour le procédé de transfert : les VACNTs synthétisés sur un substrat en silicium (Si) et les VACNTs synthétisés sur un substrat en alliage d'aluminium (Al). Les propriétés de chacun sont détaillées au Tableau 2-3.

Substrat de croissance	Al	Si
Type de VACNTs	Nanotubes de carbone multi-feuillets	Nanotubes de carbone multi-feuillets
Densité (nombre de VACNTs/cm ²)	~ 1×10 ¹¹ - 5×10 ¹¹	~ 1×10 ⁹ - 5×10 ⁹
Hauteur moyenne de VACNTs (µm)	~30 et ~125	~125
Diamètre moyen des VACNTs (nm)	~7 - 10	~40

Tableau 2-3 : Caractéristiques des tapis de VACNTs utilisés pour la mise au point du transfert.

La croissance des VACNTs sur ces deux substrats est basée sur le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, à pression atmosphérique et assisté par aérosol (AA-APCVD) [75] : le précurseur carboné et le précurseur catalytique sont injectés simultanément et continuellement dans le réacteur de synthèse. Les VACNTs sur substrat Al sont fournis par NawaTechnologies, avec deux hauteurs cibles différentes, et ceux sur substrat Si sont fournis par le CEA Saclay. Ces derniers ne seront utilisés que pour les premiers tests de transfert.

Ils se présentent donc sous la forme d'une feuille fine (le substrat) recouverte d'un tapis de nanotubes. La durée de résidence du tapis de croissance dans le réacteur de synthèse est réglée pour atteindre l'intervalle de hauteur cible de VACNTs indiqué au Tableau 2-3. La hauteur moyenne des VACNTs est ciblée à 30µm, afin de ne pas changer significativement l'épaisseur de la structure composite initiale.

Les VACNTs étant destinés à être transférés de leur support de croissance vers un pli de composite puis intégrés au cœur d'un stratifié, il est important pour la lecture et la compréhension de ce manuscrit de bien définir les positions relatives des VACNTs sur leurs différents supports ou à l'intérieur du stratifié. Pour cela, on appelle pied d'un nanotube la partie reliée au substrat de croissance, et tête l'autre extrémité, celle qui est donc visible quand on regarde le tapis de VACNTs sur son support de croissance en vue de dessus. La Figure 2.4 présente une coupe d'un tapis observé au MEB, avec les pieds de VACNTs adhérents au substrat Al. Il faut noter qu'après transfert des VACNTs sur le pré-imprégné, les têtes se trouvent alors collées au pli composite, et les pieds deviennent la partie visible, comme on l'observe sur la Figure 2.5B. La Figure 2.5A présente des VACNTs non transférés après un test de transfert : les pieds de VACNTs restent donc adhérents au substrat Al, mais les têtes sont imprégnées de résine.

Pour simplifier la lecture des photographies et des images prises au microscope, des pictogrammes ont été définis et systématiquement apposés sur les images pour identifier le type d'échantillon observé (substrat + VACNTs, ou pré-imprégné + VACNTs, etc.) et la direction d'observation (vue de dessus, vue latérale, etc.). Les pictogrammes et leur signification sont présentés dans la Figure 2.6 : les disques gris représentent les fibres du pré-imprégné, les flèches représentent les VACNTs sens pieds-têtes et le trait épais illustre le substrat de croissance. Les disques blancs sur la Figure 2.6D sont des VACNTs vus de dessus.

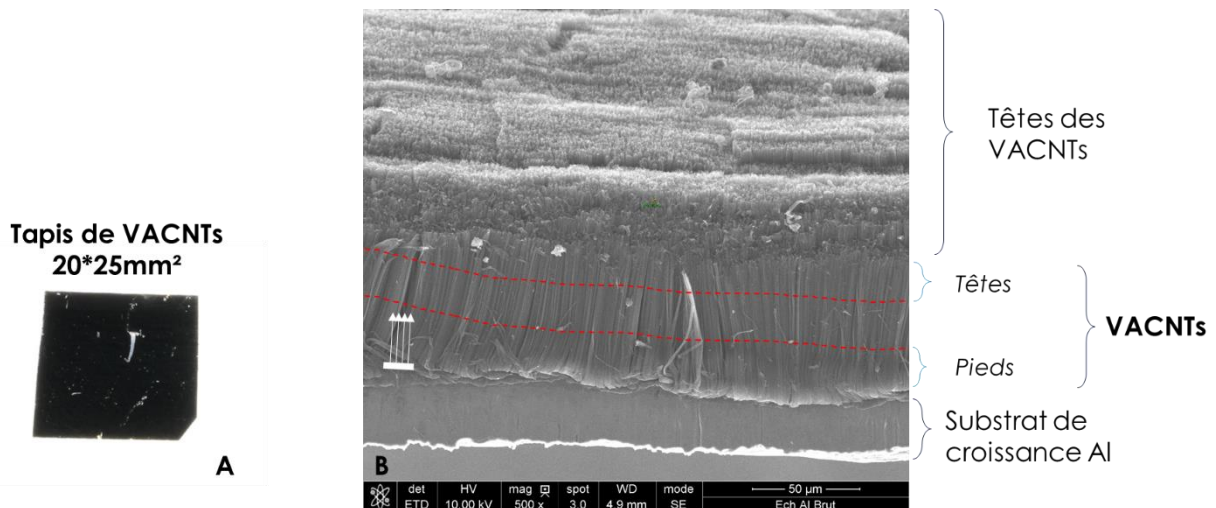


Figure 2.4 : Tapis de VACNTs synthétisés sur un substrat de croissance Al : (A) Vue de dessus - photographie ; (B) Vue latérale – observation microscopique (MEB).

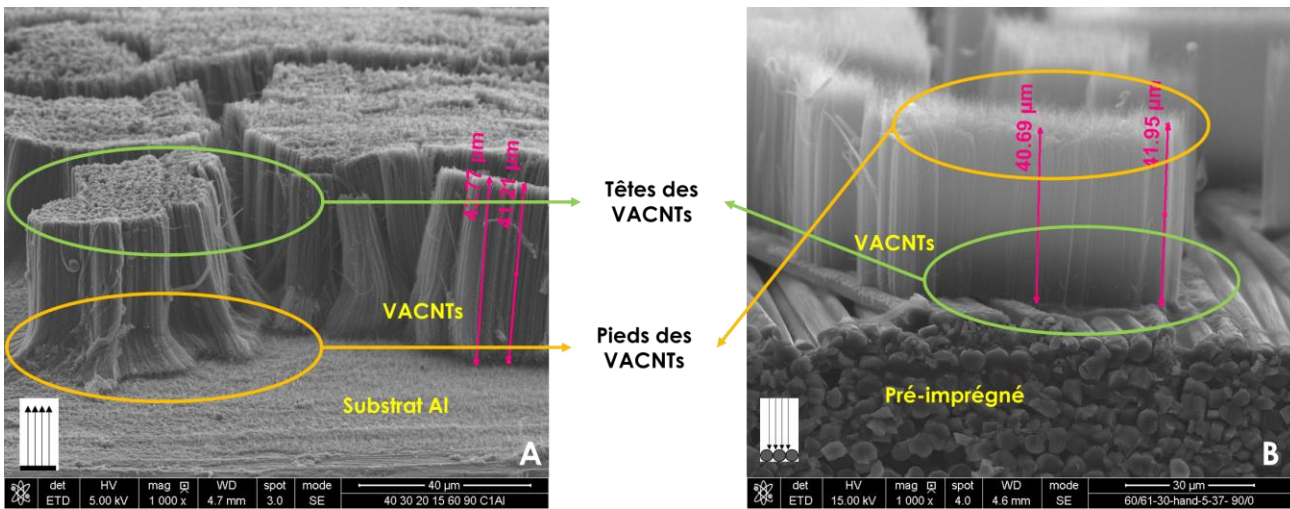


Figure 2.5 : (A) VACNTs restant sur leur substrat Al de croissance (donc non transférés) après un test de transfert sur pré-imprégné. Les pieds des VACNTs sont définis par l'extrémité adhérente au substrat Al de croissance ; (B) VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné. Les têtes des VACNTs sont collées au pré-imprégné lors du transfert.



Figure 2.6 : Pictogrammes et leur signification. (A) Pré-imprégné – VACNTs – Substrat ; (B) VACNTs sur pré-imprégné ; (C) VACNTs sur leur substrat ; (D) VACNTs sur pré-imprégné, vue de dessus.

2.3. Méthodes et moyens d'essais

Afin d'étudier le transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné, de quantifier l'efficacité de ce transfert et de qualifier la morphologie des VACNTs après transfert à l'échelle microscopique, chaque échantillon suit les étapes suivantes de fabrication et d'analyse :

- Imprégnation de la résine époxy dans les tapis de VACNTs par montée capillaire ;
- Séparation des VACNTs de leur support de croissance ;
- Prise de photos des échantillons pour déterminer l'efficacité de transfert par analyse d'images,
- Découpe et observations microscopiques pour :
 - analyse de la morphologie des VACNTs après le transfert,
 - étude du niveau de montée capillaire de la résine dans le tapis de VACNTs.

Les sections suivantes donnent les détails de ces manipulations.

2.3.1. Imprégnation de la résine dans la forêt de VACNTs

La première étape qui permet le transfert des nanotubes de leur support de croissance vers le pré-imprégné est l'imprégnation contrôlée de résine dans les tapis de VACNTs. Cette imprégnation se fait par montée capillaire, l'objectif est d'imprégner partiellement la résine au niveau des têtes des VACNTs afin qu'ils restent solidaires du pré-imprégné lors de la séparation du substrat. Une bonne maîtrise de l'imprégnation de résine permet également de préserver la morphologie des forêts de VACNTs après le procédé d'imprégnation, en évitant notamment la déformation et le désalignement des nanotubes par coalescence.

Pour ce faire, la viscosité de la résine est ajustée en modifiant la température du point de contact pré-imprégné – tapis de VACNTs pendant une durée déterminée, les caractéristiques de la résine sont données à la sous-section 2.2.1. Une pression est également exercée à la surface de transfert afin d’assurer un bon contact entre les VACNTs et la surface du pré-imprégné.

La Figure 2.7 illustre les étapes du procédé d’imprégnation de la résine dans les nanotubes par montée capillaire :

- Figure 2.7A : Mise en place des constituants et pré-chauffage du plot supérieur ;
- Figure 2.7B : Mise en contact pré-imprégné - VACNTs - plot supérieur chauffant ;
- Figure 2.7C : Montée capillaire de résine dans les VACNTs ;
- Figure 2.7D : Contrôle de la durée de contact de l’interface pré-imprégné – VACNTs : fin de procédé en écartant les deux plots.

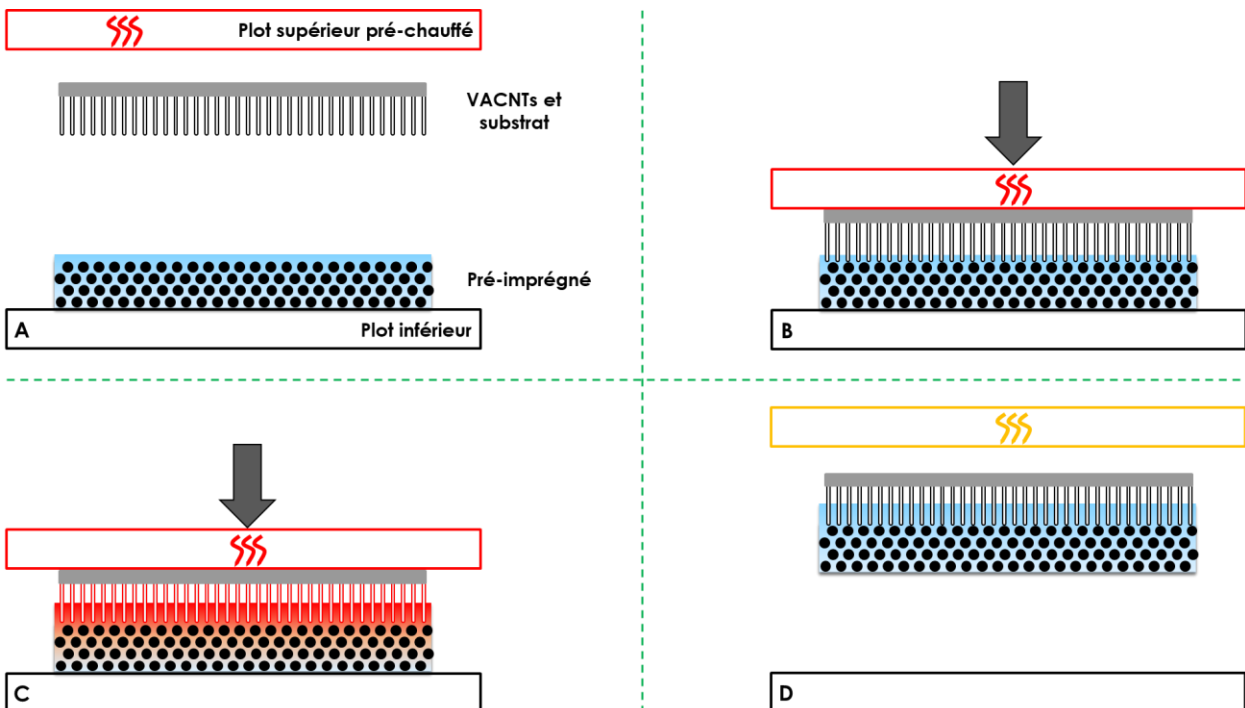


Figure 2.7 : Schéma de principe du procédé d’imprégnation de la résine dans les VACNTs par montée capillaire.

Afin de maîtriser précisément les paramètres du procédé tels que la température de chauffe, la durée de contact et la pression exercée à la surface de l’interface pré-imprégné - VACNTs, les premiers essais de faisabilité de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné ont été réalisés avec l’appareil Thermal Interface Material Analyzer (TIMA) installé chez NawaTechnologies (cf Figure 2.8). Ce dispositif est initialement conçu pour mesurer la conductivité thermique d’interfaces de matériaux, mais il est adaptable au procédé d’imprégnation, car il permet de réguler la température et la pression.

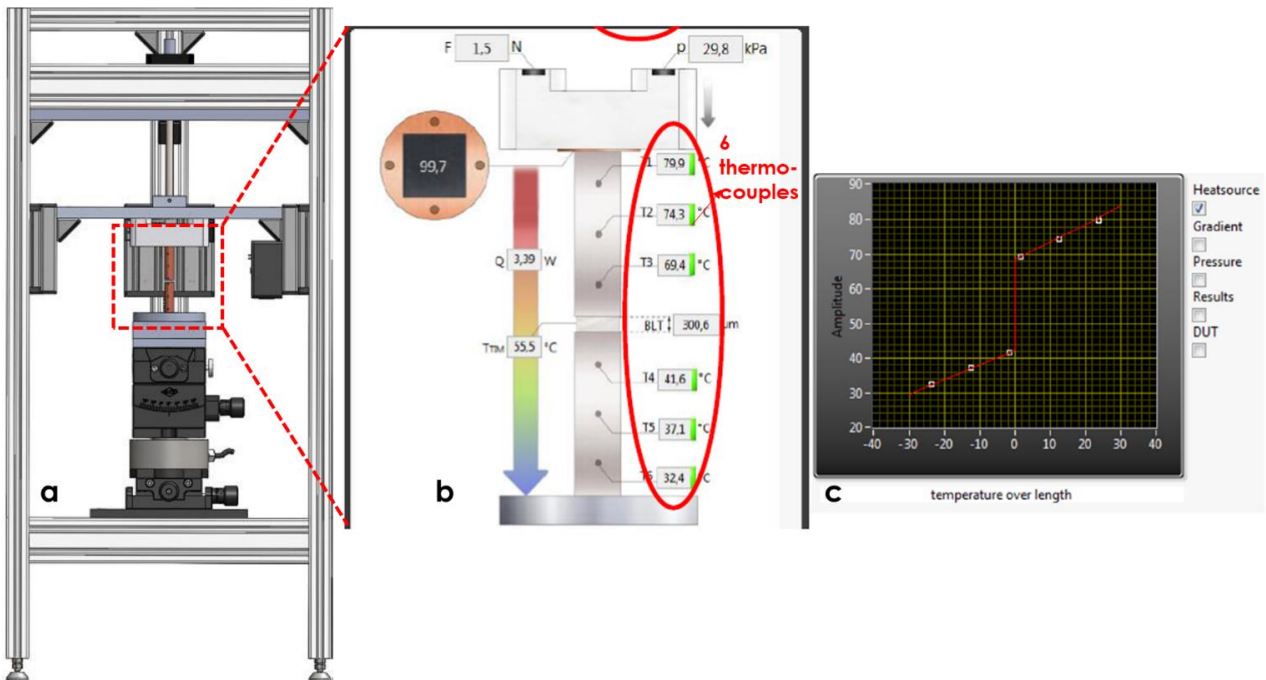


Figure 2.8 : Dispositif TIMA – Nanotest (Thermal Interface Material Analyzer) [76]. (a, b) Schémas descriptifs : des thermocouples permettent de suivre le gradient thermique le long de deux plots métalliques ; (c) La température de l’interface est calculée par interpolation à partir des températures des thermocouples des deux plots.

Ce dispositif se compose de deux plots en cuivre de diamètre 8mm, la température de consigne du plot de cuivre supérieur peut être ajustée jusqu’à 150°C, la température du plot inférieur est maintenue à 20°C, la force appliquée à l’échantillon peut atteindre 200N (cf. Figure 2.9).

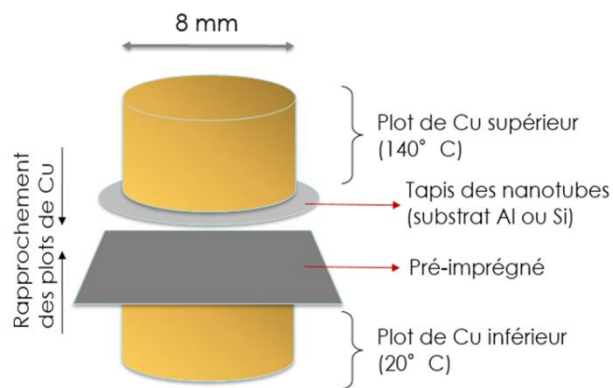


Figure 2.9 : Schéma de la configuration d’imprégnation de la résine du pré-imprégné dans les VACNTs.

Avant les manipulations, les plots de cuivre du TIMA sont écartés d’une distance de 4mm, la température du plot de cuivre supérieur est réglée à 100°C ou 140°C selon l’échantillon, celle du plot inférieur vaut 20°C.

En ce qui concerne les matériaux, les tapis de nanotubes sont découpés sous forme de disques de 14mm de diamètre, les morceaux de pré-imprégné NC66/1808 sont sous forme de carrés de dimensions approximatives 30mm×30mm. Le carré de pré-imprégné est posé sur le plot inférieur, le tapis de VACNTs est collé sous le plot supérieur par une pâte thermique qui transfère la chaleur du plot supérieur au tapis de VACNTs. Trois thermocouples répartis le long de chaque plot permettent de suivre en temps réel le gradient de température dans chaque plot. La température à l’interface est

calculée par interpolation des mesures données par ces six thermocouples (cf. Figure 2.8). Les deux plots de Cu sont rapprochés pour pouvoir commencer le procédé :

- La pression à la surface de contact est générée par la force de contact entre les deux plots métalliques ;
- La température du procédé est maîtrisée par le chauffage du plot supérieur ;
- Après une certaine durée de maintien en contact sous pression, les deux plots métalliques s'éloignent permettant de récupérer l'échantillon ;
- Après l'écartement des plots de cuivre, l'ensemble de l'échantillon reste collé au plot supérieur par la pâte thermique, l'échantillon est ensuite décollé du plot avec une pince. La surface de l'échantillon contaminée par la pâte (côté support de croissance) est nettoyée par un tissu propre imbibé d'alcool. La surface lisse et propre favorise la séparation ultérieure.

Après avoir vérifié la faisabilité du procédé d'imprégnation de VACNTs à la surface du pré-imprégné, les plots cylindriques en cuivre ont été remplacés par des plots prismatiques en alliage d'aluminium de plus grande dimension. Les dimensions de la surface de contact sont alors $20 \times 25 \text{ mm}^2$ (cf. Figure 2.10), et les tapis de VACNTs ont la même taille. Ce changement d'échelle présente les intérêts suivants :

- Dans la configuration initiale, l'échantillon de VACNTs avait un diamètre de 14mm et le plot un diamètre de 8mm, il y avait donc une zone où la mise en contact et en pression entre les tapis de VACNTs et le pré-imprégné n'était pas maîtrisée. En ajustant le tapis de VACNTs à la taille du plot, la mise en contact est ainsi mieux maîtrisée ;
- Possibilité d'obtenir plus de zones nano-transférées observables, à l'échelle macroscopique (taux de transfert) et à l'échelle microscopique (structure de VACNTs) ;
- Préparation à la fabrication des échantillons nano-structurés pour les caractérisations mécaniques (cf. chapitre 4).

À l'exception des phases de manipulations présentées dans les parties suivantes, les échantillons après l'imprégnation sont conservés à -24°C afin de figer la résine pour en bloquer l'écoulement ainsi que la réticulation. La conservation des échantillons à froid, en solidifiant la résine, facilite aussi la séparation entre les VACNTs et leur substrat de croissance.

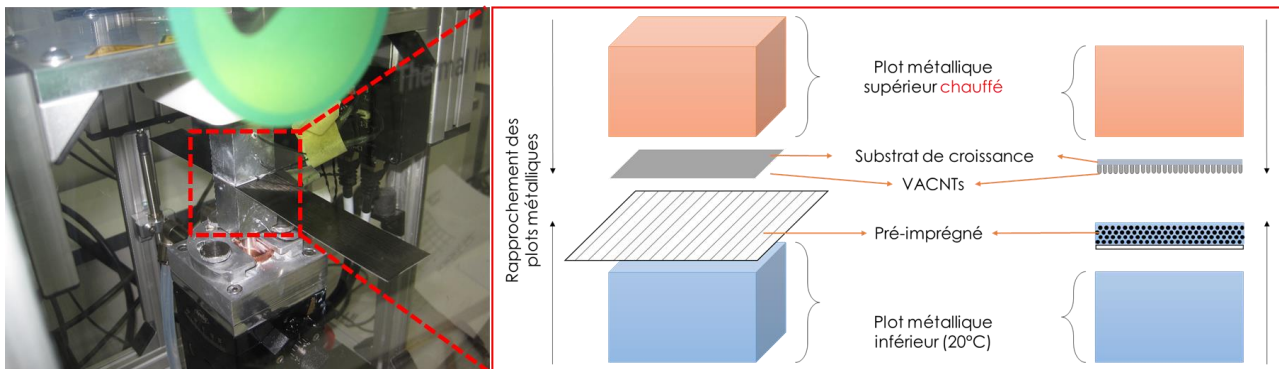


Figure 2.10 : Imprégnation résine – VACNTs sur échantillons rectangulaires, au moyen de plots métalliques rectangulaires en alliage d'aluminium de dimension $20 \times 25 \text{ mm}^2$.

Pour les sections et les chapitres qui suivent, le nom des échantillons est exprimé sous la forme suivante : (VACNTs – Substrat-de-croissance – Hauteur-moyenne-des-VACNTs / Nom-du-pré-imprégné) / (Température-de-chauffe / Pression-exercée / Durée-de-chauffe). Par exemple, l'échantillon de nomenclature (VACNTs-Al-30 μm /NC66-1808NA)/(T80°C/P398kPa/D30mn)

signifie que les matériaux constituant de cet échantillon sont les VACNTs de hauteur moyenne de $30\mu\text{m}$ synthétisés sur le substrat de croissance Al, ces VACNTs sont transférés à la surface du pré-imprégné NC66-1808NA. Les paramètres du procédé d'imprégnation sont quantifiés : température de chauffe de 80°C , pression exercée à la surface du pré-imprégné 398kPa et durée de chauffe de 30 minutes.

2.3.2. Séparation des VACNTs du substrat de croissance

Après l'étape d'imprégnation, la séparation des nanotubes de leur substrat de croissance est également une étape importante en vue de leur transfert à la surface du pré-imprégné.

En première approche, les substrats en silicium ou en aluminium ont simplement été séparés du pré-imprégné par une pince. Cette méthode de séparation n'est pas efficace pour plusieurs raisons. La répétabilité de l'arrachement du substrat par la pince n'est pas assurée puisque les efforts ne sont pas bien répartis dans le plan de la séparation et puisque le rayon de courbure du substrat au point de séparation n'est pas contrôlé. La Figure 2.11 montre des échantillons traités avec cette méthode : les taux de transfert y sont relativement faibles.

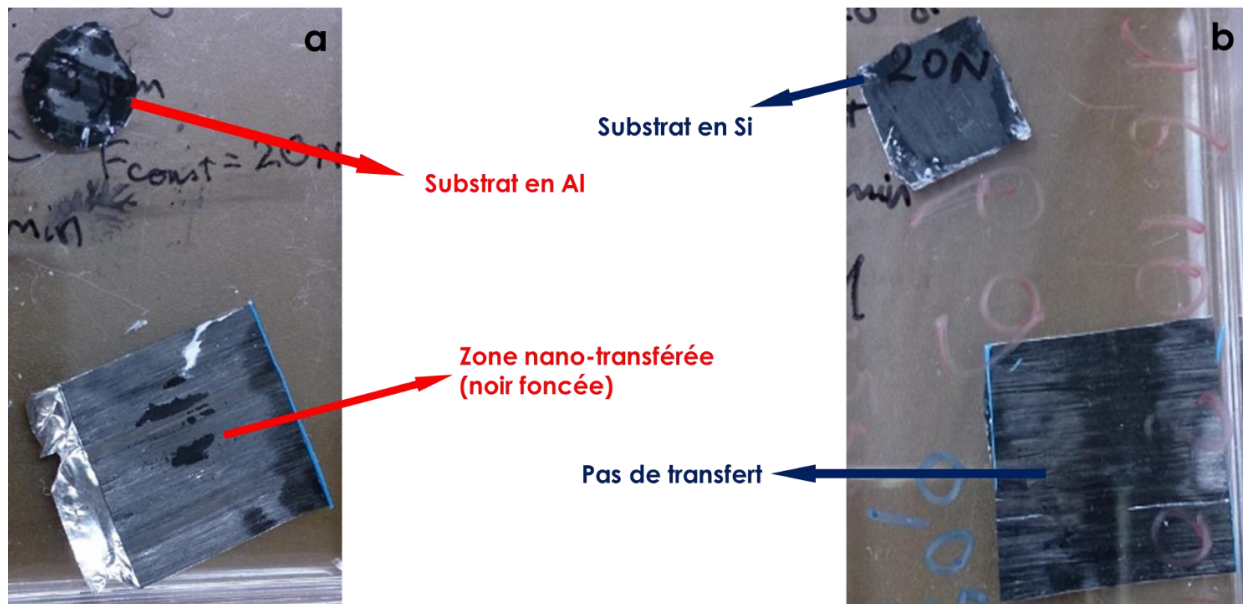


Figure 2.11 : Séparation par pince : (a) Transfert non efficace, substrat de croissance Al ; (b) Pas de transfert, substrat de croissance Si. Ces deux échantillons hybrides sont constitués de pré-imprégné NC66-1808NA, la hauteur des VACNTs vaut respectivement $30\mu\text{m}$ et $125\mu\text{m}$. Ils sont soumis à une même température moyenne de chauffe de 80°C pendant 30 minutes, pour une pression de 398 kPa .

(a) (VACNTs-Al- $30\mu\text{m}$ /NC66-1808NA)/(T 80°C /P 398kPa /D 30mn) ;

(b) (VACNTs-Si- $125\mu\text{m}$ /NC66-1808NA)/(T 80°C /P 398kPa /D 30mn).

Afin d'améliorer l'efficacité et la répétabilité de la phase de séparation, le substrat de croissance Al est séparé du tapis de VACNTs au moyen d'un rouleau cylindrique en acier de $10,9\text{cm}$ de diamètre et de $5,6\text{cm}$ de hauteur (Figure 2.12). Cette méthode de séparation est inspirée de la littérature (cf. section 1.2.3 du chapitre 1) [5], où le pré-imprégné est collé au cylindre. Dans notre cas, c'est le substrat de croissance du tapis de VACNTs qui est collé à la surface du cylindre. Ce choix ne permet pas d'effectuer la séparation pour les substrats Si, trop rigides pour suivre la courbure du cylindre. Les paragraphes suivants détaillent l'étape de séparation.

Après l'étape d'imprégnation, l'échantillon est déposé sur une surface plane, le substrat de croissance positionné vers le haut. Le pré-imprégné est maintenu sur la surface au moyen d'un scotch

double-face collé à l'une des extrémités seulement du pré-imprégné. De même, un scotch double face est déposé sur le substrat, à la même extrémité, et le cylindre est ensuite déposé à cet endroit de sorte qu'en le faisant rouler, son adhésion avec le substrat via le scotch entraîne le décollement progressif entre le substrat et les VACNTs. Cette méthode permet d'obtenir des conditions locales de décollement identiques sur toute la largeur de l'échantillon et les plus proches possibles dans le sens de la longueur.

Des essais de séparation à température ambiante et à température entre 15°C et 20°C ont montré la nécessité de conserver l'échantillon à -24°C avant l'étape de séparation. En effet, les premiers résultats de séparation ont montré que le taux de transfert est très faible quand l'échantillon est exposé à la température ambiante. Une température de -24°C permet de figer la résine pré-imprégnée dans l'échantillon. L'échantillon est sorti du congélateur à -24°C, et l'opération de séparation se fait ensuite à une température du cylindre et de l'échantillon comprise entre 15°C et 20°C. À cette température, les taux de transfert sont satisfaisants (cf. Figure 2.13). La Figure 2.12 illustre l'étape de séparation.

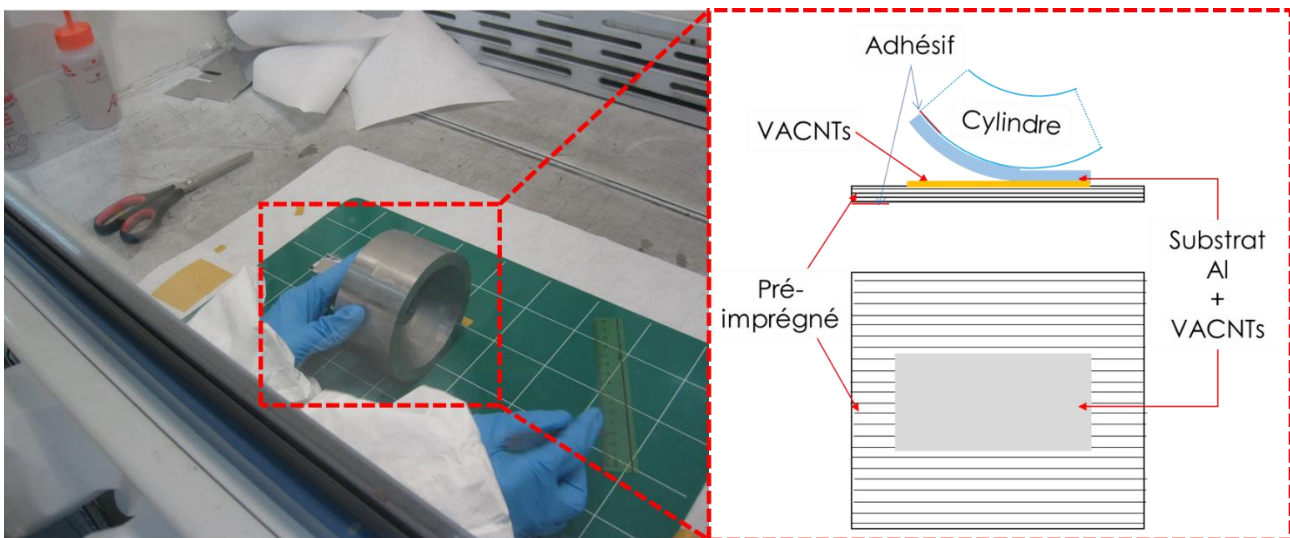


Figure 2.12 : Séparation du substrat de croissance en Al par un cylindre en acier à une température comprise entre 15°C et 20°C.

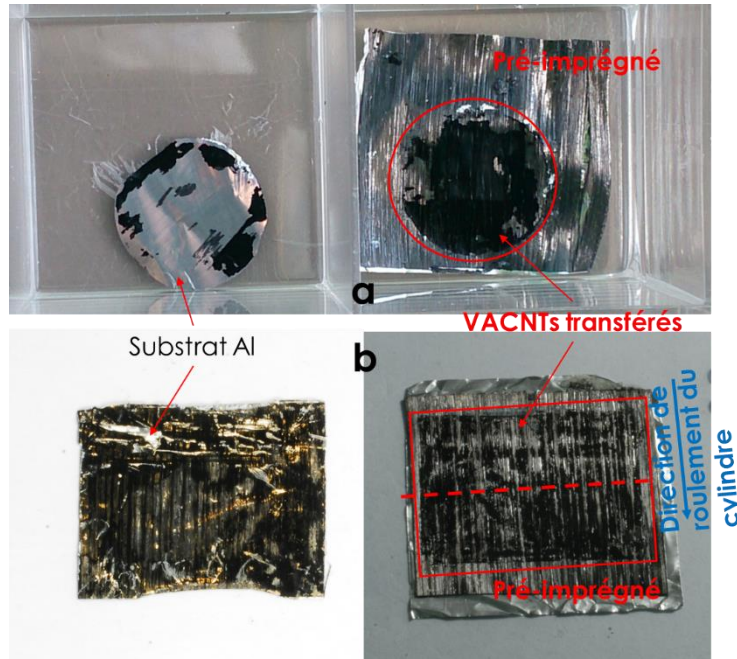


Figure 2.13 : Séparation par cylindre entre 15°C et 20°C. Les zones en noir foncé indiquent la présence des VACNTs. (a) Résultat de transfert pour la configuration plots cylindriques (VACNTs-32 μ m/NC66-1808NA)/(T50°C/P398kPa/D20mm) ; (b) Résultat de transfert pour la configuration plots rectangulaires (VACNTs-32 μ m/M55J-M18)/(T60°C/P20kPa/D20mm).

Sur la Figure 2.13b, les VACNTs sont bien transférés à la surface du pré-imprégné. La moitié supérieure de la zone de transfert est moins transférée que la moitié inférieure en raison d'un problème d'amorçage de la séparation.

2.3.3. Détermination de l'efficacité de transfert

Après l'étape de séparation, les échantillons sont pris en photos pour déterminer le taux de transfert des nanotubes par analyse d'images. Les notions citées ci-dessous permettent de quantifier l'efficacité de transfert :

- Le **taux de transfert (TdT)**, ou l'efficacité de transfert, est le rapport entre la surface de la zone de VACNTs transférés sur le pré-imprégné après séparation du substrat de croissance et la surface totale du substrat couverte de VACNTs avant imprégnation. Plus le taux de transfert est élevé, plus le transfert est efficace. Ce taux est illustré par la colonne C de la Figure 2.15 ;
- Le **taux de reste (TdR)** est le rapport entre la surface couverte par des VACNTs restant sur le substrat de croissance après le procédé de transfert et la surface totale du substrat couverte de VACNTs avant. Ce taux est illustré par la colonne B de la Figure 2.15 ;
- Le **taux initial (TI)** est le rapport entre la surface couverte par les VACNTs vierges et la surface totale du substrat de croissance avant le transfert. Ce taux est illustré par la colonne A de la Figure 2.15 ;

La surface de la zone transférée peut être évaluée de deux façons : en observant les nanotubes transférés sur le pré-imprégné, ou en observant ceux qui sont restés sur le substrat. Le principe de l'évaluation est basé sur de l'analyse d'images par un seuillage sur les niveaux de gris des photos.

La problématique est simple lorsqu'on considère le côté substrat puisque le contraste entre les VACNTs, noirs, et l'aluminium est important. En revanche, côté pré-imprégné, les fibres de carbone enrobées de résine et les nanotubes de carbone apparaissent tous noirs. La détermination directe d'une zone couverte de nanotubes est donc une difficulté technique de cette étape, mais les fibres de carbone réfléchissent la lumière de manière variable selon l'angle d'incidence, tandis que les nanotubes

l'absorbent quel que soit l'angle d'incidence. Ainsi, en travaillant sur l'éclairage de l'échantillon, notamment sur l'incidence des sources lumineuses et la position de l'appareil photo, il est possible d'obtenir un contraste suffisant pour distinguer les VACNTs du pré-imprégné. La Figure 2.14a présente le banc de prise de vues des échantillons :

- Les échantillons sont placés en dessous d'une vitre transparente afin d'aplatir la surface de ces échantillons ;
- Les trois sources de lumière permettent de donner une luminosité suffisante pour pouvoir déterminer la zone en noir foncé due aux nanotubes et la zone où la lumière se réfléchit sur la résine ou les fibres du pré-imprégné ;
- L'appareil photo et son objectif sont réglés pour optimiser la profondeur de champ et la résolution de l'image (environ 32pixels/mm) ;
- Les 4 cercles autour de l'échantillon servent à repérer le cadre de l'image, ils permettent ensuite de redresser l'image pendant le traitement d'images. Ces disques permettent de plus de calibrer l'image pour pouvoir faire des mesures dimensionnelles.

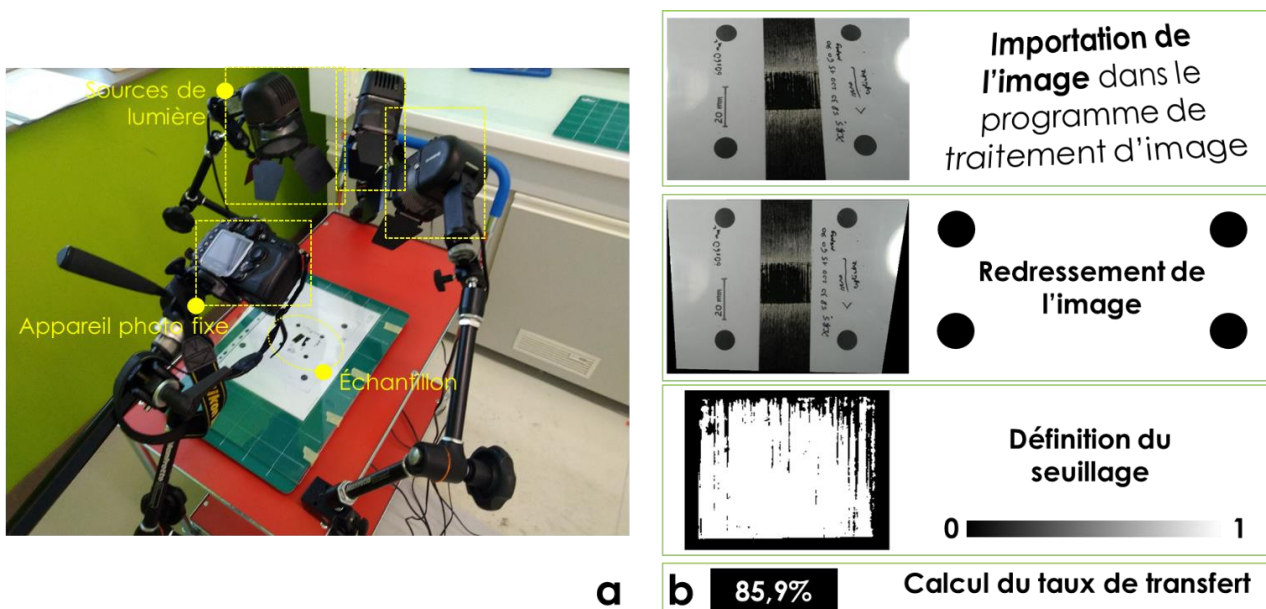


Figure 2.14 : Banc de prise de vues des échantillons après séparation VACNTs – substrat de croissance, en vue de la détermination du taux de transfert par analyse d'images.

Les images prises sont ensuite traitées par un programme codé sous Matlab, qui détermine les surfaces transférées et non transférées à partir d'un seuillage en niveaux de gris après que l'opérateur a délimité le contour de la zone à analyser. Compte tenu de la variabilité des contrastes obtenus lors des prises de vue des images, il n'a pas été possible de définir automatiquement un seuil, le niveau de seuillage est donc déterminé manuellement (cf. Figure 2.14b).

La Figure 2.15 présente des essais fait avec trois tapis de VACNTs dont les paramètres de croissances (recettes) sont légèrement différents F2-30, J2-33 et R2R-20. Chacun de ces tapis a été transféré dans les mêmes conditions : 1 bar sous vide, 60°C de chauffe pendant 10 minutes et séparation au rouleau à froid.

La colonne A de la Figure 2.15 présente des tapis de VACNTs bruts, les photos sont prises avant le transfert. La colonne B donne les photos des substrats de croissance de ces mêmes tapis de VACNTs, prises après l'étape de séparation. La colonne C illustre les pré-imprégnés couverts par les VACNTs. En positionnant les points communs entre ces trois photos A, B et C de chaque échantillon, le



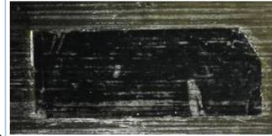
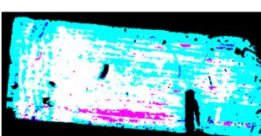

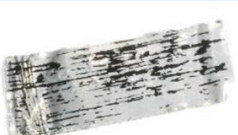

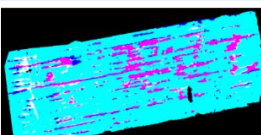
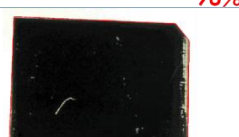
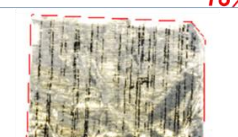
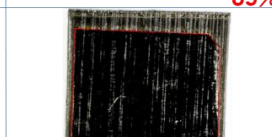
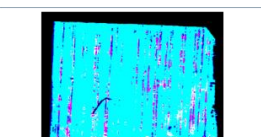
programme de traitement d'images peut ensuite superposer ces photos. Après avoir défini le niveau de seuillage, les photos de la colonne D sont sorties du programme, en définissant différentes zones.

Les codes couleurs retenus pour qualifier ces différentes zones sont les suivants :

- Noir : absence de VACNTs au niveau du tapis initial, avant transfert ;
- Cyan : présence de VACNTs sur le pré-imprégné uniquement (transfert réussi) ;
- Magenta : présence de VACNTs sur le tapis de croissance Al uniquement (absence de transfert) ;
- Bleu foncé : zones sans VACNTs côtés tapis et pré-imprégné. La présence de ces zones est due à la perte des VACNTs lors du transfert et dans une très faible proportion à l'écart de positionnement des points de repère lors de la superposition des images ;
- Blanc : présence de traces de VACNTs à la fois sur le tapis de croissance Al et sur le pré-imprégné. Il arrive effectivement que des VACNTs cassent lors du transfert, et les extrémités restent adhérentes aux substrats ;

Sur la Figure 2.15D, la présence de zones en code couleur blanc est beaucoup plus significative dans l'échantillon F2-30 que dans les échantillons J2-33 et R2R-20. Cela traduit la présence de précurseurs et d'extrémités de VACNTs restés adhérents à la surface du substrat de croissance après rupture (cf. Figure 2.16). On observe ce phénomène sur plusieurs autres échantillons nano-structurés de référence F2-30, ce qui peut s'expliquer par une plus forte adhérence des VACNTs de cette recette sur leur substrat. La présence de ces VACNTs rompus est problématique pour le calcul du transfert à partir des photographies car le contraste entre VACNTs entiers (transférés ou non transférés) et VACNTs rompus est faible.

Pour les substrats de croissance de référence J2-33 et R2R-20, les zones en code couleur blanc sont négligeables, ce qui signifie l'absence de VACNTs rompus, et une somme TdT+TdR proche de 100%. De plus, on observe un TI proche de 100% (peu de manque de VACNTs dans le tapis sur le substrat avant transfert), ce qui rend possible le calcul du TdT à partir du seul TdR.

Substrats Recettes	A Tapis de VACNTs sur Al avant transfert	B Substrat Al après transfert	C Pré-imprégné après transfert	D Analyses
F2-30 μ m		 Reste de VACNTs arrachés	 90%	
J2-33 μ m	 96%	 16%	 85%	
R2R-20 μ m	 97%	 10%	 89%	

Mêmes paramètres de transfert : 1 bar – 60°C – 10min

Figure 2.15 : Transfert des VACNTs : (Colonne A) Tapis de VACNTs bruts avant le transfert ; (Colonne B) Surfaces des substrats après le transfert ; (Colonne C) Surfaces des pré-imprégnés couvertes par des VACNTs ; (Colonne D) Représentation de l'état du transfert des VACNTs après calcul.

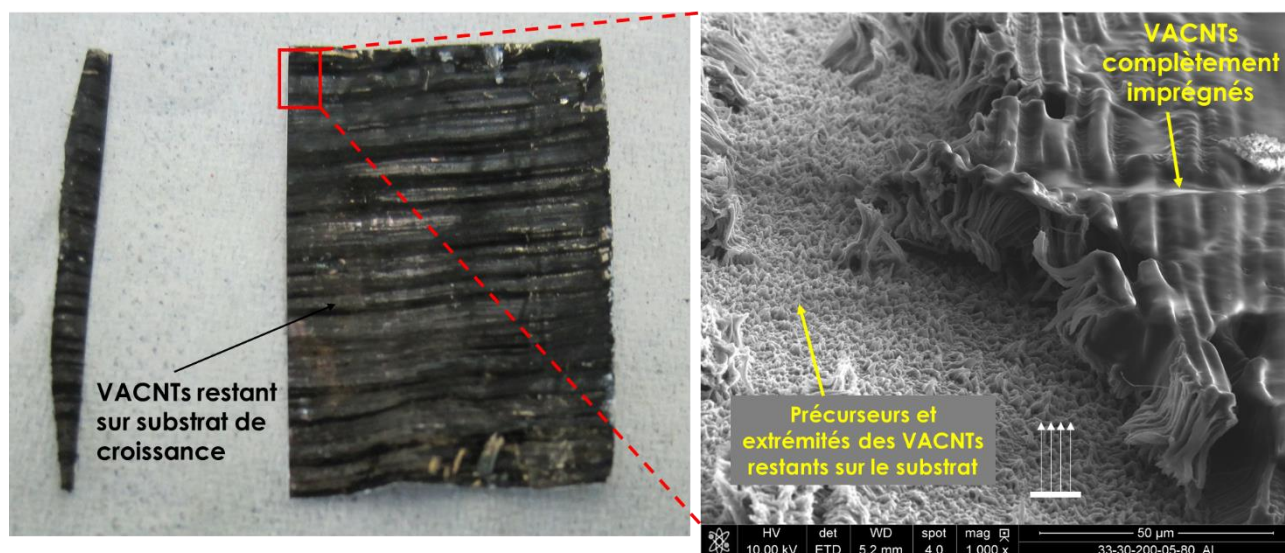


Figure 2.16 : (VACNTs-F2-30/Al)/(T80°C/P200kPa/D5mn) Extrémités des VACNTs adhérentes sur le substrat de croissance Al.

Ainsi, le résultat de transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné dépend donc de l'adhérence des tapis de VACNTs à leur substrat, cette dernière dépend entre autres des conditions de croissance des nanotubes.

Ayant montré que pour les VACNTs de recette J2-33 et R2R-20, la somme TdT+TdR vaut 100%, nous avons défini une version simplifiée du programme d'analyse d'images. Cette version est basée sur l'analyse de deux photos uniquement : celle du pré-imprégné après transfert et celle du substrat après transfert. Elle évite ainsi la première manipulation sur les tapis seuls, qui peut entraîner des pertes de VACNTs pendant l'opération. Le principe de calcul du taux de transfert par la détermination du niveau de gris reste inchangé, les zones de transfert sont différenciées des zones non-transférées par seulement deux codes couleurs noirs/blancs. Malgré l'absence de seuillage automatique, il a également été possible de valider le choix du seuillage et donc de valider cette méthode de détermination du taux de transfert en vérifiant que la somme du taux de transfert et du taux de reste est proche de 100%. La Figure 2.17 montre un exemple de résultat de détermination du taux de transfert par cette version simplifiée pour l'échantillon (VACNTs-J2-33/M55J-M18)/(T60°C/P200kPa/D15mn) avec le tapis de VACNTs.

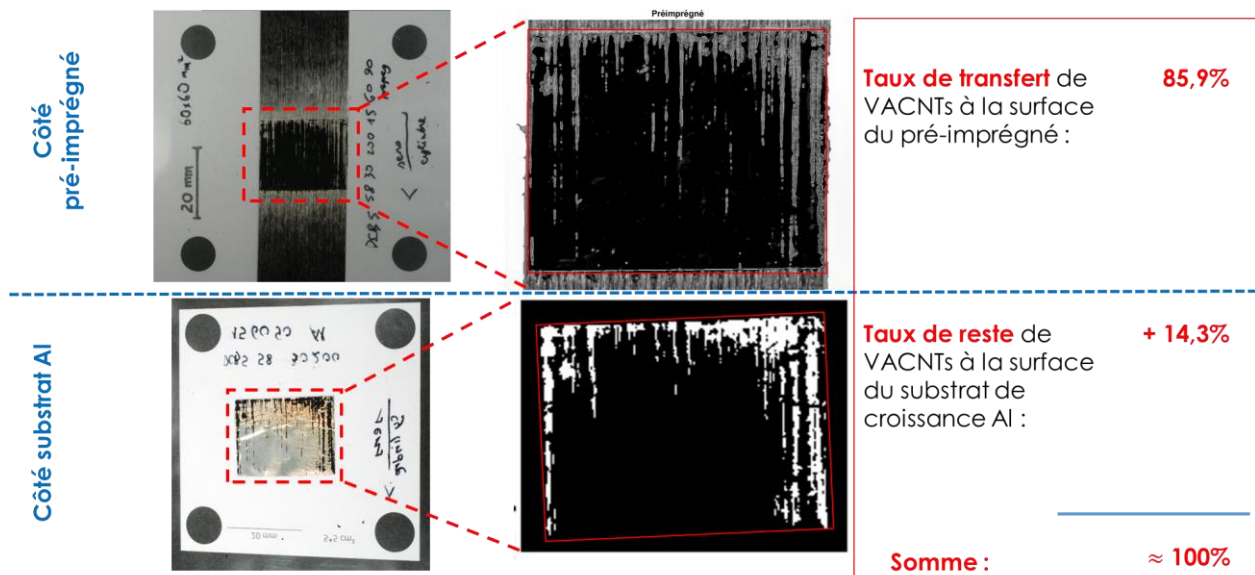


Figure 2.17 : Validation de la méthode de détermination du taux de transfert par analyse d'images : Cas d'un échantillon (VACNTs-J2-33/M55J-M18)/(T60°C/P200kPa/D15mm). La somme du taux de transfert et le taux de reste vaut approximativement 100%.

En observant les Figure 2.15C et Figure 2.17 côté pré-imprégné, la zone en noir foncé est couverte par les VACNTs car ces nanotubes absorbent la lumière incidente, il existe certaines stries visibles en direction des fibres réfléchies par la lumière. Pour ces zones, le décollement des VACNTs à la surface du pré-imprégné serait dû à l'absence de résine sur certaines fibres (cf. Figure 2.2), la séparation par le cylindre entraîne le décollement de VACNTs tout au long des fibres. On observe également les stries intermittentes en direction des fibres du pré-imprégné, cela est cohérent à la photo microscopique de la Figure 2.23B. Le taux de transfert ne peut donc pas atteindre 100% en raison de la répartition hétérogène de résine à la surface du pré-imprégné.

Étant donné que les recettes J2-33 et R2R-20 donnent des transferts compatibles avec le traitement par analyse d'images dans sa version simplifiée (pas de VACNTs rompus), ses recettes sont utilisées dans la suite des manipulations pour les procédés de mise au point et de mise en œuvre des composites nano-structurés, et les calculs de taux de transferts sont faits à partir de cette version simplifiée.

2.3.4. Étude de l'imprégnation

En complément du taux de transfert, déterminé par la méthode qui vient d'être décrite, la structure microscopique des VACNTs après le procédé d'imprégnation et de séparation est également un résultat du procédé de transfert à étudier. En effet, l'un des objectifs du procédé est de préserver la morphologie initiale des VACNTs après le transfert, notamment leur alignement et leur rectitude. Il est également intéressant d'observer le niveau d'imprégnation de la résine au sein des VACNTs, ou encore la hauteur de montée capillaire, qui peut avoir une influence sur l'efficacité de transfert.

Afin d'observer la structure des tapis de nanotubes après le procédé, deux étapes ont été suivies. Le détail de ces étapes est décrit dans les sous-sections suivantes :

- Découpe des échantillons ;
- Observations microscopiques par Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

2.3.4.1. Découpe des échantillons

La découpe des échantillons pour préparer l'observation microscopique de la forêt des VACNTs en coupe après le transfert est délicate. Plusieurs méthodes ont été testées : découpe par ciseaux ou

découpe par couteau chirurgical (scalpel) pour différentes températures du scalpel (température ambiante ou après refroidissement à l'azote liquide).

La découpe par ciseaux déforme localement le pré-imprégné et les forêts de nanotubes, engendrant a minima un biais dans les observations, et le plus souvent rendant illisible la section découpée.

En revanche, les échantillons peuvent être découpés proprement au scalpel, mais à condition de faire la découpe à froid, ce qui permet de réduire la déformation locale du pré-imprégné autour de la section de coupe, et surtout de figer la résine et d'éviter de l'étaler sur les tapis au moment de la coupe. La Figure 2.18 illustre un exemple de découpe par scalpel trempé dans l'azote liquide ; l'échantillon est à la température ambiante pendant la découpe. La découpe est réalisée perpendiculairement au sens des fibres. C'est cette méthode qui est systématiquement utilisée dans ces travaux.

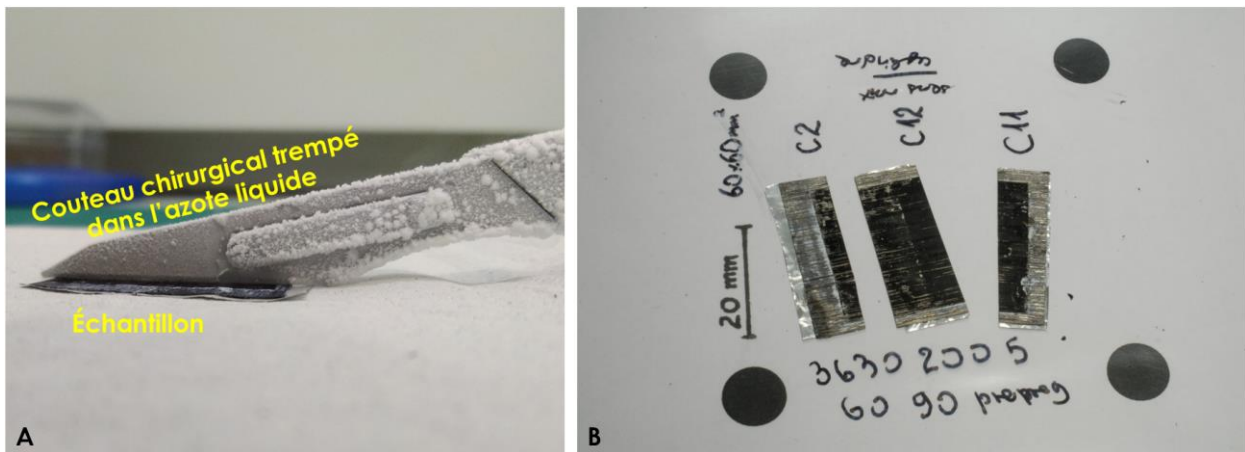


Figure 2.18 : Découpe d'un échantillon par un couteau chirurgical trempé dans l'azote liquide : (a) découpe ; (b) exemple d'échantillon découpé.

2.3.4.2. Observations microscopiques : Morphologie des VACNTs après transfert et hauteur de montée capillaire

Les observations microscopiques de la section d'un échantillon pré-imprégné nano-structuré ont pour objectif d'étudier la morphologie des VACNTs après transfert et de déterminer quantitativement le niveau d'imprégnation de la résine au niveau des têtes des VACNTs.

Pour ce faire, l'échantillon est fixé sur un porte-échantillon et placé ensuite dans la chambre d'observation du microscope électronique à balayage (MEB – FEI - NovananoSEM). La Figure 2.19 illustre la mise en place d'un échantillon prêt pour être mis dans la chambre du MEB. La Figure 2.20 montre deux exemples d'images d'une section de pré-imprégné nano-structuré. Les observations sont effectuées sous vide avec les paramètres suivants :

- Tension d'accélération de 5kV ou 15kV selon la conductivité de l'échantillon ;
- Détecteurs des électrons secondaires : Everhart-Thornley Detector (détecteur conventionnel des électrons secondaires – ETD) pour les grossissements inférieurs à 2000 et Through-Lens Detector (détection des électrons secondaires pour l'imagerie de haute résolution – TLD) pour les grossissements supérieurs à 2000. L'intérêt des observations MEB est la topologie de la section observée. Des observations avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés ont été réalisées, elles n'ont pas donné de résultats satisfaisants car les éléments chimiques constituant des matériaux (fibres de carbone, résine époxy et nanotubes de carbone) sont trop proches dans le tableau périodique des éléments ;
- La distance de travail (working distance - WD) vaut 5 mm en moyenne ;
- Le grossissement varie en général entre 200 et 50000.

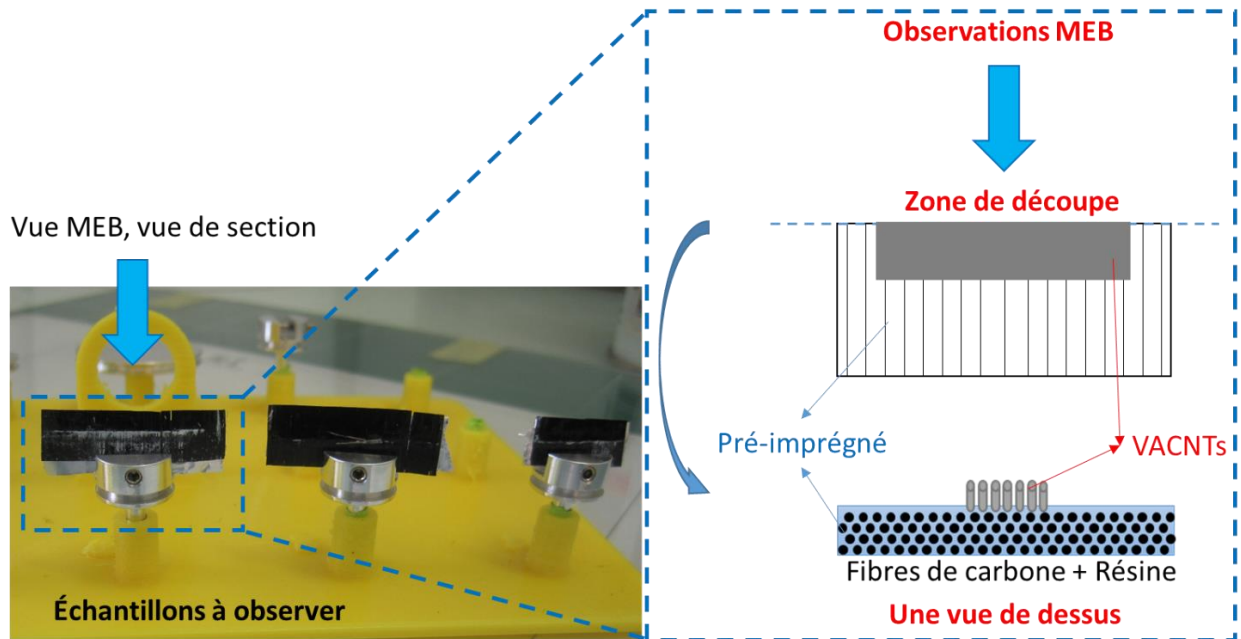


Figure 2.19 : Mise en place et orientation des échantillons pour observations MEB après transfert des VACNTs.

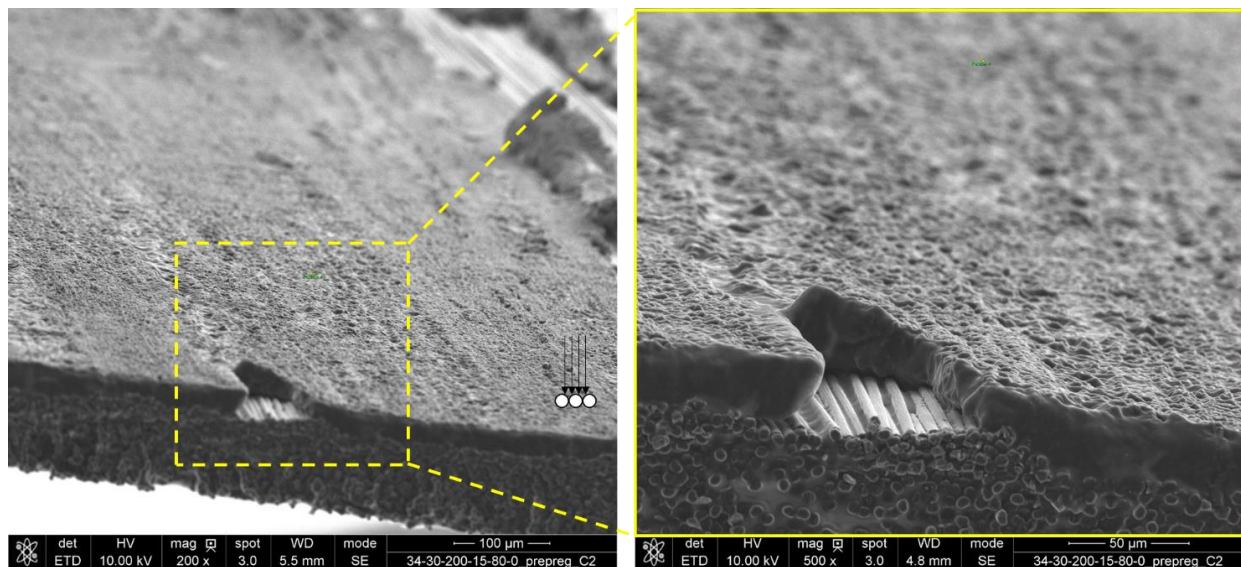


Figure 2.20 : Exemples de deux observations MEB de l'échantillon (VACNTs-30µm/M55J-M18)/(T80°C/P200kPa/D15mn) à deux grossissements.

2.4. Résultats de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné

2.4.1. Morphologie des VACNTs transférés et montée capillaire de résine dans les VACNTs : bilan qualitatif à l'échelle microscopique

À partir des observations microscopiques (Figure 2.21A), il est possible de constater que les tapis de VACNTs synthétisés sur substrat Si, puis transférés à la surface du pré-imprégné, présentent une forte coalescence des nanotubes par paquets sous l'action du mouillage par la résine. Cela s'explique par une faible densité des VACNTs synthétisés sur ce type de substrat ($\sim 1-5 \times 10^9$ VACNTs/cm²). Cette répartition non homogène des VACNTs après transfert n'est pas celle souhaitée pour l'étude. Par ailleurs, ces observations ont été obtenues après séparation avec une pince, la trop grande rigidité du substrat Si empêche d'utiliser le procédé de séparation par cylindre. Ainsi, pour la suite de l'étude, les VACNTs sur support Si sont abandonnés.

A contrario, la Figure 2.21B montre que les VACNTs synthétisés sur substrat en Al qui ont été transférés sur un pré-imprégné gardent leur morphologie initiale : alignés et répartis de façon homogène sur le pré-imprégné. Cet état est supposé dû à une bonne densité de VACNTs de ce type de tapis.

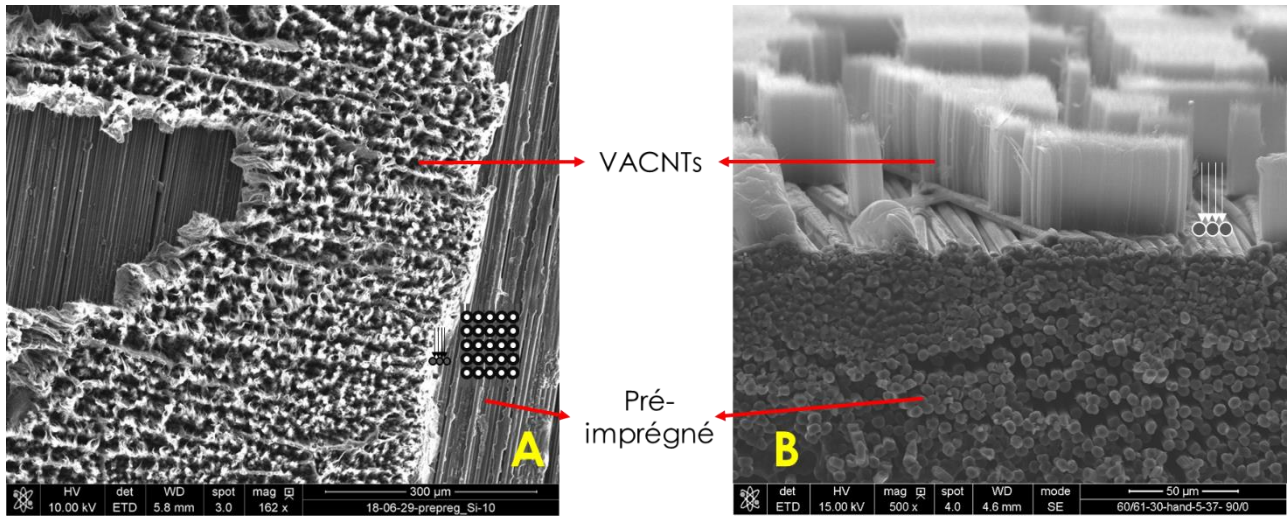


Figure 2.21 : (a) Coalescence des nanotubes de carbone après l'imprégnation, ces nanotubes sont synthétisés sur substrat Si, puis transférés à la surface du pré-imprégné ; (b) Morphologie intacte des nanotubes de carbone après l'imprégnation de la résine, ces nanotubes sont crûs sur substrat Al.

Les photos MEB de la Figure 2.22 montrent la morphologie des nanotubes de 70µm de hauteur moyenne totalement imprégnés, ces VACNTs restent sur le substrat de croissance Al après l'imprégnation à 1bar de pression. Contrairement aux VACNTs synthétisés sur le substrat Si, les VACNTs sur substrat Al gardent globalement bien l'alignement après l'imprégnation totale de la résine dans les VACNTs.

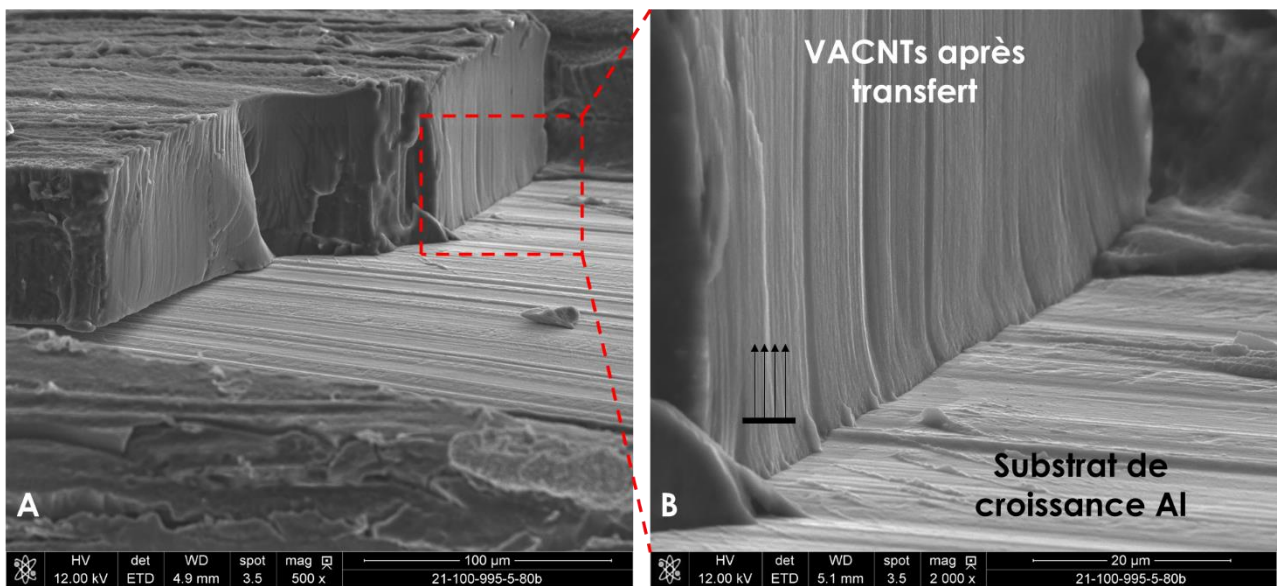


Figure 2.22 : Morphologie des VACNTs sur leur substrat de croissance Al après l'imprégnation complète de la résine.

La Figure 2.23a illustre les VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné. À l'échelle microscopique (Figure 2.23b), la surface du pré-imprégné couverte par les VACNTs est également élevée. Il existe, le long de certaines fibres, des zones non couvertes de VACNTs, cela s'explique par la répartition inhomogène de la résine dans le pré-imprégné (cf. Figure 2.2).

Les observations microscopiques permettent de voir la morphologie de VACNTs après le transfert et la hauteur de montée capillaire de la résine dans ces VACNTs (de la Figure 2.23 à la Figure 2.26). Néanmoins, il est plus approprié de quantifier l'efficacité de transfert par des photos globales de l'échantillon en vue macroscopique.

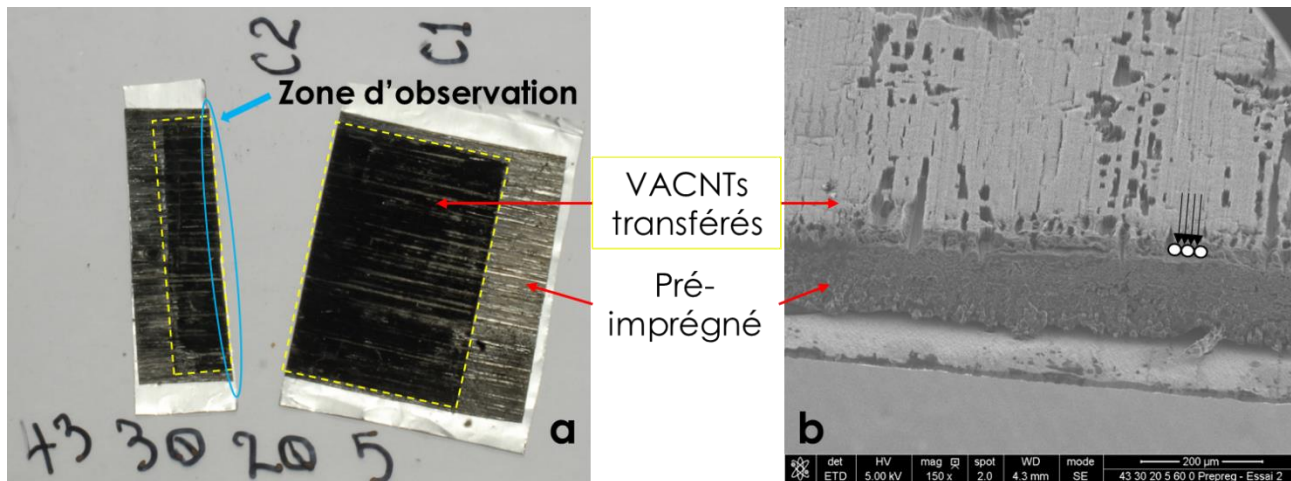


Figure 2.23 : (a) VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné – taux de transfert 85% ; (b) MEB en vue de section, certaines fibres ne sont pas couvertes de VACNTs (VACNTs-30µm/M55J-M18)/(T60°C/P20kPa/D5mn).

2.4.1.1. Effet de la pression de maintien sur la morphologie des forêts de VACNTs

La Figure 2.24 et la Figure 2.25 donnent des zones représentatives de sections d'un pli composite hybride nano-structuré soumis à des conditions d'imprégnation précises. Pour l'échantillon dans la Figure 2.24, les VACNTs ont été transférés en appliquant une pression manuelle pendant 5 minutes de contact, la température n'a donc pas excédé 37°C. Les nanotubes transférés selon ce procédé de transfert gardent bien leur structure initiale alignée et verticale. Cependant, cette méthode de transfert manuel n'assure pas la répétabilité et ne peut pas être appliquée à grande échelle.

Sur la Figure 2.25, les deux échantillons ont été soumis au procédé d'imprégnation décrit en section 2.3.1, la température d'imprégnation fixée à 60°C durant 5 minutes, les pressions de contact des échantillons dans la Figure 2.25a et Figure 2.25b valent respectivement 20kPa et 200kPa. La morphologie des VACNTs observés sur la Figure 2.25a reste verticale et alignée tandis que les pieds (secs) de VACNTs observables sur la Figure 2.25b sont flambés. On peut conclure que la pression influence la structure microscopique de VACNTs après le transfert. Même si l'application d'une pression permet d'assurer un bon contact entre la surface du pré-imprégné et les VACNTs, une pression moins élevée (20kPa dans notre cas) semble plus favorable pour préserver la morphologie des VACNTs qu'une pression élevée (200kPa).

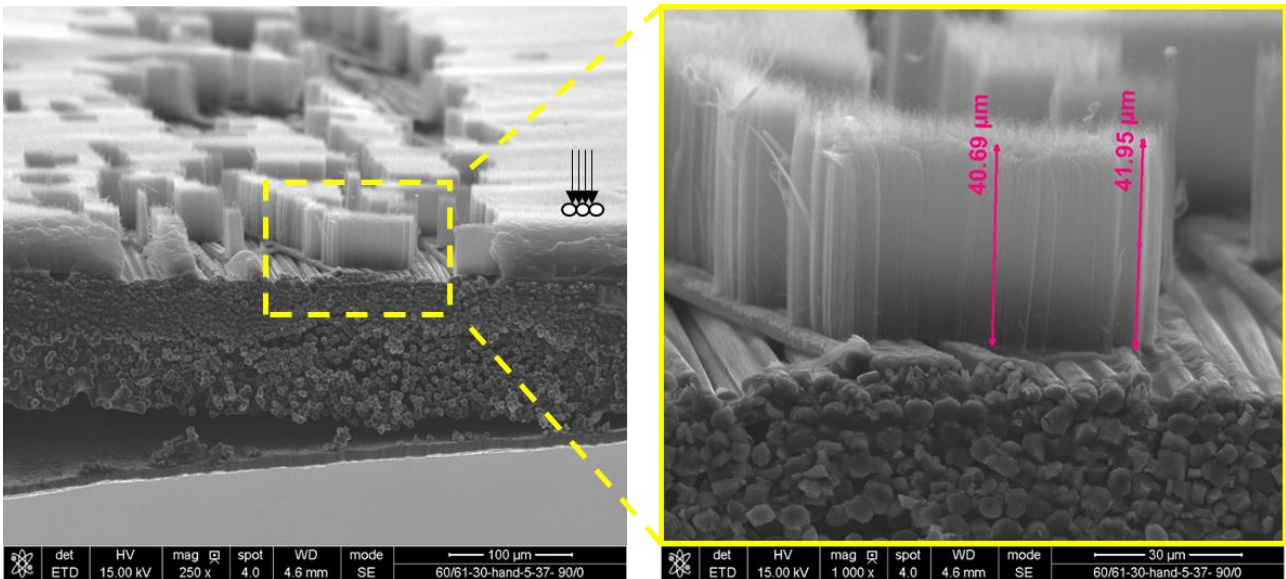


Figure 2.24 : Structure alignée verticale des nanotubes de carbone transférés à la surface du pré-imprégné. (VACNTs-30µm/M55J-M18)/(T37°C/pression-doigt/D5mn).

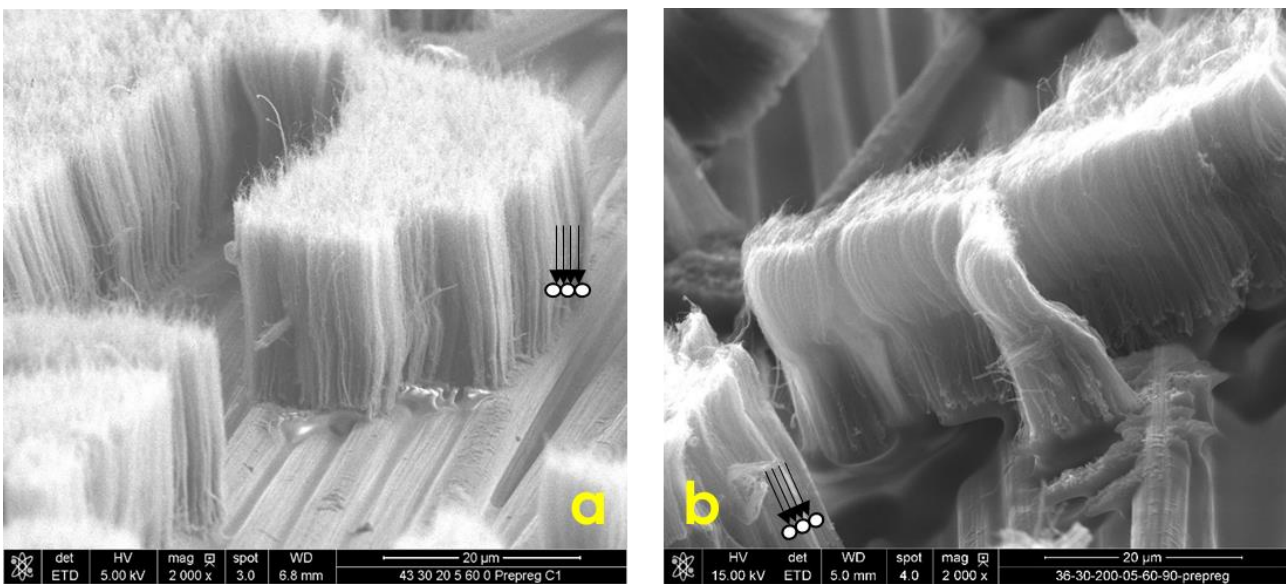


Figure 2.25 : (a) VACNTs verticaux et alignés après transfert à 20kPa de pression (VACNTs-30µm/M55J-M18)/(T60°C/P20kPa/D5mn) ; (b) VACNTs légèrement flambés après transfert à 200kPa de pression (VACNTs-30µm/M55J-M18)/(T60°C/P200kPa/D5mn).

2.4.1.2. Détermination de la montée capillaire

La détermination de la hauteur de montée capillaire de la résine dans les VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné est importante, car l'imprégnation partielle de la résine dans la forêt des VACNTs est un objectif du procédé d'imprégnation. En effet, cette imprégnation permet une adhésion entre la surface du pré-imprégné et les têtes de VACNTs par la résine. De plus, pendant la consolidation d'un composite stratifié nano-structuré, la résine doit imprégner la forêt de VACNTs placée à l'interface de deux plis : le pli sur lequel les VACNTs ont préalablement été transférés, donc déjà partiellement imprégnés côté tête, et l'autre pli, d'où un excès de résine doit venir imprégner les pieds des VACNTs.

La détermination de la hauteur de montée capillaire après transfert n'est pas facile. Les photos MEB de la Figure 2.26 montrent une forêt de VACNTs transférée à la surface du pré-imprégné. La résine a partiellement imprégné les VACNTs par montée capillaire. La présence de **zones de coalescence** VACNTs – résine aux têtes de VACNTs permet de s'assurer que la résine a bien imprégné les VACNTs, comme l'illustrent la Figure 2.26a&b et la Figure 2.27. Cet indice n'est pas suffisant pour déterminer la hauteur de la montée capillaire.

Cependant, des photos à grossissement élevé permettent de déterminer le niveau d'imprégnation de résine dans ces nanotubes en observant **la tortuosité des VACNTs**. En zone non imprégnée, à un grossissement de 10 000, la tortuosité des pieds de VACNTs devient visible (cf. Figure 2.26c). La photo de la Figure 2.26d montre l'évolution de cette tortuosité le long d'un faisceau de nanotubes : la partie lisse située vers les têtes de VACNTs signifie la présence de résine alors que la partie frisée située vers les pieds de VACNTs signifie l'absence de la résine. On peut alors estimer la hauteur de la montée capillaire par la différence de tortuosité. Il est également possible d'utiliser **les nuances de gris** obtenues au MEB, comme on peut le voir sur la Figure 2.27 : gris foncé dans les zones résinées non conductrices, gris clair dans les zones sèches conductrices.

La Figure 2.27 donne deux exemples de détermination de la hauteur de montée capillaire de la résine dans les VACNTs. L'un des premiers résultats observables ici sur la montée capillaire est qu'elle n'est pas uniforme, comme le montre la ligne en pointillés jaune matérialisant la séparation entre la zone sèche et la zone imprégnée. On parlera donc de hauteur moyenne de montée capillaire.

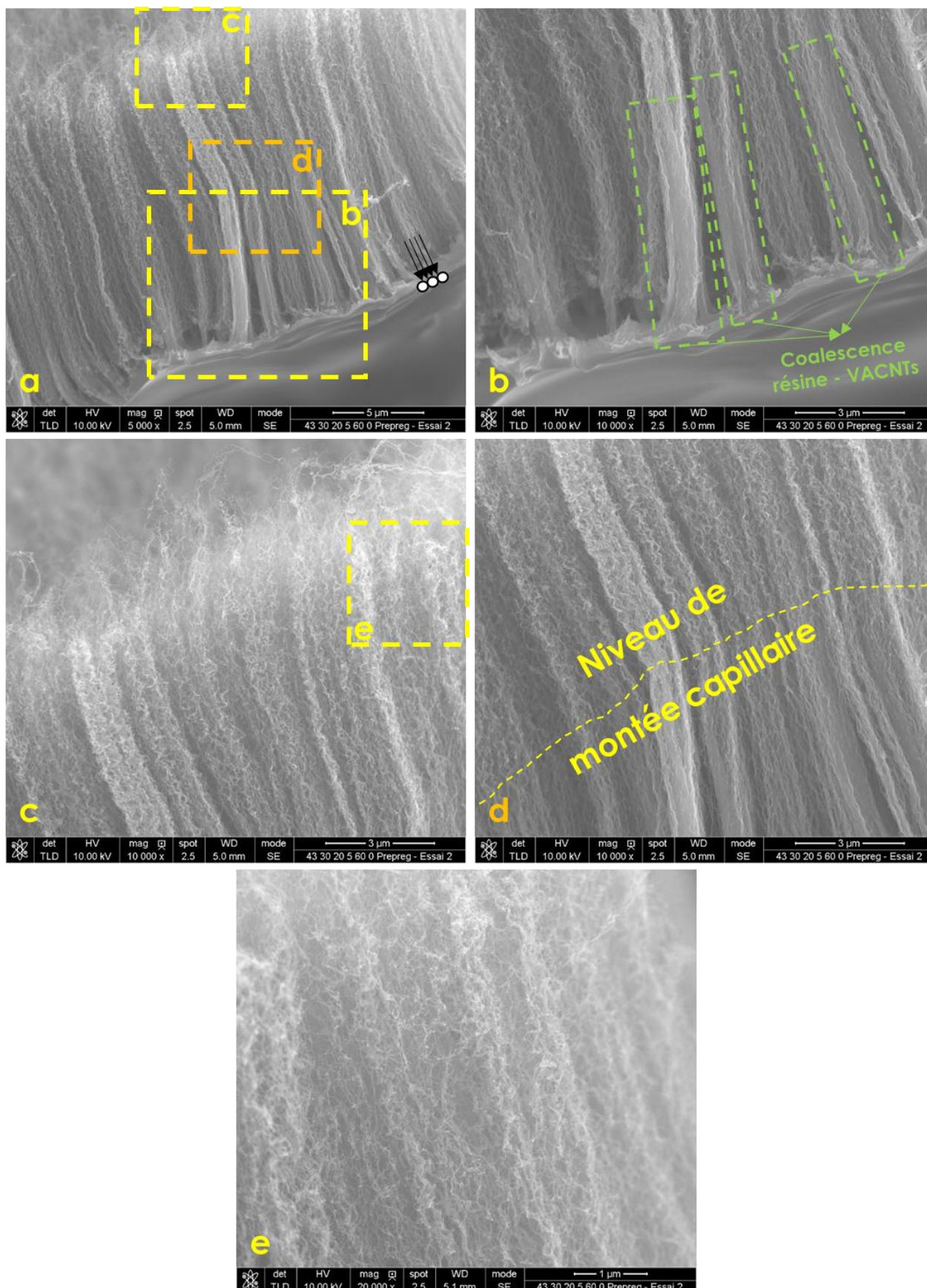


Figure 2.26 : (a) Une forêt de VACNTs partiellement imprégnée par la résine ; (b) Grossissement : certaines zones de coalescence sont visibles aux têtes de VACNTs ; (c) Grossissement : Morphologie tortueuse des pieds de VACNTs secs ; (d) Zone de transition entre la zone imprégnée et la zone sèche, (e) Zone de grossissement de 20 000.

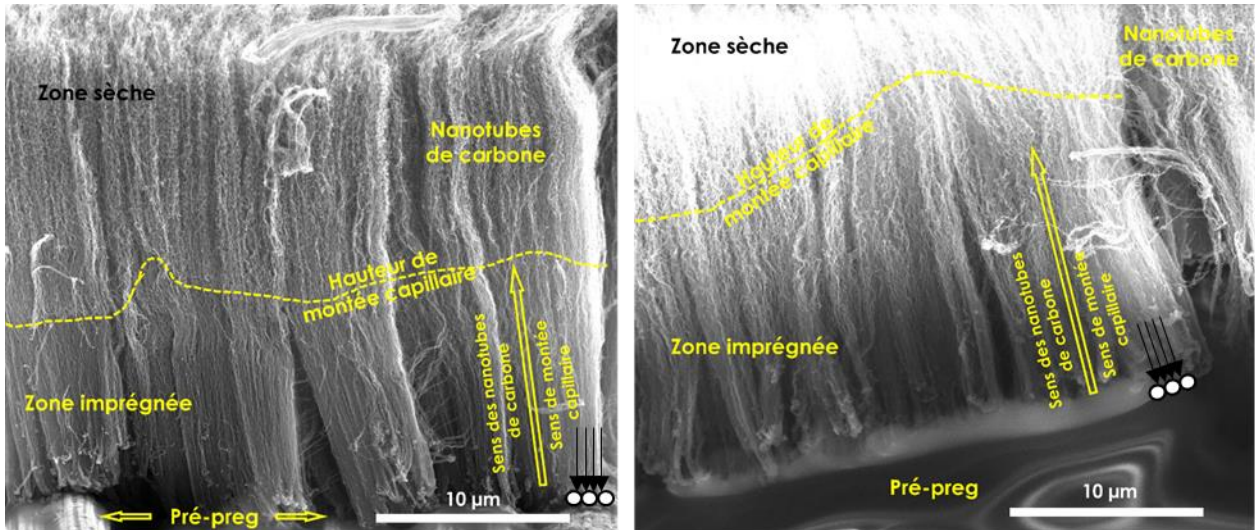


Figure 2.27 : Détermination de la hauteur de montée capillaire dans deux zones locales de VACNTs transférés sur la surface du pré-imprégné.

2.4.2. Niveau d'imprégnation de la résine dans la forêt de VACNTs : étude quantitative

Cette section a pour objectif de quantifier la hauteur de montée capillaire de la résine en fonction des paramètres du procédé d'imprégnation. Pour ce faire, les VACNTs de recette J2-33 sont transférés à la surface du pré-imprégné M55J/M18, les paramètres du procédé sont variés dans les intervalles décrits au Tableau 2-4 et les observations microscopiques sont effectuées pour mesurer la hauteur de montée capillaire.

Pour chaque échantillon, plusieurs zones sont observées pour mesurer la hauteur de montée capillaire de la résine, la Figure 2.28 montre les valeurs moyennes des hauteurs de montée de la résine dans les VACNTs. Les écarts-types sont généralement élevés en raison de plusieurs facteurs :

- Paramètres d'imprégnation : répartition hétérogène de pression pendant le procédé d'imprégnation ;
- Propriétés des matériaux constitutifs : Rugosité de surface du pré-imprégné, variabilité de présence de résine à la surface du pré-imprégné ; hauteur hétérogène des VACNTs synthétisés et variabilité de densité des VACNTs qui peut entraîner la coalescence entre VACNTs.

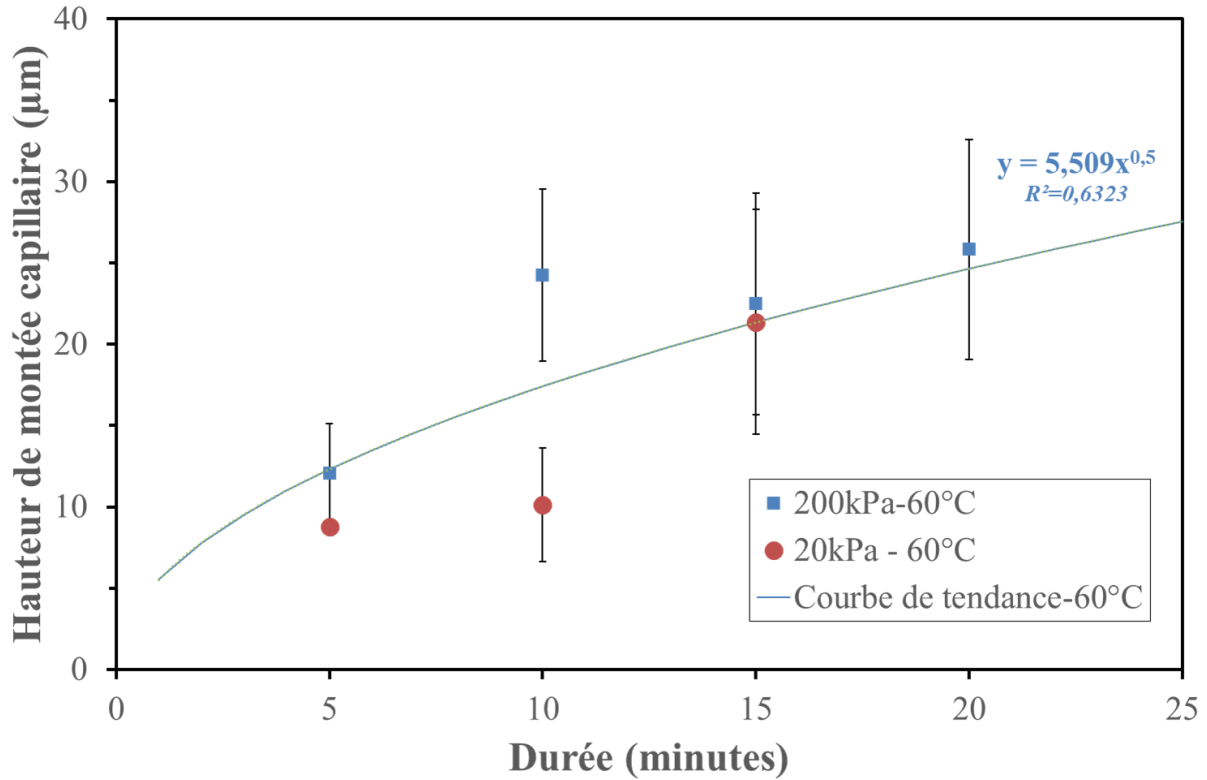


Figure 2.28 : Profil de montée capillaire en fonction de la durée de contact. La courbe de tendance de la hauteur de montée capillaire est établie en considérant l'ensemble des données à 20kPa et à 200kPa.

Pour 60°C et 200kPa de pression, la hauteur moyenne de montée capillaire varie entre 12µm et 26µm entre 5 minutes et 20 minutes de contact. Le niveau moyen de montée de la résine varie entre 9µm et 21µm à 60°C et 20kPa. L'intervalle de pression (entre 20kPa et 200kPa) n'influence pas significativement le niveau d'imprégnation de la résine, la hauteur de montée de résine à 20kPa est légèrement inférieure à la valeur correspondante à 200kPa ce qui pourrait s'expliquer par une moins bonne qualité de contact entre les têtes de VACNTs et la surface du pré-imprégné.

Lors d'un essai réalisé à 80°C, une montée capillaire de la résine sur la hauteur complète des VACNTs a été constatée dès une durée de 5 minutes. Ce résultat n'a pas été utilisé pour identifier les paramètres de la loi de Lucas-Washburn.

Lors d'une montée capillaire d'un fluide dans un milieu poreux, le bilan des forces s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
 & \text{Masse} \times \text{accélération} \\
 & \qquad \qquad \qquad = \text{Force de montée capillaire} + \text{Traînée visqueuse} + \text{Force de gravité} \\
 \frac{\pi D_h^2}{4} \rho \tau^2 h \frac{d^2 h}{dt^2} &= \frac{\pi D_h^2}{4} P_{cap} - 8\pi \mu \tau^2 h \frac{dh}{dt} - \frac{\pi D_h^2}{4} \rho g h
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Avec D_h le diamètre hydraulique équivalent, ρ la densité du liquide, τ tortuosité des VACNTs, h la hauteur de montée capillaire de la résine, t la durée de contact, P_{cap} la pression capillaire, μ la viscosité dynamique du fluide.

$$P_{cap} = \rho g h_{Jurin} = \rho g \frac{2\gamma \cos(\theta)}{D_h \rho g} = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{D_h}$$

L'inertie n'est significative que pendant quelques millisecondes au début la montée capillaire [77], elle peut être négligée dans l'équation de bilan des forces.

De plus, avec une tension de surface $\gamma = 50\text{mN/m}$, un angle de contact $\theta = 80^\circ$ [78], un diamètre hydraulique équivalent $D_h = 80\text{nm}$, la hauteur de montée capillaire maximale h_{Jurin} est estimée à 19 μm . Dans la présente étude, une montée capillaire de l'ordre de 15 μm est considérée, un domaine qui correspond donc au début de la phase de montée capillaire et dans lequel la vitesse de montée est prépondérante. La force de gravité peut donc être considérée comme négligeable comparée à la traînée visqueuse.

Le fait de négliger l'inertie et la force de gravité pendant la montée capillaire donne la relation l'équation (2.2) de Lucas-Washburn :

$$h^2 = \frac{F_{geo} \cdot D_h \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{16\mu\tau^2} \cdot t \quad (2.2)$$

avec F_{geo} le facteur géométrique, D_h le diamètre hydraulique équivalent, γ la tension de surface, θ l'angle de contact VACNTs-résine, μ la viscosité dynamique du fluide, τ la tortuosité des VACNTs.

Dans la littérature, de nombreuses publications scientifiques utilisent également l'équation (2.2) pour exprimer la relation entre h et t [79–82].

Dans notre étude, l'équation entre la hauteur de montée capillaire et la durée de contact est simplifiée par la relation $h = A\sqrt{t}$. En effet, étant donné que les matériaux constituants des composites nanostructurés ne changent pas (le facteur géométrique moyen, le diamètre hydraulique équivalent, l'angle de contact VACNTs-résine et la viscosité du fluide à une température de contact constante restent inchangés), le coefficient A est considéré comme une constante.

Pour une température de chauffe de 60°C, la relation entre la hauteur de montée capillaire et la durée de contact à 200kPa obtenue par régression est $h = 5,509\sqrt{t}$. Le coefficient de régression vaut 0,63, ce qui peut s'expliquer par la dispersion des données, et en particulier pour les deux points à 10 minutes de contact.

2.4.3. Efficacité de transfert de VACNTs sur le pré-imprégné

Les paramètres du procédé d'imprégnation influencent la qualité de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné :

- **Pression exercée sur l'empilement substrat de croissance / tapis de VACNTs / pré-imprégné :** Afin d'assurer un contact répétable entre les VACNTs et le pré-imprégné, il a été décidé de contrôler la pression exercée lors de l'imprégnation. La pression peut influencer non seulement l'imprégnation, mais aussi la morphologie des tapis de VACNTs. Une pression trop faible pouvant limiter le contact entre le pré-imprégné et les VACNTs et nuire à l'imprégnation alors qu'une pression trop élevée a le potentiel d'écraser et d'endommager l'alignement des VACNTs. En théorie, la pression n'apparaît pas dans la formule Lucas-Washburn (cf. section 2.4.1). Cependant, cette pression favorise le contact VACNTs - pré-imprégné ;
- **Température de chauffe :** L'intérêt du contrôle de la température de chauffe est de pouvoir modifier la viscosité de la résine pour l'imprégnation. L'objectif est donc de permettre une montée capillaire contrôlée de la résine dans le tapis de VACNTs, sans que la résine atteigne le substrat de croissance des nanotubes. L'intervalle de température doit permettre la maîtrise de cette montée capillaire partielle tout en évitant la réticulation de la résine. La hauteur de montée capillaire peut être contrôlée par la viscosité de la résine, par la température de chauffe ainsi que par la durée du palier isotherme ;

- **Durée de palier isotherme** : Associée avec la température de chauffe, la durée de palier isotherme doit également être contrôlée afin de ne pas réticuler la résine tout en laissant à la résine le temps d'imprégner partiellement les VACNTs.

La viscosité de la résine M18 dépend de la température du procédé. Selon les données du fournisseur (Hexply Product data sheet M18 curing epoxy matrix), la viscosité à 60°C vaut 200 Pa.s ; à 80°C, elle vaut 100 Pa.s. Ce paramètre est ajusté pour que la résine monte partiellement dans la forêt des VACNTs. À une température constante, la hauteur de montée capillaire dépend de la durée de chauffe selon le modèle Lucas-Washburn [83]. Le Tableau 2-4 récapitule les intervalles des paramètres choisis pour le procédé d'imprégnation.

Paramètres	En deçà du seuil inférieur	Seuil inférieur de notre étude	Seuil supérieur de notre étude	Au-delà du seuil supérieur
Température	Viscosité de résine élevée, imprégnation résine-VACNTs difficile	60°C	80°C	Vitesse de montée capillaire élevée, non-maîtrise de montée capillaire de résine, risque de coalescence de VACNTs
Durée de contact	Difficulté de contrôler la montée capillaire sur des durées trop courtes	5 minutes	20 minutes	Risque de montée capillaire complète
Pression	Moins de contact entre VACNTs et résine	20kPa	200kPa	Risque de flambement des VACNTs

Tableau 2-4 : Trois paramètres du procédé de transfert et leurs intervalles de valeurs.

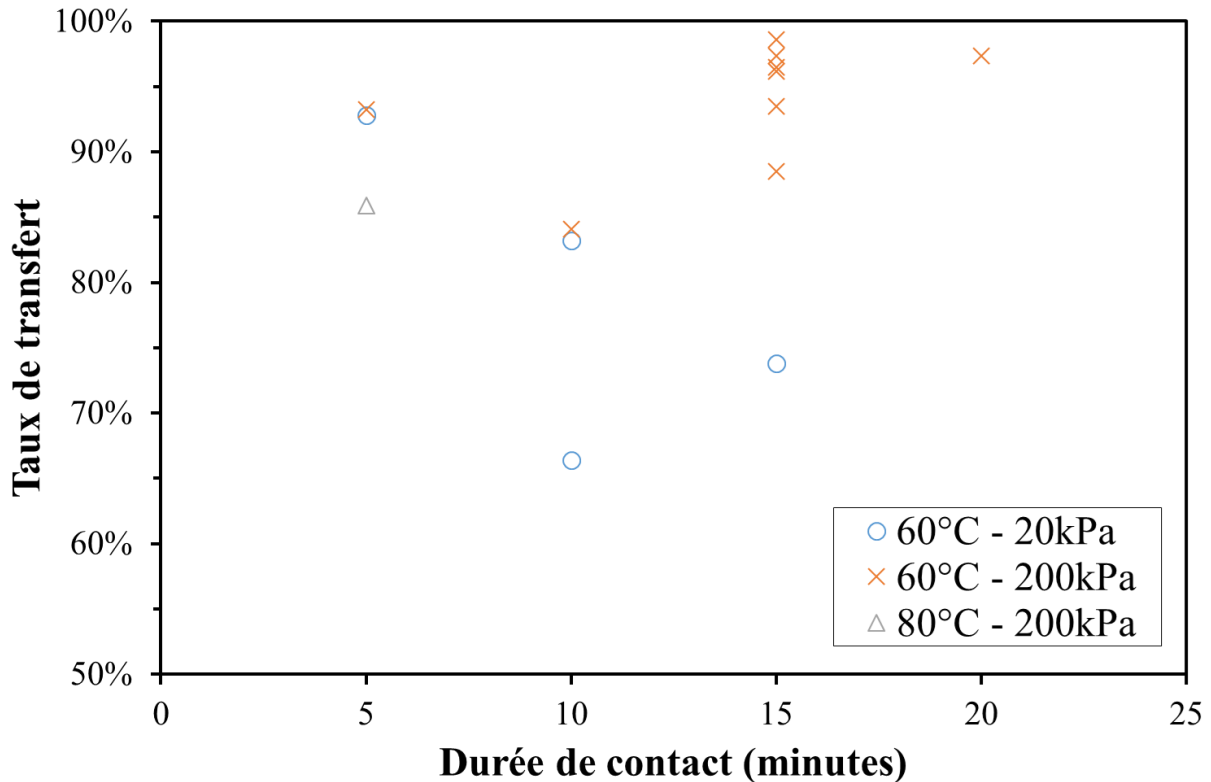


Figure 2.29 : Taux de transfert en fonction de la durée de contact – Recette J2-33.

La Figure 2.29 montre le taux de transfert en fonction de la durée de contact pour différents jeux de paramètres de transfert (température de chauffe, durée de contact et pression exercée à la surface du pré-imprégné). Le taux de transfert est relativement élevé (>66%) pour l'ensemble des valeurs des paramètres considérées dans cette partie de l'étude.

À 60°C – 200kPa, l'efficacité de transfert est très élevée (84%-97%), la durée de contact ne semble pas influencer significativement le taux de transfert final des échantillons.

Pour une même valeur de pression de 200kPa et une durée de chauffe de 5 minutes, le taux de transfert à 60°C vaut 93% tandis qu'il vaut 86% à 80°C. L'efficacité de transfert à 80°C est donc moins élevée en raison de la montée complète de la résine dans les VACNTs, la morphologie des VACNTs risque d'être coalescée à cause de la forte tension de surface résine-VACNTs lors de la montée capillaire (cf. Figure 2.16B).

2.5. Conclusion

Ce chapitre a pour but de montrer la faisabilité et la mise au point du procédé de fabrication à petite échelle de nouveaux matériaux composites hybrides nano-structurés. Pour ce faire, plusieurs étapes et manipulations ont été mises en œuvre :

- L'étape d'imprégnation permet d'imprégner de façon maîtrisée la résine du pré-imprégné dans les VACNTs. La résine progresse dans le tapis de VACNTs par capillarité et le contrôle du niveau de montée capillaire se fait par l'ajustement des paramètres du procédé (température de chauffe, durée de chauffe, pression exercée) ;
- L'étape de séparation consiste à décoller le substrat de croissance en Al tant que les VACNTs collent à la surface du pré-imprégné. Associée avec le procédé ci-dessus, cette étape de séparation détermine l'efficacité de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné.

- Détermination de l'efficacité de transfert : les échantillons sont ensuite pris en photo pour mesurer le taux de transfert par un programme d'analyse d'images ;
- Observations de la structure microscopique des VACNTs après transfert : les échantillons sont découpés par un scalpel trempé dans l'azote liquide pour pouvoir être observés en section par microscopie électronique à balayage.

Les résultats des essais montrent que le transfert des VACNTs vers le pré-imprégné est faisable dans certaines conditions du procédé d'imprégnation. À partir des résultats expérimentaux, un échantillon soumis à une température de 60°C pendant 15 minutes pour une pression surfacique de 200kPa donne un taux de transfert élevé qui peut atteindre 98%.

Une forte variabilité locale de la hauteur de montée capillaire est observée. Cela s'explique par la distribution hétérogène de la résine à la surface du pré-imprégné, la rugosité de surface du pré-imprégné et la hauteur variée des VACNTs synthétisés dans le tapis de croissance. En observant les zones représentatives, la hauteur moyenne de montée capillaire obéit à la loi Lucas-Washburn.

Ce chapitre a permis de déterminer l'intervalle des paramètres du procédé et le choix des manipulations techniques optimales pour pouvoir atteindre les résultats voulus (taux de transfert, niveau de montée capillaire). Pour les prochains procédés d'imprégnation, une température de 60°C environ pendant une courte durée (<15 minutes) pour une pression qui ne dépasse pas 200kPa sont des paramètres de procédé considérés comme optimaux pour un transfert efficace tout en gardant la morphologie microscopique intacte des VACNTs.

3. Chapitre 3 : Développement du procédé de fabrication de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés

3.	Chapitre 3 : Développement du procédé de fabrication de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés	79
3.1.	Objectifs du nouveau procédé de fabrication	79
3.2.	Matériaux constituants utilisés	80
3.3.	Imprégnation de la résine dans les tapis de VACNTs par mise sous vide, à température contrôlée, en étuve 81	
3.4.	Séparation du substrat de croissance sur plaque réfrigérée	83
3.5.	Résultats de transfert par le nouveau procédé	86
3.5.1.	Taux de transfert de VACNTs sur le pré-imprégné	86
3.5.2.	Structures microscopiques des échantillons de pré-imprégné avec tapis de VACNTs transférés	90
3.6.	Drapage et consolidation des matériaux composites stratifiés avec tapis de VACNTs	92
3.6.1.	Schémas de drapage des matériaux composites stratifiés	92
3.6.2.	Consolidation des composites nano-structurés	94
3.6.3.	Observations microscopiques des sections d'échantillons de composites stratifiés consolidés	97
3.7.	Changement d'échelle du procédé de transfert des tapis de VACNTs à la surface du pré-imprégné	101
3.8.	Conclusion	105

3.1. Objectifs du nouveau procédé de fabrication

Au chapitre précédent, l'étude du transfert des VACNTs à la surface du pré-imprégné unidirectionnel M55J/M18 a été effectuée à petite échelle avec le dispositif TIMA (cf. section 2.3.1 du chapitre 2). Dans ce troisième chapitre, une évolution du procédé de transfert des mêmes tapis de VACNTs sur le même pré-imprégné est proposée dans l'objectif principal de permettre la fabrication d'échantillons de plus grande dimension. Le nouveau procédé est basé sur une imprégnation sous vide et conserve le principe de maîtrise de la montée capillaire de la résine du pré-imprégné dans les tapis de VACNTs.

L'intérêt du nouveau procédé d'imprégnation sous vide se trouve notamment dans les points suivants, par rapport à la méthode du chapitre 2 :

- L'évolutivité du transfert : permettre une échelle d'imprégnation qui ne soit plus limitée à la faible surface de la presse TIMA ;
- L'homogénéité de la pression : permettre une répartition de pression à la surface de l'échantillon plus homogène que sur la presse TIMA ;
- Un faible gradient de température : réduire l'écart de température entre la face supérieure du substrat en alliage d'aluminium et la face inférieure du pré-imprégné ;
- L'absence d'utilisation d'une pâte thermique : suppression du risque de contamination de la surface de contact entre les VACNTs et le pré-imprégné.

Un schéma de principe du nouveau procédé est donné en Figure 3.1. Il est basé sur une mise sous bache à vide d'un empilement plaque support / film démoulant / pré-imprégné / tapis de VACNTs / substrat aluminium.

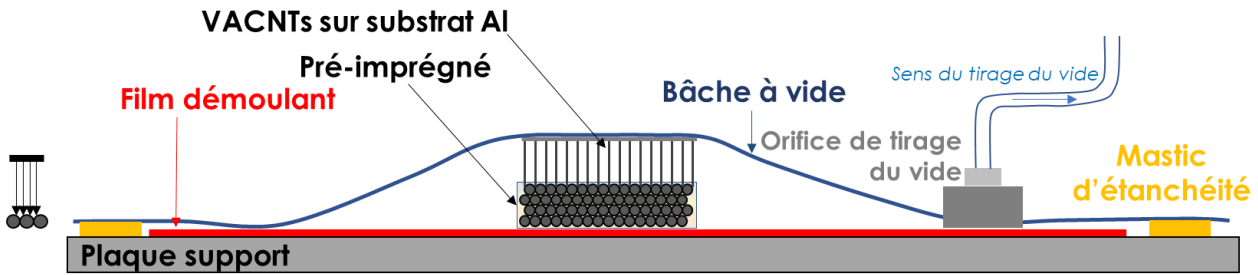


Figure 3.1 : Schéma de principe du procédé de mise au contact et d'imprégnation partielle sous vide d'un tapis de VACNTs à la surface d'un pré-imprégné.

Les deux autres objectifs importants du chapitre sont de développer les deux dernières étapes essentielles du procédé d'élaboration des composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés, c'est-à-dire de mettre au point des protocoles répétables :

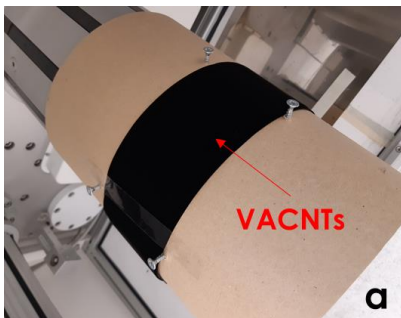
- de séparation du substrat de croissance des VACNTs, ici en alliage d'aluminium, une fois l'imprégnation du tapis réalisée,
- de consolidation des composites stratifiés avec tapis de nanotubes verticalement alignés.

3.2. Matériaux constituants utilisés

Le pré-imprégné utilisé pour le transfert reste le M55J/M18 étudié au chapitre 2 (cf. section 2.2 du chapitre 2).

Les tapis de VACNTs sont extraits d'un nouveau rouleau de tapis de VACNTs fourni par NawaTechnologies [84], après croissance par le procédé de synthèse CVD - Roll-to-roll (R2R), sur le même substrat de croissance en alliage d'aluminium que celui considéré au chapitre 2. Les principales caractéristiques de ce rouleau de tapis sont les suivantes :

- Taille : $70 \times 4000\text{mm}^2$;
- Hauteur moyenne des VACNTs : $20\mu\text{m}$;
- Densité surfacique : $6,428 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$;
- Par rapport aux tapis de VACNTs fournis précédemment (cf. chapitre 2), l'adhésion des VACNTs au substrat de croissance est plus faible (cf. Figure 3.2b), ce qui favorise la séparation du substrat des VACNTs après l'étape d'imprégnation.



Recettes	Effort limite d'adhésion
R1909091-G1(ref)	100%
R1909091-F1(ref)	88%
R2R-20	61%

Figure 3.2 : (a) Bande de tapis de VACNTs après croissance par la méthode roll-to-roll (NawaTechnologies) sur un substrat en alliage d'aluminium ; (b) Effort limite d'adhésion (déterminé sur 1cm^2) entre les VACNTs et le substrat de croissance pour la recette utilisée pour le nouveau procédé (recette R2R-20), effort plus faible comparé aux valeurs des recettes précédentes.

La Figure 3.3 présente des images MEB des VACNTs de la recette R2R-20 sur substrat de croissance Al. Les nanotubes de cette recette sont bien alignés verticalement et leur hauteur moyenne dans la zone d'observation vaut 24 μ m environ.

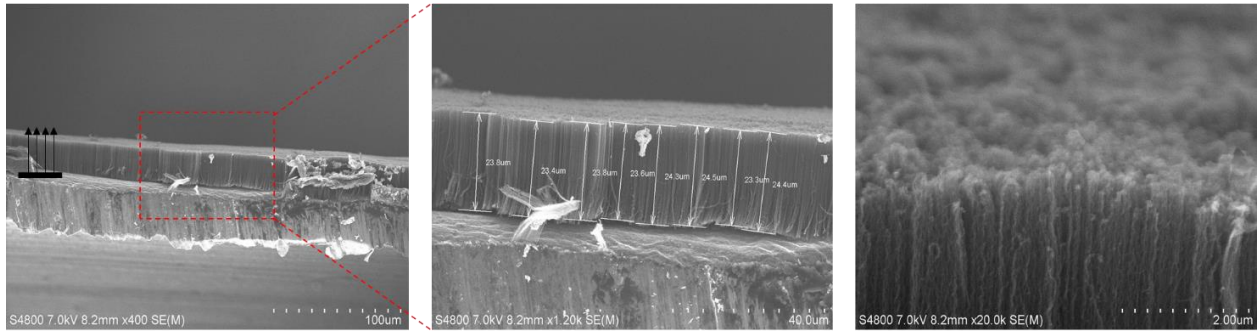


Figure 3.3 : Images MEB de tapis de VACNTs élaborés par la recette R2R-20, fournisseur NawaTechnologies.

3.3. Imprégnation de la résine dans les tapis de VACNTs par mise sous vide, à température contrôlée, en étuve

Ce nouveau procédé de mise au contact et d'imprégnation consiste en plusieurs étapes présentées en Figure 3.4 :

- Mise en place d'un ou plusieurs échantillons de pré-imprégné sur une plaque (cf. Figure 3.4a) ;
- Positionnement de tapis de VACNTs à la surface des échantillons de pré-imprégné (cf. Figure 3.4a) ;
- Mise sous vide de l'empilement (1bar en continu, sous bâche à vide) ;
- Mise en étuve à 60°C de l'empilement maintenu sous vide. Il est posé sur une autre plaque en aluminium déjà déposée en étuve pour favoriser le transfert thermique dans les échantillons par conduction. Comme illustré en Figure 3.4b, l'empilement est instrumenté de thermocouples et des masses en acier ont été insérées dans l'étuve afin d'augmenter l'inertie thermique de l'ensemble. Le vide est maintenu pendant la chauffe ;
- Sortie de l'empilement de l'étuve pour son refroidissement (cf. Figure 3.4c) : l'empilement est transféré sur une plaque d'aluminium massive posée au sol pour accélérer le refroidissement de l'ensemble jusqu'à la température ambiante ;
- Retour à pression atmosphérique, extraction puis conservation des échantillons à -24°C.

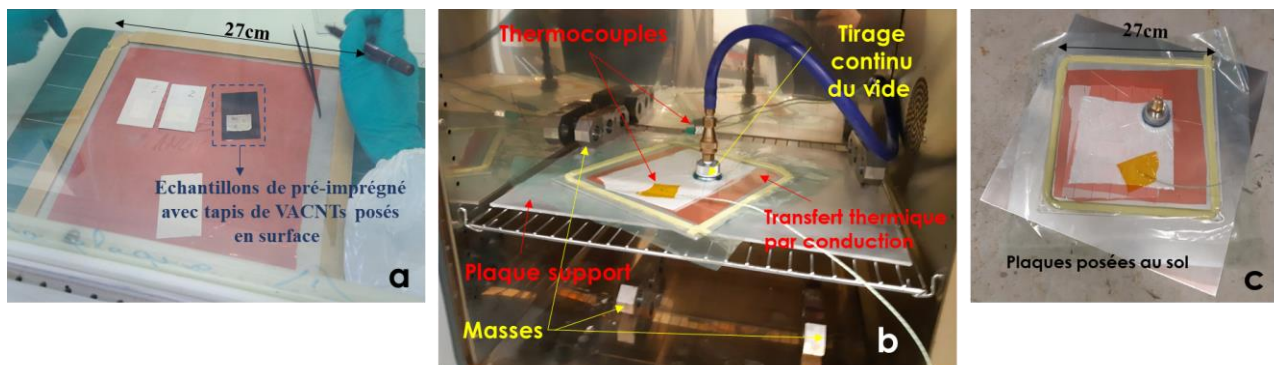


Figure 3.4 : Étapes du nouveau procédé de mise au contact et d'imprégnation des VACNTs: (a) Préparation des empilements sur un cadre aluminium carré de 27cm de côté ; (b) Mise en place de l'empilement en étuve; (c) En fin de procédé, refroidissement de l'empilement posé au sol.

De premiers essais instrumentés ont été réalisés pour valider les phases de montée et descente de la température. Deux thermocouples ont été insérés dans l'empilement et un troisième dans l'étuve pour suivre des profils de température en fonction du temps pendant le procédé d'imprégnation en étuve. Le premier est collé à la surface de la plaque de support pour enregistrer la température dans l'étuve ($T_{étuve}$), le deuxième est collé à proximité immédiate d'un échantillon ($T_{échantillon}$) entre le film démoulant et la bache à vide, le troisième est collé au-dessus de la bache à vide (T_{bache} – cf. Figure 3.4b). La Figure 3.5 donne des exemples de trois profils thermiques obtenus sur un échantillon. Les résultats indiquent un écart maximum de 3°C entre la température de la bache et celle de l'échantillon durant les 30 premières minutes du cycle, c'est-à-dire durant la montée en température de l'empilement. Au-delà de cette durée, l'écart entre ces deux températures devient négligeable. Après avoir établi la relation entre $T_{échantillon}$ et T_{bache} , les empilements ont ensuite été instrumentés d'un seul thermocouple au niveau de la bache qui permet de réduire le risque de fuite pendant la mise sous vide et d'éviter une contamination des thermocouples par la résine ou par les nanotubes. Le suivi de $T_{étuve}$ est maintenu.

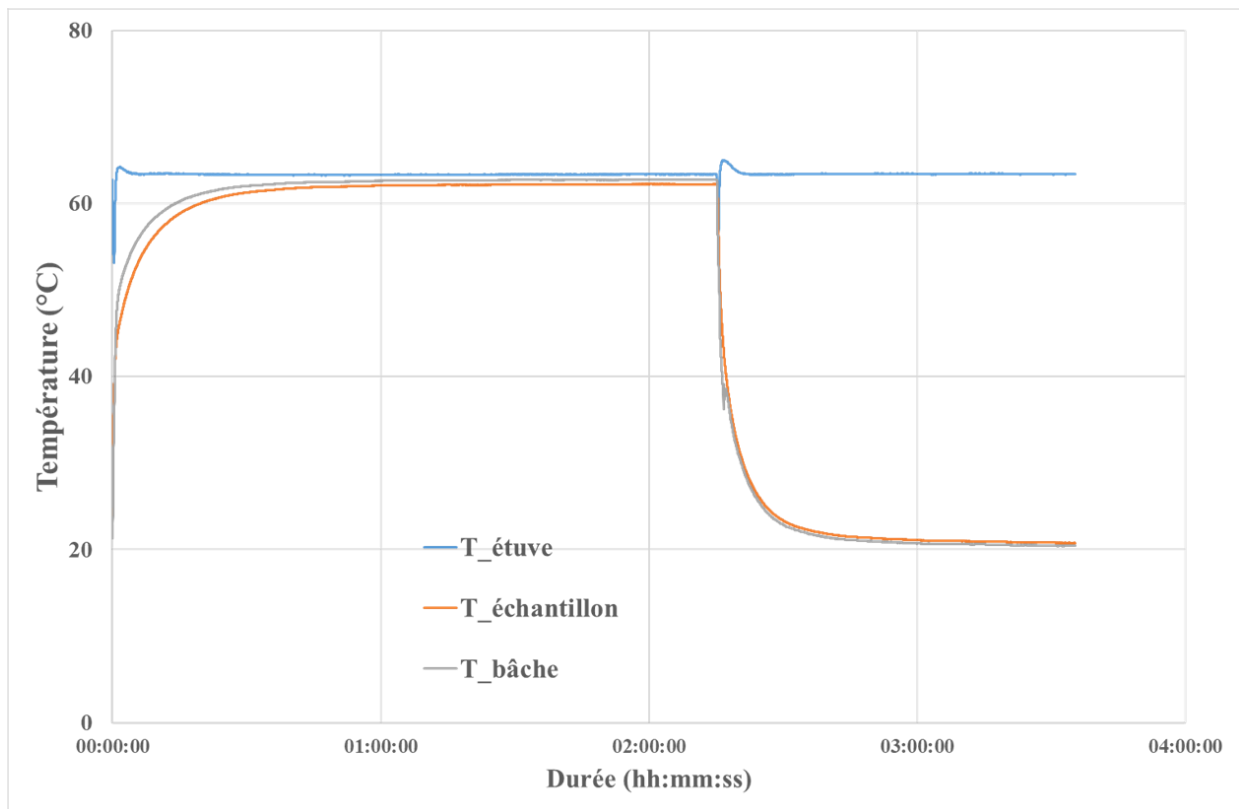


Figure 3.5 : Profils de température enregistrés au niveau de l'étuve, de la bache et d'un échantillon lors d'un cycle d'imprégnation sous vide et en étuve.

Des essais de répétabilité ont également été effectués et ont montré des évolutions de profils thermiques à la chauffe et au refroidissement très proches. Les résultats en température sont donc les suivants : la température de la bache atteint 55°C après 5 minutes de chauffe, 60°C autour de 15 minutes, et se stabilise entre 62-63°C après 25 minutes.

Dans l'intervalle de durée variant de 5 minutes à 20 minutes, il existe un faible écart entre la température de bache (55°C – 61°C) et la température de l'étuve (63°C de chauffe). Afin de faciliter la dénomination des échantillons, on considère que la température pendant le procédé d'imprégnation est à 60°C, ce qui donne par exemple : (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D80min).

La montée en température au sein de l'échantillon pendant l'imprégnation est différente entre les deux procédés. Dans l'étuve, le gradient de température entre le pré-imprégné et le substrat du tapis est faible, mais la chauffe est plus lente. Dans le cas du dispositif TIMA, la chauffe est plus rapide, mais le gradient dans l'épaisseur est de plusieurs dizaines de degrés tout au long de l'imprégnation, la température de chauffe est imposée uniquement du côté du substrat (cf. section 2.3.1 du chapitre 2). Ces différences dans la montée en température des échantillons, auxquelles s'ajoutent des différences de répartition de pression entre les deux procédés d'imprégnation, entraînent des différences dans les résultats de transfert. Les résultats de transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné par le procédé de mise sous vide sont présentés dans la partie suivante.

3.4. Séparation du substrat de croissance sur plaque réfrigérée

Au vu des résultats du chapitre précédent, il a été montré le besoin de maîtriser et diminuer la température de l'échantillon lors de la séparation. En effet, une faible température permet de figer la résine et augmente l'efficacité des transferts. Pour cela, une plaque métallique réfrigérée par une circulation d'eau refroidie dans un serpentin de cuivre est utilisée. Il est à noter la présence éventuelle de condensation de vapeur d'eau en cas de faible température, pouvant polluer le matériau. L'objectif de l'étape de séparation dans ce chapitre est de déterminer une température de surface de séparation correcte pour garantir l'efficacité de transfert tout en évitant la condensation d'eau sur l'échantillon.

Pour ce faire, plusieurs étapes sont effectuées :

- Sur la plaque réfrigérée, détermination du point de rosée et choix d'une température de consigne constante légèrement supérieure ;
- Mise en place du cylindre sur la plaque réfrigérée pour atteindre la température du cylindre souhaitée ;
- Sortie des boîtes d'échantillons nanostructurés scellées du congélateur et dépose de ces boîtes scellées sur la surface de la plaque réfrigérée pour amener les échantillons à la température de la plaque ;
- Séparation des VACNTs de leur substrat de croissance ;
- Rangement des échantillons dans une boîte scellée et conservation au congélateur.

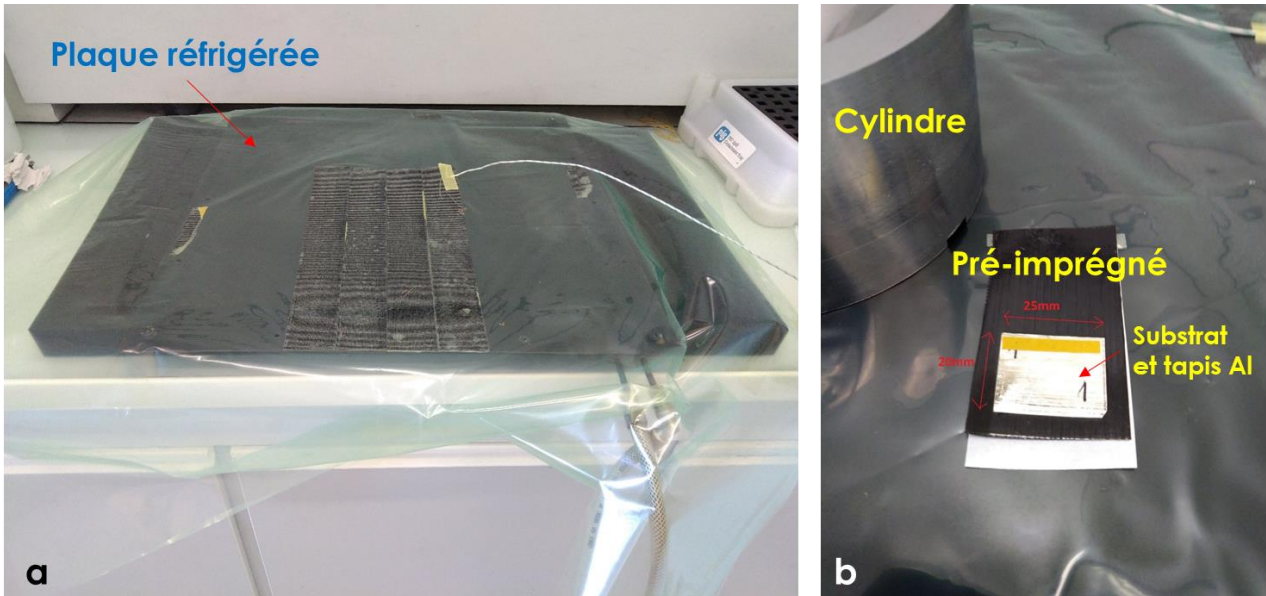


Figure 3.6 : (a) Plaque réfrigérée, (b) Ensemble des éléments nécessaires à l'opération de séparation [cylindre en acier, échantillon (pré-imprégné + tapis de VACNTs imprégné + substrat en alliage d'aluminium)] déposé sur la plaque réfrigérée.

Comme l'opération de séparation se fait avec un cylindre (cf. section 2.3.2 du chapitre 2) dans un local non refroidi (température ambiante aux alentours de 20°C), afin de s'assurer que la température de l'échantillon reste stable pendant l'opération, un test de vérification des températures a été réalisé. Le problème consiste essentiellement à gérer la température du cylindre : homogénéité des températures dans le cylindre et faibles écarts de température pendant la durée de la séparation. Le cylindre a donc été instrumenté et posé sur la plaque réfrigérée (refroidissement par circulation d'eau à partir d'un bain thermostaté). Trois thermocouples ont été placés à la surface du cylindre (Figure 3.7), à des distances croissantes de la surface de contact avec la plaque (0,8 ; 2,7 et 4,8cm). La Figure 3.8 montre l'évolution des températures de la plaque réfrigérée et du cylindre. Lorsque l'ensemble est à l'équilibre, la température du cylindre est de 15°C environ avec un écart de température limité à 1,3°C entre le thermocouple inférieur et le thermocouple supérieur.

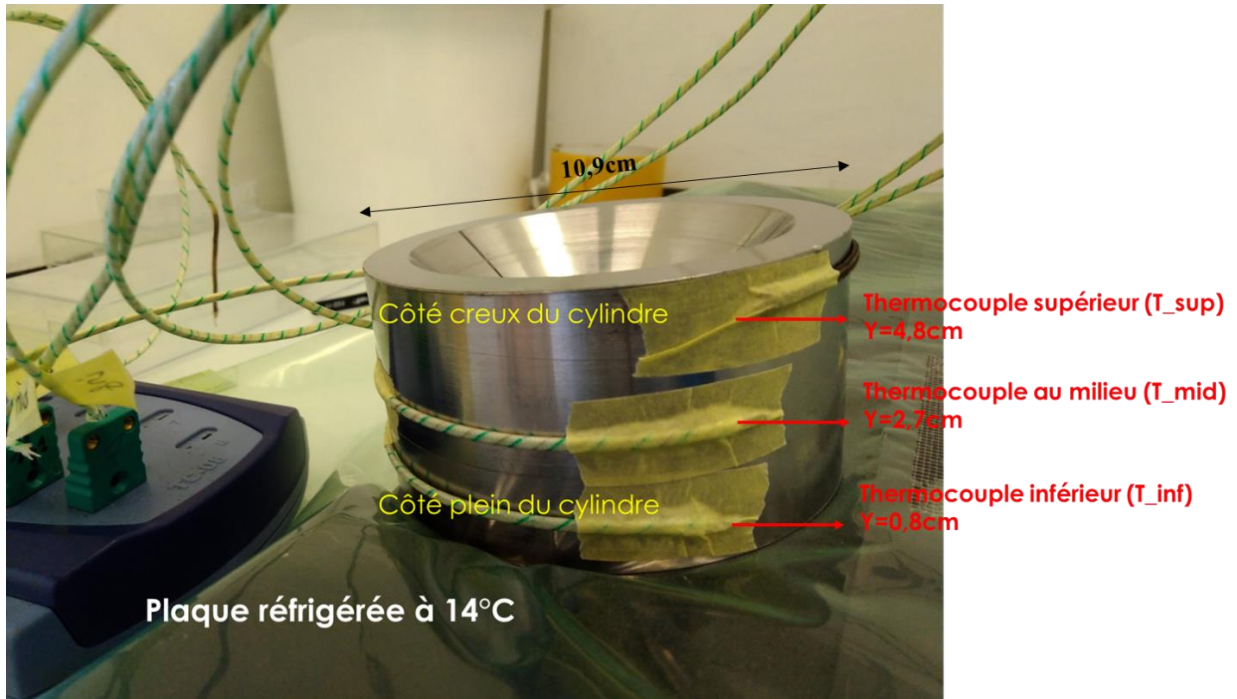


Figure 3.7 : Instrumentation du cylindre de séparation en acier de petite taille (diamètre de 10,9cm ; hauteur de 5,6cm) pour la mesure de profils thermiques en trois points (trois valeurs de distance par rapport à la surface supérieure de la plaque réfrigérée) de la surface du cylindre placé sur la plaque réfrigérée à 14°C.

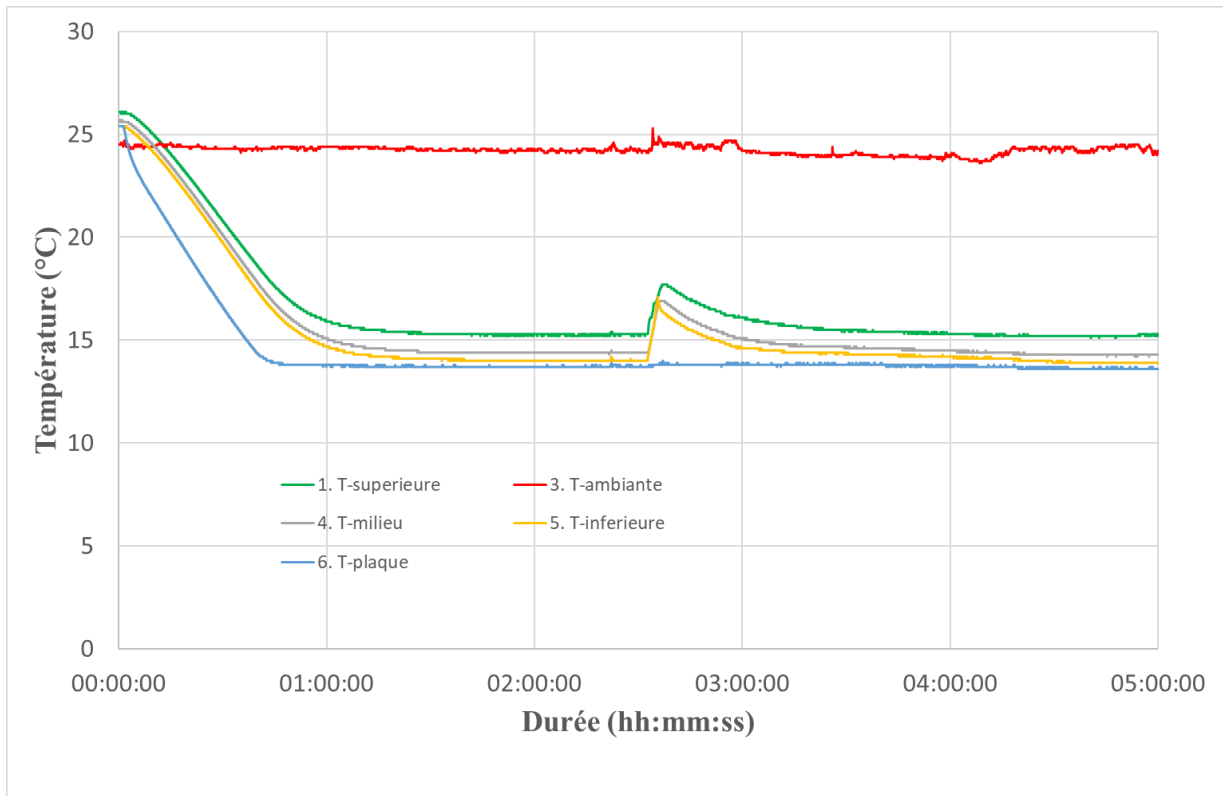


Figure 3.8 : Profils de température lors du refroidissement de la plaque réfrigérée et du cylindre de séparation, en amont de la phase de séparation du substrat en alliage d'aluminium.

Pour une température ambiante de 24°C, la température de la plaque réfrigérée devient stable et proche de 14°C après 50 minutes de démarrage du bain thermostaté et la température moyenne de la surface du cylindre se stabilise vers 15°C après 1h15min environ. Après 2h30 de refroidissement, une simulation de l'opération de séparation de 3 minutes a été réalisée pour quantifier l'évolution des températures induite. Elle consiste à prendre en main le cylindre, le mettre en place sur l'échantillon, le rouler pour séparer le substrat. On constate une hausse limitée à 3°C sur le cylindre. On observe également que la température de la surface du cylindre se stabilise à nouveau vers 15°C après moins de 20 minutes lorsqu'on repose le cylindre sur la table réfrigérée.

En outre, il a été constaté pour les conditions les plus critiques l'apparition de condensation se faisait à partir d'une température de la plaque de 14°C (point de rosée). Ainsi, pour la suite de l'étude, la température de la plaque a été fixée à 16°C pour l'ensemble des étapes de séparation.

À partir de ces mesures de températures et observations, pour garantir une bonne répétabilité du transfert grâce à la maîtrise de la température de surface, tout en évitant la condensation d'eau, les paramètres suivants ont été fixés pour procéder à l'opération de séparation du substrat en alliage d'aluminium :

- Température imposée de la plaque à 16°C (2°C au-dessus de la température d'essai de 14°C pour éviter la condensation d'eau) ;
- Avant la première séparation d'une campagne, attente du refroidissement de la plaque et du cylindre sur une durée de 1h15min à partir de la mise en route du bain thermostaté ;
- Sortie des échantillons du congélateur et pose sur la surface de la plaque réfrigérée. Attente de l'augmentation de la température des échantillons jusqu'à la température de la plaque réfrigérée ;
- Après la première séparation d'une campagne, attente du refroidissement du cylindre sur une durée de 20 minutes minimum, à partir de la pose du cylindre sur la plaque.

3.5. Résultats de transfert par le nouveau procédé

3.5.1. Taux de transfert de VACNTs sur le pré-imprégné

Afin de déterminer les conditions optimales pour un bon transfert, la température de consigne a été maintenue à 60°C et la durée d'imprégnation a été variée entre 5 et 80 minutes.

21 échantillons ont été testés par le procédé d'imprégnation sous vide et en étuve. Le Tableau 3-1 présente l'ensemble de ces échantillons avec leurs noms, dimensions, paramètres d'imprégnation et séparation, ainsi que les taux de transfert. Pendant l'imprégnation, la pression exercée sur la surface des échantillons vaut 1bar sous vide, la température de 60°C est générée dans l'étuve. La séparation des échantillons est effectuée par le cylindre métallique frais, précédemment posé sur la plaque réfrigérée à 16°C. TdT, TdR sont respectivement le taux de transfert et le taux de reste (cf. section 2.3.3 du chapitre 2).

Nom	Durée (min)	Température (°C)	Taux de transfert	Taux de reste	TdT+TdR
A1*	2	20 - ambiante	88,3%	13,9%	102,1%
A2		12 - ambiante	56,0%	45,9%	101,9%
A3		12 - ambiante	67,0%	30,3%	97,3%
A4		12 - ambiante	47,1%	53,5%	100,6%
B1*	5	60	82,3%	8,4%	90,7%
B2		60	80,2%	15,0%	95,2%
B3		60	81,9%	11,6%	93,4%
C1	10	60	89,4%	9,7%	99,0%
C2		60	83,5%	11,2%	94,7%
C3		60	85,0%	12,7%	97,7%
D1*	15	60	69,6%	23,9%	93,5%
D2		60	79,9%	14,1%	94,0%
D3		60	82,0%	10,3%	92,3%
D4		60	88,6%	10,4%	99,0%
D5		60	87,7%	9,3%	96,9%
E1	20	60	88,0%	5,5%	93,5%
E2		60	87,6%	7,3%	94,9%
E3		60	85,5%	10,1%	95,6%
F1	80	60	86,6%	8,1%	94,7%
F2		60	86,1%	10,0%	96,1%
F3		60	83,6%	4,7%	88,3%

Tableau 3-1 : Les résultats de transfert des tapis de VACNTs de recette **R2R-20** de taille $20 \times 25 \text{ mm}^2$ à la surface du pré-imprégné **M55J/M18** (les * à côté du nom de certains échantillons indiquent que la taille des tapis est plus petite ou égale à $10 \times 25 \text{ mm}^2$).

Les données du Tableau 3-1 et de la Figure 3.9 montrent que le taux de transfert est répétable pour chaque durée de chauffe supérieure ou égale à 5 minutes. À partir de cette durée, le taux de transfert pour cette recette R2R-20 se trouve dans l'intervalle 80% - 90% (sauf un test à 70% pour 15 min de chauffe). À l'échelle macroscopique, il peut donc être considéré que le taux de transfert résultant de ce procédé est élevé, répétable, et ne dépend pas de la durée du palier isotherme en étuve, dans l'intervalle 5min – 80min.

Le taux de transfert à 2 minutes d'imprégnation à la température ambiante (entre 12°C et 20°C) n'est pas répétable. Cela s'explique non seulement par une durée d'imprégnation très limitée (2 minutes) mais également par une faible température qui ne permet pas une viscosité suffisamment basse de la résine pour une montée capillaire partielle suffisante. La section 3.5.2 consolidera cette affirmation.

La somme $TdR + TdT$ vaut approximativement 100%. Ce résultat montre qu'il n'y a pas de résidus de VACNTs adhérents au substrat de croissance après le transfert et que le programme d'analyse d'images fonctionne bien dans nos cas d'études.

La nouvelle recette R2R-20 de tapis de VACNTs permet bien d'obtenir un taux transfert efficace (supérieur à 80%). La durée de chauffe de 10 minutes assure un transfert élevé et stable (86% en moyenne) et la température de l'échantillon après 10 minutes de chauffe atteint environ 60°C.

Pour les manipulations suivantes, la recette R2R-20 est utilisée pour un procédé d'imprégnation en étuve (60°C) de 10 minutes de chauffe.

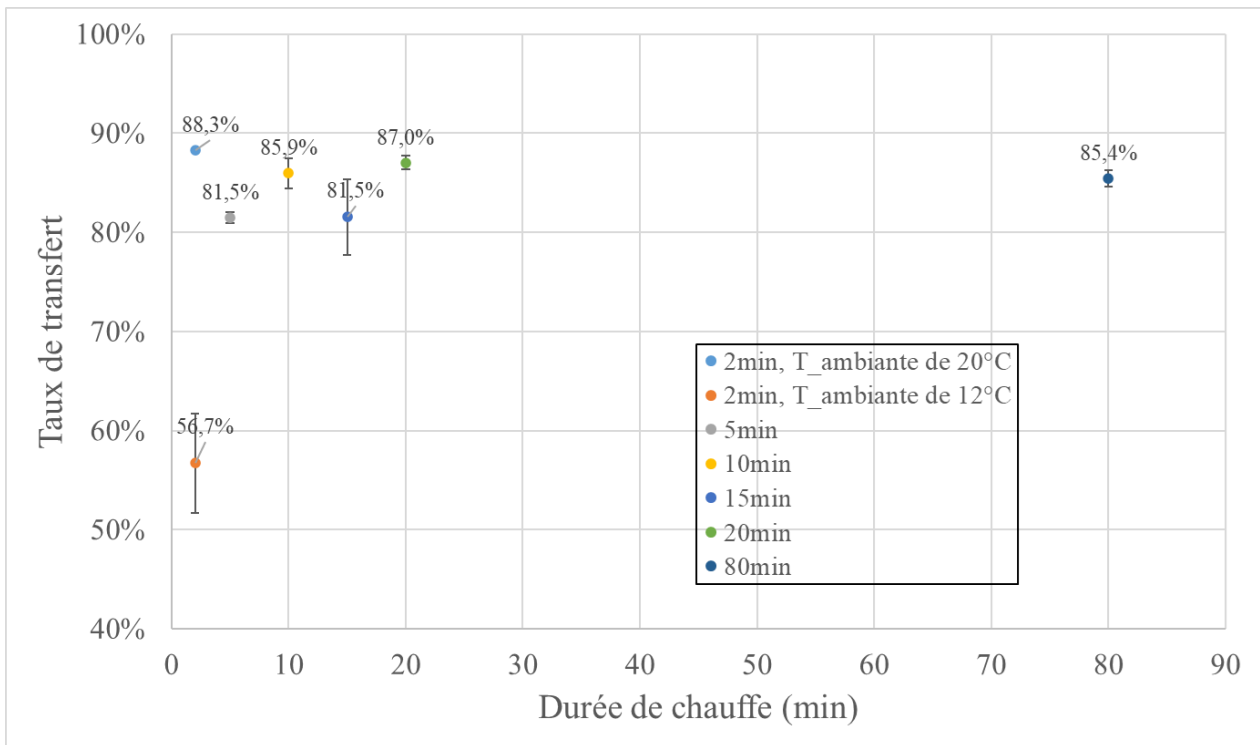


Figure 3.9 : Évolution du taux de transfert des VACNTs de recette R2R-20 en fonction de la durée du palier isotherme en étuve à 60°C.

La Figure 3.10 présente des photos de la surface du pré-imprégné (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D15min) avant et après le transfert du tapis de VACNTs. En ce qui concerne le pré-imprégné, les zones en gris clair correspondent à des zones pauvres en résine en surface alors que les zones en gris foncé sont riches en résine. Ces observations sont corroborées par les images MEB de la Figure 2.2, qui permettent également de visualiser, à une échelle microscopique, les hétérogénéités de répartition de la résine au niveau de la surface du pré-imprégné unidirectionnel M55J-M18, avant transfert de VACNTs. Une alternance de bandes riches en résine et de bandes avec absence de résine est à nouveau mise en évidence, les bandes étant parallèles à l'axe des fibres.

La comparaison des images A et B de la Figure 3.10 permet de constater que les zones initialement pauvres en résine sont peu ou pas couvertes par des VACNTs après transfert. Par ailleurs, sur l'image B, après le transfert, on observe une zone gris clair tout autour du tapis qui n'existait pas sur le pré-imprégné seul avant transfert. Elle correspond à une zone pauvre en résine due à la migration de la résine dans les VACNTs du tapis lors de la phase d'imprégnation.

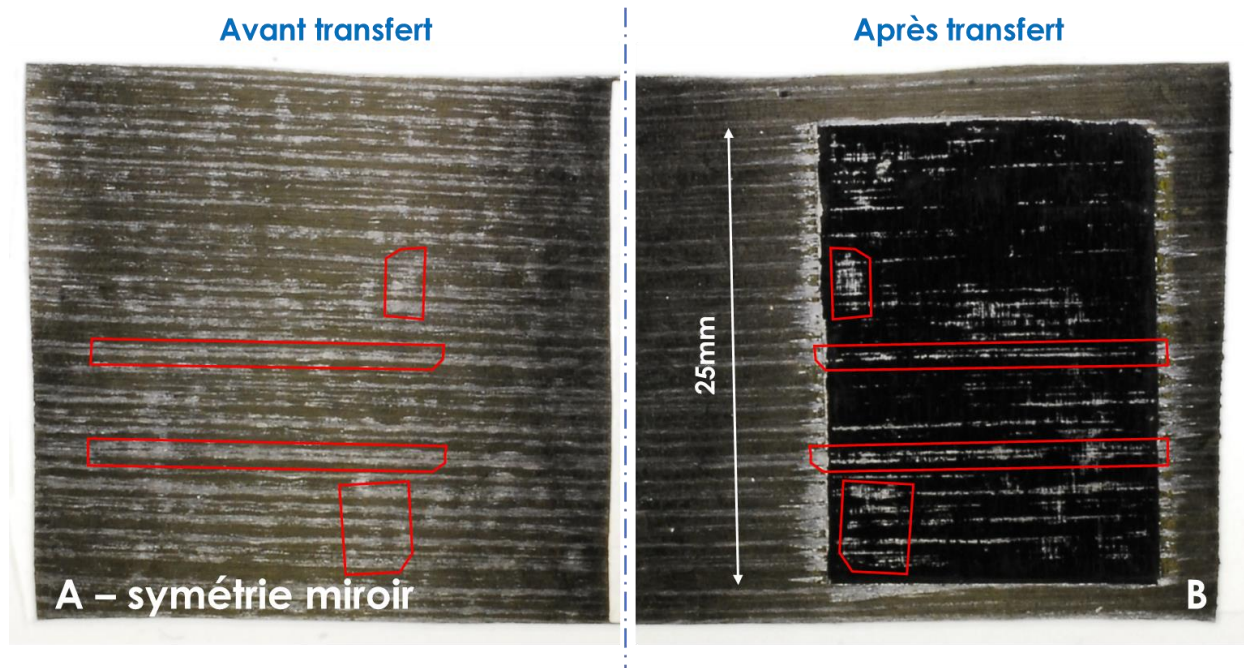


Figure 3.10 : Échantillon D5 (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D15min). Même surface de pré-imprégné (A) avant et (B) après le transfert d'un tapis de VACNTs. Les deux images sont présentées en symétrie miroir afin de faciliter leur comparaison. Les rectangles rouges encadrent des zones où le transfert est faible.

Les images MEB de la Figure 3.11 montrent une forêt de VACNTs (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D10min) transférée à la surface du pré-imprégné. Le taux de transfert local est élevé, à l'exception des zones du pré-imprégné initialement non couvertes par de la résine. Quelques bandes sans VACNTs et orientées parallèlement aux fibres sont ainsi mises en évidence.

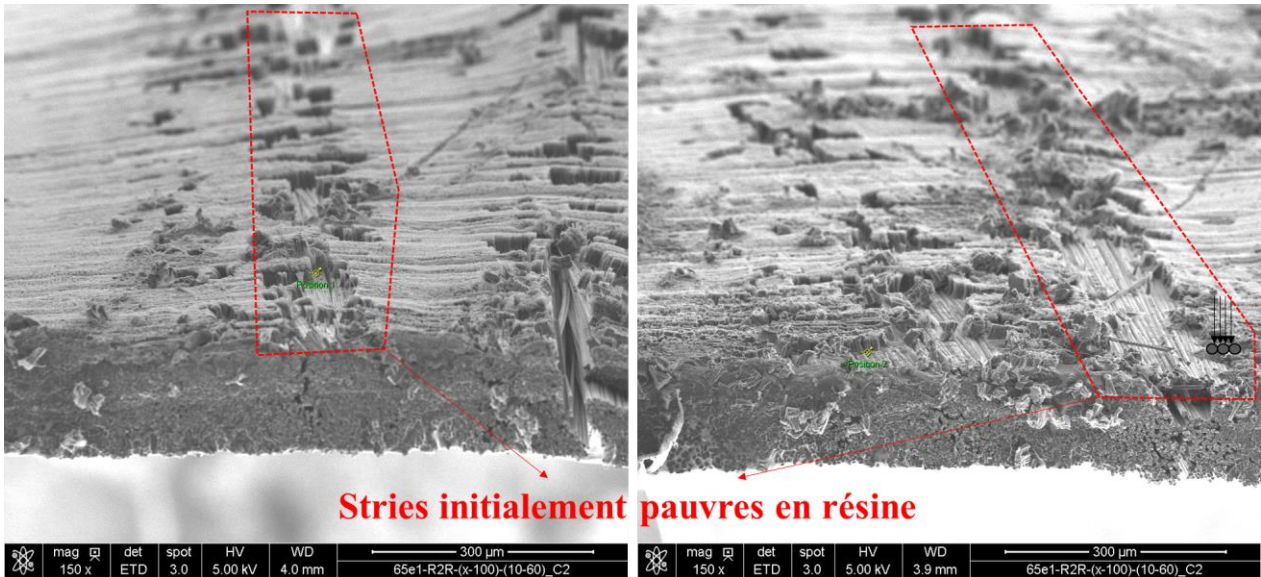


Figure 3.11 : Échantillon C1 (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D10min) - Observation de l'absence de VACNTs aux endroits des stries initialement pauvres en résine à la surface du pré-imprégné M55J/M18 (images MEB), absence de VACNTs transférés sur ces stries pour manque d'adhérence résine – VACNTs.

Ainsi, la répartition hétérogène de la résine à la surface de ce pré-imprégné ne permet pas d'atteindre un taux de transfert de 100%. Néanmoins, le procédé mis en place permet des valeurs de taux de transfert élevées et stables dans l'intervalle 80%-90%.

3.5.2. Structures microscopiques des échantillons de pré-imprégné avec tapis de VACNTs transférés

Cette sous-section a pour objectif d'observer la structure microscopique des VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné pour différentes valeurs des paramètres du procédé de transfert. Trois configurations sont considérées :

- Échantillon F1 (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D80min) ;
- Échantillon C1 (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T60°C/P1bar/D10min) ;
- Échantillon A1 (VACNTs-R2R-20/M55J-M18)/(T20°C/P1bar/D2min).

Deux principaux critères d'observation sont considérés : la morphologie des VACNTs après le procédé d'imprégnation sous pression de 1bar et le niveau d'imprégnation de la résine dans les tapis de VACNTs, représenté par la hauteur de montée capillaire. Les observations selon ces critères et les résultats du taux de transfert à grande échelle sont utilisés pour déterminer les paramètres du procédé d'imprégnation qui seront utilisés pour imprégner et transférer les VACNTs à plus grande échelle.

La Figure 3.12 présente une zone représentative d'une forêt de VACNTs de l'échantillon F1 : les VACNTs gardent leur morphologie verticale après le procédé d'imprégnation. De plus, on observe que la résine M18 imprègne le tapis de VACNTs sur toute sa hauteur, du fait du long temps de maintien de 80 minutes à 60°C.

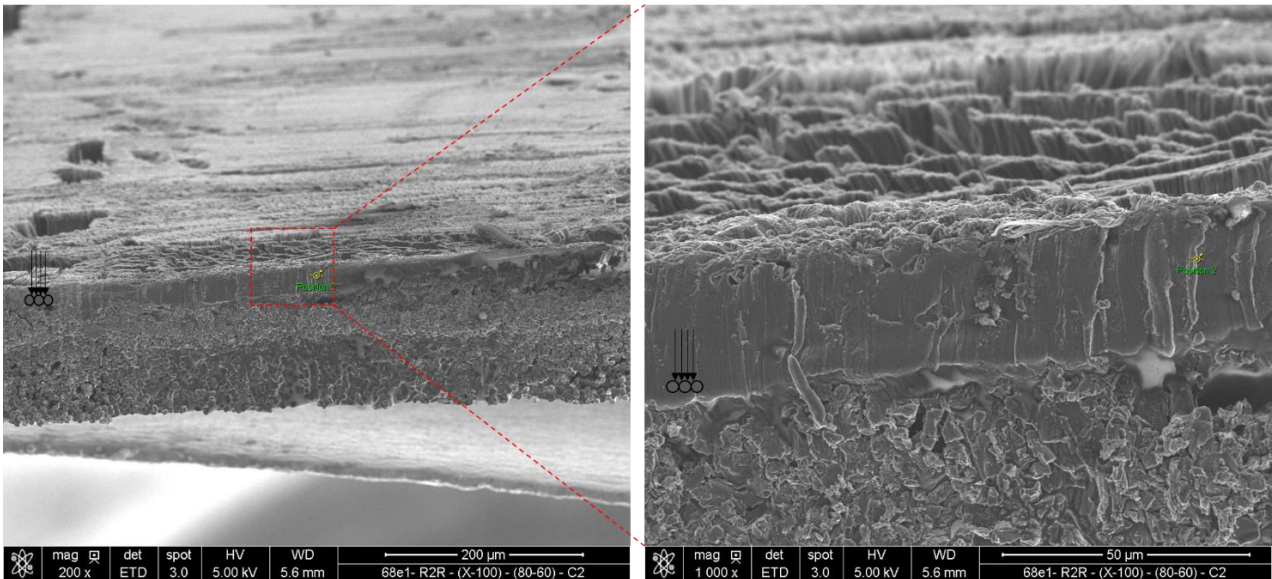


Figure 3.12 : Échantillon F1 - Structure microscopique d'un pli de composite nano-structuré après imprégnation à 60°C, durant 80 minutes, sous vide de 1bar.

Des images MEB de l'échantillon C1 sont présentées en Figure 3.13. Le taux de transfert local est élevé et les VACNTs conservent globalement leur morphologie initiale, même si un léger flambement est observé et peut être attribué à la faible pression appliquée (1bar). Une montée partielle de résine est mise en évidence, avec une limite située environ à 10µm de la forêt de VACNTs. La zone imprégnée est caractérisée par sa densité et le caractère rectiligne des nanotubes alors que la zone non imprégnée, ou zone sèche, est caractérisée par la forme ondulée des nanotubes et la porosité entre les nanotubes. La partie inférieure de la figure B montre une zone locale riche en résine et la surface de résine n'est pas lisse comme à son état initial (cf. Figure 2.2 du chapitre 2). Les VACNTs ont été enlevés de cette surface en raison d'une part de la faible adhérence entre les extrémités des VACNTs et la résine et d'autre part de l'endommagement local provoqué par la découpe au scalpel.

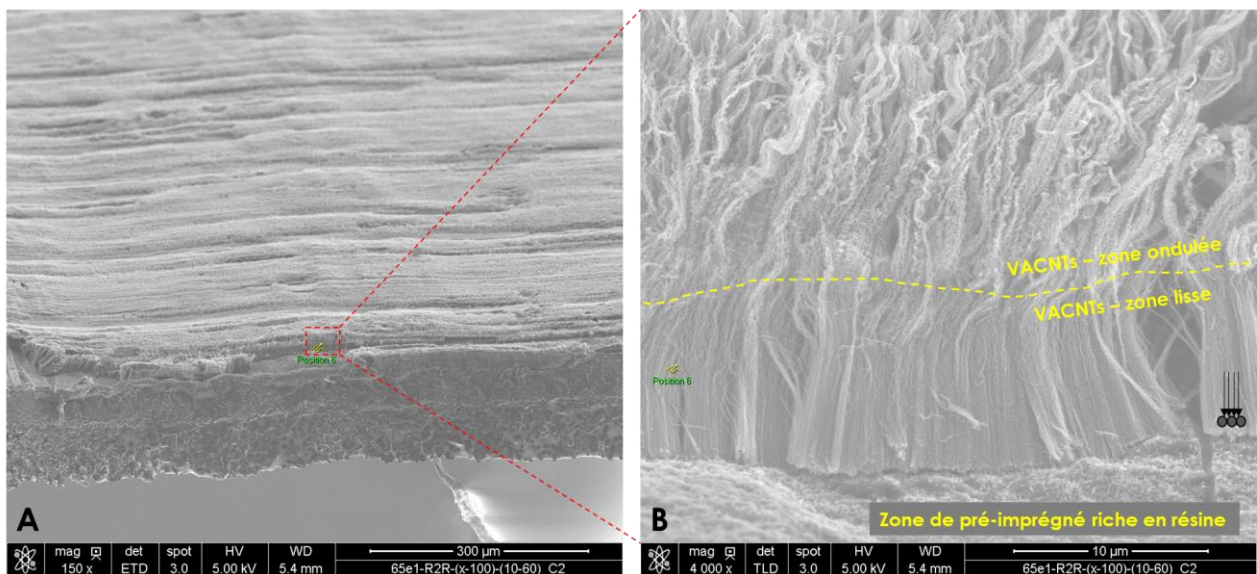


Figure 3.13 : Échantillon C1 - Structure microscopique d'un pli de composite nano-structuré après imprégnation à 60°C, durant 10 minutes, sous vide de 1bar.

Des images MEB de l'échantillon T20°C/P1bar/D2min sont présentées sur la Figure 3.14. La hauteur de montée capillaire au niveau de têtes des nanotubes apparaît très faible, de l'ordre de 3µm, visible par une faible coalescence des VACNTs avec la résine, du fait de la courte durée d'imprégnation et de la faible température. Comme pour les échantillons précédents, la morphologie de VACNTs reste globalement verticale même si un léger flambement lié à la pression de 1bar est constaté. Les empreintes laissées par les têtes des VACNTs lors de la séparation sont visibles à la surface de la résine de la Figure 3.14b.

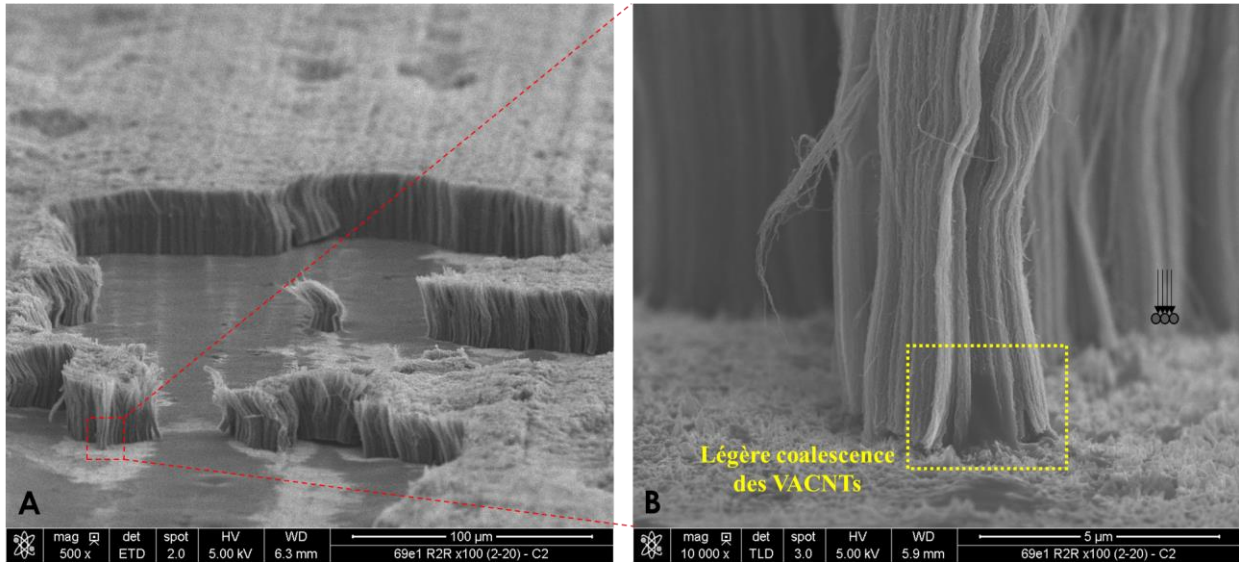


Figure 3.14 : Échantillon A1 - Structure microscopique d'un pli de composite nano-structuré après imprégnation en étuve à 20°C, durant 2 minutes, sous vide de 1bar.

À partir des observations microscopiques et des résultats de taux de transfert, les valeurs de 60°C, 10 minutes, et 1bar sont retenues pour les paramètres (température, temps de maintien, pression de vide) du procédé d'imprégnation en étuve.

3.6. Drapage et consolidation des matériaux composites stratifiés avec tapis de VACNTs

Dans la réalisation d'un composite stratifié hybride, l'étape suivant le transfert des VACNTs sur le pré-imprégné est la consolidation. Cette section est consacrée à l'étude de l'influence du procédé de consolidation sur la structure microscopique du nouveau matériau. En particulier, il s'agit d'observer si les VACNTs restent droits et perpendiculaires aux plis une fois les plis assemblés. Les matériaux (pré-imprégné et VACNTs) utilisés pour cette étude et leurs dimensions sont les mêmes qu'à la section précédente. Trois procédures de consolidation ont été envisagées et seront présentées en section 3.6.2.

3.6.1. Schémas de drapage des matériaux composites stratifiés

Trois échantillons composites stratifiés consolidés avec VACNTs sont réalisés pour cette étude, nommés K, L et M.

Les échantillons K et L sont formés de 4 plis, dont 3 plis de pré-imprégné sur lesquels des VACNTs ont été transférés. Le drapage est le suivant : $[0^{\circ}_{+VACNTs}, 90^{\circ}_{+VACNTs}, 90^{\circ}_{+VACNTs}, 0^{\circ}]$.

L'échantillon M est formé de 8 plis, dont 3 plis de pré-imprégné sur lesquels des VACNTs ont été transférés. Le drapage est le suivant : $[0^{\circ}_{+VACNTs}, 90^{\circ}_{+VACNTs}, 90^{\circ}_{+VACNTs}, 0^{\circ}, 0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ}]$. Ce

drapage à huit plis a été choisi pour faciliter la reconnaissance de l'orientation des nanotubes et pour permettre d'obtenir un échantillon plus résistant en phase de découpe et d'enrobage. La configuration de l'échantillon M permet de plus de visualiser à la fois les interfaces avec et sans VACNTs issues d'une même consolidation lors d'une même observation au microscope.

Pour chaque échantillon, l'ensemble des transferts de VACNTs sur les 3 plis a été réalisé avec les mêmes paramètres, détaillés ci-dessous et résumés dans le Tableau 3-2.

- Les VACNTs de l'échantillon K, de recette J2-33, sont transférés en appliquant une pression avec la main pour assurer le contact entre le tapis de VACNTs et le pré-imprégné. La température de contact peut être estimée à 37°C, le niveau de pression est inconnu, la durée de maintien de la pression est de 5 minutes. L'objectif de cet essai a été d'effectuer les premières manipulations de drapage, de préparation de l'échantillon et des observations microscopiques (morphologie de VACNTs, épaisseur des plis, etc.) ;
- Les VACNTs des échantillons L et M, de recette J2-33, sont transférés par le procédé de mise sous vide en étuve (section 3.3), avec une température de 60°C, un vide de 1bar et un temps de maintien de 10 minutes dans l'étuve. Les substrats de croissance Al de ces deux échantillons sont ensuite séparés par un cylindre frais sur une surface plane de température ambiante (suivant la procédure décrite au chapitre 2).

Le Tableau 3-2 donne les valeurs des paramètres d'imprégnation et les résultats de transfert. Le taux de transfert reste très varié car ces anciens échantillons n'étaient pas séparés sur la plaque réfrigérée. L'objectif premier de la consolidation de ces échantillons composites nano-structurés est de déterminer la combinaison des paramètres de consolidation en autoclave pour garder la verticalité des VACNTs post-consolidés. Les observations microscopiques sont effectuées afin d'étudier la morphologie des VACNTs.

Nom	Durée (min)	Température (°C)	Pression (bar)	TdT	TdR	TdR+TdT
K1	5	37	du doigt	(-)	(-)	(-)
K2	5	37	du doigt	(-)	(-)	(-)
K3	5	37	du doigt	(-)	(-)	(-)
L1	10	60	1	20,6%	84,8%	105,4%
L2	10	60	1	41,1%	60,0%	101,1%
L3	10	60	1	14,8%	76,7%	91,5%
M1	10	60	1	47,5%	40,6%	88,1%
M2	10	60	1	16,9%	79,5%	96,4%
M3	10	60	1	46,0%	50,6%	96,6%

Tableau 3-2 : Paramètres d'imprégnation des plis nano-structurés (VACNTs de recette J2-33). La température de 60°C est générée par l'étuve et la température de 37°C par une pression appliquée avec la main.

Le détail du positionnement des plis lors de la fabrication des échantillons consolidés est représenté dans la Figure 3.15 pour les échantillons K et L, et dans la Figure 3.16 pour l'échantillon M.

Les tapis transférés sont positionnés sur les pré-imprégnés, à des distances fixes de deux bords afin d'assurer qu'ils sont bien superposés dans l'échantillon final.

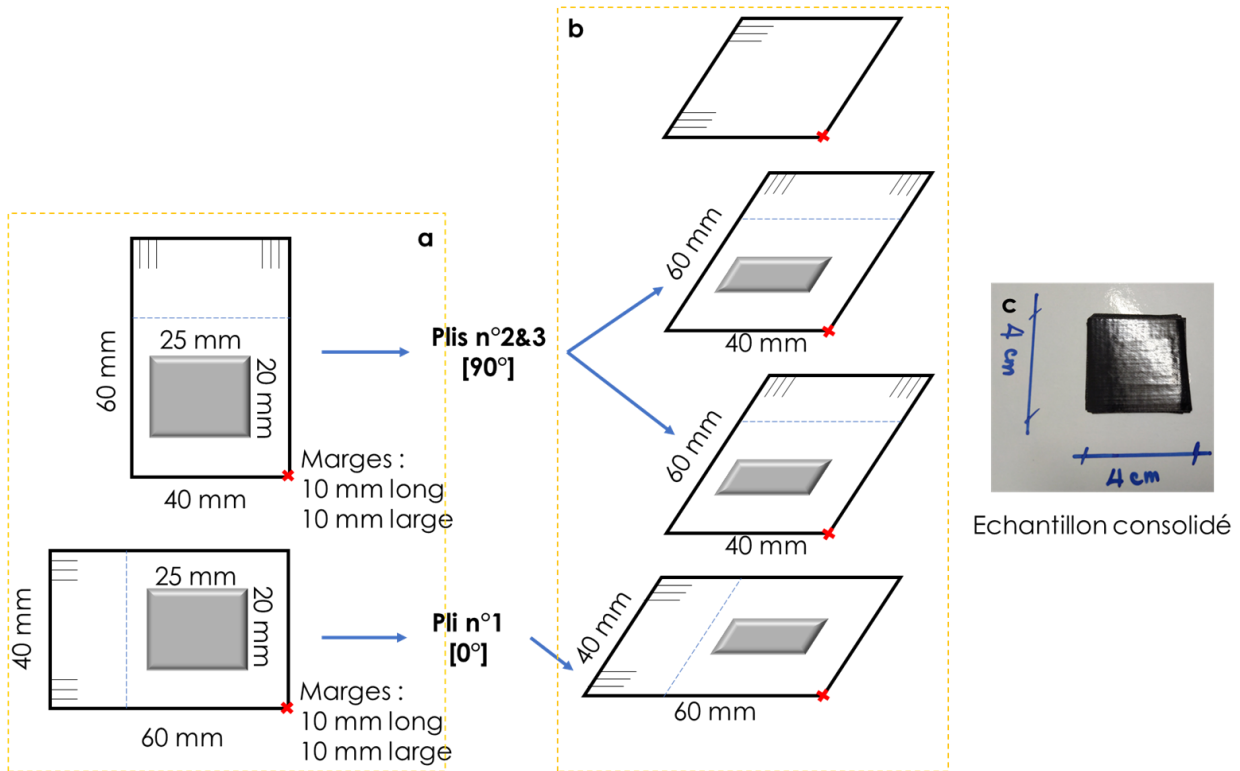


Figure 3.15 : Trois tapis de nanotubes transférés sur des plis de pré-impregné en vue de la consolidation des 4 plis du composite. (a) Plis à 0° et à 90°, avec tapis de VACNTs, (b) Schéma de drapage, (c) Exemple de l'échantillon L consolidé.

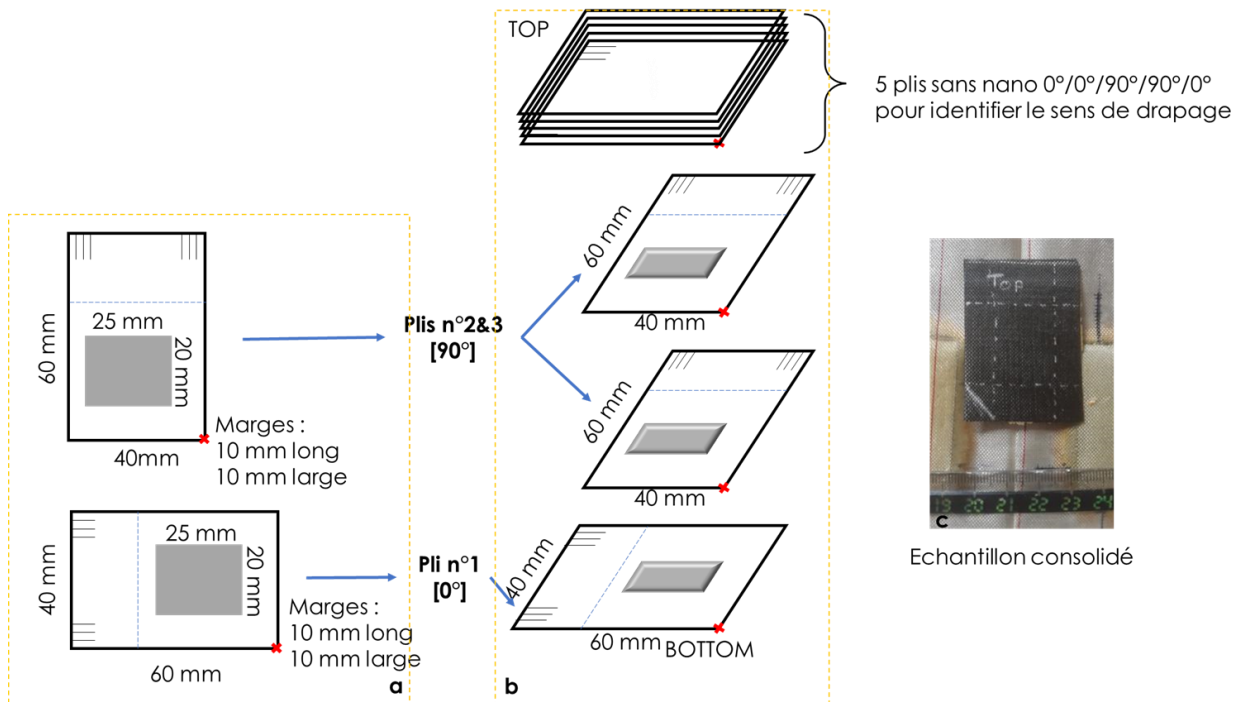


Figure 3.16 : Trois tapis de nanotubes transférés dans les plis de pré-impregné pour la consolidation des 8 plis du composite. (a) Plis à 0° et à 90°, avec tapis de VACNTs, (b) Schéma de drapage, (c) Exemple de l'échantillon M consolidé.

3.6.2. Consolidation des composites nano-structurés

La consolidation des échantillons a été effectuée de deux manières différentes, en autoclave et sur une table chauffante (cf. Figure 3.17).

Le Tableau 3-3 récapitule le choix du procédé de consolidation et le choix des cycles associés.

Échantillons	Choix du procédé de consolidation et paramètres	Remarques
K	Autoclave. Cycle standard, recommandé par le fournisseur du pré-imprégné M55J/M18.	Risque de flambement des VACNTs à cause de la pression de 8bars.
L	Table chauffante. Profil de température de consolidation identique à celui de l'échantillon K. Pression de 1 bar.	Faible pression pour préserver la morphologie des VACNTs, mais risque de porosité après consolidation.
M	Autoclave. Cycle de consolidation associant les recommandations du fournisseur du pré-imprégné et les résultats de la mise au point du procédé d'imprégnation : Palier isotherme 60°C – 15 minutes – sous vide, pression augmentée à 8 bars à la fin du palier isotherme.	Objectif de conservation de la morphologie initiale des VACNTs et d'un taux de porosité faible après la consolidation.

Tableau 3-3 : Procédés de consolidation des échantillons nano-structurés K, L, M.

Les avantages de la consolidation en autoclave résident d'une part dans le fait qu'elle permet le respect des préconisations du fournisseur du pré-imprégné en matière de pression de consolidation (jusqu'à 7bars) et de cycle de température (180°C de chauffe pendant au moins 2 heures) et d'autre part dans le fait qu'elle permet d'éliminer l'excès de résine et d'éviter la porosité. La consolidation sur table chauffante présente l'avantage majeur d'une facilité technique de mise en œuvre, elle permet le respect du cycle thermique préconisé par le fournisseur et une pression appliquée limitée à 1 bar permet de réduire le risque de flambement des VACNTs pendant le procédé d'imprégnation.

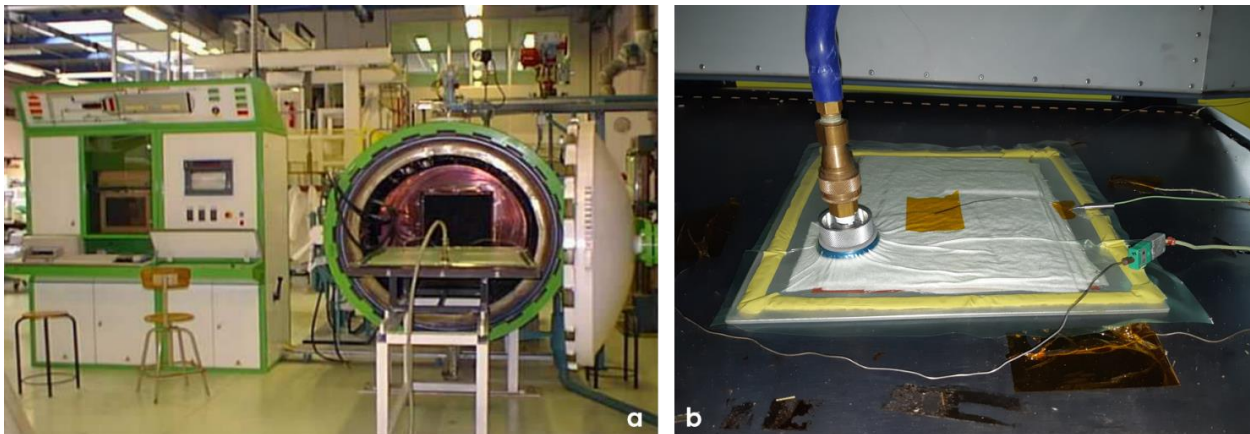


Figure 3.17 : Procédés mis en œuvre pour consolider les composites nano-structurés (a) Consolidation en autoclave ; (b) Consolidation sur table chauffante.

La Figure 3.18 montre les évolutions des paramètres de consolidation de l'échantillon K dans l'autoclave : L'échantillon, placé sous bâche et mis sous vide, est positionné dans l'autoclave, la température de l'autoclave augmente de 20°C à 180°C avec une rampe de 2°C/min et le palier isotherme à 180°C dure plus de 2 heures. La pression dans l'autoclave vaut 7 bars pendant la consolidation.

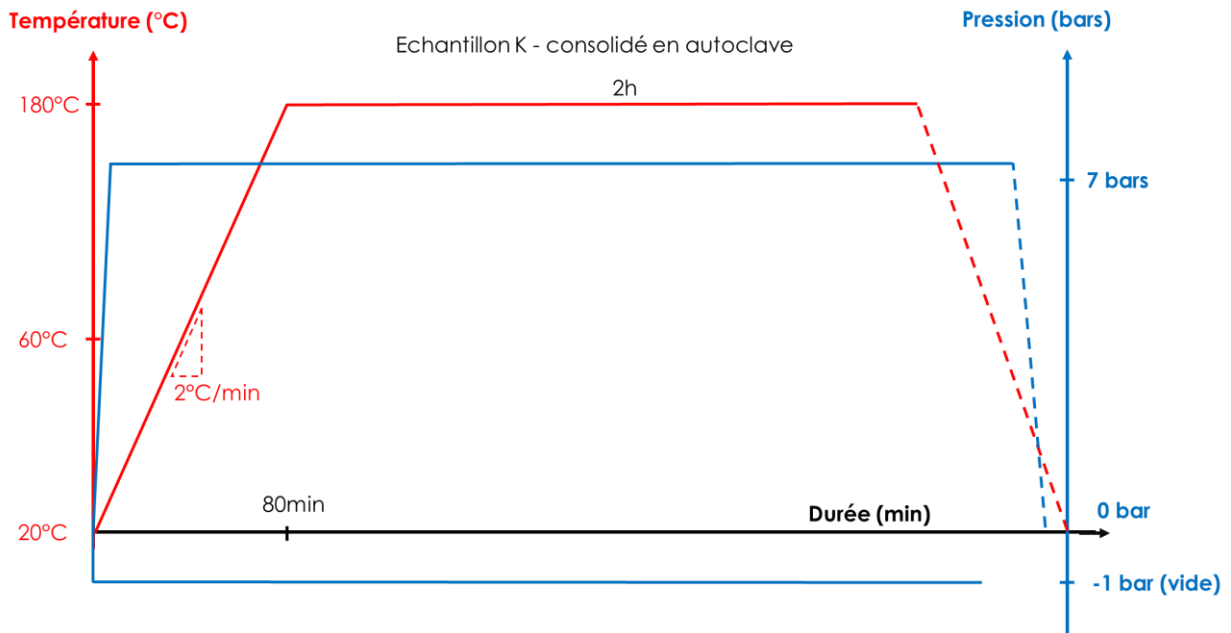


Figure 3.18 : Profils thermique et de pression pour la consolidation de l'échantillon K en autoclave.

La Figure 3.19 montre les évolutions des paramètres de consolidation de l'échantillon L sur table chauffante. L'échantillon placé sous bâche et mis sous vide est positionné sur la table chauffante puis la température augmente de 20°C à 180°C avec une rampe de 2°C/minute, un maintien à 180°C de plus de 2 heures et un maintien du vide tout au long de la consolidation.

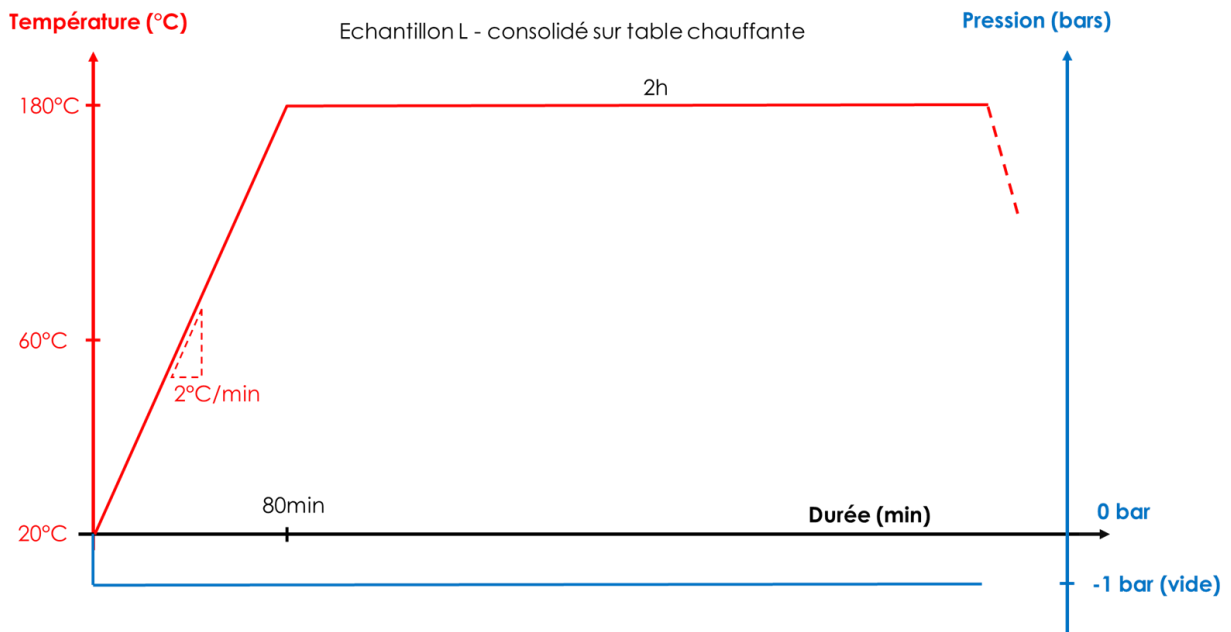


Figure 3.19 : Profils thermique et de pression pour la consolidation de l'échantillon L sur table chauffante.

La Figure 3.20 présente les évolutions des paramètres de consolidation de l'échantillon M, en autoclave : L'échantillon, placé sous bâche et mis sous vide, est positionné dans l'autoclave. La température de la chambre augmente de 20°C à 60°C, à 2°C/min. Après un palier isotherme de 15 minutes à 60°C, la température de la chambre continue à augmenter, toujours à 2°C/min, jusqu'à

180°C, température à laquelle un second palier isotherme de plus de 2 heures est appliqué. La pression de la chambre est portée à 7bars lorsque la température de 180°C est atteinte.

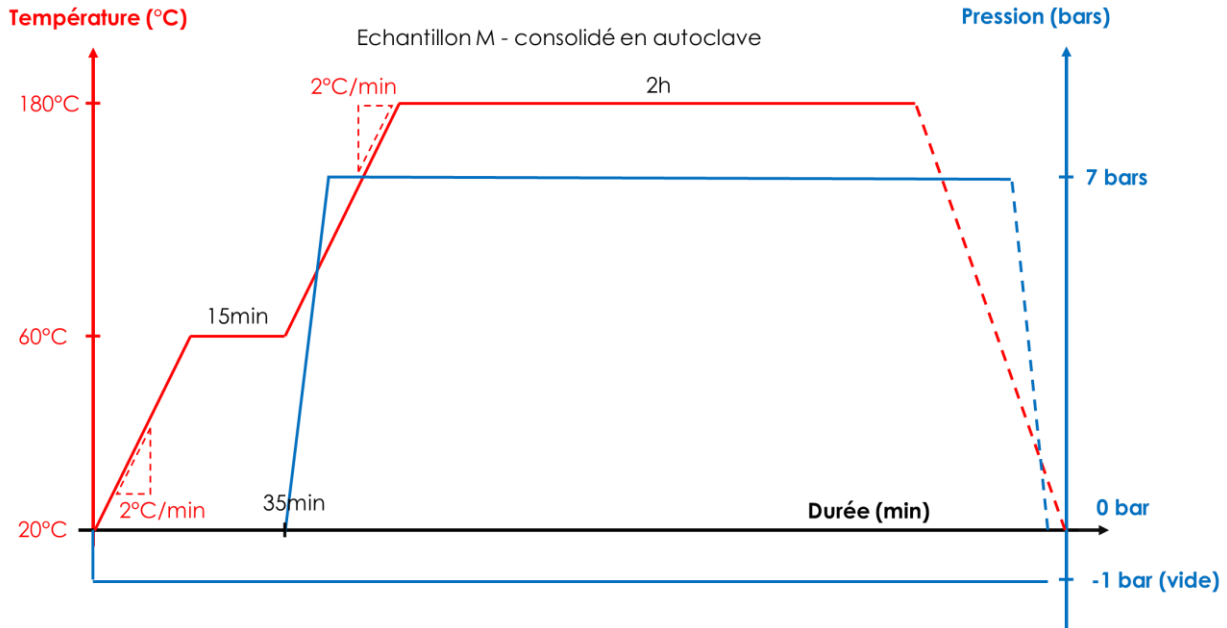


Figure 3.20 : Profils thermique et de pression pour la consolidation de l'échantillon M en autoclave.

3.6.3. Observations microscopiques des sections d'échantillons de composites stratifiés consolidés

Afin de pouvoir faire des observations microscopiques, les échantillons ont été découpés, enrobés à chaud dans une résine polymérique, puis polis.

3.6.3.1. Conditions d'observation en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage

L'identification de conditions d'observation permettant de distinguer les différents constituants des composites nano-structurés (fibres, nanotubes, résine) reste délicate dans la mesure où ils sont tous basés sur l'élément chimique carbone, ce qui ne favorise pas des contrastes marqués. Néanmoins, après la préparation des échantillons dans les conditions qui viennent d'être décrites, des observations au microscope optique Reichert MEF4M avec optimisation des conditions de polarisation permettent de visualiser les tapis de nanotubes au sein du matériau consolidé, comme cela est visible sur les images de la Figure 3.21. Sur ces images, un tapis de nanotubes imprégnés de résine M18 peut ainsi être observé entre 2 plis de pré-imprégné orientés à 0° et 90°, les nanotubes étant caractérisés par des niveaux de gris légèrement plus clairs que ceux de la matrice. On note en particulier, au centre de l'image de droite, une région de l'interface dépourvue de VACNTs. Une visualisation des caractéristiques et de la qualité des zones renforcées de nanotubes peut donc être réalisée sur des champs qui restent assez larges.

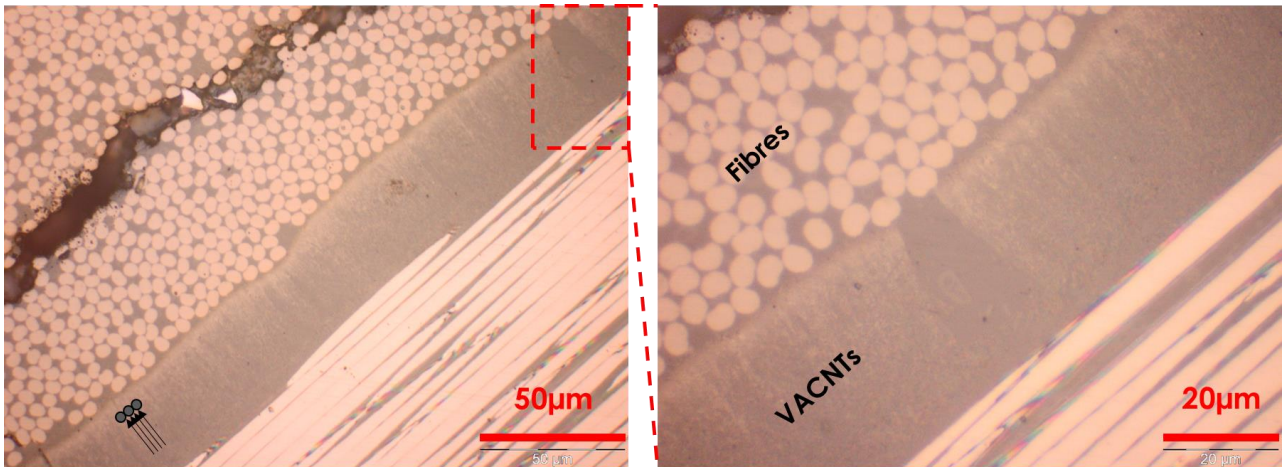


Figure 3.21 : Échantillon M consolidé - Exemples d'images de microscopie optique, permettant de visualiser un pli de VACNTs imprégné de résine M18.

Les images de la Figure 3.22 permettent également de visualiser un tapis de VACNTs au sein d'un échantillon consolidé par microscopie électronique à balayage (MEB). Les faibles conditions de contraste et les phénomènes de charges électroniques rendent les observations complexes. Néanmoins, en utilisant un détecteur d'électrons secondaires sur des échantillons non métallisés, il est possible d'identifier les nanotubes de carbone, les fibres, la résine et d'éventuelles porosités résiduelles.

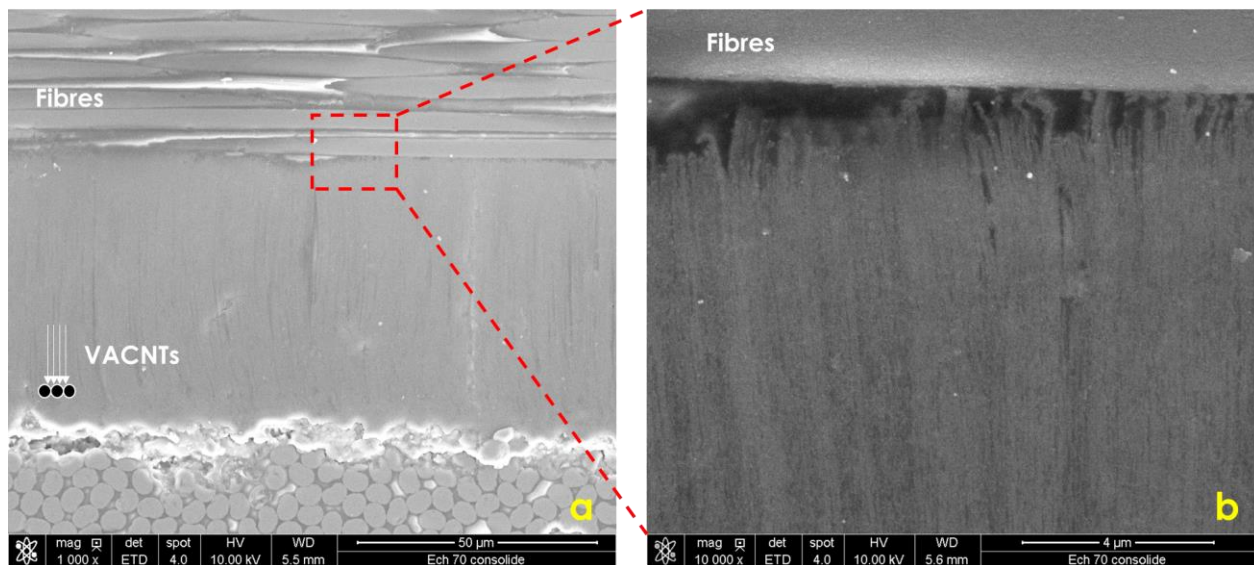


Figure 3.22 : Échantillon L consolidé - Exemples d'images de MEB, permettant de visualiser un pli de VACNTs imprégné de résine M18, avec (à droite) un agrandissement au niveau d'une interface entre les pieds des nanotubes et un pli du pré-imprégné.

3.6.3.2. Résultats d'observations en microscopie

La Figure 3.23, la Figure 3.24 et la Figure 3.25 illustrent des résultats d'observations microscopiques de sections polies des échantillons K, L et M dont les paramètres de transfert et de consolidation ont été précédemment décrits. Pour chaque échantillon, la morphologie des VACNTs observés par la microscopie est représentative de l'état des VACNTs dans l'ensemble de l'échantillon.

Pour les trois échantillons, il a été observé que la résine a totalement imprégné des VACNTs après transfert et consolidation. L'ensemble des valeurs des paramètres de transfert et de consolidation considérés assure donc un bon niveau d'imprégnation de la résine dans les VACNTs transférés.

La Figure 3.23 permet de constater un fort flambement des VACNTs après la consolidation. Cette forte déformation des nanotubes de carbone dans l'échantillon K est à relier avec le fait qu'une pression de 8bars est appliquée en continu durant l'ensemble du cycle de consolidation en autoclave. Dans la Figure 3.24, qui correspond à l'échantillon L, les VACNTs apparaissent bien alignés verticalement. Il n'est donc pas observé de flambement des nanotubes pour une consolidation réalisée sur table chauffante avec un maintien sous vide de 1 bar sur l'ensemble du cycle.

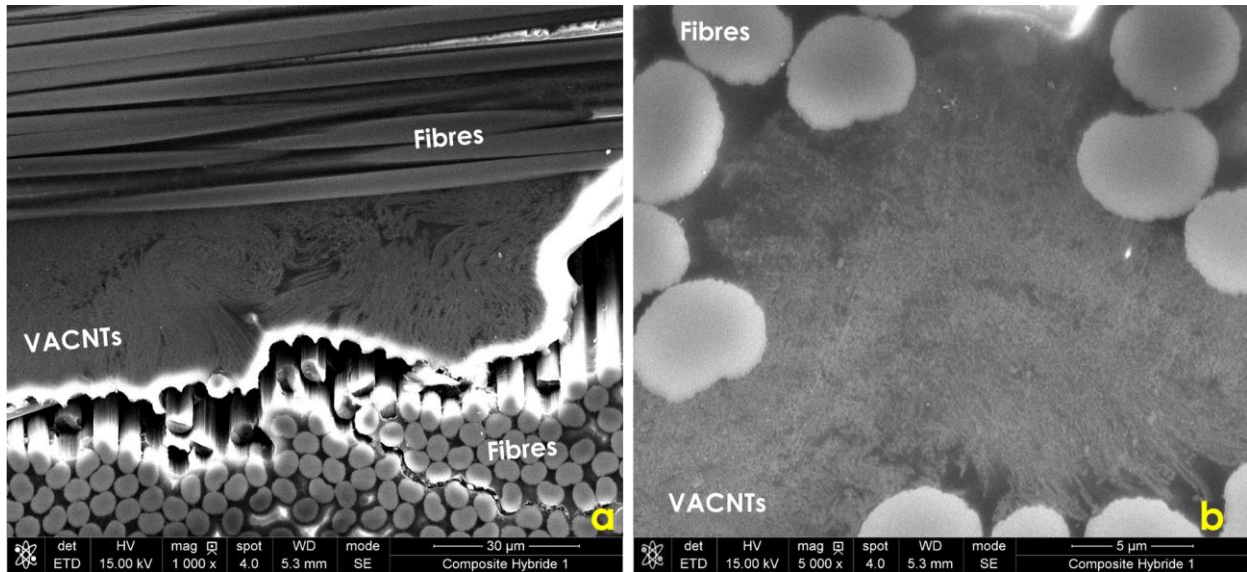


Figure 3.23 : Échantillon K consolidé - Fort flambement de VACNTs entre deux plis de pré-imprégné après consolidation, en autoclave et sous 7bars en continu (images MEB).

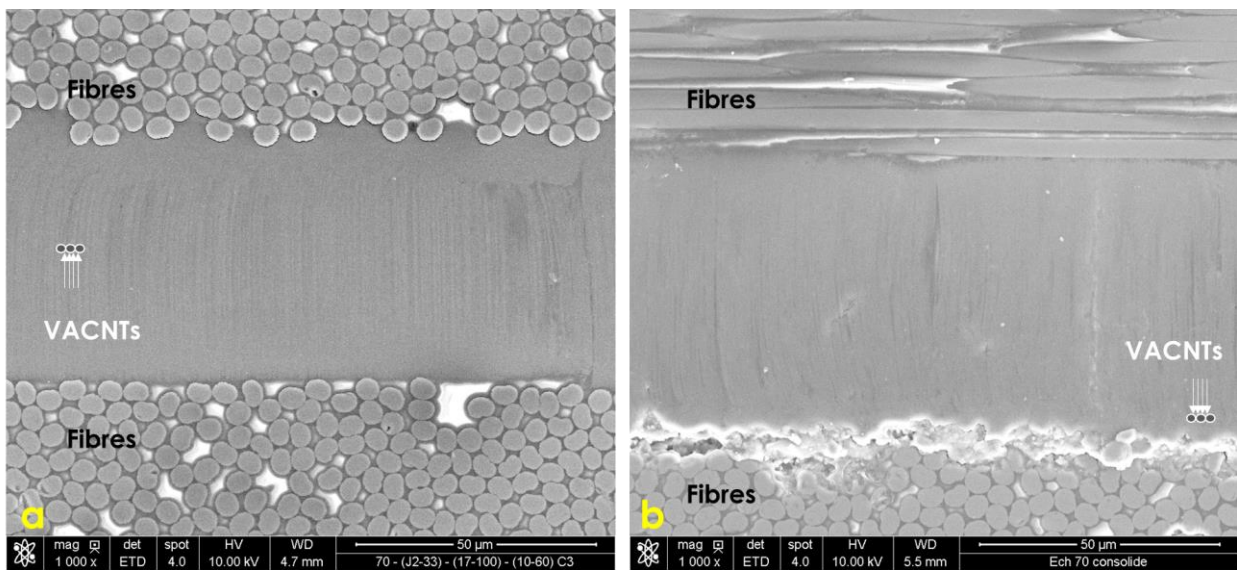


Figure 3.24 : Échantillon L consolidé - Conservation de VACNTs alignés verticalement après consolidation sur table chauffante avec maintien d'un vide de 1 bar en continu (images MEB).

La Figure 3.25 illustre la microstructure de l'échantillon M. Une conservation du caractère verticalement aligné des VACNTs est également observée, bien que la consolidation ait eu lieu en autoclave. Pendant la consolidation, l'échantillon M est soumis à un palier isotherme à 60°C de 10 minutes avant d'être consolidé à 180°C, la pression 7bars n'étant appliquée qu'à la fin du palier isotherme à 60°C. Il apparaît que le maintien de la température à 60°C sous vide lors de la consolidation permet d'imprégner la résine du pré-imprégné dans les VACNTs. La quantité de résine imprégnée dans les tapis de VACNTs permet d'empêcher les nanotubes de flamber lors de l'augmentation à 7bars de la pression. En conséquence, les VACNTs de l'échantillon M sont très majoritairement restés alignés après la consolidation. Toutefois, ils sont parfois légèrement flambés à l'une de leurs extrémités en raison de l'hétérogénéité de hauteur des VACNTs dans le tapis.

À partir des observations microscopiques des trois échantillons K, L et M consolidés pour différents profils de température et de pression, il a été conclu que la morphologie des VACNTs est moins influencée pour les échantillons L et M. Dans l'échantillon L, les VACNTs présentent même les morphologies les plus droites, mais afin de respecter les recommandations du fournisseur du pré-imprégné, de garder le meilleur taux de fibre et d'éviter la porosité dans les composites nano-structurés fabriqués, les profils des paramètres de consolidation en autoclave de l'échantillon M seront appliqués pour la fabrication d'autres échantillons composites nano-structurés, dédiés aux caractérisations mécaniques statiques.

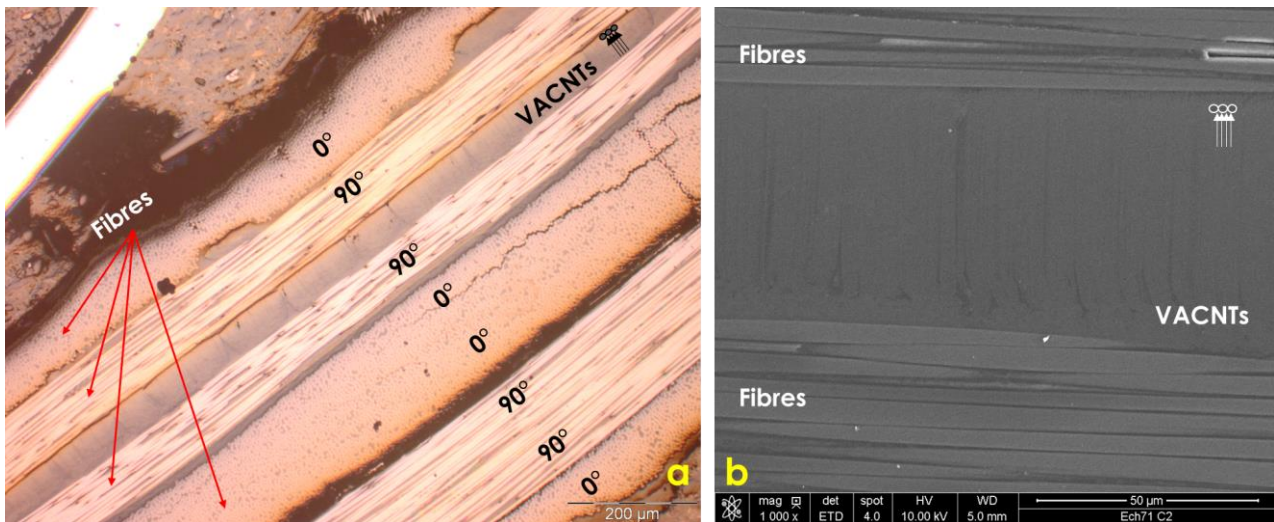


Figure 3.25 : Échantillon M consolidé – Conservation du caractère verticalement aligné après consolidation en autoclave avec 2 paliers de pression (cf. Figure 3.20) – (a) Microscope optique - Zone dans laquelle le taux de transfert n'est pas élevé : Une seule interface avec VACNTs visible sur les trois interfaces nano-structurées – (b) Image MEB de la même zone.

La Figure 3.26 présente deux observations MEB de différents échantillons nano-structurés dédiés aux caractérisations mécaniques (SBS et ENF nano-structurés – recette R2R), ces deux échantillons sont consolidés suivant les mêmes paramètres de procédé que l'échantillon M. Les VACNTs après le transfert restent très majoritairement droits. Cela confirme que le procédé de consolidation étudié est répétable et favorable à la conservation de la morphologie des VACNTs.

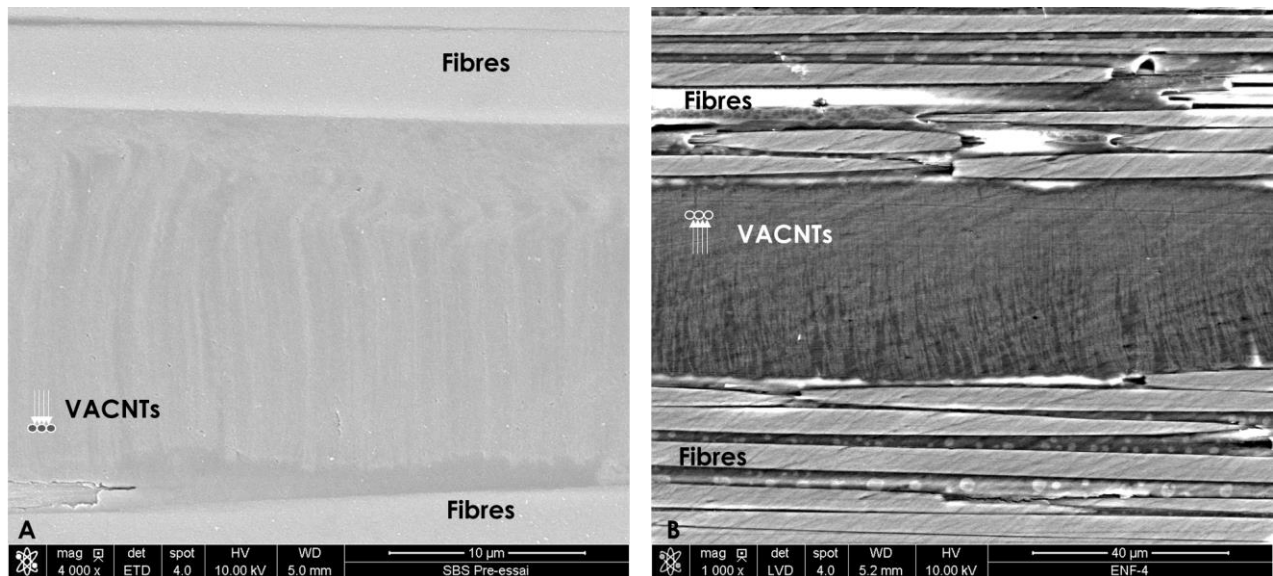


Figure 3.26 : Recette R2R-20 - VACNTs au sein de composites nano-structurés consolidés en autoclave avec 2 paliers de pression – (A) Échantillon SBS avant essai (cf. section 4.4 du chapitre 4) – (B) Échantillon ENF avant essai (cf. 4.3 du chapitre 4).

Les observations en microscopie montrent que le procédé d’élaboration des composites nano-structurés mis au point dans la présente étude permet de conserver très majoritairement le caractère verticalement aligné des VACNTs, ce qui était un objectif. Ce résultat constitue une différence importante par rapport aux composites nano-structurés qui ont pu être développés dans des travaux antérieurs (cf. Figure 3.27).

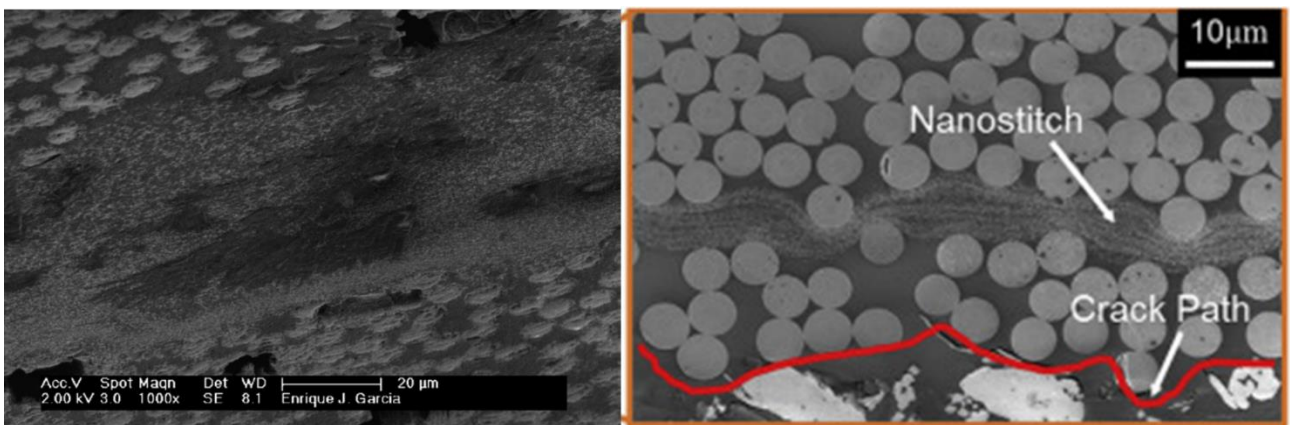


Figure 3.27 : Sections de composites nano-structurés avec VACNTs non parfaitement alignés : Garcia et al. [5], Ni et al. [64].

3.7. Changement d’échelle du procédé de transfert des tapis de VACNTs à la surface du pré-imprégné

Les sections précédentes ont permis de déterminer les conditions du procédé d’imprégnation et de séparation qui assurent un transfert efficace et répétable pour les tapis de VACNTs des recettes J2-33 et R2R-20.

Cette dernière partie du chapitre traite de l’évolutivité du transfert en matière de changement d’échelle. En effet, un transfert de surfaces de VACNTs plus importantes que $20 \times 25 \text{ mm}^2$ est

nécessaire notamment pour fabriquer des échantillons dédiés aux caractérisations mécaniques statiques. Les dimensions sont précisées pour chaque type d'échantillon dans le Tableau 3-4.

La phase d'imprégnation est identique à celle présentée en section 3.3, seule la taille des échantillons change.

Pour la phase de séparation, le cylindre en acier utilisé pour la mise au point du procédé et décrit en section 3.4 ayant une taille trop faible pour pouvoir transférer des échantillons de VACNTs de surface importante, un cylindre de grande taille en acier a été utilisé dans cette deuxième partie de l'étude (Figure 3.28). La même méthodologie a été suivie pour déterminer les conditions de refroidissement de ce nouveau cylindre. Il a été instrumenté de trois thermocouples en surface, à des distances respectives de 1cm (T-inf); 9,7cm (T-mid) et 17cm (T-sup) de la surface supérieure de la plaque réfrigérée. Deux autres thermocouples ont permis d'enregistrer la température ambiante (T-ambiante) et la température de la surface supérieure de la plaque réfrigérée (T-plaque).

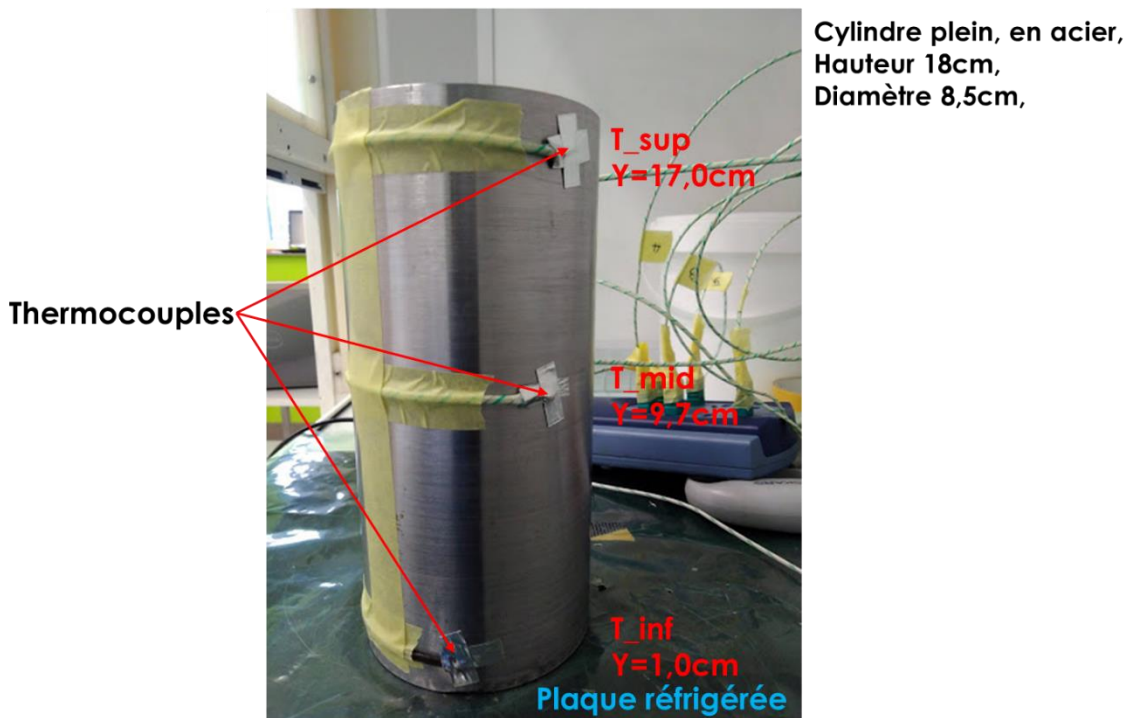


Figure 3.28 : Instrumentation du cylindre de séparation de grande taille (diamètre de 8,5cm, hauteur de 18cm) pour la mesure de profils thermiques en trois points (trois valeurs de distance par rapport à la surface supérieure de la plaque) de la surface du cylindre placé sur la plaque réfrigérée à 16°C.

L'étude du profil thermique de ce cylindre en acier a été effectuée de la même manière que celle réalisée pour le cylindre en aluminium (cf. section 3.4)

À partir des mesures de température, pour garantir une bonne répétabilité du transfert grâce à la maîtrise de la température de surface, les paramètres suivants ont été fixés pour procéder à l'opération de séparation du substrat de croissance en alliage d'aluminium à l'aide du cylindre de grande dimension :

- avant la première séparation d'une campagne, attente du refroidissement de la plaque et du cylindre sur une durée de 80min à partir de la mise en route du bain thermostaté ;
- après la première séparation d'une campagne, attente du refroidissement du cylindre sur une durée de 45min à partir de la pose du cylindre sur la plaque.

Le chapitre 4 présente des essais de caractérisation réalisés pour déterminer les propriétés et comportements mécaniques des composites avec et sans VACNTs : DCB (Double Cantilever Beam – mode I, 40 plis, dont 1 pli nano-structuré) ; ENF (End-Notched Flexure – mode II, 40 plis, dont 1 pli nano-structuré) ; traction $(45^\circ, -45^\circ)_{4s}$ 16 plis, dont 15 plis nano-structurés ; SBS (Short Beam Shear, flexion rapprochée) et échantillons de compression de drapage $(0^\circ)_{20}$ 20 plis, dont 19 plis nano-structurés. Des calculs de taux de transfert et des observations par microscopie ont également été effectués afin de vérifier que les procédés de transfert et de consolidation étaient toujours valides pour ces dimensions.

Le Tableau 3-4 donne les dimensions des zones nano-transférées pour un échantillon de chaque type d'essai mécanique. Les dimensions détaillées du pré-imprégné et des surfaces de VACNTs de recette R2R-20 sont illustrées aux sections 4.2.1, 4.3.1 du chapitre 4 et aux annexes 6.4.1 et 6.5.1.

Type d'essai	Nombre et localisation des tapis de VACNTs	Dimensions des tapis de VACNTs (mm ²)
Plaque DCB et ENF	2 – même interface	35 x 150
Plaque traction $(45^\circ, -45^\circ)_{4s}$	15 - différentes interfaces	70 x 105
Plaque compression et SBS	19 - différentes interfaces	35 x 90

Tableau 3-4 : Nombres, localisation et dimensions des tapis de VACNTs pour des échantillons d'essai mécanique.

Afin de minimiser les manipulations et le risque de contamination des pré-imprégnés nano-structurés visant à être consolidés, la détermination du taux de transfert s'effectue à partir d'une troisième version du programme d'analyse d'images basée sur le seul calcul du taux de reste sur le substrat ($TdT=100\%-TdR$). En effet, il a été vérifié sur les essais de faisabilité qu'aucune zone ne présente de VACNTs en même temps sur le substrat de recette R2R-20 et sur le pré-imprégné.

Pour le cas d'un substrat pour le transfert d'un échantillon de compression (Comp-pli19), la Figure 3.29 montre à titre d'exemple un tapis de VACNTs sur son substrat et le substrat après transfert.

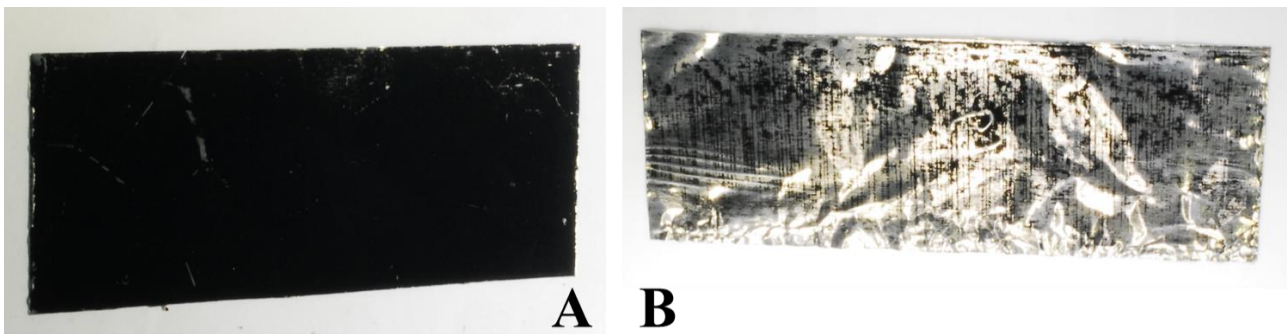


Figure 3.29 : Cas d'un substrat pour le transfert d'un échantillon de compression (Comp-pli19) - (A) Tapis de VACNTs sur son substrat d'alliage d'aluminium avant imprégnation, de dimensions 35 x 90 mm² (B) Substrat du même tapis de VACNTs après le transfert.

Le Tableau 3-5 donne les résultats de détermination des taux TdR et TdT de plusieurs échantillons après transfert à grande échelle.

N° d'échantillon	TdR	TdT	Moyenne TdT
Comp-pli16	12,2%	87,8%	81,3%
Comp-pli17	22,1%	77,9%	
Comp-pli18	21,5%	78,5%	
Comp-pli19	18,8%	81,2%	
DCB	15,1%	84,9%	81,4%
ENF	22,1%	77,9%	

Tableau 3-5 : Valeurs de taux de transfert déterminées à partir des valeurs du taux initial et du taux de reste (TdT=100%-TdR).

Qualitativement, le taux de reste observé sur les 19 substrats de croissance des échantillons de Comp-pli1 à Comp-pli19 apparaît reproductible. Ceci a été confirmé par la quantification du TdR sur quatre d'entre eux (de Comp-pli16 à Comp-pli19). Ainsi, le taux de transfert moyen de 81,4%, déterminé à partir de ces résultats, est considéré comme représentatif du procédé de transfert à grande échelle. De plus, la répétabilité du transfert peut être observée en considérant le TdT moyen de 81,4% obtenu pour les échantillons DCB et ENF.

Pour de mêmes conditions d'imprégnation (chauffe à 60°C pendant 10 minutes sous vide de 1bar) et de séparation, il y a un écart peu important, de l'ordre de 4,6%, entre le taux de transfert à faible échelle (86,0% ± 3,4% - Figure 3.9) et à grande échelle (81,4% ± 6,4% - Tableau 3-5). Le procédé de transfert peut donc être considéré comme reproductible.

En ce qui concerne la consolidation des échantillons dédiés aux caractérisations mécaniques, les plaques composites nano-structurées sont drapées et sont cuites en autoclave avec les paramètres définis pour l'échantillon M et illustrés dans la Figure 3.20, afin de maintenir l'alignement des VACNTs post-fabriqués.

En mesurant l'épaisseur des échantillons consolidés pour les essais de compression et de cisaillement dans le plan, il apparaît que l'épaisseur de la zone nano-structurée est plus élevée que celle de la zone non nano-structurée, l'épaisseur des couches de VACNTs représente 10% de l'épaisseur des composites sans nanotubes.

Échantillons	Épaisseur zone sans nano (mm)	Épaisseur zone nano (mm)
Compression (19 plis nano-structurés parmi 20)	1,91 ± 0,04	2,11 ± 0,01
Traction ±45° (15 plis nano-structurés parmi 16)	1,53 ± 0,04	1,68 ± 0,02

Tableau 3-6 : Échantillons de compression & cisaillement nano-structurés - Épaisseur des zones couvertes et non couvertes de VACNTs.

Les Figure 3.30 et Figure 3.31 présentent des résultats d'observations en microscopie (optique et électronique à balayage) d'un échantillon SBS de drapage (0°)₂₀, dont 19 sont nano-structurés. Les zones locales observées se situent approximativement à la mi-longueur et à la mi-hauteur de l'échantillon. Ces images montrent que la résine est totalement imprégnée dans les forêts de VACNTs. De plus, ces nanotubes restent verticalement alignés après le procédé de consolidation identique de celui de l'échantillon M. Ce procédé est donc reproductible. La Figure 3.31b&c illustre une couche de résine présente entre les têtes de VACNTs et la surface d'une fibre.

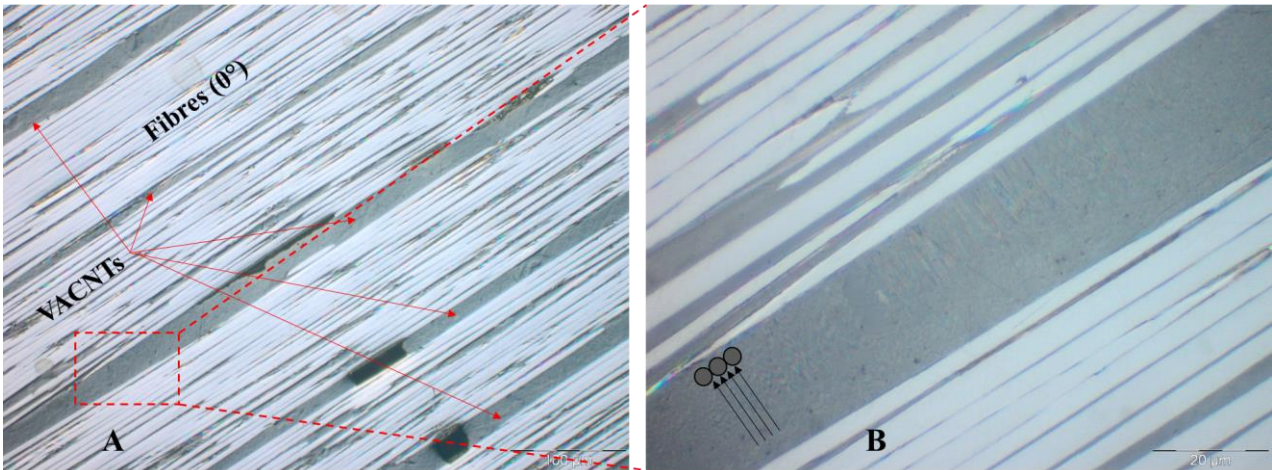


Figure 3.30 : Images en microscopie optique d'un échantillon SBS avant l'essai. (A) Répartition des forêts de VACNTs entre les plis de composite, (B) Une zone de VACNTs totalement imprégnée dans la résine du pré-imprégné, (A+B) La hauteur des VACNTs est relativement constante.

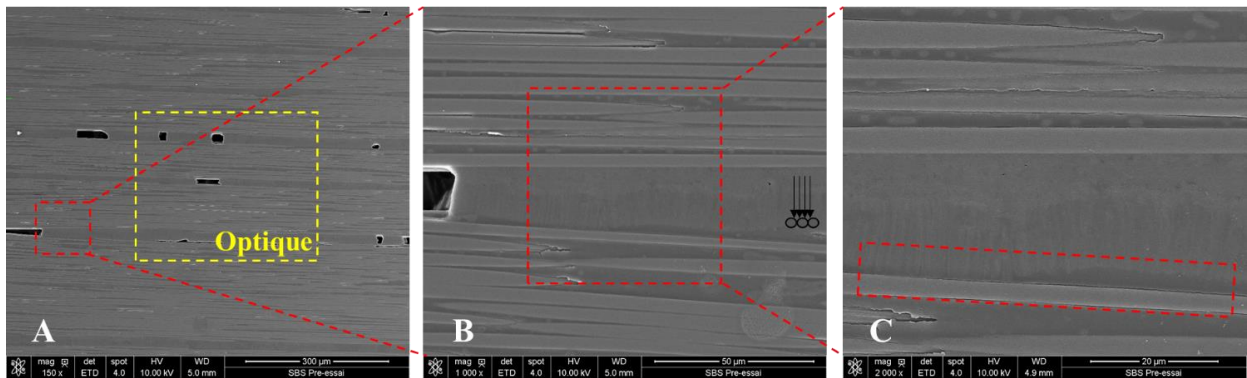


Figure 3.31 : Photos MEB d'un échantillon SBS avant l'essai. (A) Observations en une même zone locale que la Figure 3.30 microscope optique, (C) Une couche de résine observée entre les têtes de VACNTs et la surface d'une fibre.

3.8. Conclusion

L'objectif du développement d'un nouveau procédé de transfert (imprégnation et séparation) des tapis de VACNTs sur le même pré-imprégné que celui de l'étape de mise au point, pour permettre la fabrication d'échantillons de plus grandes dimensions, a été validé. Il est basé sur une imprégnation sous vide, partielle, des tapis de VACNTs. Un protocole d'empilement tapis de VACNTs / pré-imprégné M55J-M18 et de mise sous bâche à vide a été développé, avec une compatibilité de mise en place de l'ensemble en étuve. Le maintien de l'empilement sous un vide de 1bar, à 60°C durant 10 minutes, permet d'assurer des taux de transfert élevés (de 86,0% en moyenne jusqu'à une échelle de 20×25mm² et de 78,9% jusqu'à une échelle de 35 × 150mm²) et répétables. De plus, à l'échelle microscopique, les VACNTs gardent leur morphologie verticalement alignée après les étapes d'imprégnation et de séparation. Ce nouveau procédé présente notamment les avantages suivants :

- Pour une surface nano-couverte donnée, la répartition de pression est plus homogène qu'avec un moyen de type presse,
- Augmentation lente et progressive de la température dans l'étuve. Cela permet de changer graduellement la viscosité de la résine et de mieux maîtriser l'imprégnation de résine dans les VACNTs,

- Absence de limitation de la surface de transfert : des transferts à grande échelle peuvent être effectués par cette méthode.

Un protocole répétable de séparation du substrat de croissance des VACNTs en alliage d'aluminium a également été développé. Il est basé sur la maîtrise de la température de l'échantillon de pré-imprégné, de celle de son tapis de nanotubes transféré et de celle d'un cylindre de séparation en acier, grâce à l'usage d'un bain thermostaté qui garantit le maintien en température d'une plaque réfrigérée à 16°C.

Enfin, un protocole de consolidation en autoclave a également été développé pour permettre de consolider le composite stratifié nano-structuré sans provoquer le flambement des nanotubes sous l'effet de la pression appliquée sur les échantillons. Le profil thermique comprend un premier palier isotherme de 15min à 60°C qui permet d'imprégner totalement les tapis de nanotubes avant d'appliquer une pression extérieure. Le second palier isotherme est réalisé à 180°C durant plus de 2 heures, avec le maintien d'une pression de 7bars sur l'ensemble du palier (cf. Figure 3.20). Un procédé de consolidation sur table chauffante a également été considéré et donne également des résultats encourageants. Néanmoins, celui-ci ne sera pas utilisé dans la suite de l'étude, notamment pour la fabrication des échantillons destinés aux essais mécaniques, en raison de la faible pression (1bar sous vide) pendant le procédé, qui n'est pas compatible avec les exigences de consolidation à haute pression du pré-imprégné utilisé.

4. Chapitre 4 : Effet de l'introduction de VACNTs sur les propriétés mécaniques du composite stratifié

4.	Chapitre 4 : Effet de l'introduction de VACNTs sur les propriétés mécaniques du composite stratifié	107
4.1.	Introduction	107
4.2.	Études de délaminage en mode I – Essais DCB	108
4.2.1.	Préparation des échantillons et instrumentation	108
4.2.2.	Méthode d'analyse des données	111
4.2.3.	Résultats et analyses à l'échelle macroscopique des échantillons DCB	112
4.2.4.	Analyses à l'échelle microscopique des mécanismes d'endommagement en mode I.....	114
4.3.	Études de délaminage en mode II – Essais ENF	118
4.3.1.	Préparation des échantillons et instrumentation	118
4.3.2.	Méthode d'analyse des données	119
4.3.3.	Résultats et analyses à l'échelle macroscopique des échantillons ENF	120
4.3.4.	Analyses à l'échelle microscopique le mécanisme d'endommagement en mode II	126
4.4.	Études de résistance en cisaillement hors plan – Essais SBS	132
4.4.1.	Préparation des échantillons et instrumentation	132
4.4.2.	Méthode d'analyse des données	133
4.4.3.	Résultats et analyses – Propriétés mécaniques en cisaillement	133
4.4.4.	Observations microscopiques de sections longitudinales d'échantillons de composites après essai SBS	134
4.5.	Conclusions	135

4.1. Introduction

Le chapitre précédent aborde le transfert des nanotubes de carbone (VACNTs) de leur tapis de croissance en alliage d'aluminium à la surface du pré-imprégné. Ce transfert est réalisé dans un four à 60°C. À petite échelle, les résultats de transfert montrent que le taux de transfert est élevé (>80%) et répétable.

Après avoir défini les paramètres du procédé de fabrication des composites nano-structurés pour assurer un transfert élevé et répétable, le transfert à grande échelle a été étudié. Cette évolutivité de transfert permet de fabriquer les échantillons composites hybrides nano-structurés dédiés aux caractérisations mécaniques statiques, qui sont le cœur d'études de ce chapitre.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'éventuelle influence de l'introduction de VACNTs dans les stratifiés sur les propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux nano-renforcés en les comparant aux matériaux composites non renforcés par les VACNTs.

En tenant compte des objectifs du travail de thèse et à partir des résultats expérimentaux présentés dans la littérature (cf. section 1.3 du chapitre 1), les essais suivants ont été choisis dans le cadre de la thèse :

- Mesure de la ténacité à l'interface : mode I (essais d'ouverture de fissure – DCB) et mode II (ENF). L'introduction de VACNT entre des plis unidirectionnels est pré-sentie comme pouvant impacter directement le comportement des interfaces nano-structurées et plusieurs publications

dans la littérature permettent d'observer le rôle des VACNTs sur la ténacité d'interface des composites (cf. sections 1.3.1, 1.3.2 du chapitre 1). Il apparaît donc intéressant de considérer en premier lieu des types d'essais sollicitant plus spécifiquement les interfaces ;

- La résistance en cisaillement interlaminaire sera aussi étudiée par des essais de flexion avec appuis rapprochés (SBS). Bien que ces essais aient été moins considérés jusqu'à maintenant, les interfaces inter-plis y sont sollicitées et jouent un rôle important. La section 1.3.3 du chapitre 1 présente la modification du comportement des composites ;
- Le comportement de l'interface fibres-résine-VACNTs en cisaillement plan (traction sur des échantillons de drapage $(+45^\circ, -45^\circ)_{4s}$) et la mesure de la résistance en compression des échantillons composites nano-structurés (essais de compression $(0^\circ)_{20}$) ont également été étudiés dans l'optique de générer les données matériaux requises dans le projet ATIHS. Les détails de ces essais seront présentés aux annexes 6.4 et 6.5.

Les objectifs des essais mécaniques statiques sur des échantillons composites de référence et nano-structurés sont les suivants :

- Déterminer les propriétés mécaniques des matériaux composites de référence et nano-structurés et comparer quantitativement ces performances mécaniques entre les composites sans et avec renforcement par des VACNTs ;
- Observer les mécanismes de rupture à l'échelle microscopique, expliquer l'influence de ces mécanismes d'endommagement sur la modification des propriétés mécaniques macroscopiques et déduire le rôle des forêts de VACNTs sur le changement des propriétés mécaniques ;
- Enrichir la base des données des propriétés mécaniques des composites nano-structurés, comparer les résultats obtenus avec les travaux publiés dans la littérature, analyser l'influence des paramètres du matériau sur nos résultats.

Le pré-imprégné utilisé pour la fabrication des composites nano-structurés est toujours le M55J/M18. La recette R2R-20 des VACNTs est intégrée entre les plis des composites. Pour les échantillons nano-structurés, le procédé d'imprégnation des VACNTs à la surface du composite est introduit à la section 3.3 du chapitre 3 avec les paramètres d'imprégnation 1bar R2R-20 – 60°C - 10 minutes. Le procédé de consolidation des composites nano-structurés est effectué en autoclave avec les mêmes paramètres de consolidation que ceux de l'échantillon M considéré à la section 3.6 du chapitre 3.

4.2. Études de délaminage en mode I – Essais DCB

4.2.1. Préparation des échantillons et instrumentation

La préparation des échantillons pour l'ouverture de fissure mode I et l'instrumentation sont principalement basées sur la norme ASTM D5528 [85], d'autres publications ont également été consultées pour prendre connaissance des retours d'expériences techniques obtenus pour ce type d'essai [86].

La Figure 4.1 et le Tableau 4-1 donnent des dimensions des échantillons Double Cantilever Beam (DCB), qui permettent de mesurer la ténacité en mode I de l'interface du composite. Les échantillons DCB de nos études sont consolidés à partir de 40 plis avec le drapage $(0^\circ)_{40}$. Un film séparateur est introduit entre les plis n°20 et 21 pour créer un délaminage initial de longueur déterminée, ou encore une pré-fissure. Pour les échantillons nano-structurés, la zone nano-couverte démarre 2mm avant la fin du film séparateur et s'étend sur une distance de 35mm suivant la longueur de l'échantillon. Le recouvrement entre le film séparateur et le tapis de VACNTs est utile pour assurer que l'amorçage de

fissure commence au niveau de l'interface nano-structurée. Elle est illustrée à la Figure 4.11D et la Figure 4.13 dans la section 4.3.1

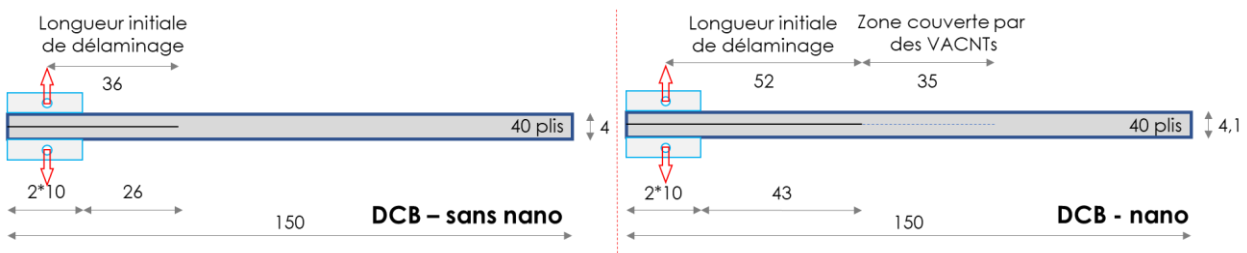


Figure 4.1 : Dimensions (en mm) des échantillons DCB de référence (DCB – sans nano) et nano-structurés (DCB – nano).

Le Tableau 4-1 montre les dimensions des échantillons DCB recommandées par la norme ASTM D5528 et les dimensions réelles des échantillons DCB fabriqués. Les échantillons des composites de références ont été découpés lors d'une première campagne à une longueur inférieure à celle préconisée par la norme. Cependant, il a été retenu de respecter les préconisations de cette même norme pour la réalisation des éprouvettes de composites nano-structurés.

La longueur initiale de délaminage présentée dans le Tableau 4-1 signifie la distance entre l'axe d'application des efforts et le fond de la pré-fissure, comme représenté sur la Figure 1 et sur la Figure 2. Par exemple, dans le cas d'un échantillon nano-structuré, cette longueur est calculée à partir de la longueur initiale de pré-fissure (63mm), par soustraction de la longueur du demi-bloc de charge (10mm) et d'une perte due à la découpe des échantillons estimée à 1mm. La longueur initiale de délaminage est alors de $63-10-1=52\text{mm}$.

	Longueur totale (mm)	Longueur initiale de délaminage (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Drapage + Répartition des nanotubes
Norme ASTM D5528	Au moins 125	$63-13=50$	20 – 25	3 – 5	$(0^\circ)_{2n}$ UD
Échantillons sans nanotubes	150	$46-10=36$	25	4	$(0^\circ)_{40}$
Échantillons nano-structurés	150	$63-10-1=52$	24,6	$4,13 \pm 0,03$	$(0^\circ)_{40}$, VACNTs entre le 20 ^{ème} et le 21 ^{ème} pli

Tableau 4-1 : Dimensions et drapages des échantillons composites : recommandations de la norme ASTM D5528, cas des échantillons sans nanotubes et des échantillons nano-structurés.

La Figure 4.2 présente les détails des dimensions d'une grande plaque de pré-imprégné nano-structuré. Les VACNTs sont situés sur le 20^{ème} pli des éprouvettes DCB et ENF. Selon les normes ASTM D5528 et ASTM D7905, cette plaque est constituée de 40 plis de pré-imprégné, le film séparateur se positionne au 20^{ème} pli et les zones nano-structurées (de 35 mm de largeur suivant la direction des fibres) se trouvent à l'extrémité du film séparateur au 20^{ème} pli. Plus précisément, le film séparateur recouvre les zones nano-structurées sur une largeur de 2mm. Ainsi la distance sur laquelle

la zone nano-structurée sera sollicitée lors de l'essai d'ouverture de fissure sera de 33mm. Cette grande plaque, s'appelant DCB-ENF équivaut à 5 échantillons DCB et 5 échantillons ENF visibles sur la Figure 4.3a.

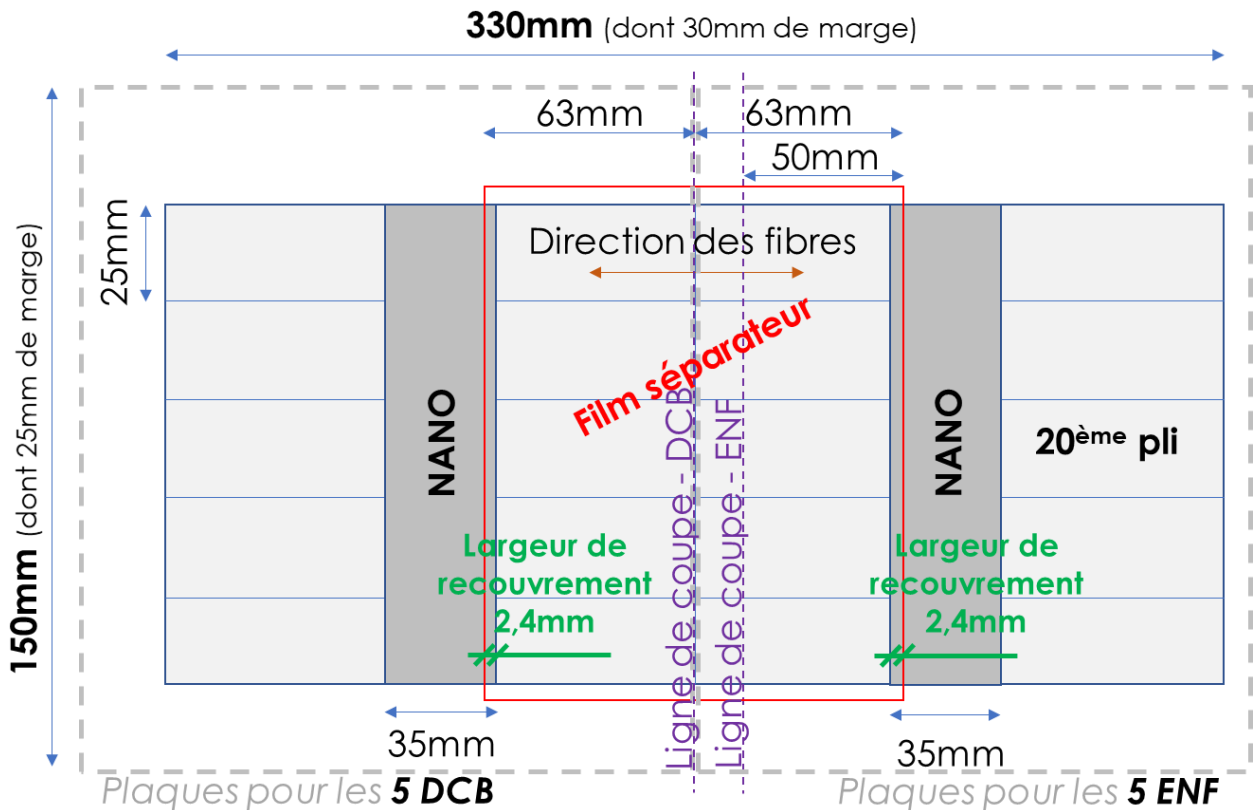


Figure 4.2 : Plan de drapage du 20^{ème} pli de la grande plaque DCB – ENF, avec positionnement des lignes de coupe des zones nano-couvertes.

La Figure 4.3 présente des photos de la plaque après la consolidation en autoclave et des échantillons DCB après découpes.

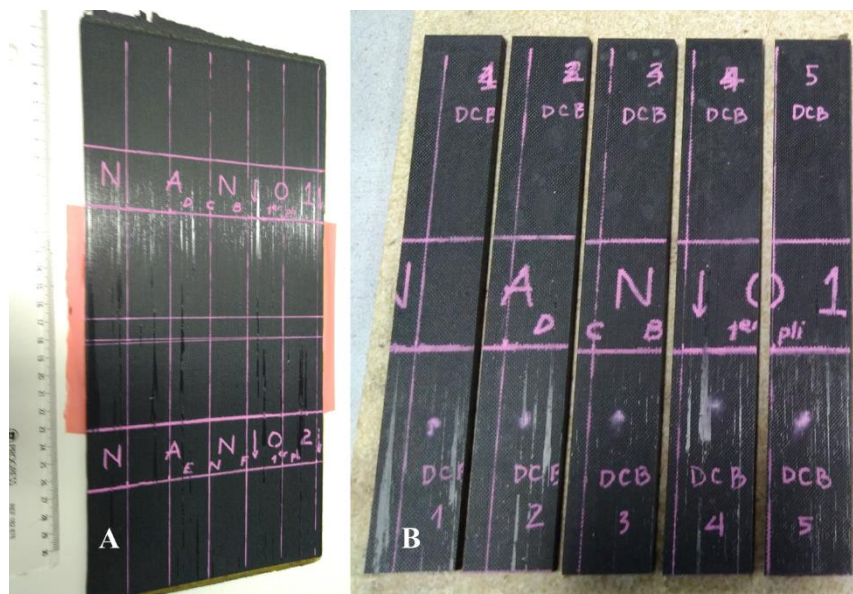


Figure 4.3 : (a) Grande plaque de composite après la consolidation dans l'autoclave, (b) échantillons DCB découpés.

Les blocs de charge sont ensuite collés à l'extrémité des échantillons, du côté de la pré-fissure (cf Figure 4.4A). Des graduations sont tracées sur la tranche des échantillons afin de permettre le suivi de la propagation de fissure au moyen d'une caméra vidéo (cf Figure 4.4B).

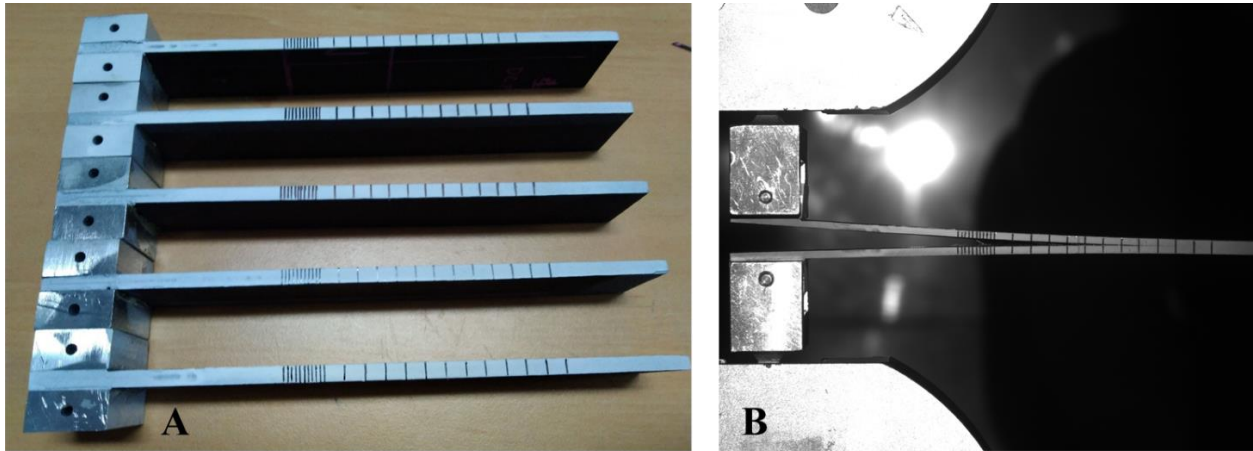


Figure 4.4 : (a) Les échantillons DCB prêts pour essais, (b) Un échantillon DCB en cours d'essai d'ouverture de fissure.

4.2.2. Méthode d'analyse des données

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la résistance à la rupture en mode I. Dans la norme ASTM D5528, les trois méthodes suivantes ont été retenues : (1) Théorie des poutres modifiée (MBT pour Modified Beam Theory), (2) Calibration de complaisance (CC pour Compliance Calibration), (3) Calibration de complaisance modifiée (MCC pour Modified Compliance Calibration). La norme précise que ces différentes méthodes ne génèrent pas d'écarts supérieurs à 3,1% sur le calcul de G_{Ic} . Dans cette sous-section, G_{Ic} est calculé par la méthode MBT, qui prend en compte le facteur correcteur Δ dû à la rotation de l'extrémité d'un échantillon DCB pendant le test.

La propagation de fissure de a à $a + da$ entraîne un changement de la complaisance de la poutre, qui résulte en une perte d'énergie de déformation dU . Le taux de restitution d'énergie en mode I, G_{Ic} , est défini comme suit :

$$G_I = -\frac{1}{b} \frac{dU}{da} \quad (4.1)$$

U l'énergie de déformation totale de la poutre, b la largeur de la poutre.

Selon la théorie des poutres, la ténacité interlaminaire en mode I est exprimée par la formule suivante :

$$G_{Ic} = \frac{3P\delta}{2ba} \quad (4.2)$$

Avec δ une valeur de la flèche pendant l'essai, P la charge correspondante de cette flèche, a la longueur de délaminage.

En prenant en compte le facteur Δ dû à la rotation de l'extrémité en porte-à-faux pendant l'ouverture de fissure. Le G_{Ic} calculé par la méthode MBT s'écrit :

$$G_{Ic} = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (4.3)$$

Le module d'élasticité en flexion en direction des fibres E_{if} est déterminé par la formule suivante :

$$E_{if} = \frac{64(a + |\Delta|)^3 P}{\delta b h^3} \quad (4.4)$$

Avec h l'épaisseur totale de l'échantillon.

4.2.3. Résultats et analyses à l'échelle macroscopique des échantillons DCB

La Figure 4.5 présente l'évolution de la ténacité en ouverture de fissure des échantillons composites de référence et nano-structurés, en fonction de la longueur de propagation de la fissure. Comme décrit dans la section précédente, la longueur initiale de délaminage vaut $a_0 = 36mm$ pour les échantillons de référence et vaut $52mm$ pour les échantillons nano-structurés.

Ces figures permettent de constater que les valeurs en début de fissuration ($G_{Ic-initial}$) sont plus faibles que celles déterminées durant la phase de propagation ($G_{Ic-propagation}$), ce qui est un comportement typique d'une R-Curve. Les valeurs tendent ensuite à se stabiliser au fur et à mesure de l'avancement de la fissure dans la zone comprise entre le 20^{ème} mm et 30^{ème} mm de longueur fissure. Cette tendance est répétable pour l'ensemble des échantillons testés (échantillons de référence et nano-structurés).

Entre le 20^{ème} mm et 30^{ème} mm de longueur de fissure, la valeur moyenne de ténacité en mode d'ouverture de fissure $G_{Ic-propagation}$ vaut 169,3N/mm dans le cas des échantillons de référence et vaut 132,9N/mm dans le cas des échantillons nano-structurés (cf. Tableau 4-2).

En comparant les zones couvertes et non-couvertes par les tapis de VACNTs des échantillons nano-structurés, il n'est pas observé de différence majeure dans la tendance d'évolution du G_{Ic} lorsque la fissure sort de la zone contenant les VACNTs (zone encadrée par le rectangle rouge en Figure 4.5). Les VACNTs dans les zones nano-structurées ne semblent donc pas jouer un rôle prépondérant sur la ténacité en ouverture de fissure.

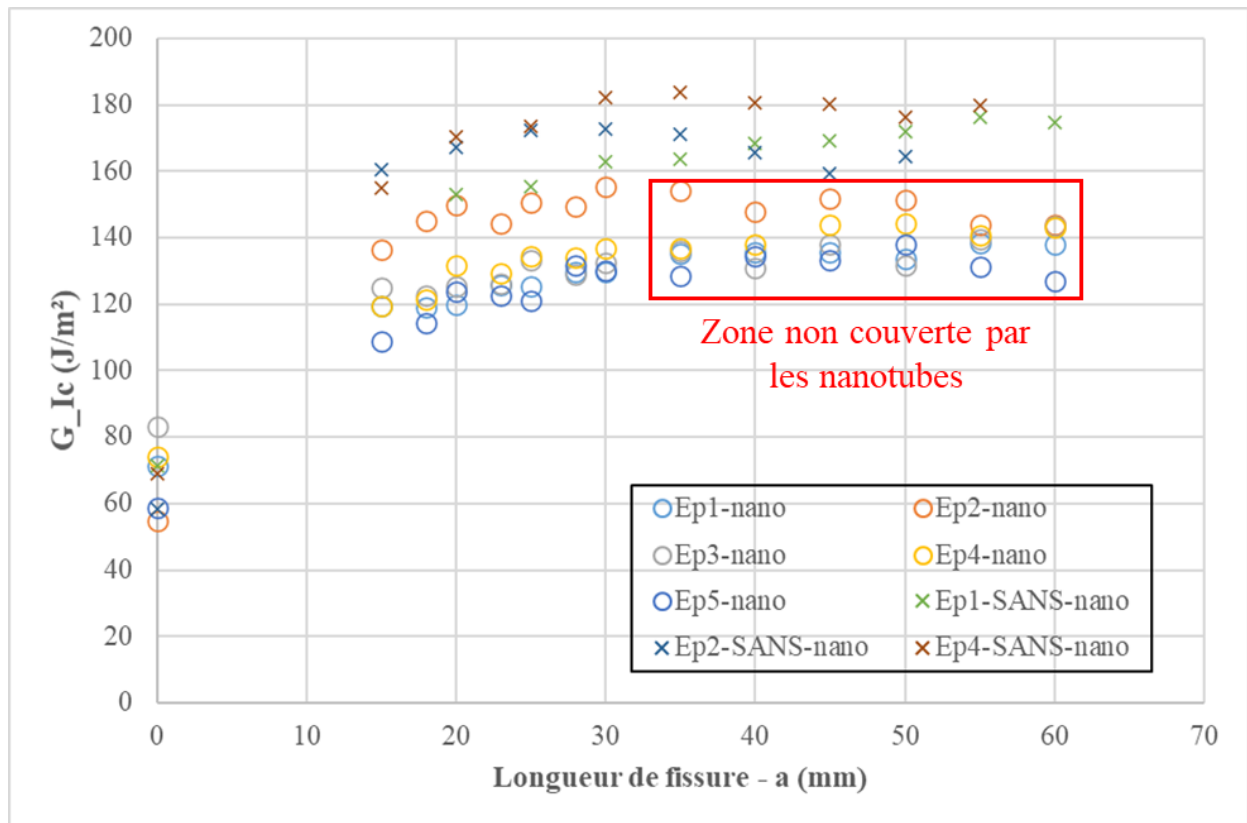


Figure 4.5 : Ténacité G_{Ic} en fonction de la longueur de fissure a pour les échantillons de référence et les échantillons nano-structurés.

Le Tableau 4-2 présente de détail des valeurs de la ténacité en ouverture de fissure et de la rigidité en flexion des composites de référence et nano-structurés. Les résultats d'essais apparaissent répétables car l'écart-type reste relativement faible par rapport à la moyenne des valeurs. En raison de problèmes constatés lors des essais (décollement d'un bloc de chargement pendant l'essai, débordement de la colle des blocs de chargement dans la zone de pré-fissure), les données des échantillons de référence n°3 et n°5 ne sont pas exploitables. La présence des VACNTs à l'interface du 20^{ème} pli n'intervient pas sur la rigidité des porte-à-faux, ainsi celles des échantillons de référence (330GPa) et des échantillons nano-structurés (315GPa) restent proches.

Sans NANO	Numéro d'échantillon (Ech n°)					MOYENNE	Ecart-type
	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5		
G_{Ic}-initial (N/mm)	71,3	58,2	(-)	69,1	(-)	66,2	7,0
G_{Ic} (N/mm)	157,1	170,7	(-)	179,9	(-)	169,3	11,5
E1f (GPa)	318	388	(-)	285	(-)	330	53
NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Ecart-type
G_{Ic}-initial (N/mm)	71,3	54,9	83,4	74,0	58,8	68,5	11,6
G_{Ic} (N/mm)	126,1	149,9	129,4	133,3	126,0	132,9	9,9
E1f (GPa)	342	287	304	337	308	316	23

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif de la ténacité en ouverture de fissure et de la rigidité en flexion des échantillons DCB de référence et nano-structurés.

4.2.4. Analyses à l'échelle microscopique des mécanismes d'endommagement en mode I

Après l'endommagement en mode d'ouverture de fissure, les échantillons ont ensuite été découpés et observés à l'échelle microscopique afin d'analyser le chemin de propagation de fissure et de comprendre le rôle des VACNTs sur le changement de comportement mécanique en mode d'ouverture de fissure.

La Figure 4.6 illustre de manière représentative la zone de transition entre la fin du film séparateur et l'amorçage de fissure pour l'échantillon DCB-2-nano. Les observations MEB ont été réalisées après ouverture complète de l'échantillon et en vue de dessus sur la demi-éprouvette contenant les VACNTs. Ces analyses de faciès de rupture permettent de constater que la rupture des fibres est observée dès la fin de la pré-fissure, et même en amont de la pré-fissure pour certaines fibres. Ainsi, la fissure ne s'amorce pas au niveau de l'interface VACNTs – résine mais au niveau d'interfaces fibres – résine adjacentes, dans un pli unidirectionnel (UD). L'image à plus fort grandissement permet de constater la co-existence de zones avec des fibres et de zones de résine avec des empreintes laissées par des fibres, et donc d'avoir des informations complémentaires sur les mécanismes de rupture et de propagation dans le pli UD concerné.

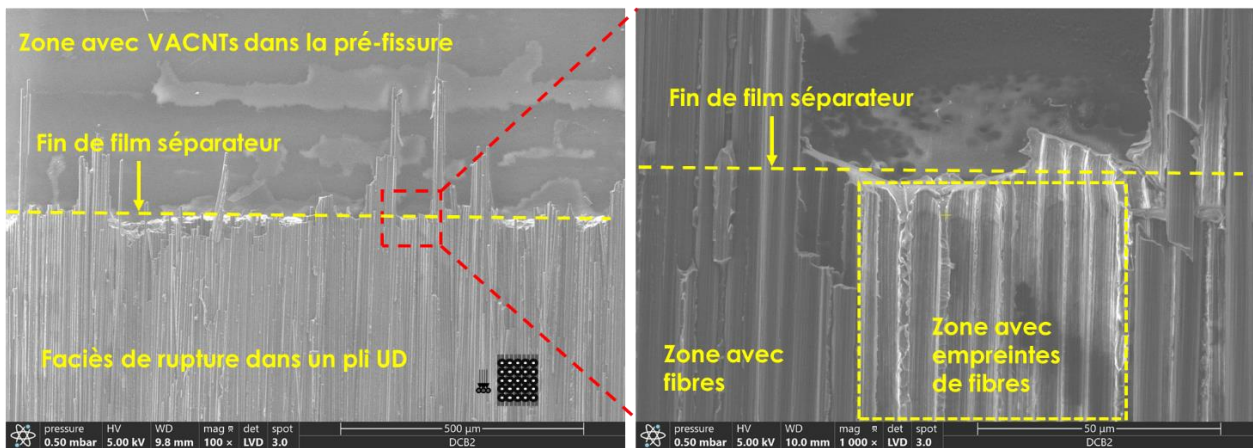


Figure 4.6 : Vue de dessus d'une zone d'amorçage de fissure à l'intérieur d'un pli UD (images MEB, échantillon nano-structuré DCB-2).

La Figure 4.7 présente deux images topographiques représentatives des zones d'amorçage de fissure réalisées par microscopie optique numérique sur des échantillons DCB de référence et nano-structurés. Dans le cas de l'échantillon de référence, la fissure s'amorce à l'interface fibres-résine au niveau du 20^{ème} pli, sans mise en évidence de ruptures de fibres. Pour l'échantillon nano-structuré, ces observations confirment que la fissure s'amorce dans un pli unidirectionnel au niveau d'interfaces résine-fibre adjacentes à l'interface VACNTs - résine. Il apparaît donc que les tapis de VACNT ont bien un effet de renforcement de l'interface inter-plis dans laquelle ils sont présents, et que la fissure s'amorce et se propage dans un mode intra-pli, au niveau d'un pli adjacent à cette interface.

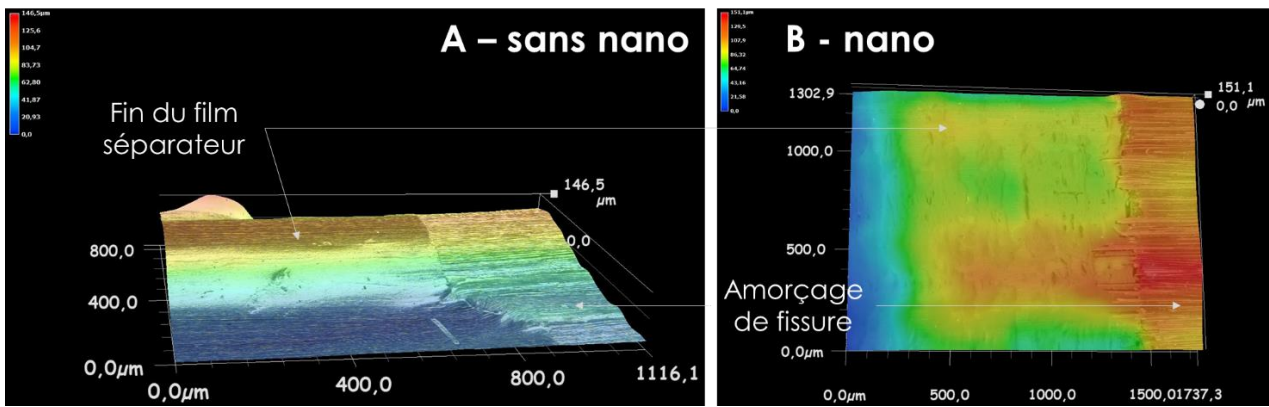


Figure 4.7 : Images topographiques des zones d'amorçage de fissure obtenues par microscopie optique numérique. (A) Échantillon DCB sans nano, (B) Échantillon DCB nano.

Afin de visualiser les chemins de propagation de fissure, les échantillons ont été découpés (en coupes transversales et en coupe longitudinale), enrobés et polis pour effectuer des observations microscopiques. La Figure 4.8 présente un schéma de découpe d'un échantillon DCB nano-structuré au niveau du 20^{ème} pli : 2 coupes transversale (avant et arrière) dans la zone où les VACNTs sont présents et une coupe longitudinale pour l'observation la propagation de la fissure.

Les Figure 4.9 et Figure 4.10 montrent des coupes transversales de l'échantillon nano-structuré DCB-3. Ces observations mettent en évidence que la fissure ne se propage pas à l'interface VACNTs-résine, mais à nouveau que le chemin de propagation de fissure se trouve au niveau d'interfaces fibres – résine adjacentes, dans un pli unidirectionnel. Concernant les coupes transversales, la comparaison des observations de la coupe à 5 mm et de celle à 30 mm permet de constater qu'une fois que la fissure s'est amorcée sur un côté de l'inter-ply, elle se propage globalement sur ce même côté jusqu'à la fin de la propagation. Cela est confirmé sur la coupe longitudinale de la Figure 4.11. De plus, l'amorçage de la fissure se déclenche quasiment totalement sur un même côté de l'inter-ply (côté bas dans le cas de la Figure 4.9).

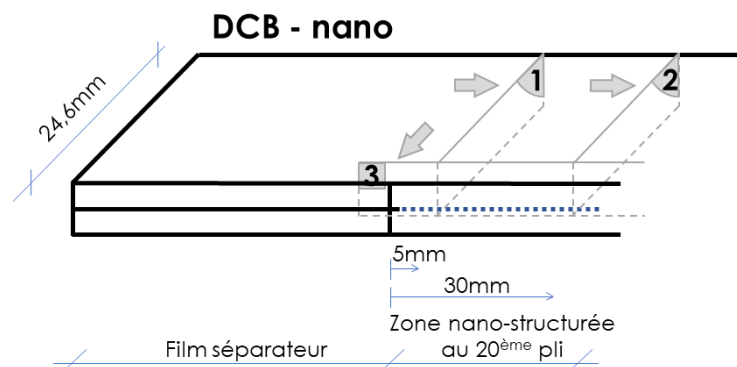


Figure 4.8 : Vue partielle d'un échantillon DCB nano-structuré avec repérage des positions de trois plans de coupe pour les observations microscopiques : (1) Coupe transversale avant (à 5mm à partir de la fin du film séparateur), (2) Coupe transversale arrière (à 30mm à partir de la fin du film séparateur), (3) Coupe longitudinale.

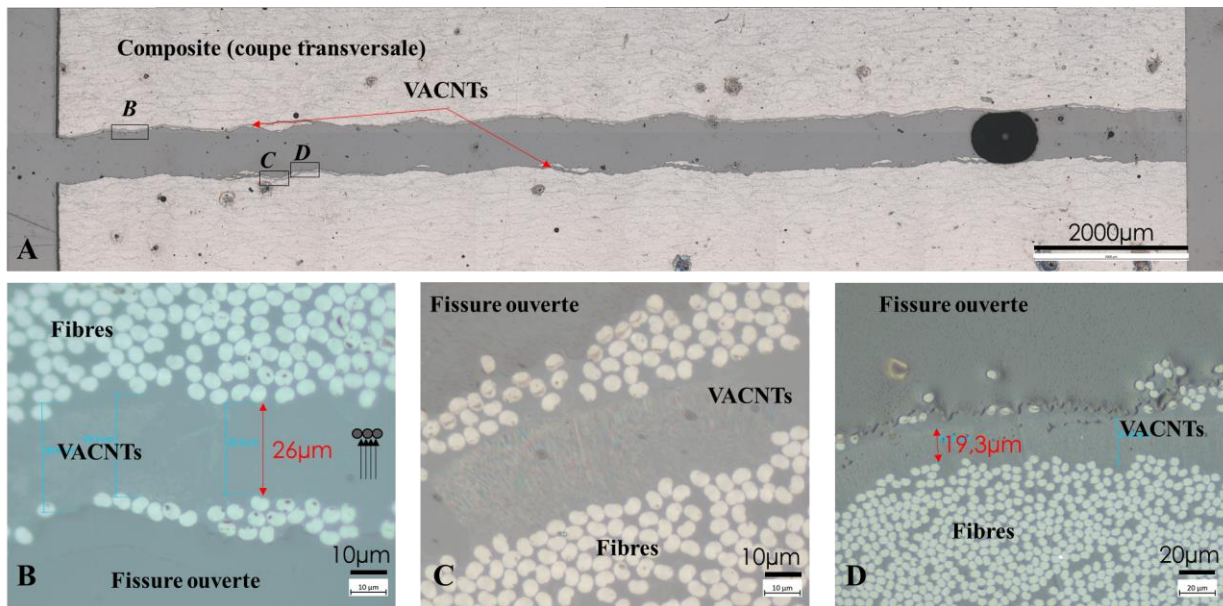


Figure 4.9 : Coupe transversale **avant** de l'échantillon **nano-structuré** DCB-3, située à **5mm** environ à partir de la fin du film séparateur (microscopie optique).

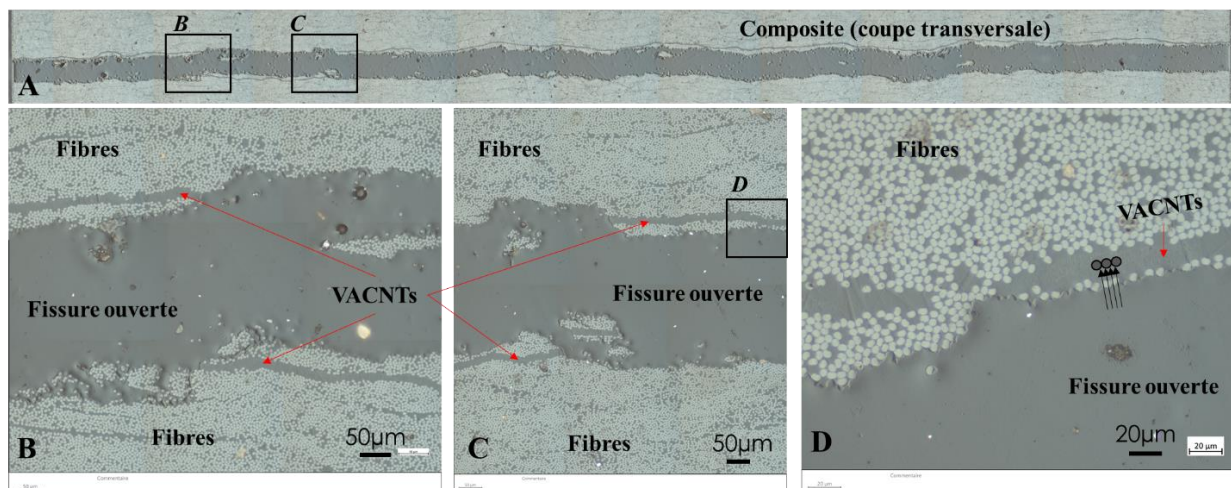


Figure 4.10 : Coupe transversale **arrière** de l'échantillon **nano-structuré** DCB-3, située à **30mm** environ à partir de la fin du film séparateur (microscopie optique).

Au niveau de la coupe transversale arrière (cf. Figure 4.10), davantage de filaments sont collés à l'interface VACNTs-résine par rapport à la coupe transversale avant. Cela est également confirmé sur la coupe longitudinale de la Figure 4.11. Étant donné que la fissure choisit le chemin le plus fragile ou de plus faible résistance pour se propager, la résistance interlaminaire VACNTs-résine apparaît donc plus élevée que la résistance intralaminaire (ou intra-ply) fibres-résine. Ce résultat est cohérent avec des résultats identifiés dans la littérature [64].

Ces observations microscopiques montrent que la fissure se propage à l'intérieur des plis adjacents à la zone inter-ply contenant les VACNTs, ce qui au plan macroscopique ne permet pas d'améliorer la ténacité en mode I en raison d'une ténacité intra-laminaire équivalente à la ténacité inter-laminaire. Cela est cohérent avec les résultats obtenus dans la section précédente.

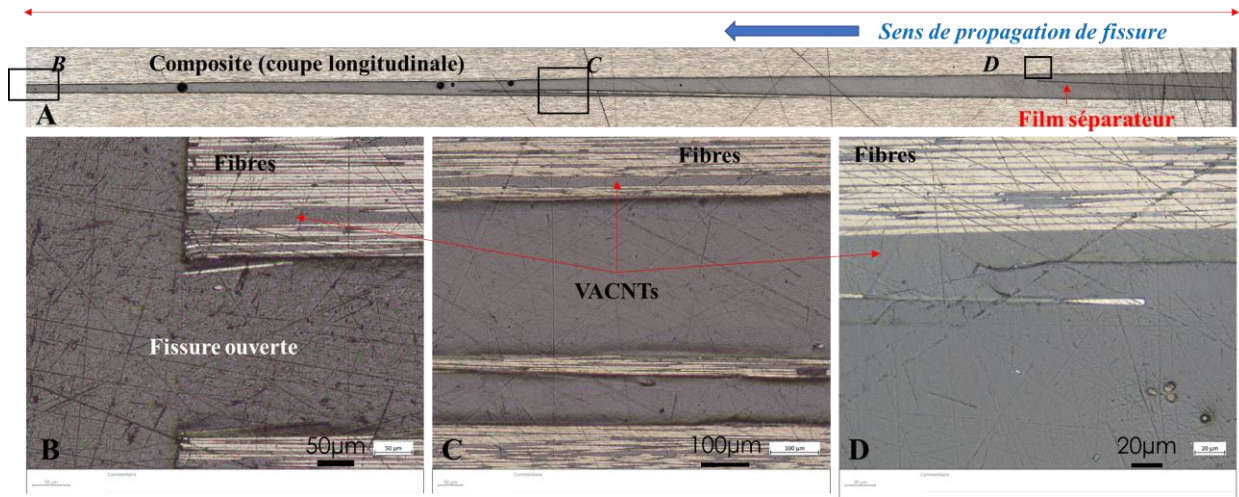


Figure 4.11 : Coupe longitudinale de l'échantillon **nano-structuré** DCB-3 (microscopie optique).

Les VACNTs intégrés dans les échantillons nano-structurés facilitent le repérage de l'interface entre le 20^{ème} et le 21^{ème} pli. L'étude du chemin de propagation de fissure des échantillons DCB de référence (sans VACNTs donc) est difficile à effectuer faute de repère facilement identifiable à l'interface entre les 20^{ème} et 21^{ème} pli (cf. Figure 4.12). Cela rend la comparaison du chemin de propagation de fissure entre ces deux types d'échantillons délicate.

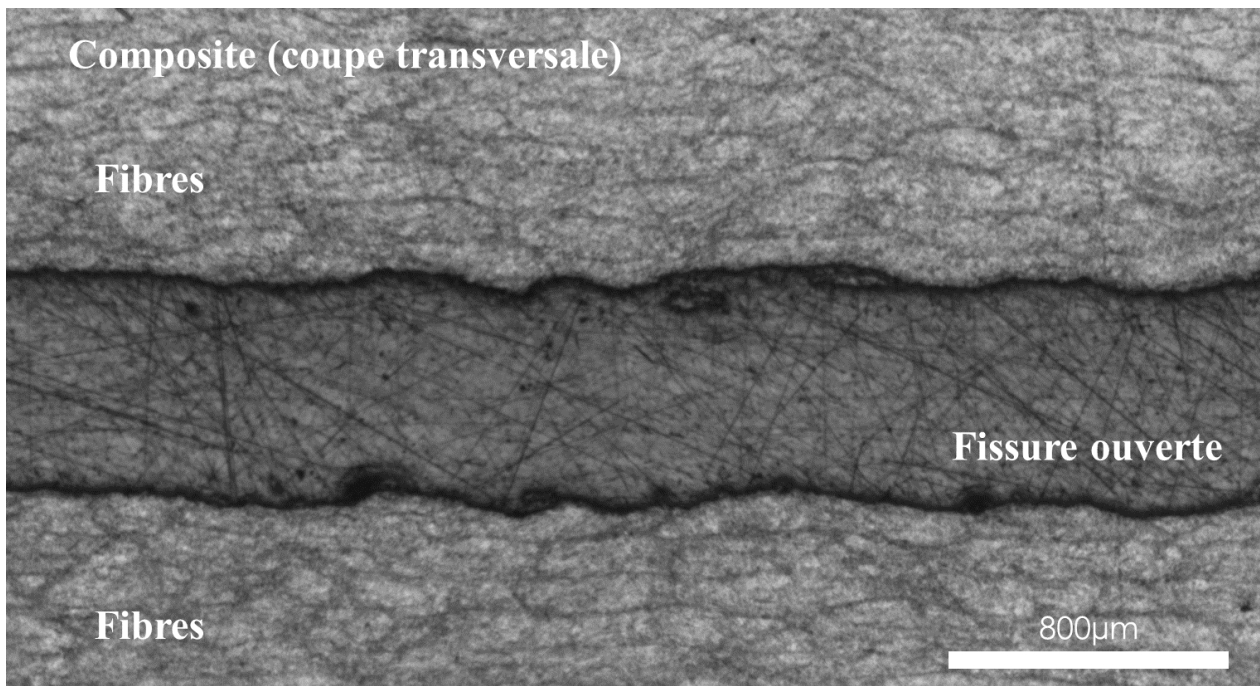


Figure 4.12 : Coupe transversale avant de l'échantillon de référence DCB-1 (microscopie optique).

4.3. Études de délaminage en mode II – Essais ENF

4.3.1. Préparation des échantillons et instrumentation

La préparation des échantillons pour l'ouverture de fissure en mode II et l'instrumentation sont principalement basées sur la norme ASTM D7905 [87]. D'autres publications ont également été consultées pour tirer bénéfice des retours d'expériences techniques sur ce type d'essai [88].

La Figure 4.13 et le Tableau 4-3 donnent des dimensions des échantillons End-Notched Flexure (ENF), qui permettent de mesurer la ténacité en mode II du composite. Les échantillons ENF de nos études sont consolidés à partir de 40 plis, avec le drapage $(0^\circ)_{40}$ et découpés de la grande plaque consolidée DCB-ENF (cf. Figure 4.3a). Pour les échantillons nano-structurés, la zone nano-couverte démarre 2,4mm en amont de la fin du film séparateur et s'étend sur une distance de 35mm suivant la longueur de l'échantillon. La longueur a_0 entre le point d'appui et le fond de la pré-fissure est alors de 22,4mm et la longueur maximale de propagation au niveau de la zone nanostructurée est donc de 32,6mm.

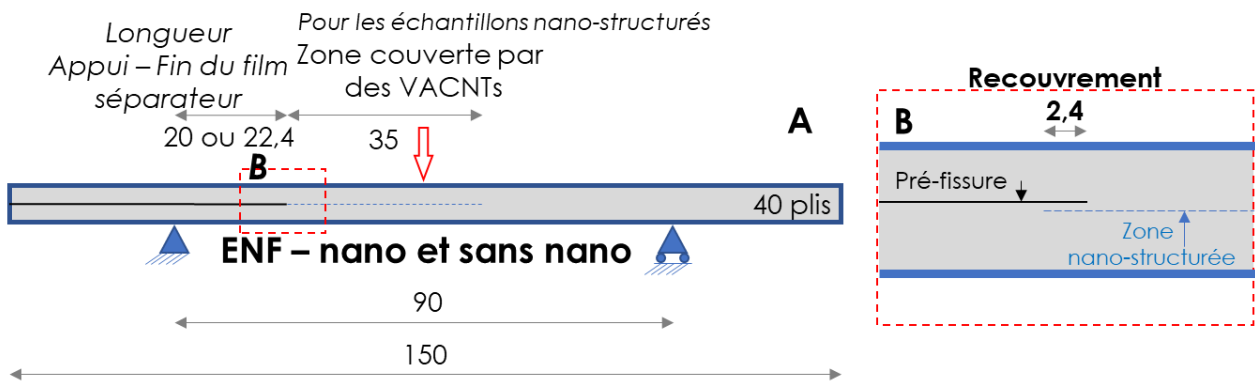


Figure 4.13 : Dimensions (en mm) des échantillons ENF de référence et nano-structurés, et positions des appuis et du point d'application de la charge.

	Longueur totale (mm)	a_0 : Longueur appui – fin du film séparateur (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Drapage + position des VACNTs
Norme ASTM D7905	Au moins 160	20	19 - 26	3,4 – 4,7	$(0^\circ)_{2n}$ UD
Échantillons sans VACNTs	150	20	25	4	$(0^\circ)_{40}$
Échantillons nano-structurés	150	22	24,6	4,13	$(0^\circ)_{40}$, VACNTs entre les 20 ^{ème} et le 21 ^{ème} plis

Tableau 4-3 : Dimensions, drapage des échantillons composites : recommandations de la norme ASTM D7905, cas des échantillons sans VACNTs et des échantillons nano-structurés.

La Figure 4.14 montre les échantillons dédiés aux essais mécaniques ENF et un échantillon dans le montage d'essai.

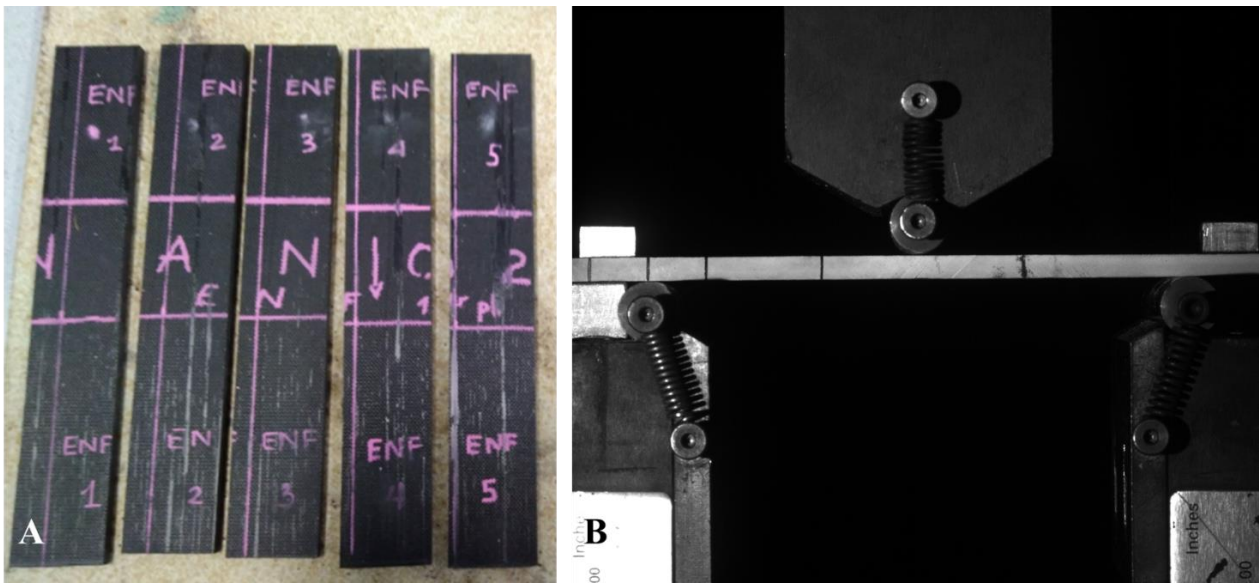


Figure 4.14 : (A) Les 5 échantillons ENF nano-renforcés découpés, (B) Un échantillon ENF mis en place pour l'essai ENF de fissuration par cisaillement.

4.3.2. Méthode d'analyse des données

L'objectif initial des essais ENF est de déterminer la ténacité d'interface en mode cisaillement, notée G_{IIc} . La Figure 4.15 présente un schéma de détermination du G_{IIc} .

- Premièrement, l'échantillon ENF est placé tel que la distance entre l'appui situé au niveau de la zone de pré-fissure et la fin du film séparateur vaut $a_{01}=20\text{mm}$ pour les échantillons de référence, $a_{01}=22,4\text{mm}$ pour les échantillons nano-structurés (cf. Figure 4.13a). Le chargement est appliqué progressivement et s'arrête lorsqu'une légère chute de charge est constatée : c'est l'amorçage de la fissure ; l'éprouvette est alors ramenée à sa position initiale ;
- Deuxièmement, l'échantillon ENF est placé tel que la distance entre l'appui situé au niveau de la zone de pré-fissure et la fin du film séparateur vaut $a_{02}=40\text{mm}$ pour les échantillons de référence, $a_{02}=42,4\text{mm}$ pour les échantillons nano-structurés. Le chargement est à nouveau appliqué progressivement et s'arrête lorsqu'une légère chute de charge est à nouveau constatée ; l'éprouvette est alors ramenée à sa position initiale ;
- Troisièmement, l'échantillon ENF est placé tel que la distance entre l'appui situé au niveau de la zone de pré-fissure et la fin du film séparateur vaut $a_{03}=30\text{mm}$ pour les échantillons de référence, $a_{03}=32,4\text{mm}$ pour les échantillons nano-structurés. Le chargement s'arrête au niveau R1 lorsque la fissure se propage ;
- Pour chacun des trois chargements, la complaisance C est calculée à partir du profil charge-flèche et la longueur de propagation de fissure a est mesurée par les images enregistrées par la caméra ;
- Le coefficient directeur m est calculé à partir du profil $C(a^3)$. Ce coefficient permet de calculer le G_{IIc} par l'équation (4.7).

Le détail de ces étapes est décrit dans les paragraphes qui suivent.

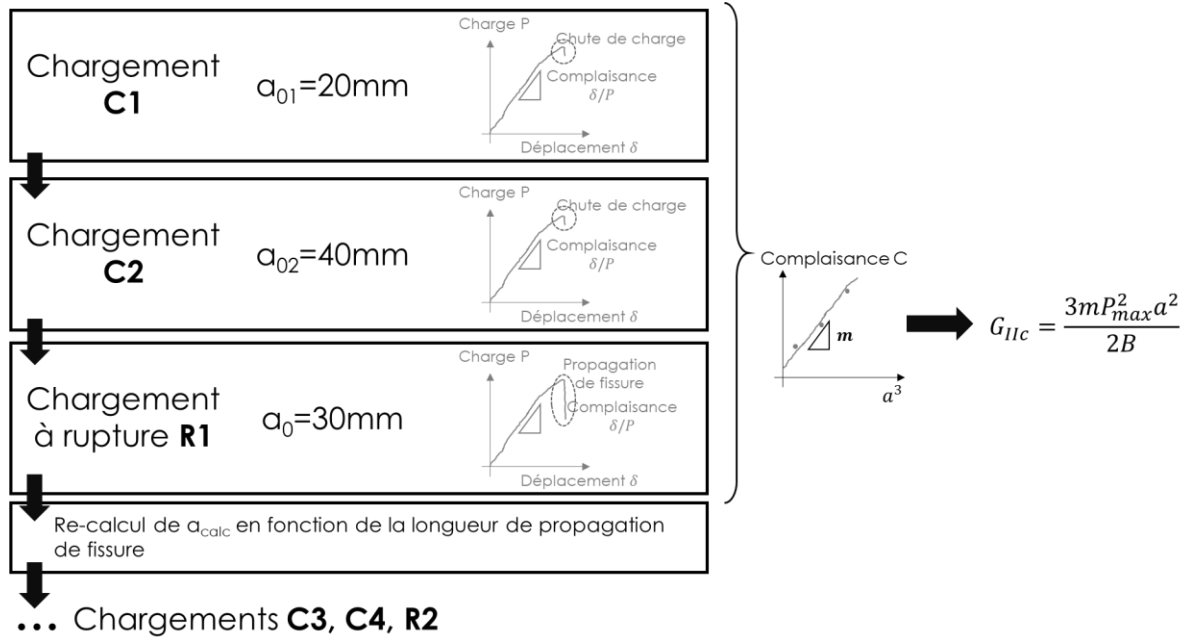


Figure 4.15 : Essais ENF - Description des étapes de chargement mécanique et d'exploitation des données pour déterminer le G_{IIc} .

À partir du profil charge – flèche en flexion ($P - \delta$), il est tout d'abord possible de déterminer la charge à la rupture P_{max} . La complaisance est ensuite déterminée par $C = \Delta\delta/\Delta P$.

Soit a la longueur de délaminage mesurée par l'enregistrement de la caméra, la courbe $C(a^3)$ nous permet de déterminer A et m , qui sont respectivement l'intersection de la courbe du profil au niveau de l'abscisse a^3 et le coefficient de complaisance de calibration. La détermination de ce coefficient est effectuée sur un intervalle de charge P correspondant à 50% de la charge P_{max} .

$$C = A + ma^3 \quad (4.5)$$

Selon la norme ASTM D7905 [89], le taux de restitution d'énergie de déformation, G_{IIc} , s'exprime :

$$G_{IIc} = \frac{P^2}{2B} \times \frac{\partial C}{\partial a} \quad (4.6)$$

À partir des équations (4.5) et (4.6), il est possible de calculer G_{IIc} comme suit :

$$G_{IIc} = \frac{3mP_{max}^2 a_0^2}{2B} \quad (4.7)$$

a_0 la longueur de pré-fissure lors du chargement à rupture, B la largeur de l'échantillon.

4.3.3. Résultats et analyses à l'échelle macroscopique des échantillons ENF

Comme abordé précédemment, l'objectif initial des essais en mode II (échantillons ENF) est de déterminer le taux de restitution d'énergie en mode II (G_{IIc}). Ce dernier dépend de la longueur de propagation de fissure à chaque chargement. Pour les échantillons nano-structurés, une des difficultés majeures de ce type d'essais réside dans l'instabilité de la propagation de fissure qui est constatée dès le premier chargement (cf. Figure 4.18 et Figure 4.19). En effet, dès ce premier chargement, la distance de propagation de la fissure est trop importante par rapport à la distance nano-couverte. Cette problématique est similaire à celle déjà constatée et décrite dans la littérature [64]. Ainsi le G_{IIc} ne peut pas être déterminé dans notre cas d'études, pour les échantillons nano-structurés.

Les dimensions des échantillons composites de référence et nano-structurés sont identiques (cf. Tableau 4-3) et les paramètres d'essais ont été déterminés en appliquant la norme ASTM D7905. En raison de la présence des VACNTs à l'interface entre les 20^{ème} et 21^{ème} plis, la fin du film séparateur recouvre le début de la zone nano-structurée pour amorcer la fissure au niveau du 20^{ème} pli couvert par les VACNTs (cf. Figure 4.13B). La Figure 4.16 illustre le léger recouvrement de 2,4mm entre le début de la zone couverte par les VACNTs et la fin du film séparateur. Ce recouvrement a perturbé la lecture de la position de la fin de la pré-fissure, entraînant un écart de 2,4mm au niveau du positionnement des échantillons nano-structurés sur leurs points d'appuis, comparé aux échantillons de référence.

Au premier chargement (cycle de chargement vers C1), la distance entre le point d'appui et la fin du film séparateur vaut $a_{01}=20\text{mm}$ pour les échantillons de référence et vaut $a_{01}=22,4\text{mm}$ pour les échantillons nano-structurés.

La présence des VACNTs dans les composites rend donc l'amorçage de fissure instable et il n'est pas possible de déterminer le G_{IIc} : dans ces cas : les Figure 4.18 et Figure 4.19 illustrent la difficulté de déterminer cette grandeur car la fissure se propage jusqu'au point de chargement pour les échantillons nano-structurés. Ni *et al.* [64] ont également constaté cette problématique lors du calcul de cette grandeur. En conséquence, dans la suite des travaux, le profil de force en fonction de la flèche est étudié lors du premier chargement, pour comprendre le rôle des VACNTs dans le comportement de l'interface.

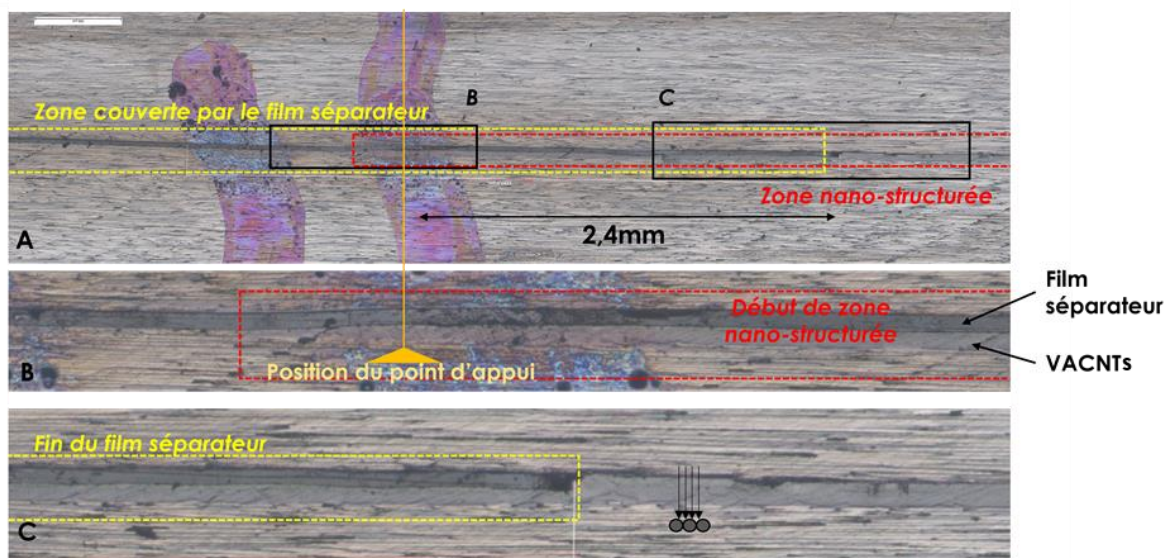


Figure 4.16 : Recouvrement de 2,4mm entre le début de la zone nano-structurée et la fin du film séparateur pour permettre d'amorcer la fissure au niveau du pli nano-structuré. Illustration de l'écart entre les positions de l'axe du point d'appui et de la fin du film séparateur pour le cas spécifique des échantillons ENF nano-renforcés.

Les Figure 4.17 et Figure 4.20 montrent les profils charge-flèche (respectivement lors du premier chargement C1 et du deuxième chargement C2) des échantillons nano-structurés et de celui d'un échantillon de référence, choisi pour être représentatif du comportement du composite de référence, pour faciliter la comparaison. Les Tableau 4-4 et Tableau 4-6 récapitulent la charge maximale, la flèche maximale et la complaisance pour l'ensemble des échantillons de référence et nano-renforcés, pour les chargements C1 et C2.

La Figure 4.17 présente donc les profils charge-flèche du premier chargement C1 des 5 échantillons nano-structurés et d'un échantillon de référence représentatif. Cette figure et le Tableau 4-4 montrent que la charge maximale moyenne P_{max} des échantillons de référence est 78% plus élevée que la charge P_{max} des échantillons nano-structurés. De même pour la flèche maximale, les échantillons de référence possèdent une flèche maximale moyenne de 63% plus élevée que celle des échantillons nano-structurés. Quant à la complaisance moyenne, il n'y a pas de différence observée entre ces deux types d'échantillons ($5,66 \times 10^{-4} mm/N$). Il est à noter que l'écart de 2,4mm au niveau de la longueur de pré-fissure entre ces deux types d'échantillons peut modifier légèrement les valeurs de la complaisance.

Pour l'échantillon nano-structuré ENF-3, le chargement a volontairement été arrêté à 799N, avant la chute de charge, pour éviter la propagation brutale de fissure dès le premier chargement. Les valeurs de la charge maximale et du déplacement maximal de cet échantillon ne sont pas prises en compte dans le calcul des valeurs moyennes.

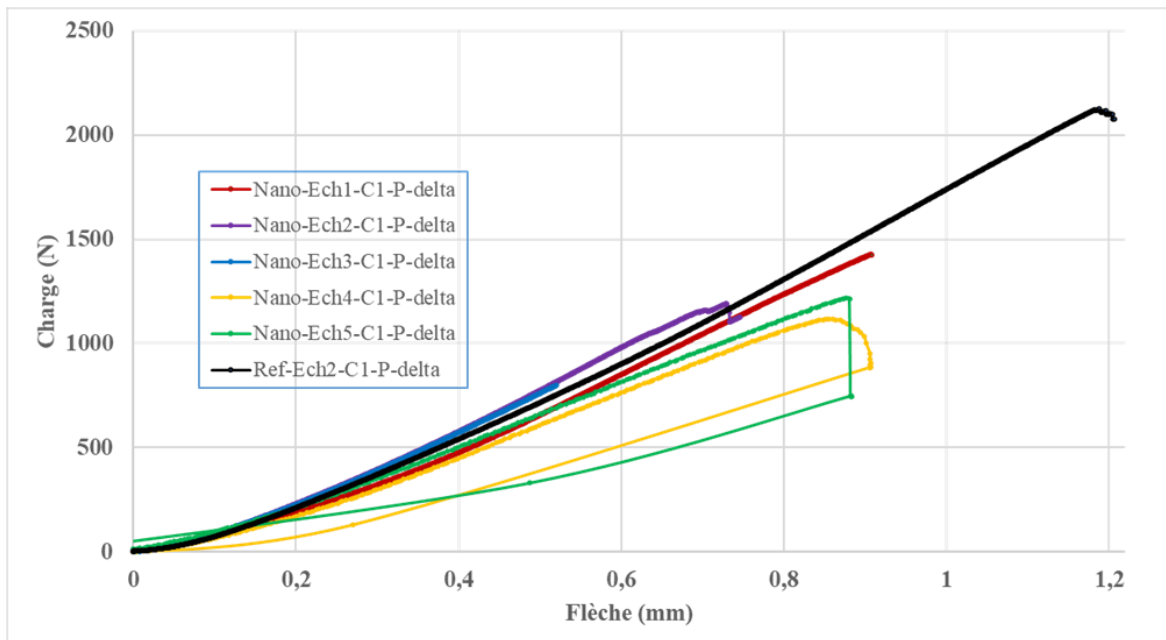


Figure 4.17 : Profils charge-flèche du premier chargement des 5 échantillons nano-structurés et d'un échantillon de référence représentatif, lors d'essais ENF.

	PREMIER CHARGEMENT - Numéro d'échantillon						
Sans NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Écart-type
P_{max} (N)	1991	2125	2233	2646	2049	2209	261
Déplacement _{max} (mm)	1,41	1,21	1,50	1,68	1,21	1,40	0,20
Complaisance ($10^{-4}mm/N$)	6,31	5,55	5,92	5,03	5,47	5,66	0,48
NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Écart-type
P_{max} (N)	1427	1191	799	1117	1217	1238	133
Déplacement _{max} (mm)	0,91	0,75	0,52	0,91	0,88	0,86	0,08
Complaisance ($10^{-4}mm/N$)	5,30	4,94	5,30	6,37	6,44	5,67	0,69

Tableau 4-4 : Premier chargement C1 - Tableau récapitulatif de la charge maximale, de la flèche maximale et de la complaisance des échantillons de référence et nano-structurés ENF.

Comme abordé précédemment, une instabilité de propagation de fissure est observée dans le cas des échantillons nano-structurés. La Figure 4.18 montre une fissure visible d'un échantillon nano-structuré qui, dès le premier chargement, s'est propagée instantanément sur une distance de 2,8cm, jusqu'à l'aplomb de l'appui de charge. Pour les échantillons de référence, la Figure 4.19 illustre une propagation de fissure lors du troisième chargement (R1). De plus, le chargement maximal moyen au premier chargement des échantillons de référence est plus élevé que celui des échantillons nano-structurés (cf. Tableau 4-4). À l'échelle macroscopique, la présence des VACNTs n'améliore donc pas la ténacité de l'interface nano-renforcée en sollicitation de mode II.

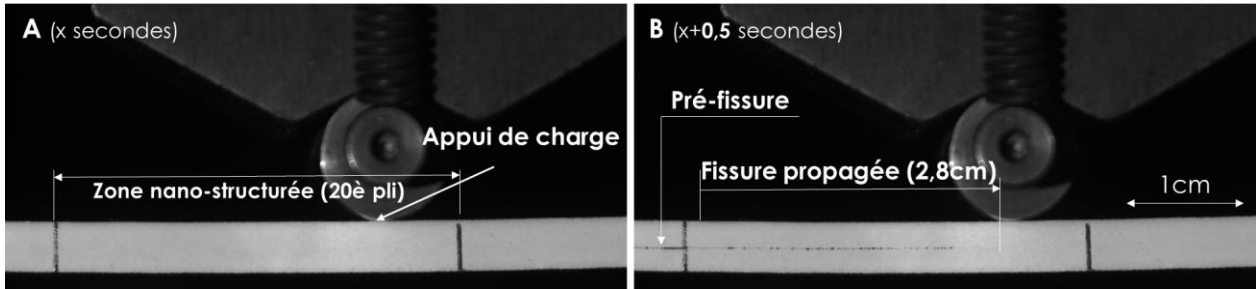


Figure 4.18 : État de propagation de fissure d'un échantillon ENF nano-structuré lors du premier chargement (C1). (A) Chargement en cours et fissure non amorcée ; (B) Fissure amorcée et propagée instantanément sur une longueur de 2,8cm (la fissure devient invisible après le déchargement).

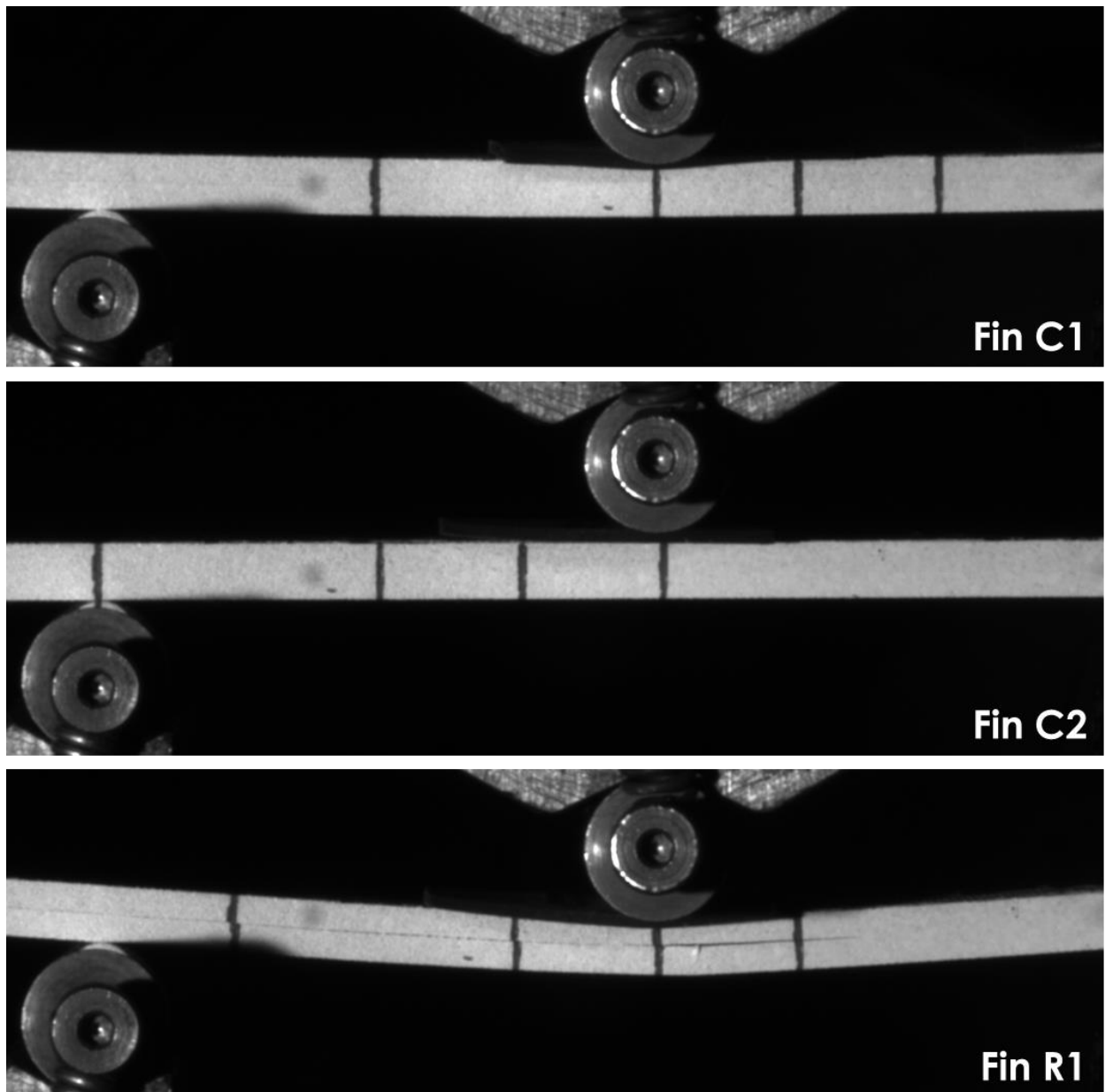


Figure 4.19 : État de propagation de fissure d'un échantillon ENF de référence à la fin des deux cycles de chargement (C1, C2) et à la fin du premier chargement à la rupture (R1).

En raison de la propagation brutale et rapide de la fissure dès le premier chargement pour les échantillons nano-structurés, le protocole de chargement a été modifié pour l'échantillon n°3. Ainsi alors que pour les deux premiers échantillons, le premier chargement est arrêté lorsque la chute de charge est constatée et le deuxième chargement est effectué de la même manière. Pour l'échantillon n°3, la charge maximale appliquée lors du premier chargement est égale à 800N, donc avant la chute de charge. Le deuxième chargement est appliqué de manière similaire. Pour les échantillons n°4 et n°5, seul le premier chargement est appliqué jusqu'à la chute de charge. Le Tableau 4-5 récapitule les types de chargements pour chaque échantillon nano-structuré.

Échs NANO	Éch n°1	Éch n°2	Éch n°3	Éch n°4	Éch n°5
Fin C1	Chute de charge	Chute de charge	Jusqu'à 800N	Chute de charge	Chute de charge
Fin C2	Chute de charge	Chute de charge	Jusqu'à 800N	(Pas de C2)	(Pas de C2)

Tableau 4-5 : Types de chargement appliqué pour chaque échantillon nano-structuré (essais ENF).

La Figure 4.20 présente les profil charge-flèche des 3 échantillons nano-structurés et un échantillon de référence représentatif, lors d'un deuxième chargement C2. Cette figure et le Tableau 4-6 montrent que la charge maximale P_{max} des échantillons de référence est 64% plus élevée que la charge P_{max} des échantillons nano-structurés. Concernant la complaisance moyenne, les échantillons de référence sont caractérisés par des valeurs deux fois plus élevées que celles des échantillons nano-structurés. Cela peut s'expliquer par une propagation brutale de fissure pour les échantillons nano-structurés dès le premier chargement. Ainsi, la fissure propagée sur une grande longueur rend les échantillons, assimilables à des poutres, fortement moins rigides qu'avant propagation. La rigidité de l'échantillon nano-structuré n°3 est identique à celle d'un échantillon de référence car la fissure ne s'est pas encore propagée à la fin du premier chargement ($P_{max_C1}=800N$).

Pour le deuxième chargement de l'échantillon nano-structuré ENF-3, chargé jusqu'à 800N lors du premier chargement, la fissure se propage dès 422N, ce qui est bien inférieur à la valeur envisagée. Sur la Figure 4.20B, l'ellipse en pointillés orange montre que, après la chute de charge correspondant à la propagation de la fissure, la pente représentant la complaisance lors de la remontée en charge de l'échantillon ENF-3 est similaire à la pente de complaisance des échantillons nano-structurés durant le deuxième chargement, la fissure s'est propagée pour l'échantillon nano-structuré n°3 et la longueur de propagation de fissure est similaire à celle des autres échantillons nano-structurés. La présence des VACNTs dégrade la résistance de l'interface nano-structurée lors des sollicitations en mode II.

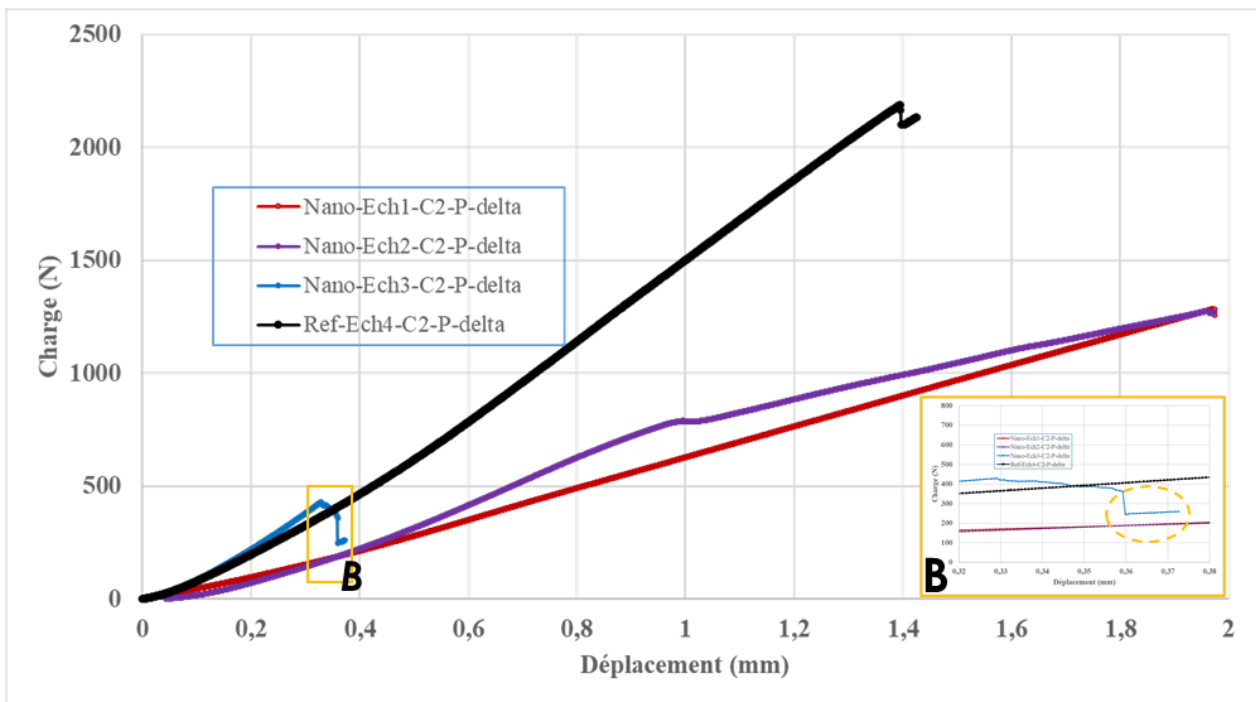


Figure 4.20 : Profils charge-flèche lors du deuxième chargement (C2) de 3 échantillons nano-structurés et d'un échantillon de référence représentatif, lors d'essais ENF.

Sans NANO	DEUXIÈME CHARGEMENT - Numéro d'échantillon					MOYENNE	Écart-type
	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5		
P_{max} (N)	1885	2427	1890	2189	2123	2103	227
Déplacement_{max}(mm)	1,36	1,46	1,30	1,42	1,29	1,37	0,07
Complaisance (10⁻⁴mm/N)	6,51	5,24	6,15	5,69	5,35	5,79	0,54
NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Écart-type
P_{max} (N)	1286	1276	429	(-)	(-)	1281	7
Déplacement_{max}(mm)	1,97	1,97	0,37	(-)	(-)	1,97	0,00
Complaisance (10⁻⁴mm/N)	14,09	9,51	6,27	(-)	(-)	11,80	3,24

Tableau 4-6 : Deuxième chargement C2 - Tableau récapitulatif de la charge maximale, de la flèche maximale et de la complaisance des échantillons de référence et nano-structurés ENF. Il n'y a pas de données pour les échantillons nano-renforcés n°4 et n°5 car la fissure se propage dès le chargement C1 dans les cas de ces échantillons.

4.3.4. Analyses à l'échelle microscopique le mécanisme d'endommagement en mode II

Après l'endommagement par propagation de fissure en mode II, les échantillons sont ensuite découpés et observés à l'échelle microscopique afin d'observer le chemin de propagation de fissure et de comprendre le rôle des VACNTs sur le comportement mécanique et les mécanismes de rupture à l'échelle microscopique, pour un mode de sollicitation en cisaillement de l'interface.

Certains échantillons ENF sont ouverts en totalité pour permettre d'observer les faciès de rupture dans la zone de propagation de fissure, notamment dans les zones nano-renforcées. Les images de microscopie optique de la Figure 4.21 correspondent aux deux vues de dessus des faciès de rupture de la zone nano-structurée d'un échantillon, l'un sur le pli où les VACNTs sont transférés (pli côté bas – figure A) et l'autre sur le pli drapé après le transfert de VACNTs (pli côté haut – figure B). Sur les deux figures, les zones avec des niveaux de gris faibles sont couvertes par des VACNTs, les zones avec des niveaux de gris élevés ne contiennent pas de VACNTs (cf. Figure 4.26). On observe que la plupart de VACNTs sont restés liés au pli côté haut en premier lieu, puis les VACNTs restent progressivement liés au pli côté bas lorsque la distance de propagation de fissure augmente. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce changement de côté lors de la propagation de fissure : l'une concerne l'état des interfaces VACNTs-résine en lien avec le procédé d'élaboration des composites nano-renforcés (l'imprégnation dans l'étuve du côté bas, l'imprégnation dans l'autoclave du côté haut), l'autre réside dans le mode de sollicitation (dissymétrie de chargement entre le haut et le bas de l'interface avec VACNTs). Afin d'améliorer la compréhension et l'identification des mécanismes à l'origine de ces changements d'interface lors de la propagation, il serait intéressant de réaliser des essais ENF complémentaires en plus grand nombre avec des observations microscopiques associées.

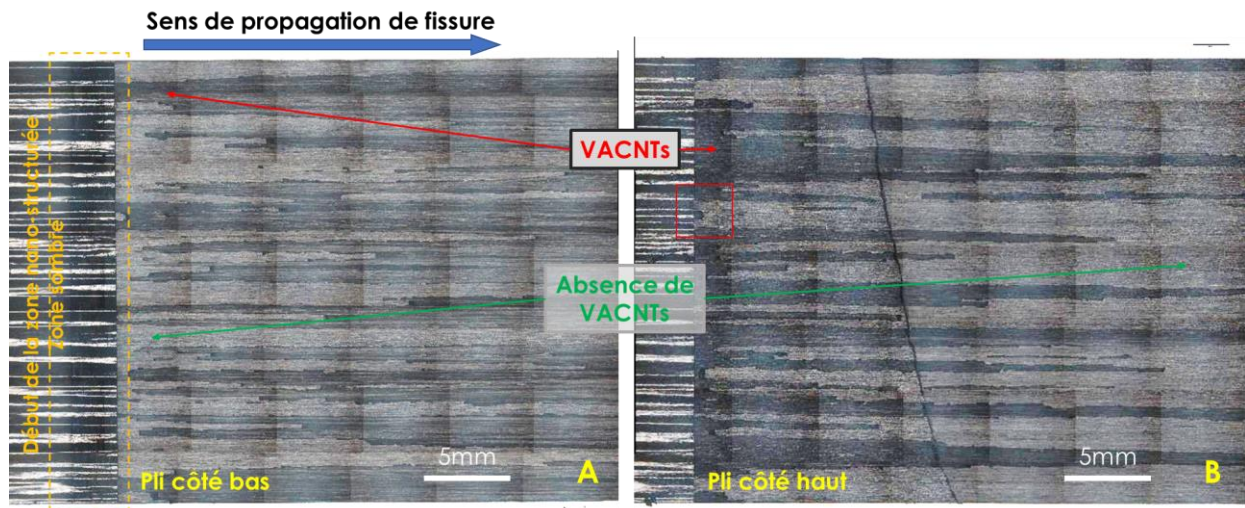


Figure 4.21 : Vues de dessus des faciès de rupture, après propagation et ouverture complète, d'un échantillon ENF nano-structuré (microscopie optique). Le cadre rouge sur la figure B correspond à la zone observée au MEB en Figure 4.26.

Les observations à l'échelle microscopique de différentes coupes permettent d'observer le chemin de propagation de fissure et de comprendre le rôle des VACNTs sur le comportement des composites nano-renforcés et sollicités en mode II. La Figure 4.22 présente des images en microscopie optique sur une coupe longitudinale après propagation de fissure. La figure A montre une vue globale de la fissure propagée au niveau de la zone nano-structurée. La zone d'amorçage de fissure est illustrée sur la figure B où il y a eu le recouvrement entre le film séparateur et le début de la zone nano-structurée. La fissure s'amorce au niveau du côté bas de l'inter-ply nano-renforcé. La figure C montre un changement de côté de la fissure propagée. Ces images illustrent que la fissure se propage aux interfaces VACNTs-résine tout au long de la zone nano-structurée. Cela est donc différent des caractéristiques de la propagation de fissure observées pour les échantillons DCB nano-renforcés (cf. Figure 4.11) pour lesquels la fissure se propage dans les plis unidirectionnels adjacents à l'inter-ply nano-renforcé.

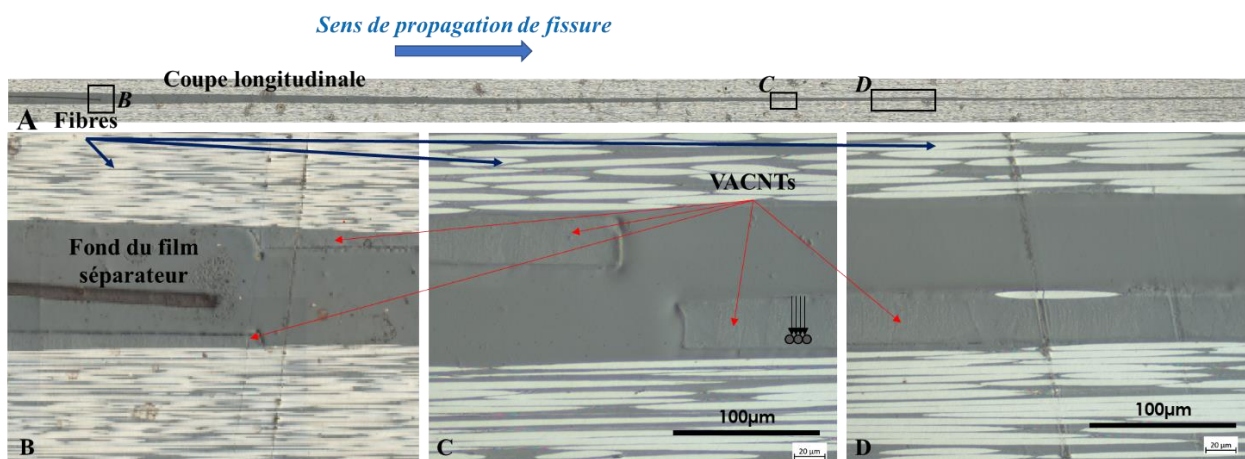


Figure 4.22 : Échantillon nano-structuré – Coupe longitudinale – Chemin de propagation de fissure (microscopie optique).

La Figure 4.23 montre des images d'une coupe transversale d'un échantillon ENF nano-structuré après propagation de fissure et à environ 5mm de la fin du film séparateur. Ces images confirment donc que la fissure se propage à l'interface VACNTs-résine. À cette zone, la fissure se trouve soit à l'interface têtes des VACNTs – résine, soit à l'interface pieds des VACNTs - résine (figures B&C).

La vue globale présentée à la Figure 4.21A montre que la fissure se propage majoritairement au côté bas.

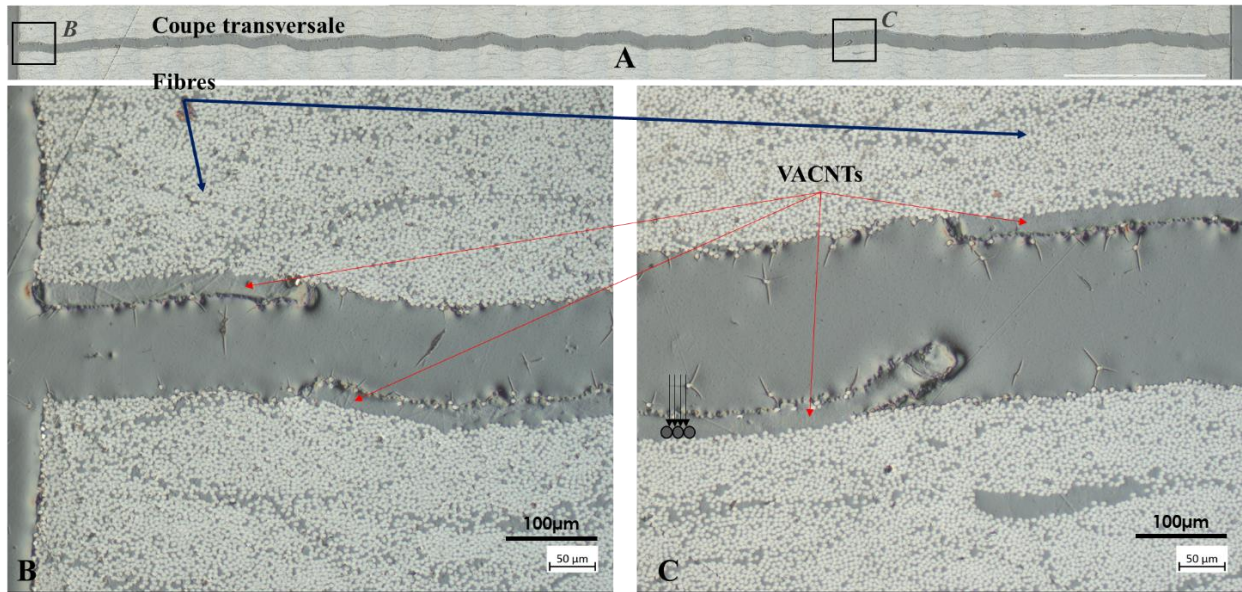


Figure 4.23 : Échantillon nano-structuré – Coupe transversale d’une fissure dans la zone nano-structurée (microscopie optique).

La Figure 4.24 présente des images MEB d’une face latérale de l’échantillon ENF après propagation de fissure. Les zones observées sont à la surface latérale de l’éprouvette qui a été polie préalablement à la sollicitation. Après le déchargement des échantillons, la fissure ouverte a une si faible épaisseur que les photos MEB ne permettent plus déterminer la longueur de propagation à partir de 12mm de longueur de fissure. Cela rend le calcul de la ténacité en mode II non faisable. Cette figure confirme par ailleurs que la fissure se propage à l’interface VACNTs-résine. La fissuration par cisaillement peut permettre d’expliquer la diminution du P_{max} lors du premier chargement (cf. Figure 4.17 et Tableau 4-4) et une propagation de fissure brutale dès le premier chargement (cf. Figure 4.18 et Figure 4.19).

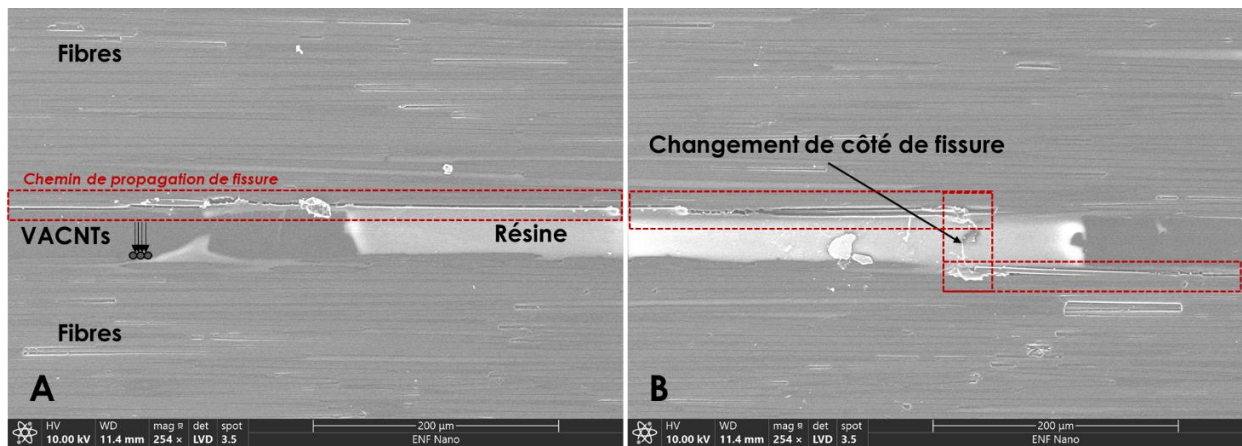


Figure 4.24 : Échantillon ENF nano-structuré – Vue d’une face latérale de l’éprouvette après propagation de fissure et au niveau de la zone nano-renforcée - Observations MEB du chemin de la propagation de fissure.

Les Figure 4.25, Figure 4.26 et Figure 4.27 mettent en évidence l'apparition de *cusps* dus au cisaillement. Ces *cusps* sont caractéristiques des forts taux de cisaillement et des forts niveaux de déformation plastique atteints localement dans des zones riches en résine, des mécanismes décrits dans la littérature [6].

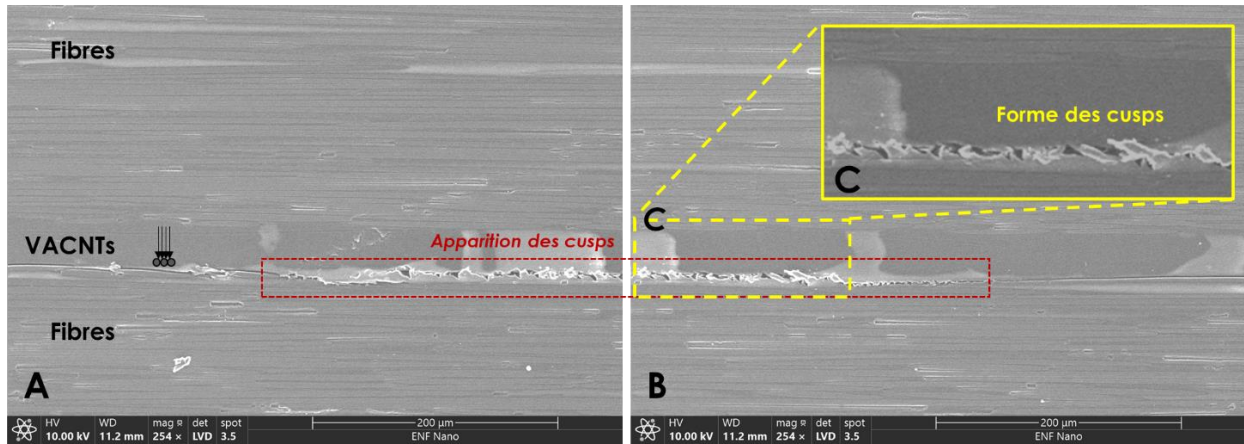


Figure 4.25 : Échantillon ENF nano-structuré – Vue d’une face latérale de l’éprouvette au niveau de la zone nano-renforcée - Observations MEB de la propagation de fissure. L’apparition de *cusps* est observée dans certaines zones de propagation de la fissure.

Les Figure 4.26 et Figure 4.27 correspondent respectivement à des vues de dessus de faciès de rupture pour des échantillons nano-structurés et de référence, au niveau de la zone d’amorçage de fissure. Il apparaît que la densité surfacique de *cusps* de l’échantillon nano-structuré est beaucoup plus faible que celle de l’échantillon de référence. De plus, la taille des *cusps* de l’échantillon de référence est plus élevée que la taille des *cusps* de l’échantillon nano-structuré. Ce résultat est cohérent avec les résultats présentés antérieurement, concernant le fait que la fissure s’amorce sans se propager au premier chargement pour les échantillons de référence (cf. Figure 4.19) tandis que la fissure se propage instantanément dès son amorçage, jusqu’à la moitié de portée de l’échantillon nano-structuré et dès le premier chargement (cf. Figure 4.18).

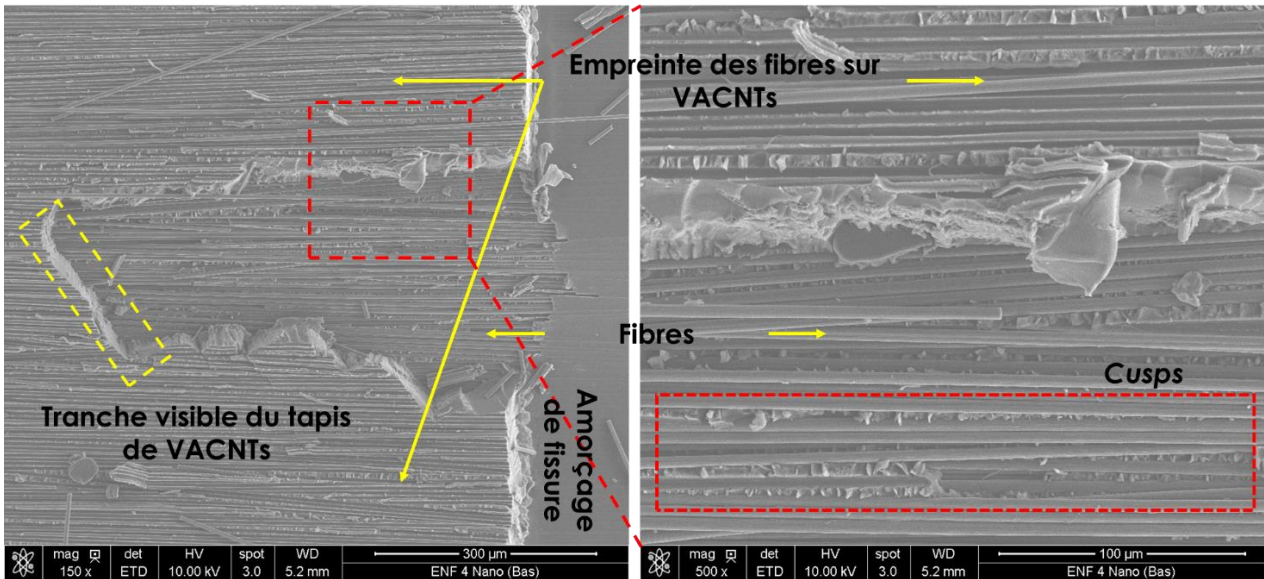


Figure 4.26 : Échantillon ENF n°4 nano-structuré – Vue de dessus d’un faciès de rupture – Observations MEB des zones couvertes (niveaux de gris faibles) et non-couvertes (niveaux de gris élevés – cf. Figure 4.21) par les VACNTs, au niveau de la zone d’amorçage de fissure. La fissure s’amorce et se propage à l’interface résine-VACNTs et confirmation de la présence de *cusps* entre les fibres, dans les zones riches en résine.

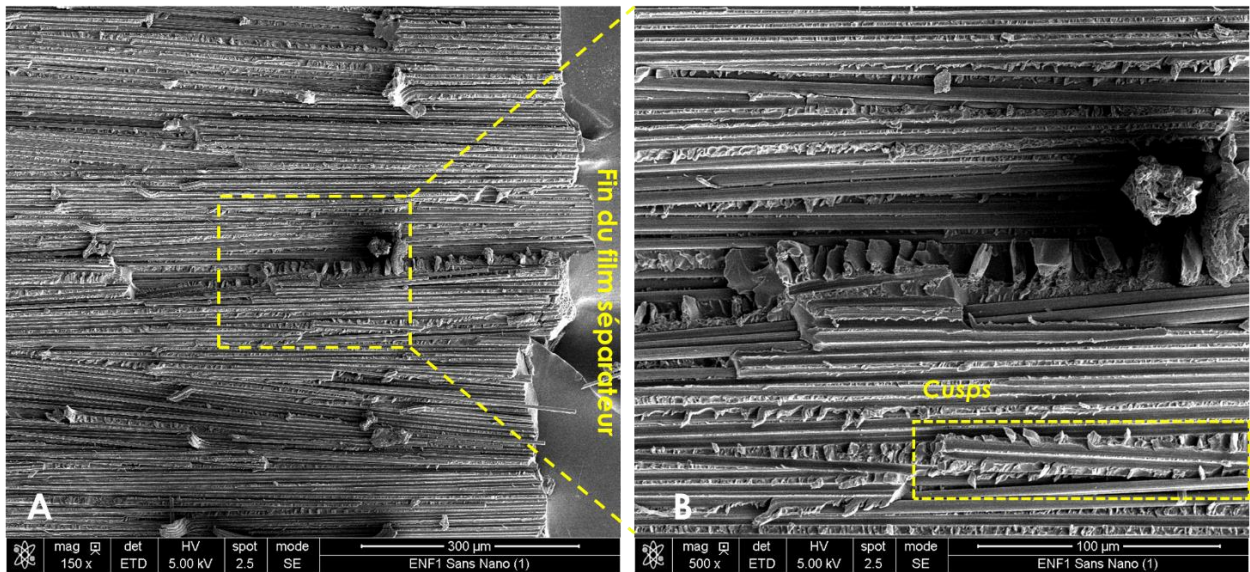


Figure 4.27 : Échantillon ENF n°1 de référence – Vue de dessus d’un faciès de rupture – Observations MEB d’une zone d’amorçage de fissure. De nombreuses *cusps* sont visibles entre les fibres.

La comparaison des images des Figure 4.26 et Figure 4.27 permet de constater qu’il y a peu de volume déformable à l’interface VACNTs-résine dans le cas des échantillons nano-structurés. En effet, la résine à l’interface de fissuration d’un échantillon de référence plastifie fortement et forme un grand nombre de *cusps*.

À l’échelle macroscopique, la Figure 4.17 montre que l’énergie de déformation (qui est proportionnelle à l’aire sous la courbe charge-flèche) des échantillons de référence est plus élevée

que celle des échantillons nano-structurés. Cela est cohérent par rapport aux observations microscopiques si il est considéré que la présence des VACNTs dans un interpli diminue le volume de résine déformable au niveau des interfaces. La taille des *cusps* et leur densité diminuent donc à l'interface observée. L'énergie de déformation diminue et la fissure se propage plus facilement en mode II pour le cas des échantillons nano-structurés.

À partir des analyses macroscopiques et des observations microscopiques, il a été conclu que la présence des VACNTs est défavorable à la ténacité d'interface en mode II. La fissure des échantillons nano-structurés se propage brusquement dès le premier chargement (cf. Figure 4.18 et Figure 4.19). La fragilité de l'interface VACNTs-résine (cf. Figure 4.24) et le manque de volumes de résine déformable à l'interface (cf. Figure 4.26 et Figure 4.27) sont des causes identifiées de diminution de la ténacité en cisaillement.

4.4. Études de résistance en cisaillement hors plan – Essais SBS

4.4.1. Préparation des échantillons et instrumentation

La préparation des échantillons pour l'étude de cisaillement hors plan et l'instrumentation sont principalement basées sur la norme ASTM D2344 [90].

Le Tableau 4-7 donne des dimensions des échantillons dédiés à cette étude. Ces échantillons sont consolidés à partir de 20 plis avec le drapage $(0^\circ)_{20}$ et sont découpés dans une grande plaque consolidée (cf. Figure 4.28A). Pour les échantillons nano-structurés, les tapis de VACNTs sont transférés entre chaque pli (19 plis nano-structurés parmi 20 plis).

	Longueur totale (mm)	Longueur utile (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Drapage + Répartition des nanotubes
Norme ASTM D2344	6×épaisseur	4×épaisseur	2×épaisseur	2mm minimum	Drapage balancé
Échantillons sans nanotubes	24	16	12	4	$(0^\circ)_{40}$
Échantillons nano-structurés	12	8	4	2	$(0^\circ)_{20}$ – 19 plis de VACNTs entre 20 plis de pré-imprégné

Tableau 4-7 : Dimensions et drapage des échantillons de composites selon la norme ASTM D2344, des échantillons sans nanotubes et des échantillons nano-structurés.

La Figure 4.28 présente les échantillons SBS après la découpe, un échantillon en cours d'essai et un échantillon prêt pour les observations microscopiques.

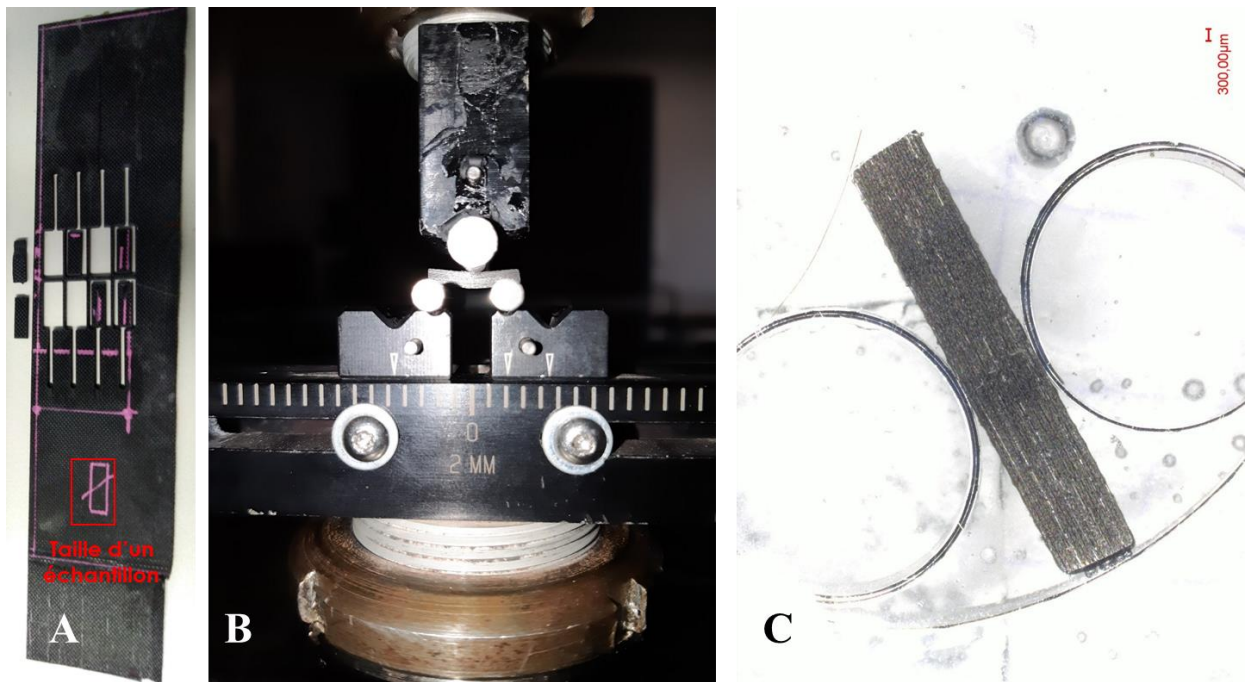


Figure 4.28 : (A) Les échantillons de flexion rapprochée (SBS) sont découpés par jet d'eau abrasif dans une grande plaque de composite (B) Un échantillon SBS en cours d'essai (vitesse de déplacement 1 mm/min) (C) Un échantillon SBS de composite nano-structuré après essai, enrobé dans une résine et de surface polie pour faciliter les observations microscopiques.

4.4.2. Méthode d'analyse des données

La résistance d'un échantillon SBS est calculée par la formule suivante :

$$F_{sbs} = 0,75 \times \frac{P_m}{bh} \quad (4.8)$$

F_{sbs} en MPa, P_m la charge maximale enregistrée pendant l'essai (N), bh l'aire de la section transversale de l'échantillon (mm²)

4.4.3. Résultats et analyses – Propriétés mécaniques en cisaillement

Tous les échantillons composites pour ces essais sont endommagés par un même mécanisme d'endommagement par cisaillement interlaminaire (images illustrées dans la sous-section 4.4.4).

	Numéro d'échantillon (Ech n°)						
Sans NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Ecart-type
F_{sbs} (MPa)	56,87	51,09	51,11	52,90	58,09	54,01	3,28
NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	x	MOYENNE	Ecart-type
F_{sbs} (MPa)	53,36	54,38	53,20	57,02	x	54,49	1,77

Tableau 4-8 : Résistance en cisaillement interlaminaire des échantillons composites de référence et nano-structurés.

Les résultats du Tableau 4-8 montrent qu'il n'y a pas de différence concernant la résistance en cisaillement interlaminaire entre les composites de référence et les composites nano-structurés, cette résistance étant de 54 MPa environ. À l'échelle macroscopique, la présence de VACNTs entre chaque pli de composites ne change donc pas la résistance au cisaillement de ce matériau. Les échantillons endommagés ont été enrobés et polis sur une section longitudinale pour caractériser les mécanismes d'endommagement à l'échelle microscopique.

4.4.4. Observations microscopiques de sections longitudinales d'échantillons de composites après essai SBS

Malgré l'absence de différence en résistance au cisaillement interlaminaire (F_{sbs}) entre les échantillons de référence et nano-structurés, des observations à l'échelle microscopique ont été réalisées pour voir si des différences pouvait être mises en évidence au niveau des mécanismes d'endommagement des composites nano-structurés à cette échelle. Pour ce faire, les échantillons composites ont été enrobés dans une résine époxy puis polis au niveau d'une face latérale longitudinale des échantillons.

Ainsi, la Figure 4.29 contient deux résultats d'observations en microscopie optique réalisées sur des échantillons après essai SBS : (A) pour le composite de référence et (B) pour le composite nano-structuré. Chaque photo illustre des zones de rupture des fibres par compression ou traction, avec 3 zones de rupture visibles pour chaque échantillon observé. Par ailleurs, plusieurs délaminages intralaminaires ou interlaminaires sont également observés. Les mécanismes d'endommagement des échantillons de référence et nano-structurés apparaissent donc similaires entre ces deux types d'échantillons.

À partir de ces observations microscopiques et des résultats de la résistance F_{sbs} , il peut donc être conclu que le mécanisme d'endommagement et la résistance en cisaillement des échantillons composites testés ne sont pas influencés par la présence des VACNTs au niveau de chaque pli du composite. Les VACNTs ne diminuent donc pas la performance mécanique en cisaillement.

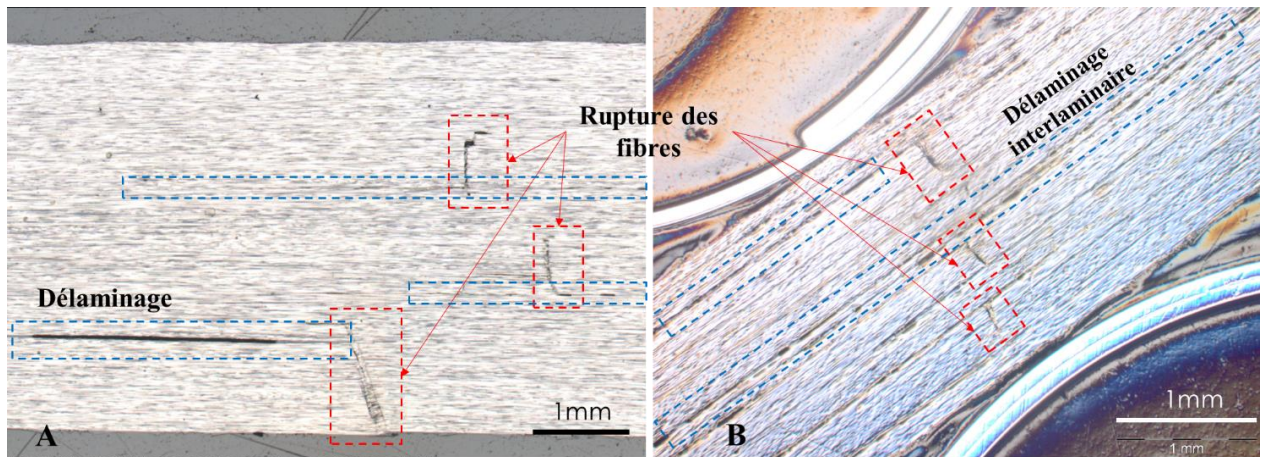


Figure 4.29 : Photos en microscopie optique – Échantillons SBS après essais – (A) Composite de référence ; (B) Composite nano-structuré.

4.5. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était donc d'étudier l'éventuelle influence de l'introduction de VACNTs dans les composites stratifiés sur les propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux nano-renforcés, en les comparant aux matériaux composites de référence, non renforcés par les VACNTs. Les plaques de composites qui ont permis de fabriquer l'ensemble des échantillons d'essais mécaniques ont été élaborées selon un protocole décrit dans le chapitre 3, notamment pour ce qui concerne les étapes de transfert des tapis de VACNTs et les conditions de consolidation des composites.

Plusieurs types d'essais statiques ont été réalisés : essais d'amorçage et de propagation de fissure en mode I (essais DCB) et en mode II (essais ENF), essais de cisaillement hors plan (essais SBS), essais cisaillement dans le plan (essais de traction (+45°, -45°)), ainsi que des essais de compression. Des analyses microscopiques des échantillons DCB, ENF et SBS ont également été effectuées pour caractériser et comprendre les mécanismes d'endommagement, en particulier pour les composites nano-structurés.

Le Tableau 4-9 donne une synthèse des résultats de caractérisation par les essais statiques.

Sections	Essais	Grande urs	SANS NANO	NANO
4.2.	DCB	G_{Ic} (N/mm)	169,3	132,9
		E_{I1} (GPa)	330	316
4.3.	ENF chargement C1	P_{max} (N)	2209	1238
		Déplacement _{max} (mm)	1,40	0,86
		Complaisance (10^{-4} mm/N)	5,66	5,67
4.4.	Cisaillement	F_{sbs} (MPa)	54,0	54,5
Annexe	Cisaillement	G_{12} (GPa)	4,30	4,23
		τ_{12max} (MPa)	50,5	51,5
Annexe	Compression	E (GPa)	314	284
		σ_{max} (MPa)	332,1	383,6
		ν	0,334	0,194

Tableau 4-9 : Synthèse et comparaison des propriétés mécaniques des composites de référence et nano-structurés lors de sollicitations statiques.

Les résultats obtenus permettent de constater que la présence de VACNTs entre les plis des composites stratifiés modifie peu le comportement mécanique macroscopique par rapport aux composites de référence et qu'il n'y a pas de diminution des propriétés mécaniques statiques des composites (ténacité, résistance en compression, résistance en cisaillement), sauf pour les essais ENF (mode II).

À l'échelle microscopique et selon le mode de sollicitation mécanique, les caractéristiques d'amorçage et de propagation de fissure sont différentes. Lors de l'ouverture de la fissure (mode I), la présence de VACNTs en inter-pli conduit à un amorçage et à une propagation de fissure dans un pli unidirectionnel adjacent à l'inter-pli nano-renforcé. Ainsi l'interface nano-structurée apparaît plus résistante que des interfaces non nano-structurées du composite stratifié.

Lors du cisaillement à l'interface (mode II), la fissure s'amorce et se propage très rapidement à l'interface VACNTs – résine d'un pli unidirectionnel adjacent, de manière quasi-fragile. La déformation plastique de la résine en inter-pli apparaît très limitée dans les composites nano-structurés, notamment en lien avec le fait que les volumes de résine seule sont peu nombreux, de petite taille et l'inter-pli nano-renforcée est très rigide.

D'une manière générale, la présence des VACNTs en inter-plis dans les composites élaborés à partir de pré-imprégnés unidirectionnels M55J/M18 ne modifie pas significativement les comportements et performances mécaniques statiques des nouveaux composites hybrides nano-structurés à l'échelle macroscopique. À l'échelle microscopique les résultats sont en accord avec des spécificités liées à la présence de VACNTs sur les modes d'endommagement des composites et déjà identifiées dans un nombre très limité d'études antérieures. Ainsi, aux résultats encourageants obtenus concernant le procédé de mise en œuvre du composite nano-renforcé développé et décrit au chapitre précédent, s'ajoutent des résultats intéressants concernant son comportement mécanique, notamment au regard de résultats antérieurs publiés dans la littérature [6,70]. Les résultats de cette étude du comportement mécanique en statique vont notamment permettre de dégager quelques perspectives concernant l'étude du rôle des VACNTs par rapport à la modification des comportements et propriétés mécaniques statiques et dynamiques dans les composites.

5. Conclusion générale et perspectives

5.1. Conclusion générale

Les matériaux composites à renfort fibreux et à matrice organique sont utilisés dans une grande diversité de domaines applicatifs (nautique, aéronautique, spatial, éolien, etc.) pour leurs points forts comme leurs propriétés mécaniques élevées pour des fonctions structurales et leur légèreté. Cependant, le risque de délaminage au sein de ces matériaux et plus globalement leurs faibles propriétés mécaniques dans sens de l'épaisseur restent une problématique majeure. La recherche d'amélioration de la résistance au délaminage, notamment à l'occasion de sollicitations par impact, est ainsi importante. Un des objectifs phares du projet collaboratif ATIHS réside dans le fait d'essayer d'améliorer les performances mécaniques, dont celles sous impacts basse, moyenne et haute vitesses, pour des applications spatiales (exposition à des débris spatiaux) ou aéronautique. Dans ce contexte, un premier objectif de la présente thèse était de mettre au point un procédé de fabrication de composites nano-structurés à partir de constituants retenus dans le projet ATIHS (i.e. un pré-imprégné unidirectionnel de fibres de carbone avec une résine époxy : M55J/M18 de la société Hexcel et des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés obtenus par croissance continue chimique en phase vapeur sur substrat en alliage d'aluminium, fournis par NawaTechnologies, partenaire du projet ATIHS). Le deuxième objectif était de caractériser le comportement mécanique statique des composites nano-structurés obtenus en le comparant à celui des composites de référence sans VACNTs, notamment lors d'essais sollicitant plus spécifiquement les interfaces entre plis des stratifiés. Un troisième objectif de la thèse, transversal aux deux premiers, était d'améliorer la compréhension à différentes échelles des mécanismes actifs tant dans les différentes étapes du procédé d'élaboration que dans les comportements mécaniques des composites nano-structurés. Pour le projet ATIHS, un objectif était également de disposer d'une base de données de courbes de comportement des composites de référence et nano-structurés pour mener à bien des démarches d'identification de paramètres de modèles de comportement mécaniques en vue de la réalisation de simulations numériques.

À partir d'une étude bibliographique des procédés proposés pour introduire des VACNTs dans des composites, notamment aux interfaces entre plis de composites stratifiés élaborés à partir de pré-imprégnés, il a été identifié que l'imprégnation de la résine du pré-imprégné dans un tapis de VACNTs par montée capillaire permet de maîtriser la quantité de résine imprégnée dans les VACNTs et de préserver la morphologie rectiligne de ces derniers [49]. Ces éléments ont guidé une partie majeure du travail de thèse, afin d'obtenir d'une part un taux de transfert élevé des VACNTs sur la surface du pré-imprégné du projet et d'autre part une montée capillaire partielle de la résine dans les VACNTs pour faciliter la séparation du substrat de croissance. Pour ce faire, en complément de la prise en compte des propriétés des constituants des composites, les paramètres du procédé d'imprégnation pouvant influencer la montée capillaire de la résine ont été étudiés. Des intervalles de valeurs de la pression exercée à la surface de transfert, de la température de chauffe et de la durée de chauffe ont été définis et considérés dans l'objectif de trouver une combinaison optimale entre ces paramètres : la configuration 1bar – 60°C – 10min a finalement été retenue pour cette étape d'imprégnation de la résine du pré-imprégné dans les tapis de VACNTs. Des critères de répétabilité et de conservation du caractère verticalement aligné des nanotubes ont été prioritaires dans l'identification de cette configuration. Ensuite, un protocole de séparation du substrat de croissance des tapis de VACNTs a également été défini, avec un objectif de répétabilité. Ces configurations et protocoles ont été définis en deux étapes, la première réalisée à petite échelle sur un dispositif de type TIMA (Thermal Interface Material Analyzer) et la deuxième à plus grande échelle réalisée en étuve. Lors des deux étapes, une attention particulière a été accordée à la quantification du taux de transfert par analyse d'images et la caractérisation microstructurale à différentes étapes et différentes échelles, par microscopie optique et électronique à balayage. Les résultats obtenus à petite échelle (sur TIMA)

ont montré que des taux de transfert élevés des VACNTs à la surface du pré-imprégné peuvent être atteints avec les paramètres du procédé abordés, de 85% environ.

L'étape suivante a consisté en la mise au point d'une méthodologie de drapage des plis de pré-imprégnés nano-structurés et de consolidation pour fabriquer les composites. La configuration de consolidation retenue est basée sur l'utilisation d'un autoclave avec une pression élevée, recommandée par le fournisseur du pré-imprégné. Les profils de pression et de température de l'autoclave pendant la consolidation ont été ajustés tels que le cycle permette d'atteindre une pression de 8bars tout en conservant le caractère verticalement aligné des VACNTs. En conséquence, la capacité de fabrication d'échantillons en composite hybride nano-structuré, tout en préservant la morphologie des VACNTs après le procédé de fabrication, a été démontrée.

L'évolutivité du transfert de VACNTs à la surface du pré-imprégné vers une plus grande échelle a ensuite été étudiée avec un objectif d'amélioration de la maîtrise et de la reproductibilité de l'étape de séparation du substrat de croissance en alliage d'aluminium des tapis de VACNTs. Un cylindre métallique de séparation de plus grande taille avec une température de surface maîtrisée est utilisé pour la séparation du substrat de croissance à grande échelle. La température de la surface de séparation est imposée à 16°C pour pouvoir assurer la répétabilité du taux de transfert à grande échelle. Le taux de transfert à grande échelle est resté élevé et répétable avec environ 80% de VACNTs transférés à la surface du pré-imprégné. Cette étape a été particulièrement importante pour pouvoir fabriquer des plaques composites nano-structurées dédiées à la préparation des éprouvettes de caractérisations des comportements et propriétés mécaniques.

Enfin, l'influence des VACNTs sur le comportement mécanique de composites a été étudiée par la comparaison des performances mécaniques entre les résultats obtenus sur les échantillons de composites de référence et nano-structurés. Plusieurs essais statiques ont été réalisés. En premier lieu, des types d'essais sollicitant plus spécifiquement les interfaces ont été considérés : mesure de la ténacité en mode I et en mode II (essais DCB et ENF), mesure de la résistance en cisaillement hors plan (SBS), étude du comportement en cisaillement dans le plan (traction uniaxiale sur des échantillons de drapage (+45°, -45°)_{4s}). Quelques essais en compression uniaxiale ont également été réalisés pour les besoins du projet. D'une manière générale, les résultats obtenus permettent de conclure sur le fait que la présence de tapis de VACNTs dans les composites étudiés (basés sur un pré-imprégné M55J/M18) ne modifie pas de manière significative les comportements mécaniques macroscopiques obtenus sous les différents modes de sollicitation (DCB, SBS, traction uniaxiale sur des échantillons de drapage (+45°, -45°)_{4s} et compression). Dans le cas des essais ENF, une propagation brutale de la fissure dès le premier chargement a été observée pour les échantillons composites nano-structurés. Les analyses microscopiques réalisées ont permis d'améliorer la compréhension du rôle des VACNTs sur les mécanismes d'endommagement des composites nano-structurés, tout particulièrement pour les essais DCB et ENF. À l'échelle microscopique, il a notamment été montré que la fissuration s'amorce et se propage en mode intralaminare dans un pli unidirectionnel adjacent à l'interface nano-renforcée lors des essais DCB, en mode I. Dans le cas des essais ENF, l'amorçage et la propagation se produisent en mode interlaminare à l'interface entre la zone nano-structurée et un pli unidirectionnel adjacent. La diminution de l'épaisseur des zones de résine dans les zones interlaminaires et l'augmentation de la rigidité liée aux VACNTs semblent jouer un rôle majeur sur la rupture relativement fragile observée en mode II. Pour les composites nano-structurés, les tapis de VACNTs restent relativement intacts après les sollicitations et ne constituent en tout cas pas de zones de faiblesse. Les endommagements et la fissuration se font alors dans des zones et par des chemins plus fragiles des composites nano-structurés. Les VACNTs, de 20µm de hauteur moyenne, introduits aux inter-plies augmentent globalement l'épaisseur de chaque interface renforcée. Les résultats expérimentaux montrent cependant que la présence de ces nanoconstituants influence très peu les propriétés mécaniques statiques de la structure composite.

5.2. Perspectives

Les travaux de cette thèse permettent de proposer un procédé d'élaboration de composites nano-structurés répétable et évolutif, notamment en termes de changement d'échelle. Il a également permis puis de comprendre le rôle des VACNTs sur le comportement mécanique statique des composites nano-structurés élaborés à partir du pré-imprégné unidirectionnel M55J/M18. Quelques perspectives à ce travail peuvent également être proposées.

À ce stade, le procédé de fabrication des composites proposé dans cette thèse a atteint une maturité qui permet sa mise en œuvre pour étudier le rôle des VACNTs sur la tenue à l'impact des composites. La caractérisation et la compréhension de la réponse des structures composites nano-structurées aux endommagements constitutifs pourra être investiguée aux échelles macroscopiques et microscopiques. De plus, la mesure et la comparaison des propriétés mécaniques transverses des matériaux composites de référence et nano-structurés pourraient également servir à mieux comprendre le rôle des VACNTs dans la tenue à l'impact.

En ce qui concerne les constituants des composites nano-structurés, une voie d'étude pourrait concerner le passage d'un pré-imprégné unidirectionnel à un pré-imprégné tissé. Utiliser des tissus pourrait permettre une épaisseur inter-ply plus élevée et donc d'intégrer plus facilement des VACNTs à l'interface nano-structurée et également d'éviter ou de retarder la fissuration intralaminaires dans le cas de sollicitations en mode I en comparaison aux résultats obtenus dans l'étude. Cependant, la mise en œuvre de composites nano-structurés à partir de tissus amène de nouvelles problématiques. La première est liée à un niveau d'embuvage plus important au niveau de la surface des tissus, qui pourrait rendre le transfert des VACNTs à la surface des fibres difficile et influencer la morphologie des tapis de VACNTs post-transférés. La deuxième peut être liée à la manière d'imprégner la matrice de manière homogène dans les VACNTs. Pour limiter ces effets, l'utilisation de tissus de type *spreadtow* pourrait être une piste intéressante, du fait de leur faible embuvage notamment.

Une deuxième perspective peut consister en une imbrication plus forte entre les extrémités des VACNTs et les fibres de renfort pour modifier les comportements mécaniques statiques des composites nano-structurés. Dans ces travaux de thèse, les tapis de VACNTs sont transférés à la surface du pré-imprégné en visant la conservation de leur caractère verticalement aligné, et il n'y a pas de changement significatif de la ténacité de l'interface nano-structurée du composite en mode I, ni des propriétés mécaniques en cisaillement et en compression. Une première voie d'étude pourrait être d'augmenter la pression exercée sur les tapis de VACNTs pour permettre leur imbrication plus forte au niveau de la surface des plis adjacents du fait de la déformation des VACNTs. Ce phénomène pourrait être facilité en utilisant des tapis de VACNTs ayant une densité surfacique plus faible que ceux utilisés dans cette étude. La deuxième voie pourrait être de chercher à combiner un renforcement par des tapis de VACNTs avec des nanotubes directement synthétisés sur les fibres de renfort. La littérature fait en effet état du fait que les nanotubes de carbone directement synthétisés sur des fibres de SiC peuvent permettre une augmentation importante des propriétés mécaniques statiques de composites [6]. Et enfin, les VACNTs introduits dans les composites peuvent changer non seulement leurs propriétés mécaniques mais aussi leurs propriétés thermiques et électriques. La quantification de ces propriétés pourrait permettre de trouver d'éventuelles places de ces nouveaux matériaux composites nano-structurés dans d'autres domaines applicatifs.

6. Annexes

6.1. Annexe 1 - Hygiène et sécurité : Salle dédiée aux manipulations des nano-matériaux

Afin de réduire les risques d'exposition aux nanoparticules dans l'environnement, les manipulations des tapis de nanotubes de carbone sont effectuées dans une salle dédiée à la manipulation de nanomatériaux et nanoconstituants, située sur la plateforme MIMAUSA à l'IMT Mines Albi. Les sorbonnes mettent la salle sous pression négative, et les équipements de protection individuels permettent d'empêcher les contacts directs avec les VACNTs (combinaisons ventilées, gants, blouses, masques, etc.). Les manipulations doivent respecter des protocoles expérimentaux pré-définis. La Figure 6.1 illustre une séance de manipulation dans la salle blanche. Les composites nano-structurés (plis de pré-imprégnés après transfert, drapages avant consolidation, plaques consolidées, échantillons) sont stockés dans cette salle dédiée.

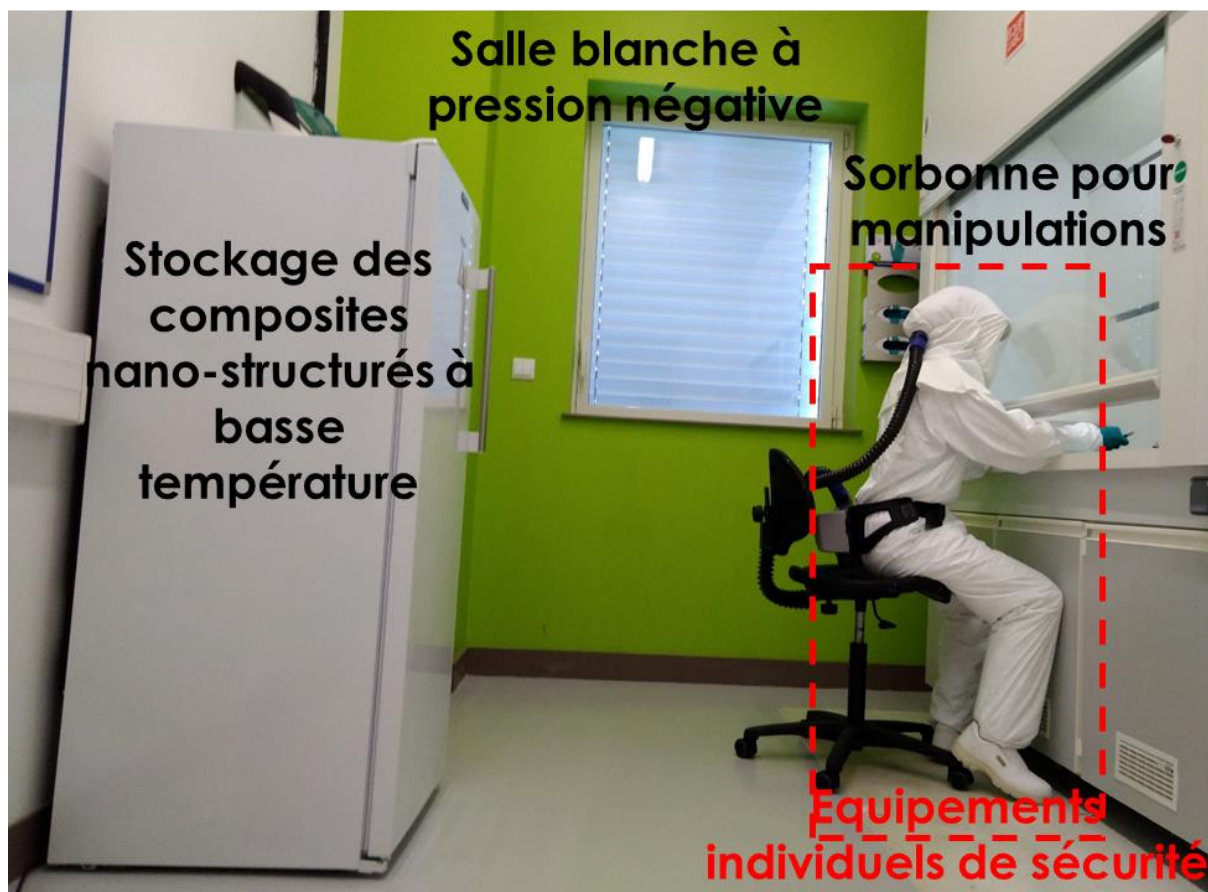


Figure 6.1 : Une séance de manipulation dans la salle dédiée aux nanomatériaux de la plateforme MIMAUSA à l'IMT Mines Albi.

6.2. Annexe 2 – Procédé de consolidation des composites en autoclave

Le procédé de consolidation des composites en autoclave est largement utilisé dans la fabrication des pièces composites en aéronautique et aérospatial [91] en raison de sa maîtrise simultanée des paramètres du procédé à des valeurs élevées. En effet, la consolidation des pièces composites à matrice organique exige une haute température, pendant une longue durée, sous des niveaux de pression élevés.

Dans le travail de thèse, les échantillons composites de référence et nano-structurés sont consolidés en autoclave pour plusieurs raisons :

- Pour le pré-imprégné M55J/M18, la température de consolidation s'élève à 180°C avec une durée de palier isotherme de 2 heures pour polymériser la résine époxy et atteindre un taux de réticulation satisfaisant ;
- Une pression élevée (1bar sous vide + 7bars dans la chambre d'autoclave) répond bien aux exigences du fournisseur du pré-imprégné (Hexcel). Cela permet d'assurer la cohésion homogène entre les plis (élimination de l'excès de résine, des inclusions d'air et des produits volatils).

La Figure 6.2 donne la photo de l'autoclave installé à l'Espace Clément Ader (ICA site de Toulouse), cet autoclave et utilisé pour le travail de thèse. Les principales caractéristiques de cet autoclave sont les suivantes :

- Diamètre et longueur utiles : $\phi=1\text{m}$ et $L=1,5\text{m}$;
- Pression maximale : 20bars ;
- Vide maximal : 0,9bar ;

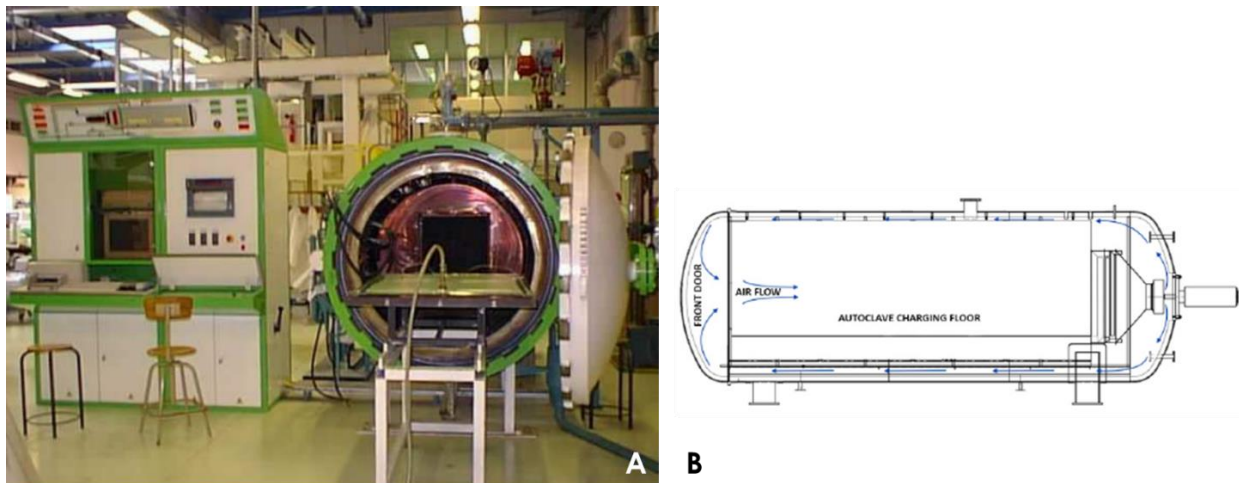


Figure 6.2 : (A) Autoclave installé à l'Espace Clément Ader (ICA site de Toulouse); (B) Schéma de fonctionnement d'un autoclave [91].

6.3. Annexe 3 – Nomenclatures des recettes de croissance des VACNTs utilisées

Le Tableau 6-1 présente les recettes utilisées durant le travail de thèse pour les tests de faisabilité et la vérifier si il fabrication des échantillons composites nano-structurés. Les tapis de VACNTs sont synthétisés sur le substrat de croissance en alliage d'aluminium par le partenaire industriel NawaTechnologies. Le procédé de synthèse est le dépôt chimique continu en phase vapeur (Continuous Chemical Vapour Deposition – CCVD).

Recette	Date de fabrication (mm/aaaa)	Procédé	Longueur de bande (m)	Largeur de bande (cm)	Taille de recette (cm ²)	Observations
F2-30 (*)	08/2018	CCVD	1	30	10×10	Batch de mise au point
J2-30	08/2018	CCVD	1	30	10×10	Batch de mise au point
J2-33	09/2018	CCVD	1	30	10×10	Batch de mise au point
R2R-20 (**)	01/2020	CCVD	4	7	7×4	Rouleau – Transfert à grande échelle et mise au point

Tableau 6-1 : Liste des recettes de VACNTs utilisées pour la mise au point du transfert et la fabrication des composites nano-structurés.

Sur un même batch de VACNTs, la hauteur et la densité des VACNTs peuvent fortement varier selon les endroits. Afin d'éviter ce problème, un batch de VACNTs est divisé en plusieurs tapis de taille 10×10cm², comme illustré à la Figure 6.3, ces recettes sont classées de A1 à J3. Les recettes F2 (* - Tableau 6-1) et J2 sont utilisées pour les tests de faisabilité du transfert, présentés à la section 2.3.3 du chapitre 2. La recette F2-30 signifie que les VACNTs utilisés sont synthétisés à l'endroit F2 du batch et que la hauteur moyenne des VACNTs de cette recette vaut 30µm.

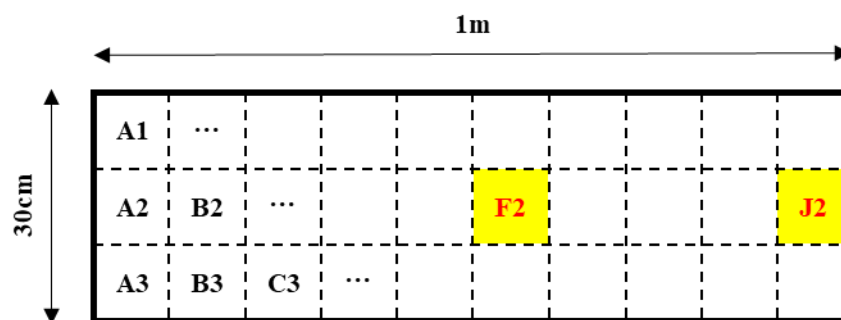


Figure 6.3 : Illustration d'un batch de VACNTs dédié à la mise au point. F2 et J2 signifient les positions de ces tapis de VACNTs de taille 10×10cm² découpés à partir du grand batch.

Les VACNTs utilisés dans les échantillons composites dédiés aux caractérisations mécaniques viennent de la recette R2R-20 (**- Tableau 6-1). R2R signifie Roll-to-Roll ; le substrat de croissance déformable en alliage d'aluminium de 7cm de largeur défile dans la chambre de synthèse de façon continue pour former un rouleau de VACNTs de 4m de longueur. La recette R2R-20 signifie que les VACNTs utilisés sont synthétisés de façon continue (technique roll-to-roll) et que la hauteur moyenne des VACNTs est de 20 microns. Un seul rouleau R2R-20 a été fourni pour fabriquer les échantillons composites nano-structurés dédiés aux caractérisations mécaniques. Les résultats de transfert des VACNTs de cette recette à la surface du pré-imprégné sont introduits à la section 3.53.

6.4. Annexe 4 - Études de cisaillement dans le plan – Essais de traction sur éprouvettes $(45^\circ, -45^\circ)_{4s}$

6.4.1. Préparation des échantillons et instrumentation

La préparation des échantillons pour l'étude de cisaillement dans le plan et l'instrumentation sont principalement basées sur la norme ASTM D3518 [92].

Le Tableau 6-2 donne des dimensions des échantillons dédiés à cette étude, qui permettent de mesurer la résistance et la rigidité en cisaillement dans le plan. Ces échantillons sont consolidés à partir de 16 plis avec le drapage $(+45^\circ, -45^\circ)_{4s}$ et sont découpés dans une grande plaque consolidée (cf. Figure 6.5A). Pour les échantillons nano-structurés, les tapis de VACNTs sont transférés entre chaque pli (15 plis nano-structurés parmi 16 plis).

La Figure 6.4 donne les dimensions de grands plis (l'une en $+45^\circ$ et l'autre en -45°) composites nano-structurées. Les zones de scotch en jaune permettent de coller ces plaques composites pour l'étape de séparation. La grande plaque est consolidée dans l'autoclave avec les profils des paramètres de l'échantillon M (cf. Figure 3.20 du chapitre 3) puis est découpée pour obtenir les 5 échantillons pour les essais de caractérisations mécaniques.

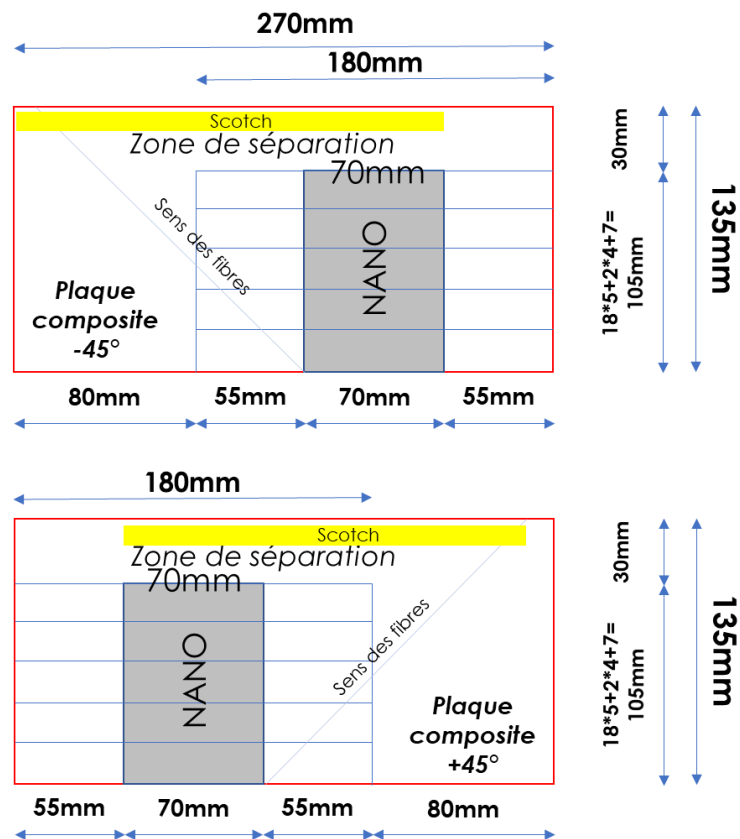


Figure 6.4 : Schéma de découpe et positionnement des échantillons pour le drapage de la plaque pour essais en cisaillement plan : l'un pour les plis d'orientation $+45^\circ$, l'autre pour les plis à -45° .

	Longueur totale (mm)	Longueur utile (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Drapage + Répartition des nanotubes
Norme ASTM D3518	200 - 300	88 – 188 (2×56mm de talons)	25	(dépend du drapage)	(+45°, -45°) _{ns} , 4 ≤ n ≤ 6
Échantillons sans nanotubes	250	138	25,08	0,4	(+45°, -45°) _s
Échantillons nano-structurés	180	63	18,08	1,68	(+45°, -45°) _{4s} – 15 plis de VACNTs entre 16 plis de pré-preg

Tableau 6-2 : Dimensions, drapage des échantillons composites : recommandations de la norme ASTM D3518, échantillons sans nanotubes et échantillons nano-structurés.

Comme précisé dans le Tableau 6-2, la longueur utile et la largeur des échantillons composites nano-structurés sont plus réduites que les dimensions recommandées par la norme ASTM D3518 car le nombre de tapis de VACNTs disponibles ne permettait pas de répondre aux besoins liés aux dimensions de cette norme. Concernant les dimensions des échantillons composites nano-structurés, la longueur et la largeur des échantillons ont été diminuées tout en gardant le rapport (longueur utile / largeur) identique aux recommandations de la norme. Selon la norme, la moindre valeur de ce rapport vaut $88/25=3,52$ et ce rapport vaut $63/18,08=3,48$ pour les échantillons composites nano-structurés. Par ailleurs, le drapage des échantillons de référence compte moins de plis que celui recommandé par la norme.

En tenant compte de résultats publiés dans la littérature [93] et qui montrent l'absence d'évolutions de propriétés mécaniques en fonction de certaines caractéristiques géométriques des échantillons, la comparaison entre les résultats des essais sur échantillons de référence et nano-structurés a pu être réalisée. Les résultats publiés font en effet mention du fait que :

- Pour des échantillons de même épaisseur et de mêmes drapages, la contrainte à la rupture des échantillons de même rapport (longueur utile / largeur) n'est pas changée ;
- Pour des échantillons de drapage $(+45^\circ, -45^\circ)_{ns}$, $2 \leq n \leq 8$, la rigidité en cisaillement ne change pas en fonction de n ;
- Pour des échantillons de mêmes longueur et largeur mais de différentes épaisseurs, la contrainte maximale en phase élastique et la rigidité en cisaillement restent les mêmes.

La Figure 6.5A présente la grande plaque de composite nano-structuré et le plan de découpe en 5 échantillons pour les essais de traction $(+45^\circ, -45^\circ)_{4s}$. Les figures B et C illustrent respectivement un échantillon en cours d'essais et un échantillon après essai.

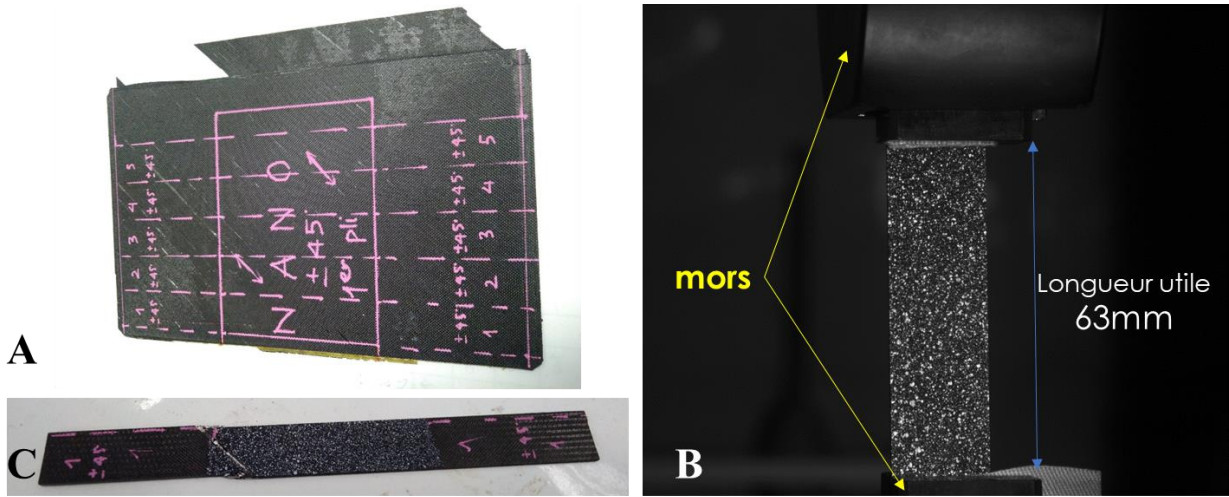


Figure 6.5 : (A) Une grande plaque composite nano-structurée consolidée en autoclave ; (B) Un échantillon de traction $(+45,-45)_{4s}$ nano-structuré placé dans les mors de la machine d’essai, les mouchetis sont utilisés pour déterminer les déformations longitudinales et transversales par corrélation d’images numériques; (C) Un échantillon de traction $(+45,-45)_{4s}$ après l’essai.

6.4.2. Méthode d’analyse des données

La contrainte de cisaillement τ_{12} , la déformation de cisaillement γ_{12} et le module de cisaillement G_{12} sont exprimés par des formules suivantes :

- $\tau_{12} = \frac{\sigma_x}{2} = \frac{P}{2A}$ avec P la charge et A la section de l’échantillon ;
- La contrainte maximale de cisaillement $\tau_{12max} = \frac{P_{max}}{2A}$ (si $\gamma_{12max} < 5\%$). Selon [92], si $\gamma_{12max} \geq 5\%$, τ_{12max} correspond à la contrainte de cisaillement à 5% de déformation en cisaillement ;
- $\gamma_{12} = \epsilon_x - \epsilon_y$ avec ϵ_x la déformation longitudinale et ϵ_y la déformation transversale ;
- $G_{12} = \frac{\Delta\tau_{12}}{\Delta\gamma_{12}}$. Avec $\Delta\gamma_{12} = 0,4\%$.

La mesure de déformation est réalisée par un programme d’analyse d’images spécifique par stéréocorrélation.

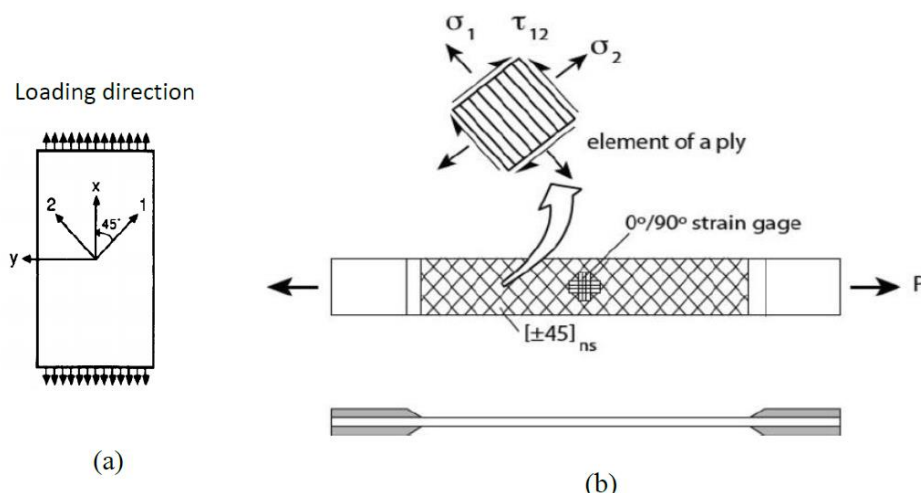


Figure 6.6 : (a) Repère global x-y (repère du chargement et de l’éprouvette) et repère local 1-2 (repère des plis constitutifs de l’échantillon) ; (b) Illustration d’un échantillon [92].

6.4.3. Résultats et analyses – Propriétés mécaniques en cisaillement

La Figure 6.7 donne les profils de contrainte de cisaillement en fonction de la déformation de cisaillement des 5 échantillons composites nano-structurés et d'un échantillon de référence représentatif du comportement des échantillons de référence. Le comportement en cisaillement de ces deux types d'échantillons est proche. La seule différence significative observée concerne la plus forte étendue du domaine non linéaire des échantillons nano-structurés lorsque la contrainte de cisaillement approche la contrainte à la rupture. La présence des VACNTs semble donc permettre d'augmenter la déformation en rupture de cisaillement pour ce type de sollicitation.

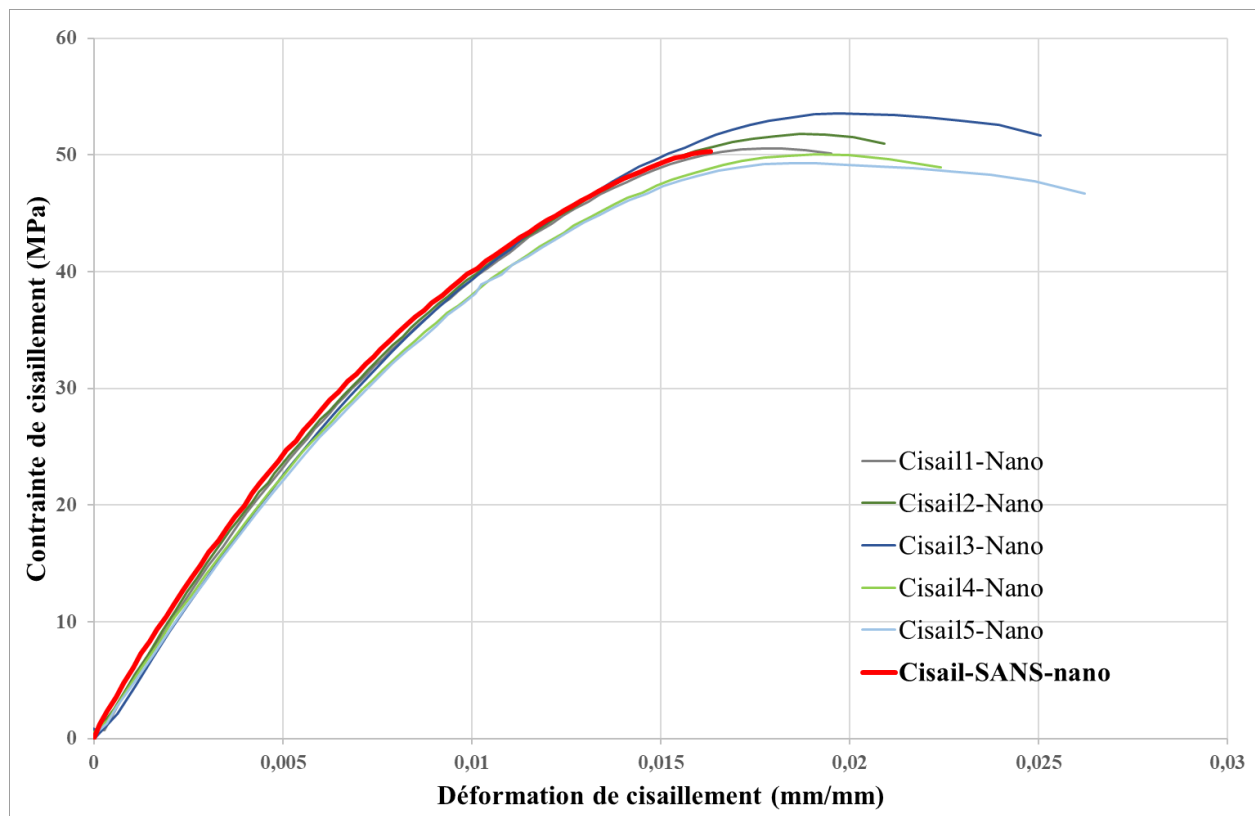


Figure 6.7 : Profils de contrainte de cisaillement en fonction de la déformation de cisaillement : 5 échantillons composites nano-structurés et un échantillon de référence.

La Figure 6.8 montre les zones de rupture de 5 échantillons nano-structurés après les essais. La rupture se trouve à l'extrémité de la zone utile pour l'échantillon n°1 et dans la zone utile pour les échantillons restants.

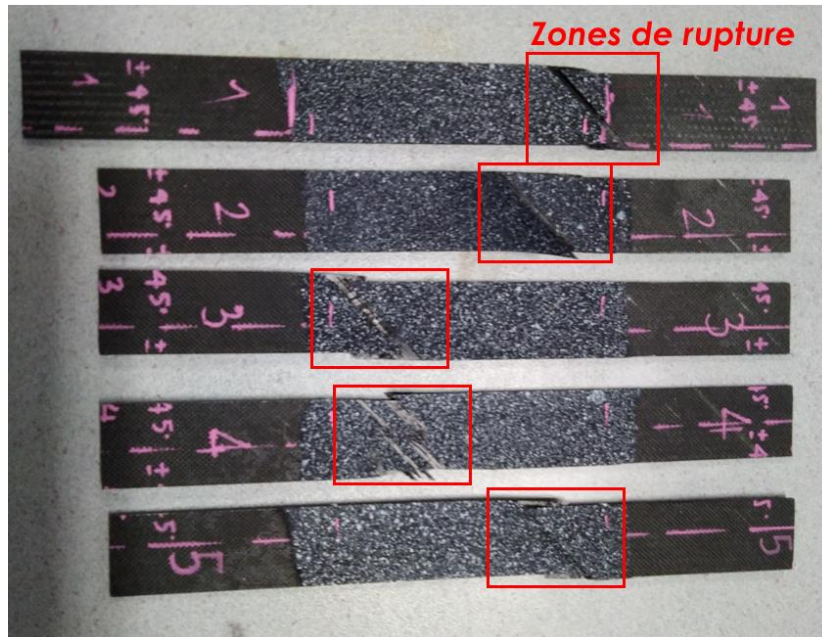


Figure 6.8 : Échantillons de traction de drapage $(+45^\circ, -45^\circ)_{4s}$ nano-structurés après les essais – Zones de rupture encadrées dans les rectangles.

Une observation optique permet d’observer les endommagements d’un échantillon composite nano-structuré après l’essai. La Figure 6.9 montre la zone de rupture de l’échantillon nano-structuré n°4 : les plis extérieurs et intérieurs de l’échantillon sont endommagés dans cette zone, indiquant une répartition homogène de la contrainte au niveau de la section de rupture, comme le spécifie la norme ASTM. Ce mode d’endommagement peut donc être considéré comme représentatif dans le cadre de nos essais.

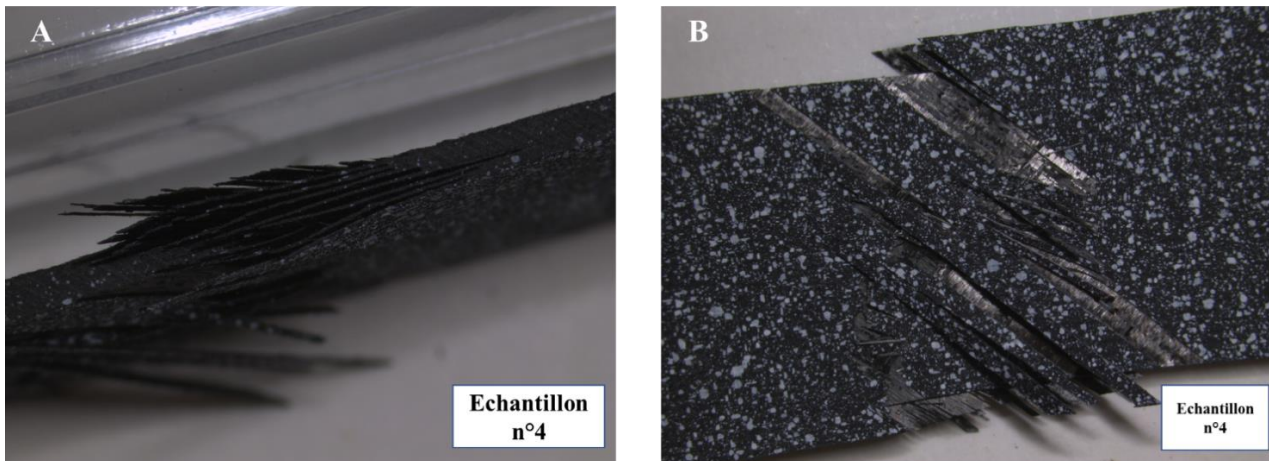


Figure 6.9 : Zone de rupture d’un échantillon composite nano-structuré $(+45^\circ, -45^\circ)_{4s}$. (A) Vue sur une tranche montrant que les plis extérieurs et intérieurs de l’échantillon sont endommagés, (B) Vue de face du mouchetis du même échantillon.

Le Tableau 6-3 donne les valeurs du module de cisaillement du pli (G) et de la contrainte maximale de cisaillement du pli (τ_{max}) des échantillons composites de référence et nano-structurés. Il y a un faible écart de 1% entre le module de cisaillement des échantillons composites de référence (4297MPa) et nano-structurés (4234MPa). De même, un faible écart de 2% est constaté entre la contrainte à rupture en cisaillement des échantillons composites de référence (50,5MPa) et nano-

structurés (51,5MPa). À l'échelle macroscopique, il peut donc être conclu que la présence de VACNTs entre les plis du composite ne change pas les propriétés mécaniques des composites en cisaillement dans le plan.

	Numéro d'échantillon (Ech n°)						
Sans NANO	Ech n°1	x	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Ecart-type
G_{12} (MPa)	4235	x	4302	4354	4297	4297	49
τ_{12max} (MPa)	49,9	x	50,4	51,4	50,3	50,5	0,6
NANO	Ech n°1	Ech n°2	Ech n°3	Ech n°4	Ech n°5	MOYENNE	Ecart-type
G_{12} (MPa)	4229	4214	4342	4151	4147	4234	80
τ_{12max} (MPa)	50,6	51,8	53,6	50,1	49,3	51,5	1,6

Tableau 6-3 : Module de cisaillement du pli (G_{12}) et contrainte à la rupture du cisaillement du pli (τ_{12max}) des échantillons composites sans nano et nano-structurés.

6.5. Annexe 5 - Études du comportement en compression

6.5.1. Préparation des échantillons et instrumentation

La préparation des échantillons pour les essais de compression et l'instrumentation sont principalement basées sur la norme ASTM D3410 [94].

Le Tableau 6-4 donne des dimensions des échantillons dédiés à cette étude, qui permettent de mesurer la résistance en cisaillement hors plan. Ces échantillons sont consolidés à partir de 20 plis avec le drapage $(0^\circ)_{20}$ et sont découpés dans une grande plaque consolidée. Pour les échantillons nano-structurés, les tapis de VACNTs sont transférés entre chaque pli (19 plis nano-structurés parmi 20 plis).

	Longueur totale (mm)	Longueur utile (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur – zone de compression (mm)	Drapage + Répartition des nanotubes
Norme ASTM D3410	140 - 155	12 - 25	6-25	1mm minimum (*)	varié
Échantillons sans nanotubes	120	20	25	2	$(0^\circ)_{20}$
Échantillons nano-structurés	120	20,6	18	2,11	$(0^\circ)_{20}$ – 19 couches de VACNTs entre 20 plis de pré-preg

Tableau 6-4 : Dimensions, drapage des échantillons composites : recommandations de la norme ASTM D3410, échantillons sans nanotubes et échantillons nano-structurés.

(*) (Tableau 3, p.10 norme ASTM D3410) : Pour des composites dont le module E est de l'ordre de 300GPa, la résistance en compression est de 300MPa environ, jauge de déformation à l'ordre de 10mm, l'épaisseur minimale requise de l'échantillon est de 1mm.

La Figure 6.10 montre trois échantillons composites nano-structurés pour les essais de compression. Des talons de 50mm de longueur ont ensuite été collés aux extrémités des 3 échantillons.

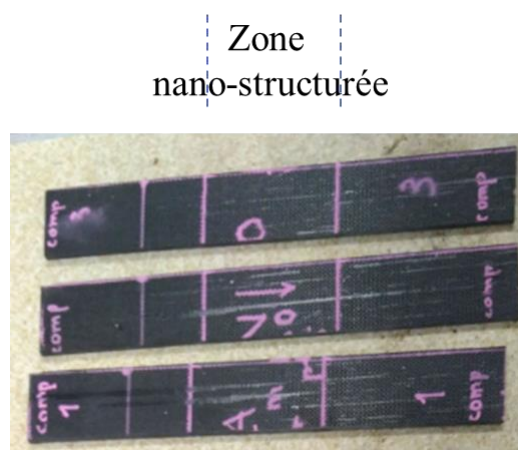


Figure 6.10 : Trois échantillons pour les essais de compression : la zone centrale de chaque échantillon (entre les traits continus roses) est la zone nano-structurée.

Pour ce type d'essai, le flambage est un type d'instabilité qu'il faut éviter pour permettre l'exploitation des résultats d'essais au sens d'une caractérisation du comportement et des propriétés en compression. Pour éviter le risque de flambage, il est nécessaire de coupler d'une part une préparation spécifique et précise des échantillons et d'autre part le choix d'une machine d'essais mécaniques, qui répondent aux exigences techniques de ce type d'essais. Les essais de compression ont été réalisés par le CRITT Mécanique et Composites (Toulouse) sur une machine d'essai Instron 8561 au (Figure 6.11). L'échantillon est fixé par les deux mâchoires, la vitesse de compression est de 1,5mm/min. Des jauges de déformations longitudinale et transversale sont collées au milieu des deux grandes faces de chaque échantillon (faces n°1 et n°2), permettant donc d'accéder à deux valeurs de rigidité (E_1 et E_2) et à deux valeurs de coefficient de Poisson (ν_1 et ν_2).

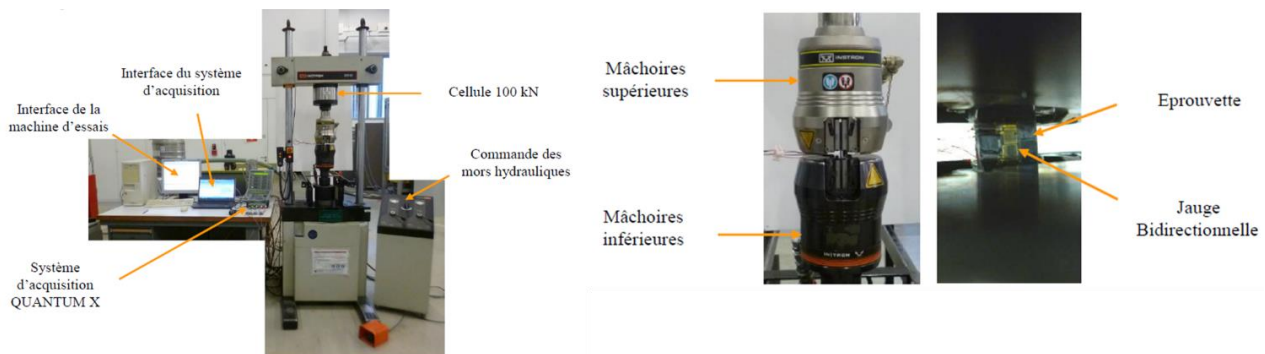


Figure 6.11 : Machine et configuration d'essais de compression sur composites (CRITT Mécanique et composites, Toulouse)

6.5.2. Méthode d'analyse des données

Selon la norme ASTM, les dimensions et l'instrumentation de l'essai de compression sont précisément détaillées pour éviter le flambage.

La résistance de compression est calculée par la formule suivante :

$$F_{cu} = \frac{P_{max}}{A} \quad (5.1)$$

avec F_{cu} en MPa, P_{max} la charge maximale avant rupture en N, A la section de l'échantillon en mm².

La rigidité de compression est calculée par la formule suivante :

$$E_{chord} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (5.2)$$

avec E_{chord} en MPa, $\Delta\epsilon$ la différence de déformation dans le domaine d'élasticité et mesurée par les jauges de déformation pour une variation de contrainte égale à $\Delta\sigma$.

Le coefficient de Poisson est calculé par la formule suivante :

$$\nu = -\frac{\Delta\epsilon_t}{\Delta\epsilon_l} \quad (5.3)$$

avec $\Delta\epsilon_l$ la différence de déformation longitudinale de compression et $\Delta\epsilon_t$ la différence de déformation transversale correspondante, toujours pour une variation de contrainte de $\Delta\sigma$.

6.5.3. Résultats et analyses – Propriétés mécaniques en compression

Les Figure 6.12 et Figure 6.13 illustrent les types de ruptures des échantillons testés en compression :

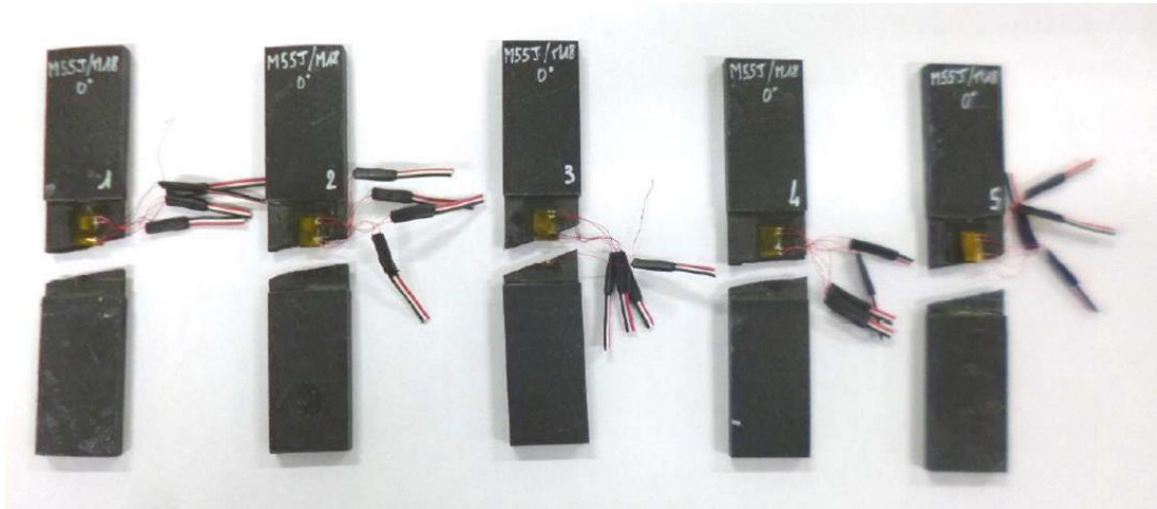


Figure 6.12 : 5 échantillons du composite de référence (drapage $(0^\circ)_{20}$) ayant le même mode d'endommagement et de rupture en compression : rupture totale et conforme pour toute l'épaisseur des échantillons, les fissures ne dépassent pas la zone d'intérêt.

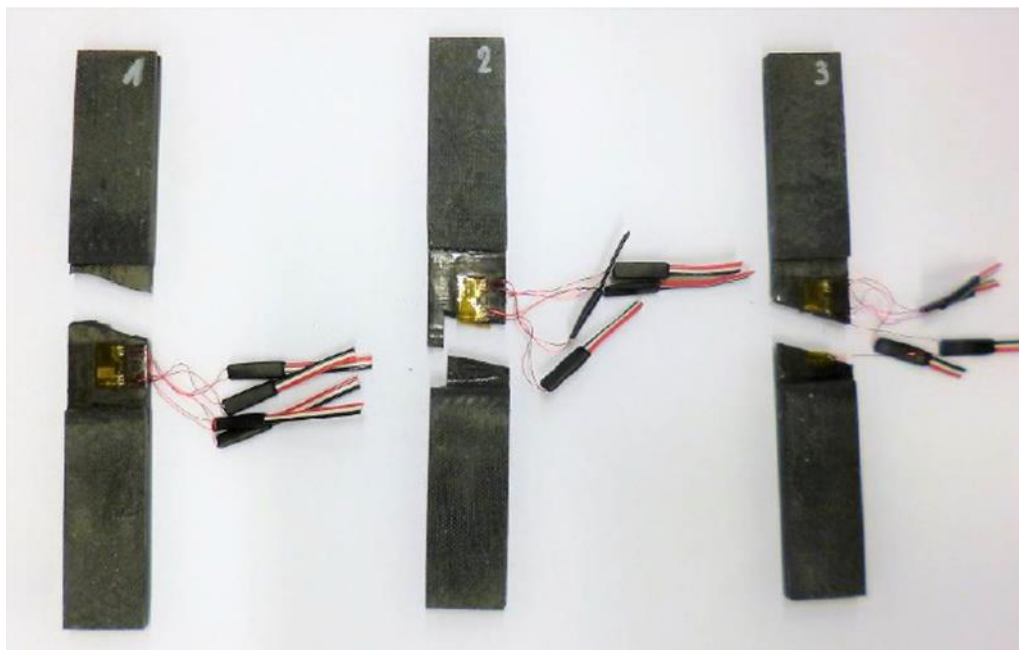


Figure 6.13 : 3 échantillons en composites nano-structurés (drapage $(0^\circ)_{20}$ avec 19 plis le VACNTs) après les essais de compression : (1) et (3) rupture totale et conforme pour toute l'épaisseur des échantillons, les fissures d'endommagement ne dépassent pas la zone d'intérêt ; (2) la fissure s'est propagée de manière discontinue avec une zone de propagation qui se trouve très proche du talon inférieur.

Les résistances en compression, les rigidités en compression et les coefficients de Poisson des échantillons composites de références et nano-structurés sont présentés au Tableau 6-5.

Echantillon	σ (MPa)	E1 (MPa)	E2 (MPa)	ν 1	ν 2
SANS nano					
1	299,8	324064	312876	0,263	* (0,034)
2	321,5	312868	318896	0,337	0,325
3	462,1	282132	283056	0,496	0,414
4	321,1	330438	313813	0,298	0,351
5	256,1	304582	355087	0,324	0,201
Moyenne	332,1	313781		0,334	
Ecart-type	77,4	21467		0,085	
NANO					
1	409,3	268868	333511	0,198	0,113
2	392,8	265858	282398	0,250	* (0,055)
3	348,7	260717	293039	0,138	0,272
Moyenne	383,6	284065		0,194	
Ecart-type	31,3	26966		0,069	

Tableau 6-5 : Propriétés en compression des échantillons de composites de référence et nano-structurés : résistance et rigidité en compression, coefficients de Poisson. Les cases marquées d'un astérisque (*) donnent des valeurs très écartées des autres valeurs et ne participent pas au calcul des valeurs moyennes.

À partir du Tableau 6-5, de la Figure 6.12 et de la Figure 6.13, une comparaison des propriétés mécaniques des composites de référence et nano-structurés est faite :

- Contrainte de rupture en compression σ : La résistance des composites nano-structurés (384 MPa) est légèrement plus élevée que celle des composites de référence (332 MPa). L'augmentation de l'ordre de 15,5% peut probablement être expliquée par le rôle de VACNTs au niveau de l'amorçage et de la propagation de fissure en mode compression mais des différences de mécanismes n'ont cependant pas pu être mises en évidence par des observations à l'échelle microscopique ;
- Module d'élasticité de compression E : La rigidité des composites nano-structurés (284 GPa) est moins élevée que celle des échantillons de référence (314 GPa). La présence de VACNTs entre les plis UD peut expliquer cette diminution de l'ordre de 9% du module en compression E (dans la direction longitudinale donc) puisque la présence de 19 tapis de VACNTs rend la zone nano-renforcée 10% plus épaisse (cf. section 3.7) et diminue le taux des fibres ;
- Coefficient de Poisson ν : Les résultats des composites nano-structurés montrent une diminution de 42% de la contraction lors de la compression par rapport à celle des composites de référence (0,194 contre 0,334) avec néanmoins des écarts types importants sur les valeurs.

7. Bibliographie

- [1] Arif M, Asif M, Ahmed I. Advanced composite material for aerospace application—A review. *Int J Eng Manuf Sci* 2017;7:393–409.
- [2] Mouritz AP. Review of z-pinned composite laminates. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2007;38:2383–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.016>.
- [3] Dransfield K, Baillie C, Mai Y-W. Improving the delamination resistance of CFRP by stitching—a review. *Compos Sci Technol* 1994;50:305–17. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(94\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0266-3538(94)90019-1).
- [4] Sharma P, Pavelyev V, Kumar S, Mishra P, Islam SS, Tripathi N. Analysis on the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes: growth mechanism and techniques. *J Mater Sci Mater Electron* 2020;31:4399–443. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03021-6>.
- [5] Garcia EJ, Wardle BL, John Hart A. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2008;39:1065–70. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.011>.
- [6] Veedu VP, Cao A, Li X, Ma K, Soldano C, Kar S, et al. Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests. *Nat Mater* 2006;5:457–62. <https://doi.org/10.1038/nmat1650>.
- [7] Liou J-C, Johnson NL, Hill NM. Controlling the growth of future LEO debris populations with active debris removal. *Acta Astronaut* 2010;66:648–53. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2009.08.005>.
- [8] Hilding J, Grulke EA, George Zhang Z, Lockwood F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *J Dispers Sci Technol* 2003;24:1–41. <https://doi.org/10.1081/DIS-120017941>.
- [9] Martins M, Gomes R, Pina L, Pereira C, Reichmann O, Teti D, et al. Highly Conductive Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composite Electronic Box: Out-Of-Autoclave Manufacturing for Space Applications. *Fibers* 2018;6:92. <https://doi.org/10.3390/fib6040092>.
- [10] Jean-Marie B. *Matériaux composites (5e éd.)*. Lavoisier; 2012.
- [11] DUPUPET G. *Fibres de carbone*. Ref TIP588WEB - Text Ind 2008. /base-documentaire/materiaux-th11/composites-a-renfort-textile-42656210/fibres-de-carbone-am5134/ (accessed July 24, 2018).
- [12] *Fibres de carbone Torayca®* - Toray CFE, *Fibres de carbone et composites* n.d. <http://www.toray-cfe.com/fr/fibres-carbone/fibres-torayca.html> (accessed July 10, 2018).
- [13] Heimbs S, Wagner T, Viana Lozoya JT, Hoenisch B, Franke F. Comparison of impact behaviour of glass, carbon and Dyneema composites. *Proc Inst Mech Eng Part C J Mech Eng Sci* 2018;0954406218764509. <https://doi.org/10.1177/0954406218764509>.
- [14] De Almeida O, Ferrero J-F, Escalé L, Bernhart G. Charpy test investigation of the influence of fabric weave and fibre nature on impact properties of PEEK-reinforced composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2018;0892705718778744. <https://doi.org/10.1177/0892705718778744>.
- [15] Wonderly C, Grenestedt J, Fernlund G, Čěpus E. Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composites. *Compos Part B Eng* 2005;36:417–26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.01.004>.
- [16] Dorey G, Sidey GR, Hutchings J. Impact properties of carbon fibre/Kevlar 49 fibre hybrid composites. *Composites* 1978;9:25–32. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(78\)90514-1](https://doi.org/10.1016/0010-4361(78)90514-1).
- [17] Naik NK, Ramasimha R, Arya H, Prabhu SV, ShamaRao N. Impact response and damage tolerance characteristics of glass–carbon/epoxy hybrid composite plates. *Compos Part B Eng* 2001;32:565–74. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(01\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(01)00036-1).
- [18] Zhang J, Chaisombat K, He S, Wang CH. Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures. *Mater Des* 1980-2015 2012;36:75–80. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.006>.

- [19] Bouwmeester JGH, Marissen R, Bergsma OK. Carbon/Dyneema® intralaminar hybrids: new strategy to increase impact resistance or decrease mass of carbon fiber composites, Anchorage, Alaska, USA: International Council of The Aeronautical Sciences; 2008, p. 6.
- [20] Reddy PRS, Reddy TS, Mogulanna K, Srikanth I, Madhu V, Rao KV. Ballistic Impact Studies on Carbon and E-glass Fibre Based Hybrid Composite Laminates. *Procedia Eng* 2017;173:293–8. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.017>.
- [21] Ragupathy AP. Thermal Characterization of Structure-Integrated Thermal Subsystems based on the MASCOT Landing Module 2016.
- [22] Barrere C, Dal Maso F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev Inst Fr Pétrole* 1997;52:317–35. <https://doi.org/10.2516/ogst:1997043>.
- [23] Berthelot J-M. Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures. Paris: Tec et Doc; 2005.
- [24] Vieille B, Casado VM, Bouvet C. About the impact behavior of woven-ply carbon fiber-reinforced thermoplastic- and thermosetting-composites: A comparative study. *Compos Struct* 2013;101:9–21. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.01.025>.
- [25] Bouvet C, Rivallant S, Barrau J-J. Low velocity impact modeling in composite laminates capturing permanent indentation. *Compos Sci Technol* 2012;72:1977–88.
- [26] Escalé L. Elaboration of a multifunctional composite material : structural material integrating the shielding protection function against "small fragments" type threats. Theses. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2013.
- [27] Domun N, Hadavinia H, Zhang T, Sainsbury T, Liaghat GH, Vahid S. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. *Nanoscale* 2015;7:10294–329. <https://doi.org/10.1039/C5NR01354B>.
- [28] Andrew Nallayan W, Vijayakumar KR, Rasheed UT. Comparison of the Effect of Curing on the Properties of E-Glass/Cyanate modified Epoxy Cross Plied Laminates. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2017;197:012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/197/1/012002>.
- [29] Hourston DJ, Lane JM. The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends. *Polymer* 1992;33:1379–83. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90110-I](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90110-I).
- [30] LLC T. 900GPa - The Database Dedicated to Composite Materials n.d. <https://www.900gpa.com/en> (accessed July 31, 2018).
- [31] Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention ? - Article de revue - INRS n.d. <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202286> (accessed May 15, 2018).
- [32] Synthèse de nanotubes de carbone par CVD. IRAMIS n.d. https://iramis.cea.fr/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=2891 (accessed October 14, 2021).
- [33] Hart AJ, Slocum AH. Rapid Growth and Flow-Mediated Nucleation of Millimeter-Scale Aligned Carbon Nanotube Structures from a Thin-Film Catalyst. *J Phys Chem B* 2006;110:8250–7. <https://doi.org/10.1021/jp055498b>.
- [34] Esconjauregui S, Fouquet M, Bayer BC, Ducati C, Smajda R, Hofmann S, et al. Growth of Ultrahigh Density Vertically Aligned Carbon Nanotube Forests for Interconnects. *ACS Nano* 2010;4:7431–6. <https://doi.org/10.1021/nn1025675>.
- [35] Suriani AB, Azira AA, Nik SF, Md Nor R, Rusop M. Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor. *Mater Lett* 2009;63:2704–6. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.048>.
- [36] Suriani AB, Md Nor R, Rusop M. Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste cooking palm oil. *J Ceram Soc Jpn* 2010;118:963–8. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.963>.
- [37] Suriani AB, Dalila AR, Mohamed A, Mamat MH, Salina M, Rosmi MS, et al. Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste chicken fat. *Mater Lett* 2013;101:61–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.075>.
- [38] Miura S, Yoshihara Y, Asaka M, Hasegawa K, Sugime H, Ota A, et al. Millimeter-tall carbon nanotube arrays grown on aluminum substrates. *Carbon* 2018;130:834–42. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.075>.

- [39] Tian ZQ, Lim SH, Poh CK, Tang Z, Xia Z, Luo Z, et al. A Highly Order-Structured Membrane Electrode Assembly with Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Ultra-Low Pt Loading PEM Fuel Cells. *Adv Energy Mater* 2011;1:1205–14. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100371>.
- [40] Ji K, Meng G, Yuan C, Cui E, Li Y, Sun J, et al. Synergistic effect of Fe and Al₂O₃ layers on the growth of vertically aligned carbon nanotubes for gecko-inspired adhesive applications. *J Manuf Process* 2018;33:238–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.05.015>.
- [41] Hata K, Futaba DN, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2004;306:1362–4. <https://doi.org/10.1126/science.1104962>.
- [42] Chen Q, Wu W, Zhao Y, Xi M, Xu T, Fong H. Nano-epoxy resins containing electrospun carbon nanofibers and the resulting hybrid multi-scale composites. *Compos Part B Eng* 2014;58:43–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.048>.
- [43] Wicks SS, de Villoria RG, Wardle BL. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2010;70:20–8. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.001>.
- [44] Aravand MA, Shishkina O, Straumit I, Liotta AH, Wicks SS, Wardle BL, et al. Internal geometry of woven composite laminates with “fuzzy” carbon nanotube grafted fibers. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2016;88:295–304. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.06.010>.
- [45] Lomov SV, Wicks S, Gorbatiikh L, Verpoest I, Wardle B. Compressibility of nanofibre-grafted alumina fabric and yarns: Aligned carbon nanotube forests. *Compos Sci Technol* 2014;90:57–66. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.10.017>.
- [46] Qian H, Bismarck A, Greenhalgh ES, Shaffer MSP. Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2010;41:1107–14. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.04.004>.
- [47] Zhang L, De Greef N, Kalinka G, Van Bilzen B, Locquet J-P, Verpoest I, et al. Carbon nanotube-grafted carbon fiber polymer composites: Damage characterization on the micro-scale. *Compos Part B Eng* 2017;126:202–10. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.004>.
- [48] De Greef N, Zhang L, Magrez A, Forró L, Locquet J-P, Verpoest I, et al. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers. *Diam Relat Mater* 2015;51:39–48. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.11.002>.
- [49] Enrique J. García. Characterization of composites with aligned carbon nanotubes (CNTs) as reinforcement. Thesis. Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [50] Wardle BL, Saito DS, García EJ, Hart AJ, Villoria RG de, Verploegen EA. Fabrication and Characterization of Ultrahigh-Volume-Fraction Aligned Carbon Nanotube–Polymer Composites. *Adv Mater* 2008;20:2707–14. <https://doi.org/10.1002/adma.200800295>.
- [51] Boncel S, Koziol KKK, Walczak KZ, Windle AH, Shaffer MSP. Infiltration of highly aligned carbon nanotube arrays with molten polystyrene. *Mater Lett* 2011;65:2299–303. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.065>.
- [52] Sojoudi H, Kim S, Zhao H, Annavarapu RK, Mariappan D, Hart AJ, et al. Stable Wettability Control of Nanoporous Microstructures by iCVD Coating of Carbon Nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:43287–99. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13713>.
- [53] Kaur S, Sahoo S, Ajayan P, Kane RS. Capillarity-Driven Assembly of Carbon Nanotubes on Substrates into Dense Vertically Aligned Arrays. *Adv Mater* 2007;19:2984–7. <https://doi.org/10.1002/adma.200602883>.
- [54] Beard JD, Rouholamin D, Farmer BL, Evans KE, Ghita OR. Control and modelling of capillary flow of epoxy resin in aligned carbon nanotube forests. *RSC Adv* 2015;5:39433–41. <https://doi.org/10.1039/C5RA03393D>.
- [55] Wardle BL, Hart AJ, Garcia EJ, Slocum AH. Nanostructure-reinforced composite articles and methods, 2012.
- [56] Falzon BG, Hawkins SC, Huynh CP, Radjef R, Brown C. An investigation of Mode I and Mode II fracture toughness enhancement using aligned carbon nanotubes forests at the crack interface. *Compos Struct* 2013;106:65–73. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.05.051>.

- [57] Monteiro-Riviere NA, Nemanich RJ, Inman AO, Wang YY, Riviere JE. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. *Toxicol Lett* 2005;155:377–84. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.11.004>.
- [58] Pantarotto D, Briand J-P, Prato M, Bianco A. Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes. *Chem Commun* 2004;0:16–7. <https://doi.org/10.1039/B311254C>.
- [59] Lam C-W, James JT, McCluskey R, Hunter RL. Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation. *Toxicol Sci* 2004;77:126–34. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg243>.
- [60] Soliman EM, Sheyka MP, Taha MR. Low-velocity impact of thin woven carbon fabric composites incorporating multi-walled carbon nanotubes. *Int J Impact Eng* 2012;47:39–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2012.03.002>.
- [61] Taraghi I, Fereidoon A, Taheri-Behrooz F. Low-velocity impact response of woven Kevlar/epoxy laminated composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes at ambient and low temperatures. *Mater Des* 2014;53:152–8. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.051>.
- [62] Naik NK, Shrirao P. Composite structures under ballistic impact. *Compos Struct* 2004;66:579–90. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.05.006>.
- [63] Wicks SS, Wang W, Williams MR, Wardle BL. Multi-scale interlaminar fracture mechanisms in woven composite laminates reinforced with aligned carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2014;100:128–35. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.06.003>.
- [64] Ni X, Furtado C, Fritz NK, Kopp R, Camanho PP, Wardle BL. Interlaminar to intralaminar mode I and II crack bifurcation due to aligned carbon nanotube reinforcement of aerospace-grade advanced composites. *Compos Sci Technol* 2020;190:108014. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108014>.
- [65] Salas A, Medina C, Vial JT, Flores P, Canales C, Tuninetti V, et al. Ultrafast carbon nanotubes growth on recycled carbon fibers and their evaluation on interfacial shear strength in reinforced composites. *Sci Rep* 2021;11:5000. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84419-y>.
- [66] Abot JL, Song Y, Schulz MJ, Shanov VN. Novel carbon nanotube array-reinforced laminated composite materials with higher interlaminar elastic properties. *Compos Sci Technol* 2008;68:2755–60. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.05.023>.
- [67] Kalfon-Cohen E, Kopp R, Furtado C, Ni X, Arteiro A, Borstnar G, et al. Synergetic effects of thin plies and aligned carbon nanotube interlaminar reinforcement in composite laminates. *Compos Sci Technol* 2018;166:160–8. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.01.007>.
- [68] Guzman de Villoria R, Hallander P, Ydrefors L, Nordin P, Wardle BL. In-plane strength enhancement of laminated composites via aligned carbon nanotube interlaminar reinforcement. *Compos Sci Technol* 2016;133:33–9. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.07.006>.
- [69] Ürk D, Demir E, Bulut O, Çakıroğlu D, Cebeci FÇ, Lütfi Öveçoğlu M, et al. Understanding the polymer type and CNT orientation effect on the dynamic mechanical properties of high volume fraction CNT polymer nanocomposites. *Compos Struct* 2016;155:255–62. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.05.087>.
- [70] Suhr J, Koratkar N, Keblinski P, Ajayan P. Viscoelasticity in carbon nanotube composites. *Nat Mater* 2005;4:134–7. <https://doi.org/10.1038/nmat1293>.
- [71] Beard JD, Rouholamin D, Farmer BL, Evans KE, Ghita OR. Control and modelling of capillary flow of epoxy resin in aligned carbon nanotube forests. *RSC Adv* 2015;5:39433–41. <https://doi.org/10.1039/C5RA03393D>.
- [72] Chevallier L, Govignon Q, Olivier P, Bernhart G, Bouillonc J, Mayne-Lhermite M. Three-dimensional permeability determination of reinforced composites structures with vertically aligned carbon nanotube forests. 16th Eur. Conf. Compos. Mater. ECCM 2014, 2014.
- [73] Pre Preg hot melt process - own formulation n.d. <https://www.ctmi.fr/en/pre-preg-13#table-fabric> (accessed July 31, 2020).
- [74] Fiche technique des pré-imprégnés | Hexcel n.d. <https://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg> (accessed July 1, 2020).

- [75] Nassoy F, Pinault M, Descarpentries J, Vignal T, Banet P, Coulon P-E, et al. Single-Step Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest on Aluminium Foils. *Nanomaterials* 2019;9:1590. <https://doi.org/10.3390/nano9111590>.
- [76] Nanotest. Thermal Interface Material Analyzer n.d. <http://www.nanotest.eu/en/tima/>.
- [77] Szekely J, Neumann AW, Chuang YK. The rate of capillary penetration and the applicability of the washburn equation. *J Colloid Interface Sci* 1971;35:273–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(71\)90120-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90120-2).
- [78] Bouillonnet J. Elaboration et étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux constitués de nanotubes de carbone verticalement alignés. Toulouse 3; 2015.
- [79] Henrich B, Cupelli C, Santer M, Moseler M. Continuum concepts in nanoscale capillary impregnation. *New J Phys* 2008;10:113022. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/11/113022>.
- [80] Cao B-Y, Yang M, Hu G-J. Capillary filling dynamics of polymer melts in nanopores: experiments and rheological modelling. *RSC Adv* 2016;6:7553–9. <https://doi.org/10.1039/C5RA24991K>.
- [81] Yang M, Cao B-Y, Wang W, Yun H-M, Chen B-M. Experimental study on capillary filling in nanochannels. *Chem Phys Lett* 2016;662:137–40. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.016>.
- [82] Gruener S, Huber P. Capillarity-Driven Oil Flow in Nanopores: Darcy Scale Analysis of Lucas–Washburn Imbibition Dynamics. *Transp Porous Media* 2019;126:599–614. <https://doi.org/10.1007/s11242-018-1133-z>.
- [83] Fanaei AE. Caractérisation expérimentale des écoulements capillaires dans les renforts fibreux à double échelle de porosité. masters. École Polytechnique de Montréal, 2012.
- [84] Rapport technique : Échantillon ATIHS bande 70x4000mm premier envoi (fev 2020). 2020.
- [85] ASTM D5528 - 01. Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites 2010.
- [86] Nuruddin MD, Byron Pipes R. Experimental Characterization of Advanced Composite Materials. n.d.
- [87] ASTM D7905M-14. Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. ASTM D7905M-14 2014.
- [88] Beckelynck B. Étude de la délamination sur des matériaux composites tissés taffetas : essais de caractérisation et simulations numériques. Thèse. 2016.
- [89] O'Brien TK. Mode II Interlaminar Fracture Toughness and Fatigue Characterization of a Graphite Epoxy Composite Material. 2010.
- [90] ASTM D2344 / D2344M - 16 Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates n.d. <https://www.astm.org/Standards/D2344> (accessed September 20, 2021).
- [91] Nele L, Caggiano A, Teti R. Autoclave Cycle Optimization for High Performance Composite Parts Manufacturing. *Procedia CIRP* 2016;57:241–6. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.11.042>.
- [92] ASTM D3518 / D3518M - 94 Standard Test Method for In-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test of a $\pm 45^\circ$ Laminate NO_PDF n.d. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D3518D3518M-94.htm> (accessed January 28, 2020).
- [93] Kellas S. Scaling effects in angle-ply laminates. 1992.
- [94] D30 Committee. Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials with Unsupported Gage Section by Shear Loading. ASTM International; n.d. https://doi.org/10.1520/D3410_D3410M-16E01.

Résumé

Élaboration et caractérisation du comportement mécanique de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés

Les matériaux composites à matrice organique et à fibres longues occupent une place grandissante dans des applications structurales, notamment dans les domaines de l'aéronautique et du spatial. Ces matériaux présentent en effet un ensemble d'atouts tels qu'une bonne résistance à la corrosion, une faible masse volumique et de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, certaines propriétés restent à améliorer comme la résistance au délaminage, notamment critique pour des sollicitations d'impact.

Le travail de thèse est réalisé dans le cadre du projet collaboratif FUI ATIHS (Amélioration de la Tenue des structures satellites aux Impacts Hypervitesse de débris Spatiaux). Il porte sur l'incorporation de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés, ou tapis de VACNTs (Vertically Aligned Carbon Nanotubes) dans un composite à matrice organique à fibres longues de carbone dans l'objectif de développer un nouveau matériau composite aux propriétés mécaniques améliorées pour des sollicitations statiques et à l'impact.

Une première partie du travail de thèse est consacrée au développement et à la mise en œuvre du procédé d'élaboration d'un nouveau matériau composite stratifié en plaçant des tapis de nanotubes aux interplis. Il s'agit en premier lieu de maîtriser le transfert des tapis de VACNTs sur un pré-imprégné M55J-M18, par montée capillaire partielle de la résine puis séparation du substrat de croissance des VACNTs. Dans un deuxième temps, il s'agit de consolider le composite stratifié en conservant la morphologie initiale des VACNTs et en évitant la formation de porosité. Par des observations de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, le travail a permis une identification de paramètres procédé répondant à ces objectifs et une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Après une étape de mise au point réalisée à petite échelle, le procédé d'élaboration du nouveau composite a été validé à une échelle permettant d'envisager des applications structurales.

Une deuxième partie du travail concerne l'étude du comportement mécanique du nouveau matériau composite sous différents types d'essais statiques, notamment ceux sollicitant les interfaces. La démarche est basée sur une comparaison avec le matériau de référence non renforcé. Elle couple des analyses des résultats d'essais mécaniques et d'observations microstructurales à différentes échelles. Elle permet à nouveau une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement. Des déplacements des zones d'endommagement ont été constatés du fait de l'introduction des VACNTs aux interplis, ce qui permet de dégager des perspectives pour la poursuite du développement de composites renforcés de nanotubes de carbone.

Mots-clés : Composites nano-structurés, Procédé de mise en œuvre, Nanotubes de carbone verticalement alignés, Propriétés mécaniques, Relations Procédé-Propriétés-Microstructure.

Abstract

Manufacturing and mechanical characterization of Vertically Aligned Carbon NanoTubes enhanced continuous fibre reinforced polymer composites

Continuous Fibre Reinforced Polymer Composites are increasingly used in structural applications, particularly in the fields of aeronautics and space. These materials indeed have several advantages such as good corrosion resistance, low density, and good mechanical properties. However, certain properties remain to be improved, such as resistance to delamination, particularly critical for impact resistance. The PhD work is carried out within the framework of the collaborative project FUI ATIHS aimed at the improvement of the resistance of satellite structures to hypervelocity impacts from space debris. It concerns the incorporation of VACNTs (Vertically Aligned Carbon Nanotubes) mats within an organic matrix composite with long carbon fibers with the aim of developing a new composite material with improved mechanical properties for static and impact loads.

A first part of the work is devoted to the development and implementation of the process for the manufacture of a new laminated composite material by placing mats of nanotubes at the inter-ply. The first step is to control the transfer of the VACNTs mats onto M55J-M18 prepreg, by regulating through time, temperature and pressure control the capillary rise of the resin and then separating the VACNTs from its growth substrate. The second step is to consolidate the laminated composite while maintaining the initial morphology of the VACNTs and avoiding the formation of porosity. Through observations from the microscopic to the macroscopic scales, the work has enabled the identification of process parameters meeting these objectives and a better understanding of the mechanisms involved. After a development stage carried out at small scale, the process for developing the new composite has been validated on a larger scale allowing structural applications to be considered.

A second part of the work consists in the study of the mechanical behavior of the new composite material under different types of static tests, in particular those stressing the ply interfaces. The approach is based on a comparison with the unreinforced reference material. It combines analyzes of mechanical test results and microstructural observations at different scales. It again permitted a better understanding of the damage mechanisms at the inter-ply of laminated composites. Shifts in damage zones have been observed due to the introduction of VACNTs to the inter-folds, which opens up prospects for the further development of carbon nanotube-reinforced composites with improved performances.

Keywords : Nano-engineered composites, Manufacturing process, Vertically aligned carbon nanotubes, Mechanical properties, Relationships between Manufacturing-Properties-Microstructure.