



HAL
open science

Corrélation entre la structure multi-échelle de composites à charges conductrices et leurs performances en furtivité multi-bande

Anne Zhang

► **To cite this version:**

Anne Zhang. Corrélation entre la structure multi-échelle de composites à charges conductrices et leurs performances en furtivité multi-bande. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASC011 . tel-03767536

HAL Id: tel-03767536

<https://theses.hal.science/tel-03767536v1>

Submitted on 2 Sep 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.

Corrélation entre la structure multi-échelle de composites à charges conductrices et leurs performances en furtivité multi-bande

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 579, Sciences Mécaniques et Energétiques, Matériaux et Géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat : Sciences des matériaux
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS,
Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France
Référent : CentraleSupélec

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 19 juin 2020, par

Anne ZHANG

Composition du Jury

Lionel PICHON Directeur de recherche CNRS, CentraleSupélec	Président
Christian BROSEAU Professeur des universités, Université de Bretagne Occidentale	Rapporteur & Examineur
Xavier CASTEL Professeur des universités, Université de Rennes1	Rapporteur & Examineur
Olivier DUBRUNFAUT Maître de conférences, Sorbonne Université	Examineur
Sylvain GRANSART Responsable Matériaux, DGA	Examineur
Sébastien LALLECHERE Maître de conférences, Institut Pascal	Examineur
Jinbo BAI Directeur de recherche CNRS, CentraleSupélec	Directeur de thèse
Delong HE Ingénieur de recherche, CentraleSupélec	Co-Encadrant & Examineur
Gérard Pascal PIAU Ingénieur de recherche, Airbus Group	Invité
Nicolas VUKADINOVIC Ingénieur de recherche, Dassault Aviation	Invité

**Corrélation entre la structure multi-échelle de
composites à charges conductrices et leurs
performances en furtivité multi-bande**

Anne Zhang

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

Préparée à CentraleSupélec

Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux

MSSMat, UMR CNRS 8579

Spécialité : Sciences des Matériaux

Remerciements

Nombreuses sont les personnes que je souhaite remercier pour m'avoir accompagnée de près ou de loin pendant ces travaux de thèse, rendant cette expérience très enrichissante humainement et intellectuellement. Je tiens tout d'abord à remercier la Direction Générale de l'Armement (DGA) pour avoir financé ces travaux.

Naturellement, mes premiers remerciements personnels vont à Pr Jinbo Bai pour avoir accepté de diriger mes travaux, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir guidée pendant ces trois années. Merci également à Damien Durville de m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je remercie chaleureusement Delong He d'avoir participé à mon encadrement, de m'avoir formée à de nombreuses techniques expérimentales mais également de m'avoir apporté son expertise autour de notre thématique. J'ai énormément appris pendant ces trois années. Merci également de m'avoir prêté main forte pendant les périodes expérimentales difficiles.

Je tiens ensuite à remercier mon jury de thèse, à commencer par Pr Lionel Pichon pour avoir accepté de présider mon jury, pour toutes les discussions au cours de ces trois années et pour m'avoir éclairée sur les aspects de modélisation. Un grand merci aux Prs Christian Brosseau et Xavier Castel pour leurs rapports détaillés et leurs appréciations. Merci à Sébastien Lalléchère d'avoir fait le déplacement pour me faire part de ses remarques de vive voix. Je remercie également Carole Jégou, ma référente à la DGA qui a suivi mes travaux pendant ces trois ans, ainsi que Sylvain Gransart qui l'a remplacée lors de ma soutenance et avec qui j'ai pu échanger. Ensuite, je remercie sincèrement Olivier Dubrunfaut pour sa formation sur les analyseurs de réseau, ses rappels d'électromagnétisme, sa pédagogie et sa patience. J'ai toujours eu plaisir à venir manipuler au GeePs et y ai beaucoup appris. Enfin, j'adresse un grand merci à Nicolas Vukadinovic et Gérard Pascal Piau pour leur approche industrielle, et en particulier merci à Gérard Pascal pour avoir suivi ma thèse dès le début, pour nos discussions et pour avoir caractérisé mes échantillons en guide d'onde rectangulaire.

Merci également à tous les membres du MSSMat, et plus largement à tous ceux du Bloc Matière qui m'ont aidée ou formée dans mes manip, ou tout simplement avec qui j'ai échangé : Véronique Aubin, Farida, Gilbert, Pascale, Nicolas R., Thomas, Paul, Ann-Lenaig, Fernando,

Brahim, Jean-Marie, Hachmi, Sokona, Philippe, Hubert, Nicolas G., Anne-Sophie, Daniel, Martine, Fleur et enfin Carol envers qui je suis particulièrement reconnaissante.

J'adresse aussi mes remerciements à Michel Cathelinaud de l'Université de Rennes1, pour m'avoir permis d'utiliser son programme de simulation des structures multicouches et pour m'avoir accordé son temps afin de l'adapter à mon utilisation. De même, merci à Chadi, Marc B., Antoine, Laurent S. et Olivier H. du GeePs pour leur aide sur les outils informatiques.

Mes remerciement vont également à mes camarades doctorants et post-doctorants : Shan, Hanlu, Yiguo, Chaohe, Yu, Benhui, Xiaoxin, Rafael, Filippo, Michaël, Romain, Christina, Anshu, Claire, Angéla, Julia, John... Ainsi que tous ceux qui, avec moi, ont formé le premier bureau de l'Association des Thésards et Amis de CentraleSupélec (ATACS) : Thomas, Jérôme, Nicolas, Fabien et Antonin.

Je remercie également mes amis hors campus, qui m'ont soutenue et rappelé l'importance de maintenir une vie sociale. Mention spéciale pour Séverine et Julie qui sont venues de loin pour assister à ma soutenance, cela m'a vraiment, vraiment fait plaisir.

Merci à toi, Guillaume, de m'avoir encouragée, d'avoir été à mes côtés dans les moments de joie comme dans les moments difficiles. Merci d'avoir mis ton bureau à ma disposition... et de m'avoir fait redécouvrir les vertus du café.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers ma famille. Merci à ma mère, mon père et mon frère pour leur soutien (chacun à leur manière...) durant ces trois années, mais surtout depuis toujours. Je dédie cette thèse à mes parents. Votre fille est à son tour devenue Docteure.

Résumé

Les matériaux absorbants radar ont fait leur apparition à l'époque de la Seconde Guerre Mondiale afin de rendre furtifs les équipements militaires. Depuis, et pour de nombreuses applications non seulement militaires mais également industrielles et civiles, le besoin de matériaux absorbants multifonctionnels ne cesse d'augmenter. Nous proposons dans cette thèse de développer un composite original à renfort tissé et à conductivité réglée pour application en absorption dans le domaine micro-ondes. Les charges conductrices, les nanotubes de carbone (NTC), sont greffées directement sur le tissu de verre (TV) servant de substrat, grâce à un procédé de synthèse continue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les structures hybrides NTC-TV en résultant présentent des morphologies particulières qui confèrent des propriétés intéressantes aux composites à matrice époxyde auxquels ils sont intégrés, du fait de leur structure multi-échelle. Les objectifs de cette thèse sont les suivants : optimiser le procédé de synthèse CVD continu en maîtrisant les paramètres expérimentaux pour déposer des NTC sur de grandes longueurs de tissu de façon reproductible, corrélérer la morphologie multi-échelle particulière des composites hybrides NTC-TV/époxy à leurs propriétés diélectriques et leurs capacités d'absorption dans la gamme 1 – 18 GHz, et enfin obtenir des composites performants i.e. absorbants sur de larges bandes de fréquences. La compréhension des mécanismes d'absorption des composites hybrides s'appuie notamment sur l'étude de composites « modèles » NTC/époxy, fabriqués à partir de NTC commerciaux. Les deux types de composites ont permis d'obtenir de bonnes performances en absorption électromagnétique.

Abstract

Radar absorbing materials appeared around Second World War to make military devices stealthy. Ever since, the demand for multifunctional microwave absorbing materials has continuously grown to meet not only military, but also industrial and civilian applications. In the present work, we propose a novel glass fabric (GF)-reinforced composite with tuned conductivity for microwave absorption applications. The chosen conductive fillers, carbon nanotubes (CNT), are directly grafted onto the glass fibers through a continuous chemical vapor deposition process (CVD). The resulting CNT-GF hybrid structures display intricate morphologies leading to interesting properties of the multi-scale composites fabricated by impregnating them into an epoxy matrix. The goals of this thesis include: understanding and mastering the continuous CVD process in order to grow CNT on considerable lengths of glass fabric, correlating the multiscale morphology of the CNT-GF/epoxy hybrid composites and their dielectric properties and absorption abilities in the 1 – 18 GHz frequency range, and ultimately obtaining composites displaying good absorption performances over large frequency bands. The investigation of the absorption mechanisms of the hybrid composites relies on the study of “model” CNT/epoxy composites fabricated from commercial CNT. Both types of composites resulted in good electromagnetic absorption.

Sommaire

Introduction générale.....	8
-----------------------------------	----------

Chapitre I – Etat de l’art sur les matériaux absorbants radar et les composites nanochargés utilisés comme tels.....	12
---	-----------

1. Contexte et enjeux	12
2. Généralités sur les matériaux absorbants micro-ondes	14
2.1. Principe / théorie et conditions pour un bon absorbant.....	14
2.2. Méthodes de détermination des paramètres électromagnétiques.....	16
2.3. Mécanismes d’absorption	18
2.4. Architectures possibles des matériaux absorbants	20
2.4.1. Absorbants plans résonants	20
2.4.2. Absorbants large bande	22
3. Etat de l’art sur les matériaux composites absorbants chargés en nanotubes de carbone : Permittivité, conductivité et réflectivité	23
3.1. Intérêt des matériaux carbonés.....	23
3.2. Propriétés des nanotubes de carbone	23
3.3. Influence du taux de nanotubes de carbone dans la matrice polymère	24
3.4. Influence du facteur de forme des nanotubes de carbone et de leur dispersion dans la matrice	26
3.5. Influence de l’orientation des nanotubes de carbone	30
3.6. Influence des propriétés de la matrice polymère	32
3.7. Influence de la température.....	33
3.8. Traitement et dopage des nanotubes de carbone.....	37
3.9. Remarque conclusive sur les composites absorbants chargés en nanotubes de carbone	40

4. Etat de l'art sur les matériaux composites absorbants contenant d'autres charges carbonées.....	41
4.1. Composites à base de noir de carbone	41
4.2. Composites à base de fibres de carbone.....	43
4.3. Composites à base de graphène	45
4.4. Structures multicouches et géométries particulières.....	47
4.5. Conclusion partielle	48
5. Etat de l'art sur les structures absorbantes multi-échelles à base de nanomatériaux incorporés dans des systèmes fibreux	48
5.1. Intérêt des structures multi-échelles.....	48
5.2. Méthodes d'incorporation et d'hybridation des nanotubes de carbone dans les systèmes fibreux.....	49
5.3. Performances en absorption électromagnétique des structures absorbantes renforcées par tissu de verre.....	51
5.4. Projet 3CAH : Hybrides NTC-TV pour absorbants radar.....	53
6. Conclusions	55

Chapitre II – Synthèse par CVD des hybrides nanotubes de carbone – tissu de verre... 59

1. Introduction	59
2. Présentation des matériaux et méthodes de caractérisations.....	60
2.1. Matériaux	60
2.1.1. Tissu de verre.....	60
2.1.2. Réactifs pour la synthèse CVD.....	62
2.2. Méthodes de caractérisations	63
3. Synthèse de nanotubes de carbone sur tissu de verre par CVD	63
3.1. Mécanisme général de croissance des nanotubes de carbone	63
3.2. Montage expérimental	65
3.2.1. Configuration statique	65

3.2.2.	Configuration continue	66
3.3.	Etude paramétrique de la CVD en statique	67
3.3.1.	Influence du flux de C_2H_2	67
3.3.2.	Influence du flux de H_2	71
3.3.3.	Influence de la température	73
4.	Optimisation du procédé CVD de synthèse de nanotubes de carbone en continu	74
4.1.	Injection transversale de la solution catalytique	75
4.1.1.	Description du montage et suivi de la réaction par spectrométrie de masse ..	75
4.1.2.	Comparaison des morphologies obtenues par les injections axiale et transversales	77
4.1.3.	Influence du temps de séjour du tissu dans le milieu réactionnel	81
4.2.	Optimisation du procédé de dépôt	84
4.2.1.	Traitement du tissu	85
4.2.2.	Influence du traitement du tissu sur la morphologie des nanotubes.....	86
4.2.3.	Influence du temps de séjour du tissu dans le milieu réactionnel par variation de la vitesse d'avancée du tissu.....	90
5.	Conclusions	93

Chapitre III – Propriétés des composites nanochargés pour absorption micro-ondes.... 96

1.	Introduction	96
2.	Fabrication des composites	97
2.1.	Matériaux	97
2.1.1.	Matrice époxyde	97
2.1.2.	Nanotubes de carbone commerciaux.....	98
2.2.	Fabrication des composites NTC/époxy	99
2.3.	Fabrication des composites NTC-TV/époxy.....	103
3.	Morphologie des composites.....	104
3.1.	Composites NTC/époxy en fonction du taux de NTC	104

3.2. Composites NTC-TV/époxy	108
4. Méthodes de mesures des propriétés électriques et diélectriques	110
4.1. Usinage des échantillons.....	110
4.2. Conductivité DC et propriétés diélectriques basses fréquences.....	111
4.3. Propriétés diélectriques jusqu'à haute fréquence.....	112
4.3.1. Présentation des appareils de mesure et théorie associée pour les calculs des permittivités.....	112
4.3.2. Préparation des échantillons et étalonnage des analyseurs.....	115
5. Résultats : Corrélation de la morphologie des composites aux propriétés électriques et diélectriques	117
5.1. Composites NTC/époxy.....	117
5.1.1. Conductivité.....	117
5.1.2. Permittivité	122
5.2. Composites hybrides NTC-TV/époxy	125
5.2.1. Conductivité.....	125
5.2.2. Permittivité	128
5.3. Discussion : positionnement des propriétés de chaque famille de matériaux.....	132
6. Conclusion.....	139

Chapitre IV – Propriétés d'absorption micro-ondes des composites : étude, optimisation et simulation..... 142

1. Introduction	142
2. Pertes en réflexion ou réflectivité.....	143
2.1. Rappel du calcul des pertes.....	143
2.2. Pertes en réflexion des composites NTC/époxy	143
2.3. Pertes en réflexion des composites NTC-TV/époxy.....	146
3. Prise en compte de l'anisotropie des composites NTC-TV/époxy	152
3.1. Remarque introductive.....	152

3.2. Mesures sur composites monoplis	153
3.3. Influence de la méthode de mesure des paramètres S en guide coaxial en réflexion-transmission (RT).....	155
3.3.1. Description des méthodes de mesure des paramètres S et de détermination des paramètres diélectriques	155
3.3.2. Mesure en réflexion-transmission (RT) sur échantillons pleins : détermination du tenseur de permittivité	156
3.3.3. Mesure en réflexion-transmission sur échantillons percés : méthode de Nicholson-Ross-Weir (NRW), vérification du caractère non magnétique des échantillons.....	160
3.4. Mesures complémentaires des paramètres S en guide d'onde rectangulaire	162
3.5. Conclusion partielle	164
4. Simulation de structures absorbantes multicouches.....	165
4.1. Objectif et méthode de génération d'empilement	165
4.2. Tests préliminaires sur monocouches	167
4.3. Générations d'empilements	169
5. Conclusion.....	172
Conclusion générale et perspectives	177
Conclusion générale	177
Perspectives.....	179
Annexes	181
Annexe 1 – Exemple de reproductibilité des mesures diélectriques des composites avec barres d'erreurs.....	181
Annexe 2 – Comparaison des permittivités pour des composites stratifiés 6 plis (6P) et 1 pli (1P).....	182
Annexe 3 – Conversion des paramètres S en ϵ_r et μ_r selon la méthode de Nicholson-Ross-Weir.....	183

Annexe 4 – Equations de Maxwell dans un milieu isotrope	185
Annexe 5 – Comparaison des performances atteintes par les composites hybrides de cette thèse avec celles de la bibliographie	186
Bibliographie.....	188

Introduction générale

Dans le spectre électromagnétique, le domaine des micro-ondes s'étend approximativement de 1 GHz à 300 GHz. Ces ondes, générées artificiellement, sont aujourd'hui au cœur de notre vie quotidienne et concernent de nombreuses applications militaires, industrielles et grand public. Les applications les plus connues sont par exemple : le four à micro-ondes pour la cuisine, les radars pour détecter des objets en mouvement à des distances allant de quelques centimètres à des milliers de kilomètres, la communication sans fil courte ou longue distance, la diffusion des émissions de télévision, etc.

Pour accompagner le développement d'applications utilisant les micro-ondes, des efforts importants ont été consacrés à la mise au point des matériaux absorbant ces ondes électromagnétiques (EM). En effet, ces matériaux sont nécessaires pour assurer différentes fonctions. Il est par exemple indispensable d'isoler les composants électroniques fonctionnant à des fréquences de plus en plus élevées afin de minimiser les interférences, ou simplement pour protéger les utilisateurs.

Pour le secteur de la défense, il est de plus en plus important voire vital de réduire la signature électromagnétique et optique (en particulier infrarouge) des objets volants pour les rendre furtifs. Le domaine fréquentiel pour la furtivité radar est de 100 MHz à 100 GHz (soit des longueurs d'ondes de 3 m à 3 mm). Il existe des moyens technologiques actifs et passifs pour atteindre cet objectif de furtivité. On parle alors de réduction de la surface équivalente radar (SER) d'un objet. Il s'agit d'une propriété physique liée à la capacité de l'objet (cible terrestre, aérienne et navale) de réfléchir une onde électromagnétique émise par un radar. Plus la SER est élevée, plus l'objet est détectable face aux radars. Elle dépend de la forme de l'objet, de la nature de son(s) matériau(x) constitutif(s) ainsi que de la longueur d'onde, des angles d'incidence et de réflexion du rayonnement. Matériaux absorbants radar (RAM) et géométrie appropriée des objets volants (renvoi des ondes dans d'autres directions que celle de l'émetteur) sont les deux voies clés pour réaliser une furtivité radar passive. Pour des raisons évidentes, une grande partie des recherches dans ce domaine n'est pas rendue publique. Cependant, le principe des matériaux absorbants micro-ondes (MAM) reste identique quelles que soient les applications. Parmi les différents concepts de MAM, les matériaux composites comprenant un matériau diélectrique et un matériau conducteur ont attiré beaucoup d'attention, grâce à leur

légèreté, la versatilité de leur mise en œuvre, leur excellente résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Si la méthode usuelle de fabrication de composites à charges conductrices est de charger la matrice en particules conductrices, l'imprégnation de ce mélange sur un tissu peut s'avérer délicate. En effet, il peut subsister des agrégats de particules lors de l'imprégnation ou des zones non imprégnées du fait de la forte viscosité du mélange. Ces effets peuvent donc dégrader les performances de la structure finale.

Cette thèse, financée par la DGA, s'inscrit dans ce contexte et porte sur l'élaboration de composites à renfort de tissu de verre (TV) sur lequel des nanotubes de carbone (NTC) ont été directement greffés, pour absorber les micro-ondes dans un grand domaine de fréquences, notamment entre 1-18 GHz. L'originalité de ces travaux repose sur deux aspects : d'une part sur le développement d'un procédé de synthèse de NTC sur substrat continu par CVD (Chemical Vapor Deposition, ou dépôt chimique en phase vapeur), ce qui le rend adaptable aux procédés industriels et potentiellement compatible avec des utilisations civiles et militaires. D'autre part, ce procédé CVD confère aux structures NTC-TV hybrides synthétisées une architecture particulière dans laquelle les NTC croissent radialement autour des fibres, agencement que l'on ne peut obtenir par imprégnation d'une matrice chargée sur le tissu. Ainsi, une solution proposée au problème d'imprégnation du tissu par le polymère chargé est donc de rendre conductrice la fibre au lieu de la matrice, et d'ajuster la conductivité des fibres selon les besoins grâce à la technique de dépôt des NTC par CVD directement sur le substrat tissé. On obtient ainsi un tissu à conductivité réglée.

Ces travaux font suite au projet ANR 3CAH (Composites à Conductivité Contrôlée pour Applications Hyperfréquences), en collaboration avec Airbus, qui a démontré la faisabilité de telles structures et qui a abouti à la fabrication d'un prototype. Les objectifs des présents travaux de thèse incluent :

- la meilleure compréhension et le meilleur contrôle du procédé de synthèse des NTC sur TV en optimisant le montage et les paramètres expérimentaux,
- la corrélation de l'arrangement des NTC et de la morphologie des composites avec leurs propriétés diélectriques et leurs performances en absorption électromagnétique,
- l'obtention de composites plus performants, i.e. absorbants sur des gammes de fréquences plus étendues, ce qui permettrait de diversifier les applications potentielles.

Le chapitre I sera dédié à introduire les notions clés liées à ces travaux de recherche, ainsi qu'à une présentation générale sur les matériaux absorbants. Ensuite, un état de l'art sur les matériaux composites absorbants sera effectué. Devant le très large panel de nanocharges utilisées à ces fins, nous nous concentrerons sur les nanomatériaux carbonés, avec une attention accentuée sur les matériaux chargés en NTC et les structures multi-échelles comportant des renforts tissés.

Le chapitre II sera consacré à la synthèse de NTC par CVD sur substrat TV. L'intérêt majeur de ces travaux réside dans l'utilisation d'un procédé conçu dans notre laboratoire qui nous permet de synthétiser des NTC sur de grandes longueurs de tissu (jusqu'à plusieurs dizaines de mètres par heure). Une étude des paramètres expérimentaux sera exposée dans l'optique de contrôler la morphologie et le taux de NTC déposés sur le tissu.

Le chapitre III présentera dans un premier temps les matériaux utilisés pour fabriquer les composites, puis décrira la méthode de fabrication de ceux-ci. Ils sont de deux natures : dans un premier temps des composites « modèles » à matrice époxyde chargée en NTC commerciaux, puis des composites multi-échelles à base d'hybrides NTC-TV décrits et synthétisés dans le chapitre précédent. Les composites seront ensuite caractérisés d'un point de vue morphologique, électrique et diélectrique. L'analyse des composites modèles NTC/époxy servira à la compréhension de l'influence des différents NTC sur les propriétés des composites, tandis que l'étude des composites multi-échelles NTC-TV/époxy visera à la compréhension du rôle de l'agencement des NTC sur les propriétés des composites.

Le chapitre IV s'appuiera sur les données du chapitre III dans le but d'évaluer les performances en absorption des ondes électromagnétiques sur la gamme 1 – 18 GHz. Les résultats seront corrélés avec les propriétés obtenues dans le chapitre précédent. Des expérimentations supplémentaires viseront à évaluer l'anisotropie des composites multi-échelles et une approche en simulation sera initiée pour proposer des structures multicouches qui élargiront la gamme fréquentielle effective d'absorption, et ainsi prédire leurs performances.

Enfin, une conclusion et des perspectives cloront ce manuscrit.

Chapitre I – Etat de l’art sur les matériaux absorbants radar et les composites nanochargés utilisés comme tels

1. Contexte et enjeux

Les premiers travaux théoriques et expérimentaux sur matériaux absorbants émergent au milieu des années 1930 [1]. C’est l’entreprise Naamlooze Vennootschap Machinerieen aux Pays-Bas qui a fait connaître le premier absorbeur connu en déposant un brevet en 1936 sur un matériau résonant quart d’onde à base de noir de carbone (NC) et d’oxyde de titane TiO_2 [2]. Les premières applications pratiques sont nées en parallèle de l’invention du radar aux alentours de la Seconde Guerre Mondiale. Pendant cette période, les Allemands et les Américains ont chacun développé des technologies absorbantes radar pour en faire bénéficier leurs équipements militaires respectifs. Côté allemand, le « matériau de Wesch » fabriqué à partir de caoutchouc flexible chargé en poudre de pentacarbonyle de fer et en NC, a servi à camoufler les périscopes des sous-marins. L’absorbeur de Jaumann, structure alternant matériaux résistifs et diélectriques, voit également le jour en Allemagne. Côté américain, le projet Halpern a abouti au matériau « HARP, Halpern-anti-radar-paint », revêtement contenant du NC et des particules d’aluminium. La production du premier absorbeur commercial a démarré en 1953.

Si les problématiques militaires des années 1930 ont ouvert la voie des études concernant l’absorption des ondes et le blindage contre les interférences électromagnétiques, le développement d’appareils électroniques en tous genres a renforcé l’intérêt global pour ces domaines au fil des années [3]. Aujourd’hui, nombreux sont les systèmes industriels, civils et militaires intégrant des matériaux devant interagir avec des radiations micro-ondes, par exemple pour éviter la fuite d’informations de systèmes de communications et informatiques, ou encore comme revêtements pour la furtivité radar. Un large spectre de matériaux a été développé et continue de se développer pour répondre aux différents enjeux que ces applications impliquent. Le nombre de publications scientifiques sur des matériaux absorbants ne cesse d’augmenter, comme le suggère le graphe de la Figure I.1.

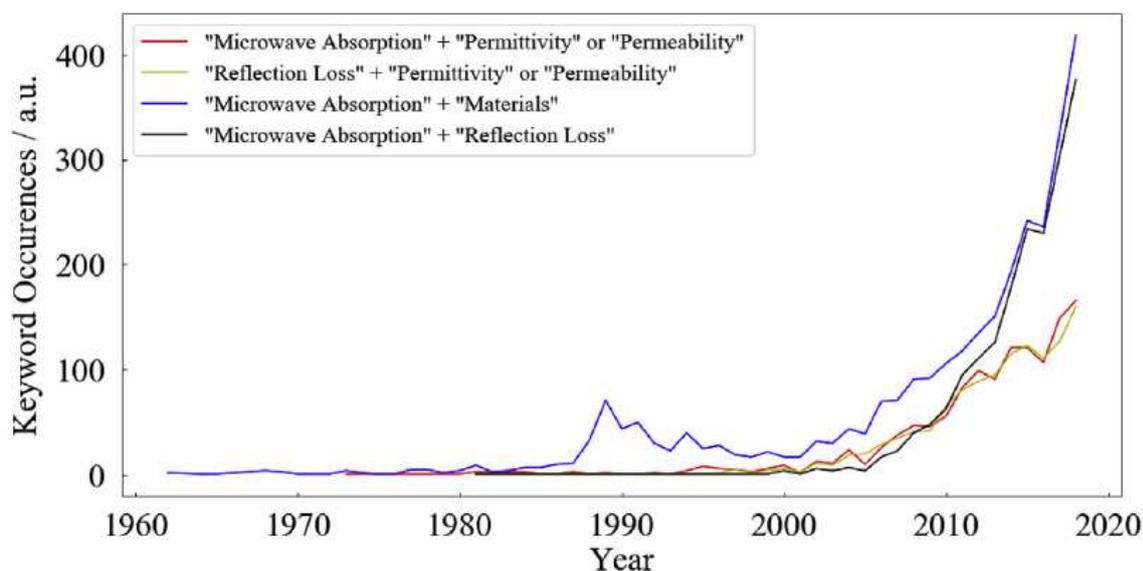


Figure I.1 – Occurrence des mots-clés liés à l'absorption micro-onde par année, 1961-2018, renseigné par Scopus [4]

Parmi ces matériaux, les nanomatériaux continuent de susciter un intérêt majeur auprès de la communauté scientifique du fait des propriétés intrinsèques de ces matériaux liées à leur taille caractéristique, qui ne se retrouvent pas dans les matériaux macroscopiques. Les entités atomiques en surface sont généralement insaturées et offrent de nombreux sites sur lesquels les nanomatériaux sont rendus chimiquement actifs, engendrant des propriétés optiques et électroniques exceptionnelles. Les nanomatériaux offrent donc un fort potentiel d'application en furtivité micro-ondes, mais peuvent également remplir d'autres rôles et être multifonctionnels. Il subsiste néanmoins des challenges à relever concernant de nombreux aspects des nanomatériaux. Par exemple, la mise en œuvre de ces matériaux peut s'avérer délicate du fait de la forte tendance à l'agglomération des nanoparticules, rendant souvent difficile la bonne dispersion de ces particules dans un autre matériau. Par ailleurs, la corrélation entre l'effet nano et les propriétés macroscopiques diverses des nanocomposites est encore mal comprise voire non établie. De nombreuses voies de recherches concernant les nanomatériaux restent donc encore à explorer.

2. Généralités sur les matériaux absorbants micro-ondes

2.1. Principe / théorie et conditions pour un bon absorbant

Pour déterminer quelles sont les conditions pour qu'un matériau soit un absorbant efficace, il est nécessaire de comprendre comment les ondes EM interagissent avec celui-ci. Un schéma d'interaction d'une onde EM incidente avec un matériau donné est représenté en . Lors de la rencontre d'une onde EM avec un matériau, une partie de l'onde est réfléchie vers le milieu incident, une autre pénètre dans le matériau pour y être absorbée et une autre est transmise. Lorsque l'onde parcourt le matériau, elle peut subir de multiples réflexions internes au contact des surfaces avant et arrière, engendrant subséquemment des réflexions et transmissions secondaires en amont et en aval du matériau respectivement. Pour obtenir un absorbant idéal, les réflexions à la surface du matériau doivent être réduites au minimum et le maximum d'onde doit être absorbé dans le matériau ($> 90\%$ d'absorption), sur une large gamme de fréquences. L'énergie transmise doit également être limitée pour ne pas être transférée aux composants à protéger et empêcher leur bon fonctionnement. Par ailleurs, l'absorbant ne doit pas nécessiter l'utilisation d'un champ magnétique externe [5], [6].

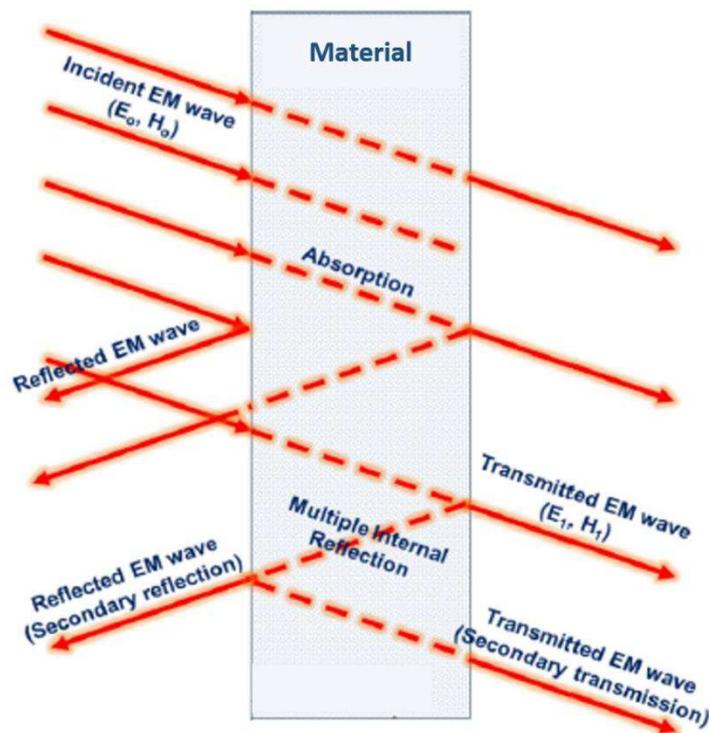


Figure I.2 – Représentation schématique de l'interaction EM avec un matériau donné [7]

Pour comprendre les caractéristiques d'un bon absorbant, il faut introduire les notions de permittivité diélectrique ε et de perméabilité magnétique μ , définies ainsi :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad \text{éq. I.1}$$

$$\mu = \mu' - j \mu'' \quad \text{éq. I.2}$$

La permittivité diélectrique (respectivement perméabilité magnétique) est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (respectivement magnétique) externe. Les parties réelles ε' et μ' sont associées au stockage de l'énergie EM dans le matériau et les parties imaginaires ε'' et μ'' aux pertes diélectriques et magnétiques, à la dissipation de l'énergie EM et à la conversion de celle-ci en chaleur au sein du matériau, résultant de la conduction, de phénomènes de résonance et aux mécanismes de relaxation [5]. Pour des milieux autres que le vide, on introduit les notions de permittivité et de perméabilité relatives à celles du vide, ε_r et μ_r telles que :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad \text{éq. I.3}$$

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad \text{éq. I.4}$$

avec $\varepsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12}$ F/m et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m.

D'un point de vue milieu, plus ε et μ sont grandes, meilleures sont les propriétés du MAM ; mais d'un point de vue applicatif, il faut tenir compte de l'adaptation de l'impédance caractéristique dans le design de la structure. Il s'agit donc de trouver un compromis, un équilibre entre l'adaptation d'impédance et l'absorption des ondes EM. Pour minimiser la réflexion entre l'air et l'absorbeur et maximiser l'énergie EM pénétrant dans le matériau, la partie réelle de la permittivité doit rester suffisamment faible pour éviter la désadaptation d'impédance en entrée et donc la non pénétration des ondes. Les pertes diélectriques, et donc la partie imaginaire de la permittivité, sont directement liées à la conductivité σ' (S/m) du matériau et à la pulsation ω (rad/s) :

$$\sigma = \sigma' - j \sigma'' \quad \text{éq. I.5}$$

$$\sigma' = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega \quad \text{éq. I.6}$$

Les pertes diélectriques doivent être suffisamment élevées pour permettre le transport des charges, l'absorption des ondes EM et la conversion de l'énergie sous forme de chaleur mais suffisamment faibles (i.e. conductivité modérée) pour éviter un comportement réflecteur, comme schématisé en Figure I.3.

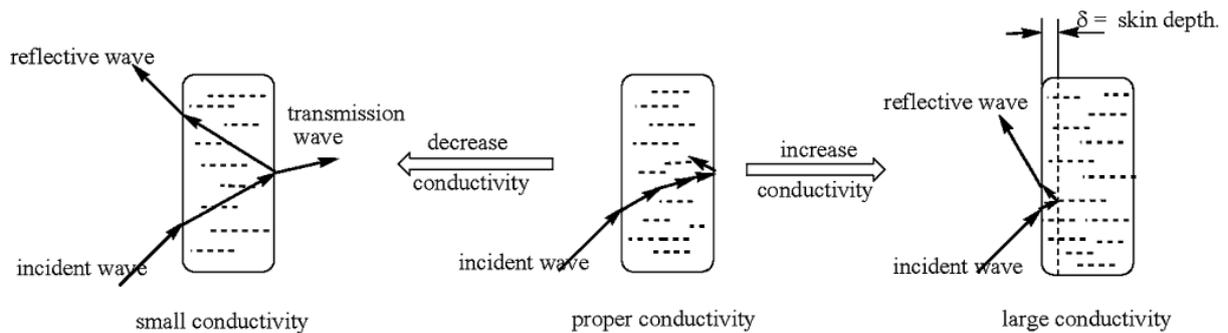


Figure I.3 – Schéma de parcours des ondes EM pour des matériaux de différentes conductivités [8]

2.2. Méthodes de détermination des paramètres électromagnétiques

Les paramètres électromagnétiques ϵ et μ définis précédemment sont déterminés par le biais des mesures des paramètres S (Scattering parameters), qui peuvent être réalisées par différentes méthodes. Sont applicables aux échantillons solides les techniques suivantes : ligne de transmission / réflexion, espace libre, cavité résonante et condensateur à plaques parallèles [9]–[11], schématisées dans la Figure I.4.

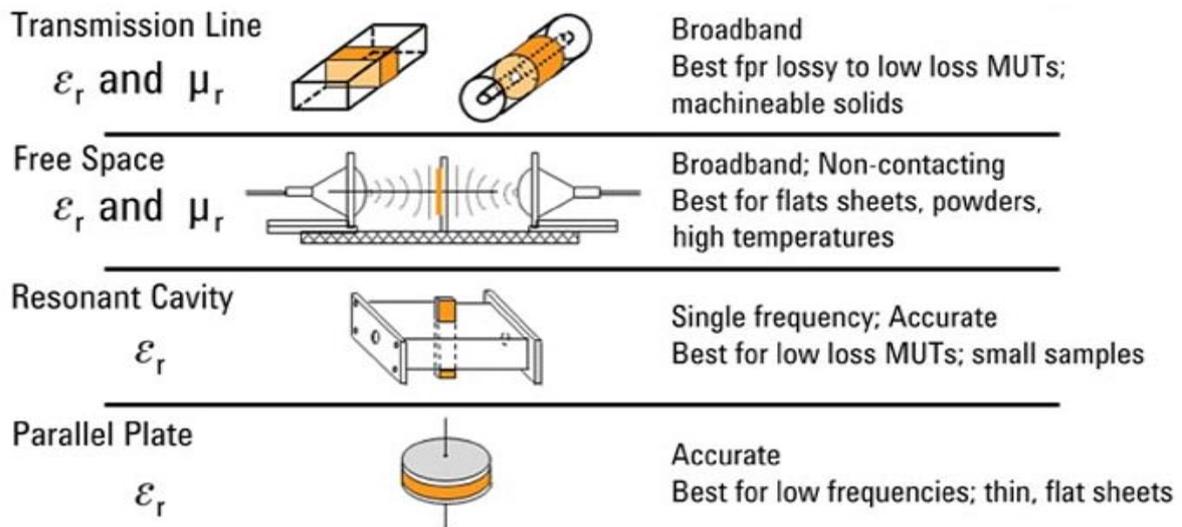


Figure I.4 – Méthodes de mesures des propriétés diélectriques de matériaux solides
(Keysight Technologies)

La méthode de la ligne de transmission implique l'utilisation d'un guide d'onde coaxial ou rectangulaire, dans lequel l'échantillon occupe une faible portion, que l'on appellera cellule de mesure. Les paramètres S sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel (signal transmis S_{21} et/ou signal réfléchi S_{11}) après étalonnage. Différentes méthodes de calcul peuvent ensuite être utilisées pour convertir ces coefficients en permittivité et perméabilité [12]–[16]. La géométrie de la ligne implique que les échantillons soient usinés, et qu'ils épousent parfaitement les contours du guide car la présence d'air aux interfaces matériau/guide peut affecter la précision de la mesure. Cette méthode est particulièrement adaptée aux mesures de matériaux à pertes moyennes à relativement élevées. Les mesures dépendent également de la sensibilité de l'analyseur utilisé.

En espace libre, donc sans contact, l'échantillon est sous forme d'une plaque plane et placé dans un plan de référence entre deux antennes se faisant face et connectées à un analyseur de réseau. L'onde incidente est assimilée à une onde plane. Cette méthode permet d'effectuer des mesures dans des environnements extrêmes, par exemple à haute température, et jusqu'à de très hautes fréquences (> 60 GHz).

La méthode de la cavité résonante permet d'extraire les propriétés diélectriques à une ou plusieurs fréquences discrètes. L'échantillon est placé à l'intérieur d'une cavité résonante dont la fréquence de résonance et le facteur de qualité sont connus. La variation de ces deux valeurs quand l'échantillon est introduit est mesurée et permet de déterminer la permittivité et la

perméabilité. Cette méthode possède l'avantage d'être plus précise que celles décrites précédemment mais restreint l'analyse sur des bandes beaucoup plus étroites. Elle permet de réaliser des mesures sur des échantillons de très petites dimensions mais n'est pas adaptée pour les matériaux à pertes élevées car le pic résonnant s'élargit à mesure que les pertes augmentent.

Enfin la méthode des condensateurs à plaques parallèles consiste à mettre l'échantillon en sandwich entre deux électrodes pour former un condensateur. Cette méthode est particulièrement efficace aux basses fréquences (< 1 GHz).

2.3. Mécanismes d'absorption

Comme évoqué précédemment, de façon générale la dissipation de l'énergie électromagnétique se réalise via les mécanismes de pertes diélectriques et magnétiques. Les pertes diélectriques peuvent être de plusieurs origines telles que les pertes de conduction, par relaxation diélectrique (polarisation interfaciale, transferts de charges, rotation des dipôles) ou de résonance (vibration des atomes, ions et électrons dans le domaine infrarouge jusqu'aux ultraviolets). Pour des matériaux magnétiques, les pertes ont également plusieurs sources telles que les pertes par courants de Foucault, par hystérésis (rotation du moment magnétique) et autres pertes résiduelles (dont fluctuation thermique à basse fréquence et résonance naturelle à haute fréquence) [8].

Concrètement, pour qu'un objet puisse réduire sa SER de façon efficace, il doit pouvoir absorber l'onde EM incidente et supprimer l'onde réfléchie. Nous allons donc introduire les définitions utilisées dans cette thèse pour caractériser le coefficient de réflexion et l'atténuation des ondes EM. D'après la théorie des lignes de transmission [17]–[20], pour un matériau absorbant monocouche terminé par un plan métallique, l'impédance d'entrée Z_{in} (input impedance) normalisée à celle de l'espace libre Z_0 est définie comme :

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \quad \text{éq. I.7}$$

Avec $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 377 \Omega$ et $c = 3.10^8$ m/s.

L'impédance dépend donc de la permittivité ϵ_r et de la perméabilité μ_r , de la fréquence f et de l'épaisseur d du matériau.

En incidence normale, les pertes en réflexion, notées par la suite RL pour « reflection loss », sont calculées selon la formule suivante :

$$RL (dB) = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad \text{éq. I.8}$$

Selon les auteurs et les spécialités, cette notion est aussi appelée « return loss » ou réflectivité. Il s'agit de la mesure de la puissance qui n'est pas absorbée par la charge et qui se retrouve réfléchi vers la source. Ainsi, une valeur absolue importante de RL (dB) implique une bonne adaptation et une bonne absorption des ondes par le matériau testé. Pour référence, RL = -10 dB correspond à une absorption de 90%.

Dans le cas d'un absorbant non magnétique, i.e. $\mu_r = 1 - j 0$:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \right) \quad \text{éq. I.9}$$

La condition d'adaptation qui minimise le RL ($Z_{in} = 1$) est alors [5] :

$$\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r}} = j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \quad \text{éq. I.10}$$

Ce qui revient à :

$$\varepsilon_r' = 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_r'' = \frac{c}{2\pi f d} \quad \text{éq. I.11}$$

On peut donc remarquer que plus les pertes diélectriques sont élevées, plus la fréquence d'adaptation est faible.

2.4. Architectures possibles des matériaux absorbants

2.4.1. Absorbants plans résonants

Les absorbants résonants consistent en des matériaux minces placés sur des plans métalliques. Le principe d'utilisation de ces matériaux repose sur la transmission et la réflexion de l'onde à la première interface et à la réflexion de l'onde sur le plan métallique. Plus précisément, une partie de l'onde incidente est réfléchi à l'interface air / matériau (surtout si l'impédance du matériau n'est pas adaptée) avec une inversion de phase de π , tandis que l'autre pénètre dans le matériau jusqu'à atteindre le plan métallique sur lequel elle est réfléchi. Cette seconde réflexion subit également une inversion de phase de π et continue sa propagation dans le milieu. Les ondes incidente et réfléchi peuvent alors s'annuler par opposition de phase, et la réflexion devient nulle. On compte parmi les absorbants résonants les plus connus les couches de Dällenbach et les écrans de Salisbury.

Une couche de Dällenbach (Figure I.5) consiste en un matériau à pertes placé sur un plan métallique. Le matériau possède généralement une épaisseur de quart d'onde de telle sorte que les ondes EM réfléchies au niveau de la première et seconde interface soit en déphasage de π , résultant ainsi en une interférence destructive qui annule la réflexion vers la source. La réflexion à l'interface air / matériau peut être diminuée par adaptation d'impédance, c'est-à-dire que l'impédance du matériau doit se rapprocher le plus possible de celle de l'espace libre Z_0 . L'absorption des ondes dans le matériau, dépendra elle de ses propriétés de pertes (ϵ'' et μ''). Dans ce modèle quart d'onde, l'épaisseur adaptée d_m (« matching thickness ») sera alors de [21], [22] :

$$d_m = \frac{n c}{4 f_m \sqrt{|\epsilon_r \mu_r|}} \quad n = 1, 3, 5 \dots \quad \text{éq. I.12}$$

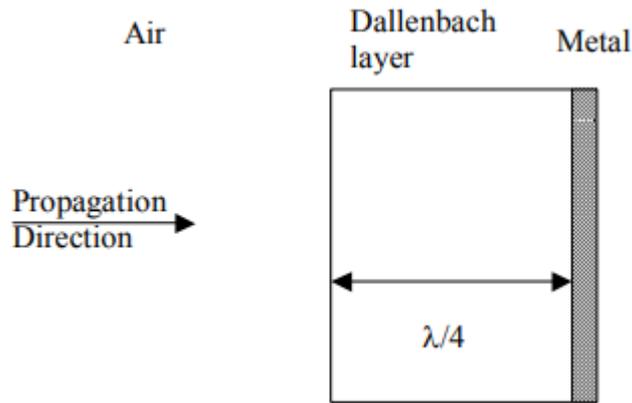


Figure I.5 – Schéma d'une couche de Dällenbach [23]

Un écran de Salisbury (Figure I.6) est constitué d'une feuille résistive placée à une distance d'un quart de longueur d'onde d'un plan métallique, le milieu intermédiaire étant l'air, qui est éventuellement comblé par des structures en nid d'abeille ou des mousses haute densité pour augmenter la résistance mécanique de l'écran. Dans cette structure, la permittivité et la perméabilité de la feuille résistive n'interviennent pas ; la minimalisation de la réflexion se fait par interférences mutuelles de l'onde se réfléchissant contre le plan métallique et celle se réfléchissant en surface de la feuille.

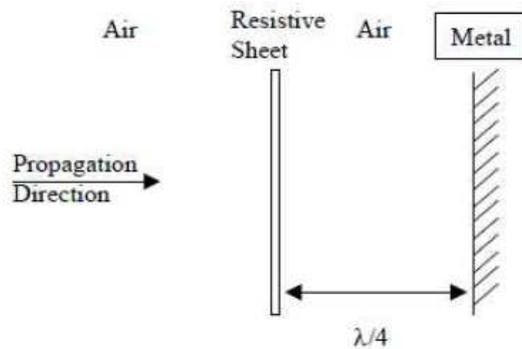


Figure I.6 – Schéma d'un écran de Salisbury

2.4.2. Absorbants large bande

Pour augmenter la bande effective d'absorption, on peut utiliser la superposition d'absorbants résonants. Une structure multicouche peut alors être envisagée dans la configuration de Dällenbach, sous forme d'une structure à gradient de propriétés dans laquelle le chargement augmente progressivement (pertes plus faibles vers pertes plus élevées dans la direction de propagation des ondes), ou bien dans la configuration de Jaumann qui est en quelque sorte l'extension des écrans de Salisbury puisqu'ils reposent sur le même principe. Dans le cas de Jaumann, plusieurs feuilles résistives sont espacées de $\lambda/4$ par de l'air (ou des couches à faibles pertes diélectriques) afin de couvrir plusieurs gammes de fréquences (Figure I.7). Les feuilles doivent être agencées de telle sorte que la résistance diminue à mesure que l'on s'approche du plan métallique. Les performances d'absorption peuvent donc être ajustées par le nombre et la nature des couches résistives utilisées. Un exemple est illustré en Figure I.8.

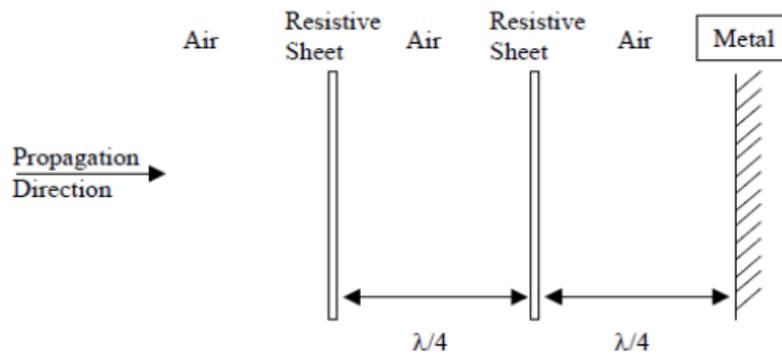


Figure I.7 – Schéma d'un écran de Jaumann

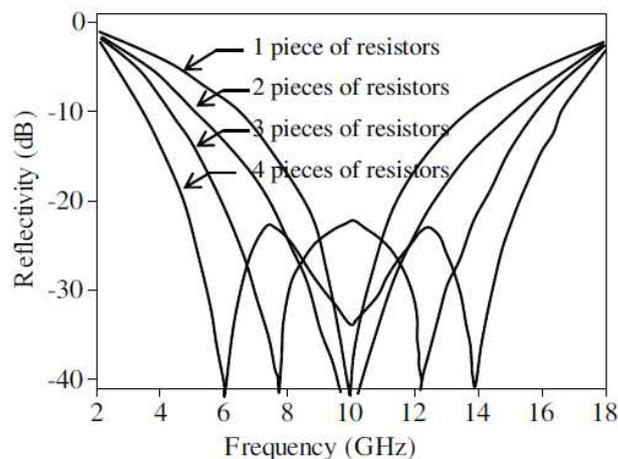


Figure I.8 – Courbes d'absorption d'un absorbeur de Jaumann pour différents nombres de couches [20]

3. Etat de l'art sur les matériaux composites absorbants chargés en nanotubes de carbone : Permittivité, conductivité et réflectivité

3.1. Intérêt des matériaux carbonés

Il existe une très grande variété de matériaux utilisés pour fabriquer des structures absorbantes [4], [5], [20]. Nous nous focaliserons dans ce manuscrit sur les matériaux composites à charges carbonées. Ces composites présentent l'avantage de permettre une grande flexibilité dans leur conception et dans le contrôle de leurs propriétés, car les ajustements désirés peuvent s'effectuer par le choix soit des particules carbonées, soit de la matrice. De manière générale, les polymères chargés en particules carbonées possèdent des propriétés intéressantes pour de nombreux domaines d'applications, grâce à leurs propriétés mécaniques, leur durabilité, leur conductivité électrique, leur capacité de résistance au feu, etc. En plus des conditions requises pour un bon absorbant citées précédemment, dans une optique plus pragmatique et applicative, un bon absorbant doit être léger, de faible épaisseur, facile à fabriquer et rentable. Pour ces raisons, les composites à charges carbonées sont de bons candidats pour une telle application. L'état de l'art sera en premier lieu réalisé pour les composites à base de NTC car ils font l'objet de ces travaux de thèse, puis seront examinées les études publiées sur les composites à bases d'autres charges carbonées.

3.2. Propriétés des nanotubes de carbone

Si historiquement, le premier matériau carboné utilisé pour des applications en blindage électromagnétique est le noir de carbone (NC) associé à du dioxyde de titane TiO_2 breveté en 1936 [2], les NTC, découverts en 1991 par Ijima [24], offrent de meilleures propriétés aux composites auxquels ils sont intégrés. Comparés au NC, les NTC offrent de meilleures performances mécaniques avec un module élastique de l'ordre du TPa et une résistance en traction d'environ 50-500 GPa [25]. Les NTC ont une conductivité électrique 6 décades plus élevée que le NC (10^7 contre 10 S/m respectivement [26], [27]), et possèdent par ailleurs une meilleure mobilité des charges intrinsèques (10^5 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ contre 5,4 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ respectivement [28], [29]). En conséquence, beaucoup moins de NTC sont nécessaires que de NC pour obtenir une même conductivité entre des composites des deux types, et le taux de percolation, i.e. le

taux critique de charge à partir duquel le composite passe d'un état isolant à conducteur, est largement inférieur pour des composites à base de NTC que pour des composites à base de NC. Il est par exemple de 1,7 %vol pour des composites NTC/SBR (styrene-butadiene rubber) contre 6 %vol pour des composites NC/SBR réalisés par l'équipe de Brosseau [30]. L'utilisation de NTC comporte donc de nombreux avantages pour un large panel d'applications, même si la synthèse du NC reste mieux maîtrisée et à moindre coût que celle des NTC.

Les performances d'absorption des composites réalisés à partir de NTC dépendent des paramètres intrinsèques des NTC mais aussi des paramètres expérimentaux tels que le taux de charge, la géométrie et la dispersion des particules, ainsi que les propriétés interfaciales entre les NTC et la matrice polymère. Les NTC n'étant pas magnétiques, leur capacité d'absorption des ondes EM leur vient de la polarisation, des pertes ohmiques ou de multiples diffusions liées à leur grande surface spécifique.

3.3. Influence du taux de nanotubes de carbone dans la matrice polymère

En ce qui concerne les propriétés diélectriques (ϵ), la littérature indique globalement que la permittivité augmente avec la concentration en NTC et diminue avec la fréquence [31]–[34], [22], [35], comme démontré en exemple dans la Figure I.9. La décroissance est drastique aux basses fréquences ($< \text{GHz}$) et beaucoup plus lente à partir du GHz. Aux basses fréquences, les molécules et dipôles ont le temps de se réorienter face au champ EM appliqué, d'où des permittivités relativement élevées. Ces entités n'arrivent plus à suivre la cadence aux hautes fréquences (i.e. n'arrivent plus à se réorienter), elles ne contribuent plus à la polarisation et cela se traduit par la diminution progressive des valeurs de permittivité. Cette décroissance est plus nette au-dessus du seuil de percolation et presque négligeable aux faibles taux de charge.

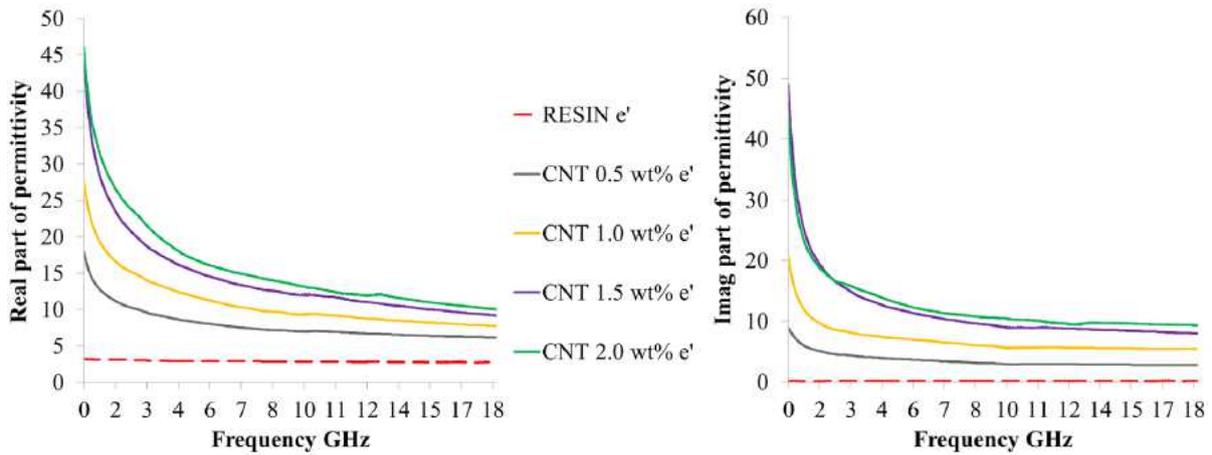


Figure I.9 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité de composites NTC/époxy à différents taux de charge sur la gamme de fréquences 300 MHz – 18 GHz [35]

Nous illustrerons les propriétés d'absorption des ondes EM en fonction du taux de NTC par les travaux de Liu et al. sur des composites à base de NTC mono-feuillets dispersés dans une matrice de polyuréthane (PU), en Figure I.10 [36]. En accord avec l'éq. I.11, la fréquence d'adaptation, i.e. la fréquence pour laquelle le pic d'absorption atteint un minimum, diminue lorsque ϵ'' augmente, donc lorsque le taux de charge augmente [22], [36]–[40]. Notons que dans les études reportées, les matériaux intéressants (absorbants) ont des taux de charges supérieurs ou égaux au seuil de percolation. Selon les systèmes considérés, pour obtenir les performances d'absorption désirées (en termes de gamme de fréquence, d'intensité d'absorption) il peut s'avérer nécessaire d'utiliser des composites ayant dépassé le seuil de percolation dans une certaine mesure. Au-delà d'une certaine conductivité au-dessus du taux de percolation, l'intensité du pic d'absorption régresse en valeur absolue, du fait d'un comportement devenu plus réflecteur qu'absorbeur (pertes diélectriques devenues trop élevées). C'est le cas du composite chargé à 25 %m en NTC dans l'exemple de la Figure I.10.c, dont le pic d'absorption n'atteint qu'environ - 4 dB (soit 60% d'absorption), tandis que le composite chargé à 5 %m présente un pic d'absorption à - 21,9 dB et une absorption inférieure à - 10 dB sur une largeur de 2,6 GHz.

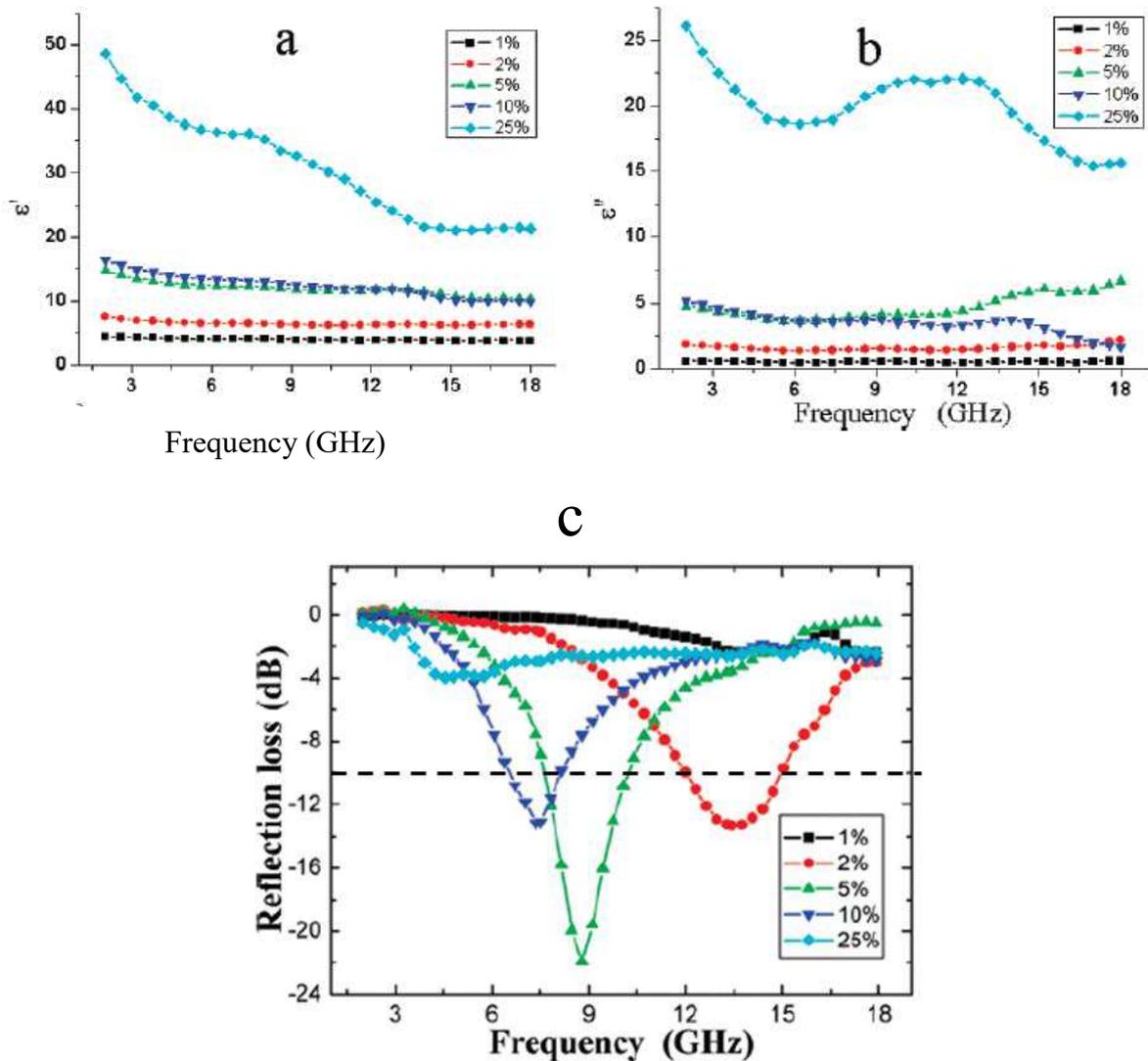


Figure I.10 – Partie (a) réelle et (b) imaginaire de la permittivité de composites NTC mono-feuillets / PU à différents taux massiques de charge. (c) Courbes de réflectivité associées pour 2 mm d'épaisseur [36]

3.4. Influence du facteur de forme des nanotubes de carbone et de leur dispersion dans la matrice

Le facteur de forme η des nanotubes, i.e. le rapport longueur / diamètre des nanotubes, est également crucial pour la compréhension des mécanismes de transport de charges et d'ondes dans les composites. Ces propos seront appuyés par l'étude réalisée par Musto et al. sur des composites à base de NTC dispersés dans un mélange de deux copolymères semi-cristallins, le poly(hydroxyl butyrate-covalérate) et le poly(butylène adipate-cotéréphtalate) (respectivement PHBV et PBAT) [41], mais sont également vérifiés dans d'autres articles [42]. Le facteur de

forme influence fortement le comportement électrique et diélectrique des composites comme le montrent les graphes de la Figure I.11.

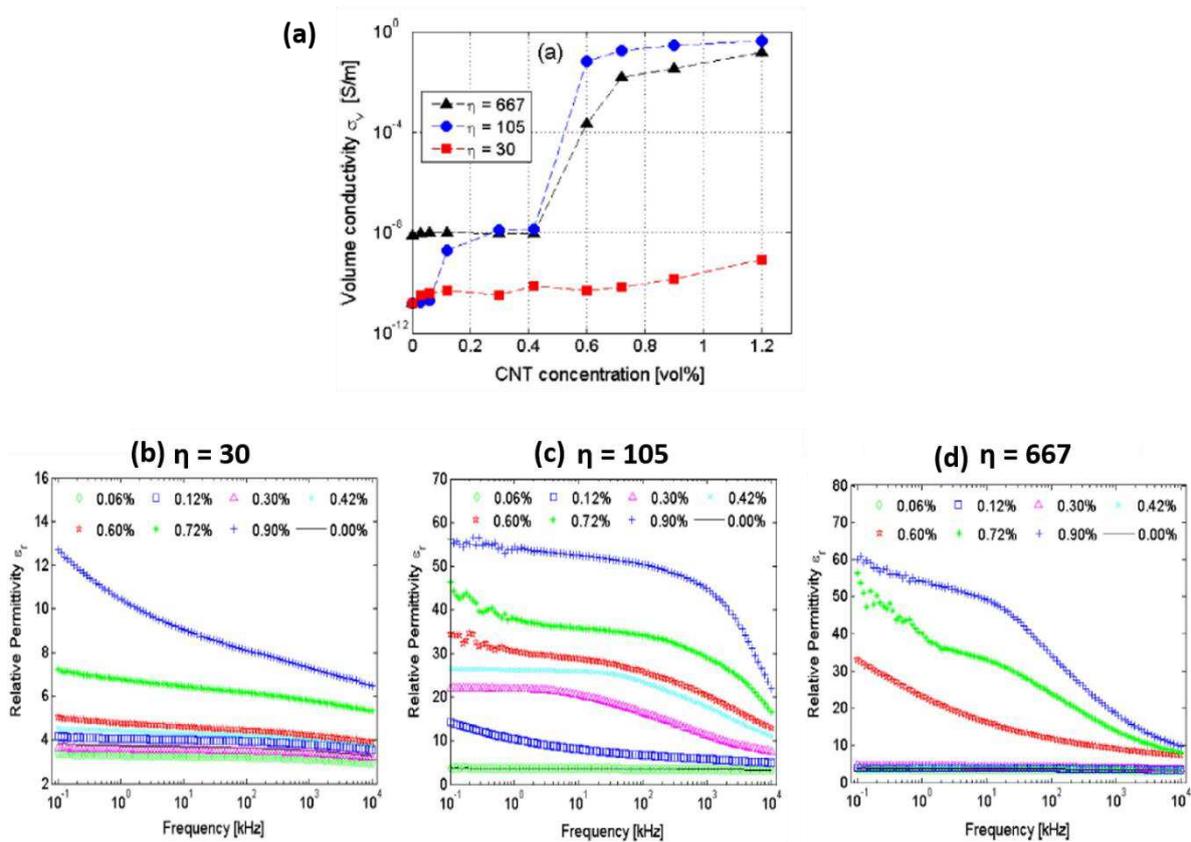


Figure I.11 – Propriétés de composites NTC / (PHBV/PBAT) à différents taux de charge et facteurs de forme η : (a) Conductivité volumique en fonction du taux de charge et (b-c-d) permittivité relative en fonction de la fréquence (100 Hz à 10 MHz) et pour différents η [41]

Les particules à haut facteur de forme permettent d'atteindre de faibles seuils de percolation avec des gains de plusieurs décades sur la conductivité électrique. A faible facteur de forme, la conductivité ne subit pas d'augmentation abrupte (pour des taux de charge relativement faibles) et ne progresse que graduellement, impliquant que la percolation survient à des taux de charges relativement élevés. La théorie du volume exclu [43] prédit que le seuil de percolation ϕ_c théorique est tel que $\phi_c \propto 1 / \eta$ [44], [45]. Des écarts éventuels peuvent s'expliquer par le fait que la théorie du volume exclu se base sur une distribution spatiale statistique des particules, en contact direct entre elles et sous l'hypothèse que les particules ont un haut facteur de forme (≈ 1000). En conséquence, le seuil de percolation théorique deviendrait un facteur purement géométrique dépendant seulement de la probabilité de contact entre les particules, tandis que

dans la réalité d'autres facteurs tels que la qualité de la dispersion affectent sa valeur. Il est connu qu'un des challenges techniques liés aux NTC, encore d'actualité, est leur dispersion au sein de matrices polymères. Du fait de l'existence des forces d'attraction de Van der Waals au sein des NTC, les NTC ont tendance à naturellement s'agglomérer, rendant leur bonne dispersion difficile, d'autant plus au-dessus du seuil de percolation et pour des hauts facteurs de forme qui favorisent l'enchevêtrement des NTC.

La formation d'un réseau conducteur de NTC peut s'expliquer par la théorie de la percolation, pour laquelle deux mécanismes sont proposés et illustrés en Figure I.12 [46]. Le premier fait référence à la théorie classique de la percolation électrique (a), qui se base sur la distribution aléatoire de NTC au sein de la matrice. Un réseau conducteur est formé lorsqu'il y a suffisamment de NTC pour combler les espaces occupés par la matrice isolante seule et lorsque les NTC sont suffisamment proches les uns des autres. Mais cette théorie trouve ses limites dans le fait que seule la distribution statistique des NTC est ici considérée. Pour pallier cette limitation, a été introduite une théorie « dynamique » (b) qui prend en compte non seulement la distribution statistique des NTC mais également les forces d'attraction de Van der Waals entre les NTC qui maintiennent les NTC sous formes d'amas, d'agrégats secondaires, pouvant ainsi faciliter la proximité des uns par rapport aux autres et donc établir un réseau conducteur. Selon les deux théories, la création du chemin de conduction sera facilitée par des facteurs de forme élevés, permettant de diminuer le seuil de percolation [41].

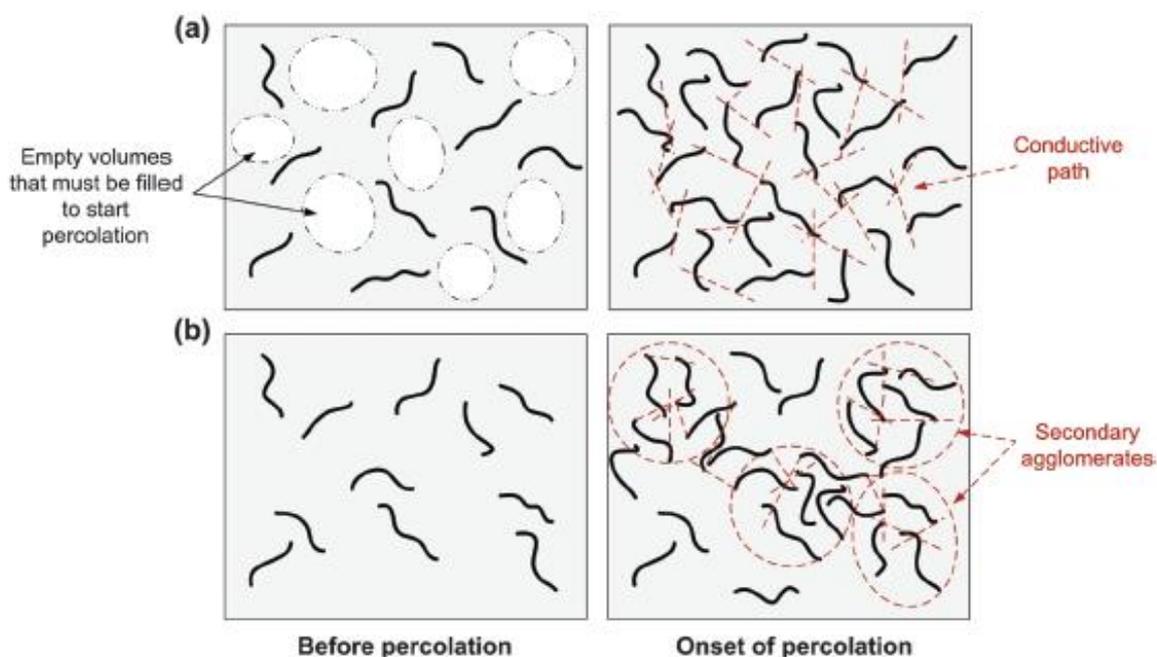


Figure I.12 – Illustration des mécanismes de percolation électrique selon les théories
 (a) classique et (b) dynamique [46]

Des efforts expérimentaux ont été reportés dans la littérature pour améliorer la dispersion des NTC dans diverses matrices polymères, notamment par des prétraitements des NTC [47], en ajustant la vitesse de mélange [48], [49], ou encore en utilisant des surfactants comme stabilisants [50]–[52], mais cela au détriment de la conductivité électrique des composites réalisés avec ces derniers car ils créent un film isolant entre les NTC [53]. Cependant, sans même considérer la présence de surfactants ou autres additifs isolants autour des NTC, une parfaite dispersion des NTC n’implique pas forcément une meilleure conductivité par effet tunnel [5]. En effet, en particulier dans le cas de NTC à faible facteur de forme, une parfaite dispersion implique l’existence d’une couche de polymère isolant entre chaque NTC, non favorable à la création d’un réseau conducteur et donc limitant la conductivité du composite.

En ce qui concerne les propriétés diélectriques, la permittivité étant liée à la polarisation dans le matériau (interfaciale, d’orientation, etc.) et au stockage de l’énergie EM, elle est influencée par les propriétés de la matrice (présence d’impuretés, de phases cristallines, etc.), la nature des charges ajoutées et bien évidemment la fréquence du champ électrique appliquée. Les différences de conductivité et de permittivité entre la matrice et les charges sont responsables des phénomènes d’interface que l’ont décrit comme les relaxations de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [54]–[56], particulièrement manifestes aux basses fréquences où ces effets se traduisent

pas des permittivités relativement élevées des composites. Ce comportement, notamment au-dessus du seuil de percolation, peut s'expliquer par la formation graduelle de réseaux de micro-condensateurs dans lesquels les amas de NTC sont séparés par de fines couches de polymère [31], [32], [41], [57]. Pour les faibles concentrations sous le seuil de percolation, la permittivité reste quasi constante et proche de la valeur de la matrice pure. Quand le taux de NTC augmente, le nombre de micro-condensateurs augmente et la distance isolante entre eux diminue, ce qui augmente la capacité de chacun des micro-condensateurs et à terme les valeurs de permittivité. Notons par ailleurs que la décroissance de la permittivité avec la fréquence est influencée par le facteur de forme des NTC. En effet, dans l'exemple de la Figure I.11 (b-c-d), la chute de la permittivité intervient à une fréquence bien plus faible pour les composites dont les NTC ont un facteur de forme de $\eta = 667$ ($f = 30$ kHz) que ceux dont $\eta = 105$ (2 MHz), car le temps de relaxation est bien plus important pour les composites contenant des NTC à fort facteur de forme.

3.5. Influence de l'orientation des nanotubes de carbone

La question de l'influence du facteur de forme des NTC sur les propriétés des composites soulève naturellement celle de l'influence de leur orientation face à un champ électrique. L'équipe de Brosseau a modélisé la réponse diélectrique de composites chargés en particules de type bâtonnets en fonction de leur orientation α par rapport au champ électrique (Figure I.13) [58]. Plus le degré d'alignement entre les bâtonnets et le champ électrique est élevé (α faible), plus la permittivité augmente drastiquement. Il s'ensuit que si le déphasage α est important, la conductivité transversale sera plus faible que la conductivité axiale.

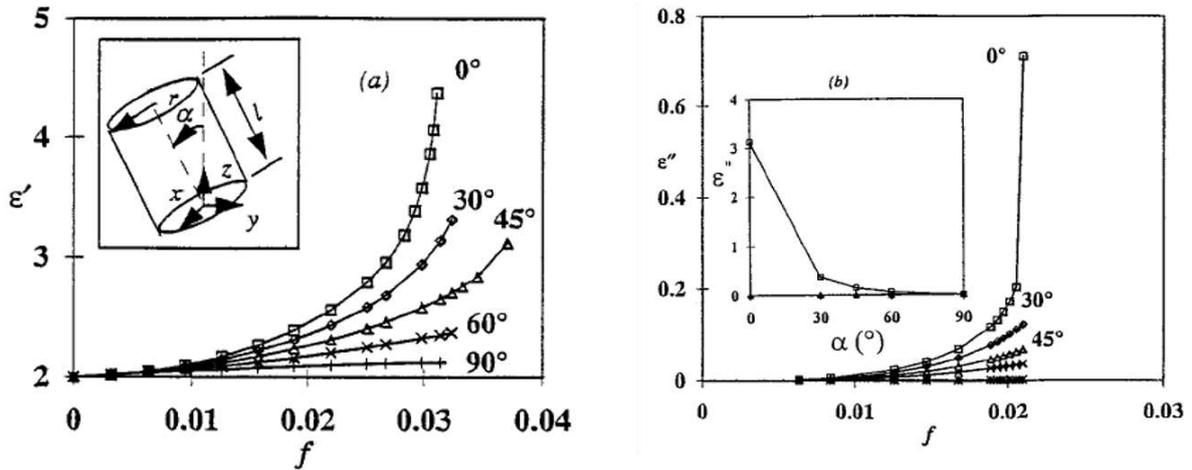


Figure I.13 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité de composites à fraction volumique f de bâtonnets, en fonction de l'angle α formé par l'axe des bâtonnets et la direction du champ électrique appliqué [58]

Cette anisotropie a été vérifiée expérimentalement par l'équipe de Matzui notamment [59], qui a aligné des NTC dans une matrice époxy en appliquant un champ électrique alternatif pendant tout le processus de durcissement de la résine (Figure I.14). L'alignement des NTC favorisant la création de chemin de conduction, le seuil de percolation des composites aux NTC alignés parallèlement au champ φ^{\parallel} est plus faible que pour les composites aux NTC perpendiculaires au champ φ^{\perp} . Ainsi, $\varphi^{\parallel} = 0,04 \text{ \%m}$ et $\varphi^{\perp} = 1,45 \text{ \%m}$. Le seuil de percolation dépend ici non seulement des paramètres classiques tels que la nature de la charge, son facteur de forme et le taux de charge, mais aussi des caractéristiques du champ électrique appliqué et de la viscosité du polymère. Par ailleurs, les composites aux NTC parallèles ont des permittivités plus élevées que ceux aux NTC perpendiculaires, du fait de l'interaction entre les charges et le champ électrique plus intense si les deux sont en phase, favorisant le phénomène de résonance.

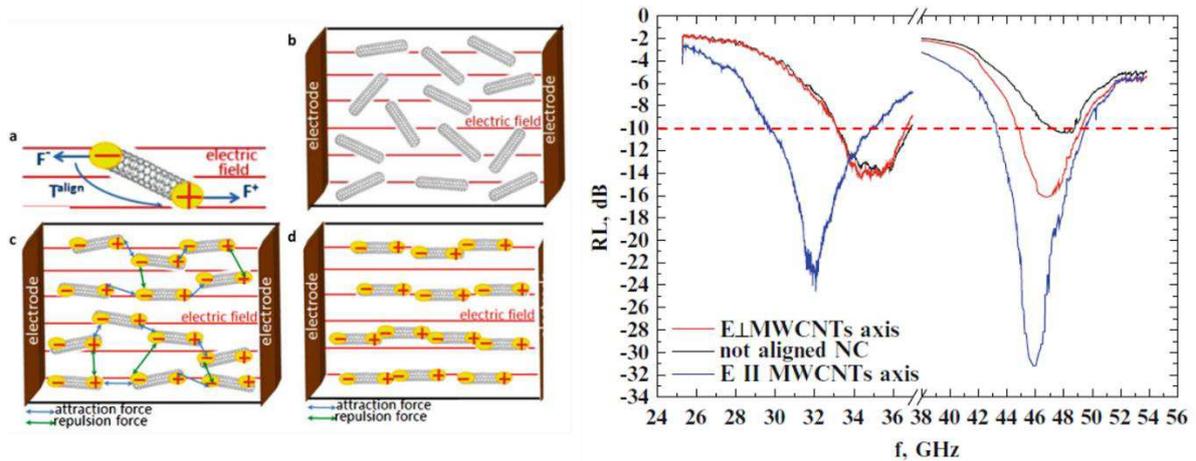


Figure I.14 – Schéma de l'alignement de NTC dans une matrice polymère sous un champ électrique alternatif (gauche) et courbes de RL pour des composites NTC/époxy chargés à 1 %m en NTC avec différents alignements (droite). Epaisseur de 5,2 mm sur la gamme 26-38 GHz et 2,6 mm sur la gamme 38-53 GHz [59]

3.6. Influence des propriétés de la matrice polymère

Les propriétés d'interface et d'interphase sont gouvernées par les propriétés des particules ajoutées comme nous l'avons vu précédemment, mais également par les propriétés du polymère et du procédé de fabrication. Ces propriétés affecteront in fine les propriétés d'absorption des composites. Par exemple, l'équipe de Fan et al. [40] a dispersé des NTC dans 4 matrices polymères différentes (PET, PP, PE, vernis) et caractérisé leur morphologie et leurs propriétés diélectriques. A taux de charge égal, la dispersion peut se révéler très différente d'un polymère à l'autre, et les performances en absorption qui s'ensuivent également. Ces résultats sont rassemblés dans la Figure I.15. En particulier, la dispersion s'avère être meilleure pour les composites à base de PET et de vernis, et ce sont ces composites qui ont révélé les meilleures propriétés d'absorption, le plus performant étant le composite NTC/vernis avec une bande effective sous les -10 dB de plus de 5 GHz, contre 3 GHz pour le composite NTC/PET qui reste alors relativement résonant. La meilleure dispersion des NTC dans ces deux composites a permis d'augmenter le nombre de points d'interface entre la matrice et les NTC. Par conséquent, ce que les auteurs décrivent comme des « multipôles interfaciaux » se sont formés entre le polymère et les NTC et sont amenés à interagir avec les ondes EM, conduisant à une forte polarisation électrique interfaciale.

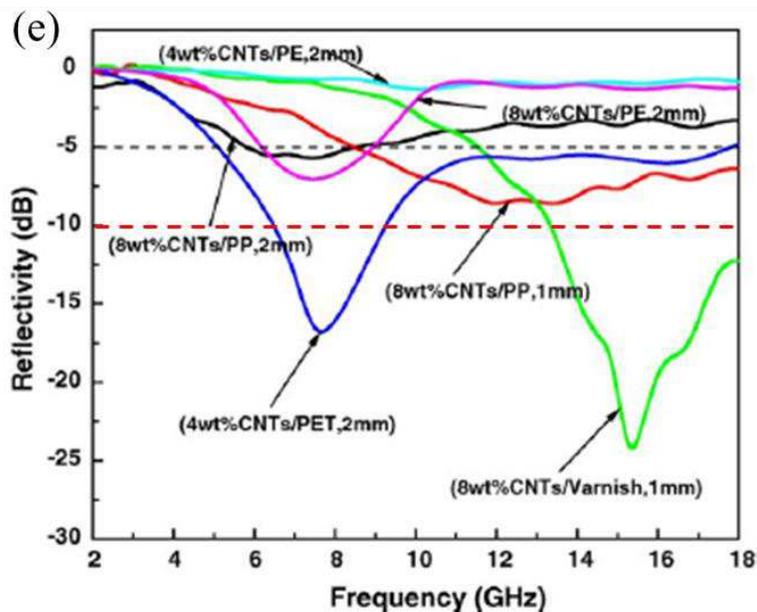
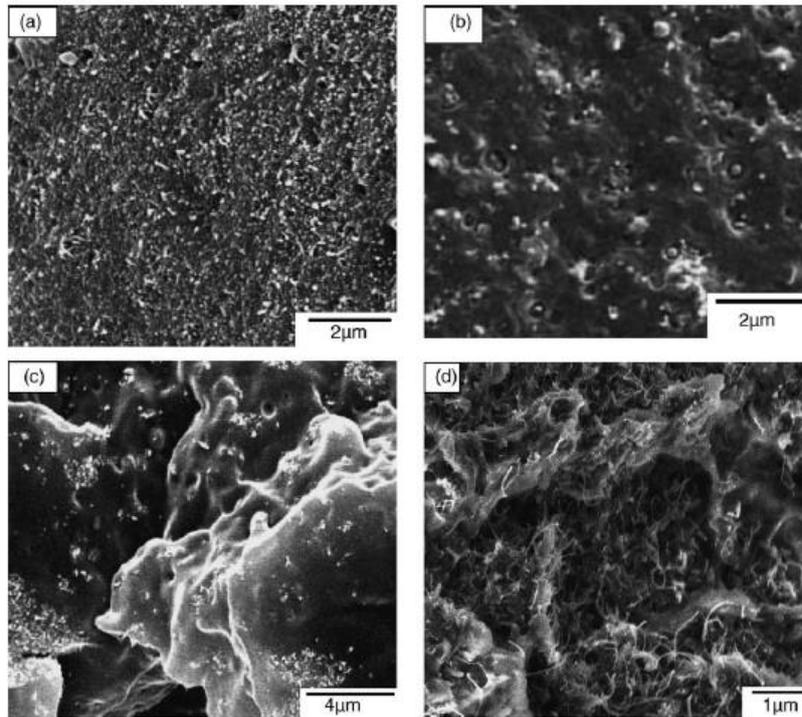


Figure I.15 – Cross-sections MEB de composites NTC/polymères : (a) 4%*m* NTC/PET, (b) 4%*m* NTC/PE, (c) 8%*m* NTC/PP et (d) 8%*m* NTC/vernis. (e) Courbes d'absorption de ces composites [40]

3.7. Influence de la température

Cao et al. ont examiné les propriétés diélectriques et les performances en absorption de composites NTC multi-feuillets / SiO₂ dans la bande X (8.2 – 12.4 GHz), en fonction de la

température (de 30 à 600°C) et du taux de charge (2 %m, 5 %m et 10 %m) [22], [33]. Les courbes de permittivité de ces composites sont rassemblées dans la Figure I.16. Les permittivités croissent avec la température. Ce comportement est attribué à la réduction du temps de relaxation pour la constante diélectrique (partie réelle de la permittivité) et à l'augmentation de la conductivité pour les pertes diélectriques (partie imaginaire de la permittivité).

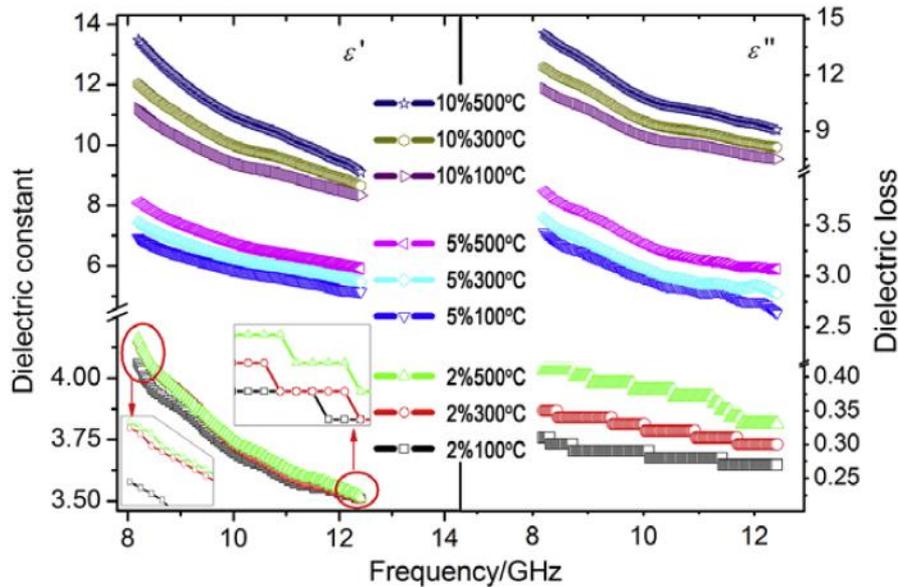


Figure I.16 – Permittivité complexe des composites NTC/SiO₂ à différents taux de NTC et à différentes températures, en fonction de la fréquence [33]

Les courbes de réflectivité sont rassemblées dans la Figure I.17 et sont exprimées en fonction de l'épaisseur, de la fréquence et de la température. La température diminue légèrement les performances en absorption (i.e. augmente la réflectivité) du fait de l'augmentation de la conductivité associée mais n'a pas d'influence sur la position du pic d'absorption.

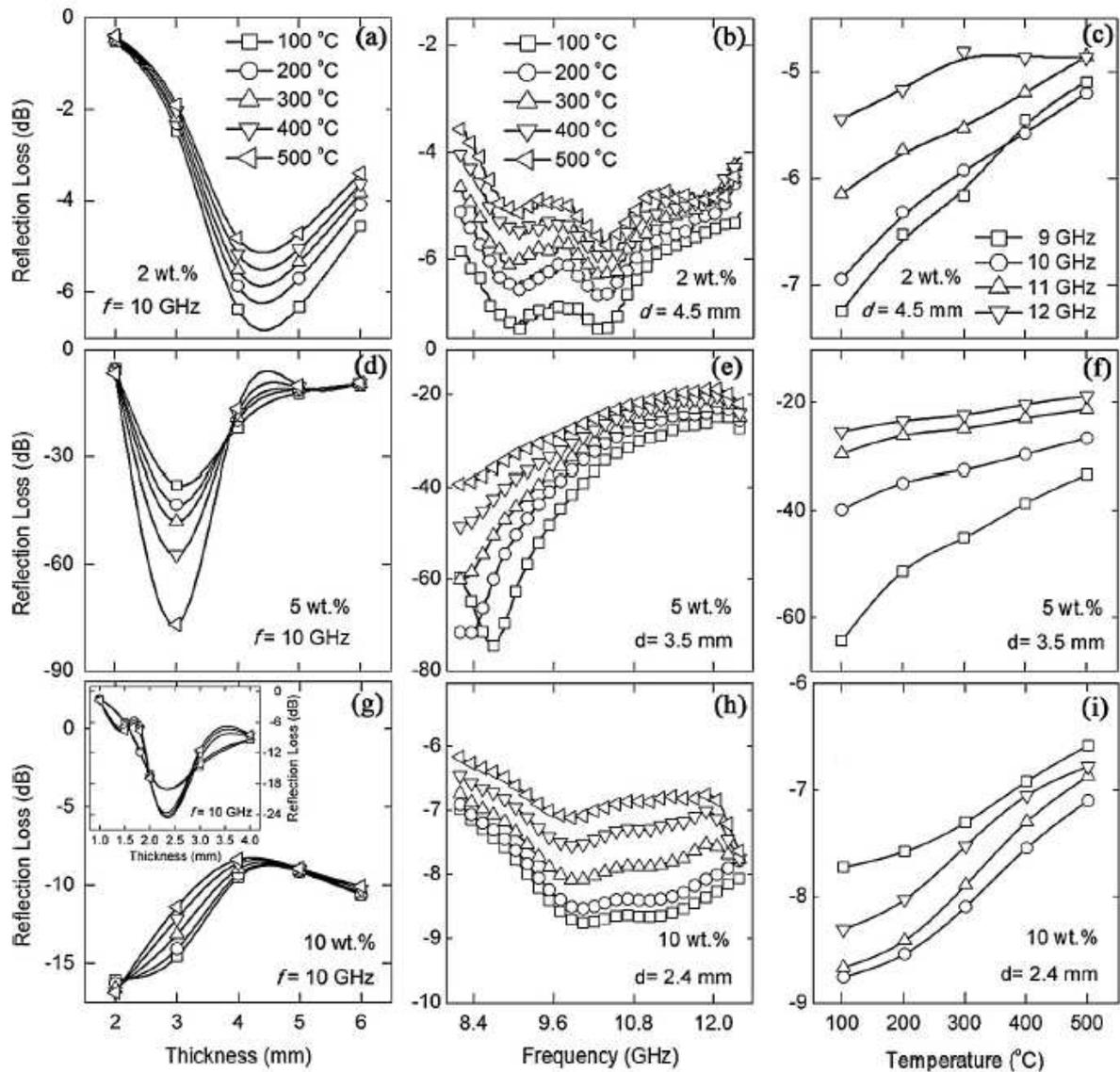


Figure I.17 – Absorption micro-onde des composites NTC/SiO₂ en fonction de l'épaisseur, de la fréquence et de la température, pour des taux massiques de charge de 2%, 5% et 10% [22]

L'équipe a également proposé deux modes de transport électronique dans des systèmes contenant des NTC, illustrés en Figure I.18 : la migration des électrons et les sauts d'électrons, en raison du caractère non parallèle des feuillets et des imperfections qu'ils comportent [60]–[62]. Quand une onde EM se propage dans le composite, les électrons dans les NTC peuvent se déplacer au sein d'une même couche de graphène ((a) migration) ou bien « franchir » les défauts (lacunes atomiques) ou les interfaces entre les feuillets ((b) sauts). A l'échelle du réseau de NTC, les transports électroniques sont une combinaison entre les migrations et les sauts de NTC ((c) et (d)) et peuvent améliorer le micro-courant qui traverse le réseau de NTC, si la

concentration en NTC est suffisante. La température contribue à augmenter la conductivité des NTC car les transferts d'électrons sont assistés thermiquement [63].

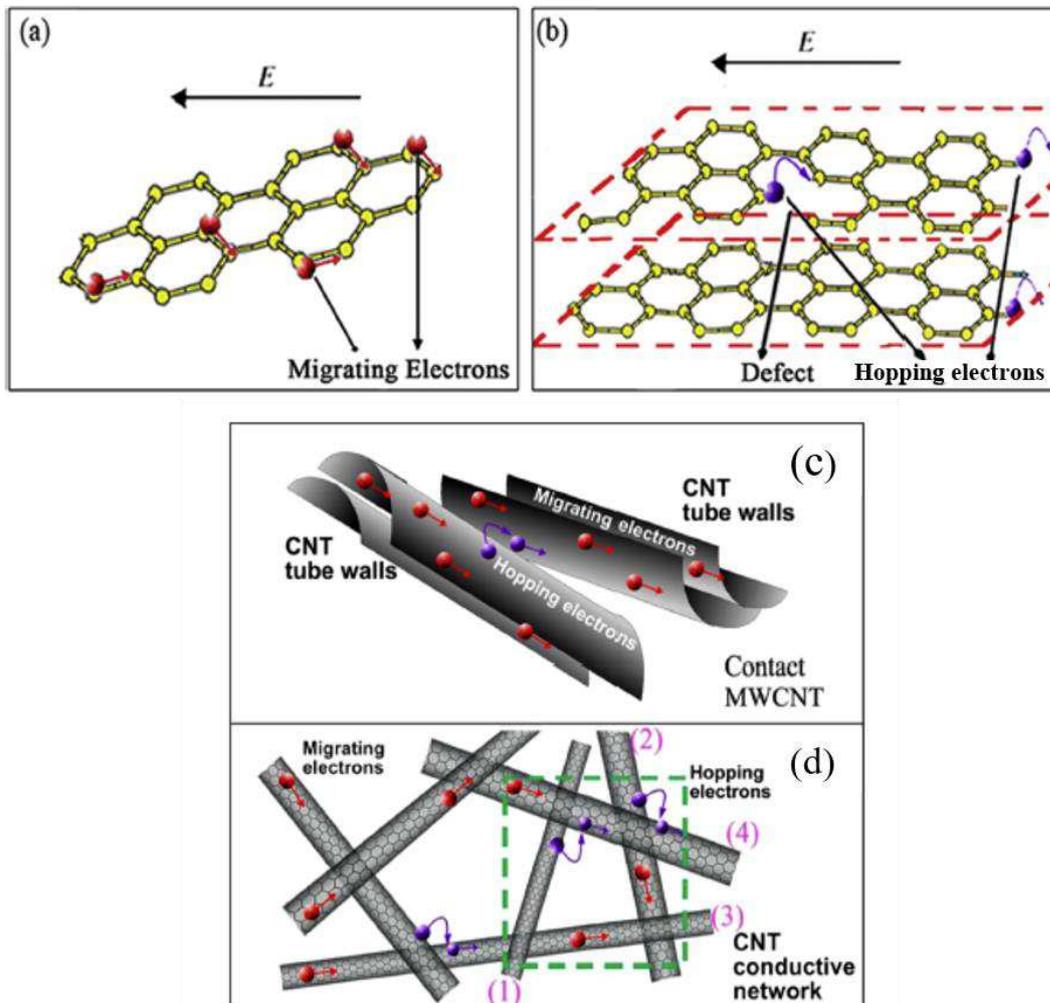


Figure I.18 – Illustration des mécanismes de transport électronique dans les NTC.
 (a) Transport par migration des NTC dans une couche graphitique, (b) transport par sauts d'électrons en présence de défauts, (c) transport au niveau de deux NTC en contact, (d) transport à l'échelle d'un réseau de NTC [22].

Rappelons tout de même que le mécanisme classique de conduction électronique est celui dû à l'hybridation sp^2 des atomes de carbone dans les feuillets de graphène, plus particulièrement à la délocalisation des électrons π qui forment les nuages d'électrons contribuant à la conductivité électrique [64], comme illustré en Figure I.19.

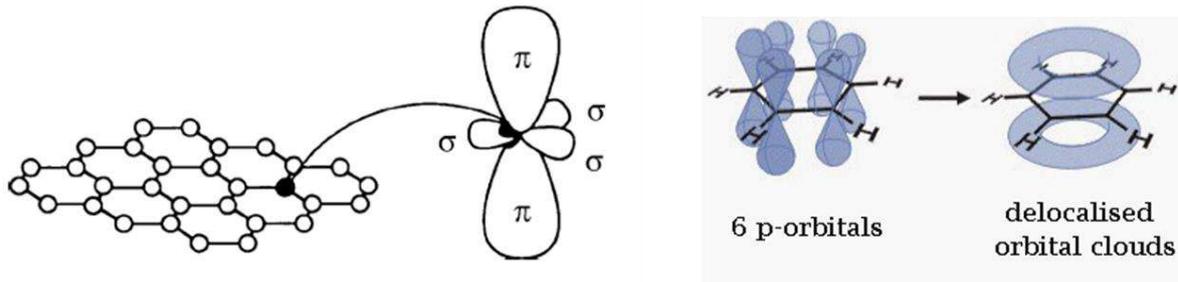


Figure I.19 – Orbitales σ et π du carbone en hybridation sp^2 dans un réseau hexagonal.

Délocalisation du nuage électronique [65]

3.8. Traitement et dopage des nanotubes de carbone

Nous comprenons donc que deux contributions principales participent à l'accroissement des propriétés d'absorption EM : la polarisation interfaciale et les pertes diélectriques (de conduction). Selon les systèmes considérés, il peut arriver que l'une prime sur l'autre. Par exemple, l'équipe de Qi et al. [66] a synthétisé des NTC hautement purifiés par un procédé de nettoyage aqueux et les ont comparés à des NTC bruts contenant des résidus de catalyseur métallique. L'utilisation de ces NTC purifiés chargés à 30 % dans une matrice de paraffine (Figure I.20) a permis d'améliorer le RL de 5 dB, passant de -9,9 dB à -14,9 dB à 10,3 GHz pour des composites de 3 mm d'épaisseur, malgré une influence relativement minime de la pureté des NTC sur la permittivité, mais manifestement suffisante en terme de pertes diélectriques pour engendrer les propriétés d'absorption reportées. Cependant, si les NTC purifiés permettent d'augmenter le pic d'absorption en valeur absolue, la bande de fréquences effective reste étroite (2,9 GHz).

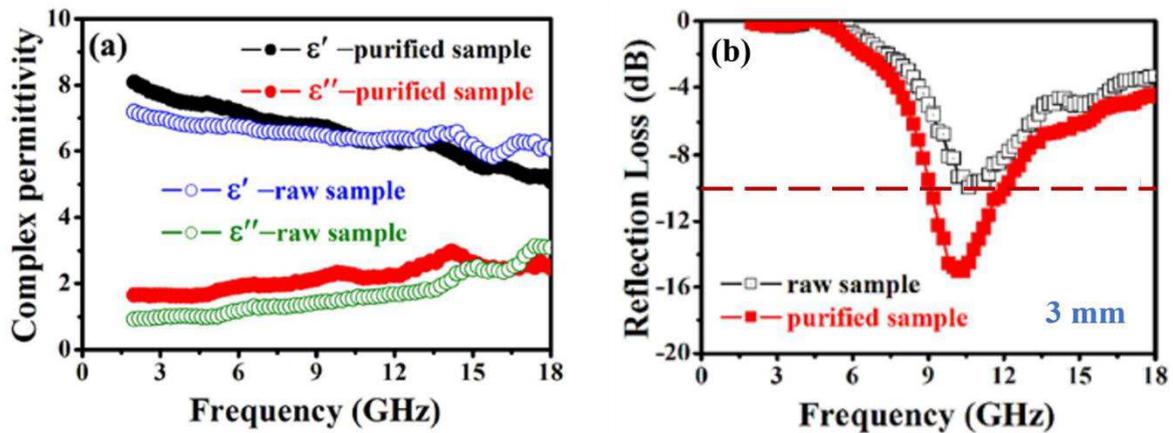


Figure I.20 – (a) Permittivité complexe et (b) réflectivité à 3 mm d'épaisseur de composites NTC/paraffine chargés à 30% dont les NTC sont bruts (raw sample) ou purifiés (purified sample) [66]

Pour augmenter les effets de polarisation électrique interfaciale, des particules métalliques ont été introduites dans les composites comme dopants et des comparaisons ont été effectuées entre les propriétés des composites NTC/polymère et des composites (NTC dopés)/polymère. Les NTC dopés avec des particules métalliques telles que le fer, le nickel, le cobalt, l'argent et leurs oxydes associés ont été fabriqués dans l'optique d'induire une perturbation magnétique via les pertes magnétiques. Ainsi, on trouve dans la littérature des travaux relatifs à des charges mixtes telles que Co/NTC [67]–[69], Fe/NTC [70]–[73], FeCo/NTC [71], FeNiCo/NTC [71], CoFe₂O₄ [74], Ag/NTC [75] et Ni/NTC [76]. Un exemple d'étude qui propose des composites performants est celle réalisée par l'équipe de Che [70], à base de fer encapsulé dans les NTC au ratio massique de 1:5, au sein d'une matrice époxyde. Des échantillons de seulement 1,2 mm d'épaisseur et absorbant à plus de |10| dB sur toute la gamme de fréquence 2 – 18 GHz ont été obtenus, avec des pics d'absorption allant jusqu'à -25 dB. La Figure I.21 illustre ces résultats. L'échantillon A est un composite à base de NTC seuls, le B de particules de fer amorphe encapsulé dans des « nanocages » de carbone, le C est chargé de NTC encapsulant des nanofils de fer amorphe, le D et le E ont la même composition que B et C respectivement mais avec du fer α et non amorphe. Enfin, l'échantillon F est une plaque de fer pur. La présence du fer, surtout cristallin (échantillons D et E), a permis d'apporter une contribution magnétique aux pertes, donnant au composite une perméabilité de $\mu = 1,94 - j 1,91$ au niveau du pic d'absorption à 10,9 GHz. Les autres exemples cités, mêmes s'ils peuvent atteindre des absorptions de plus de |20| dB [76], restent relativement résonnant avec des bandes effectives de moins de 5 GHz, même à des épaisseurs allant jusqu'à 4 mm.

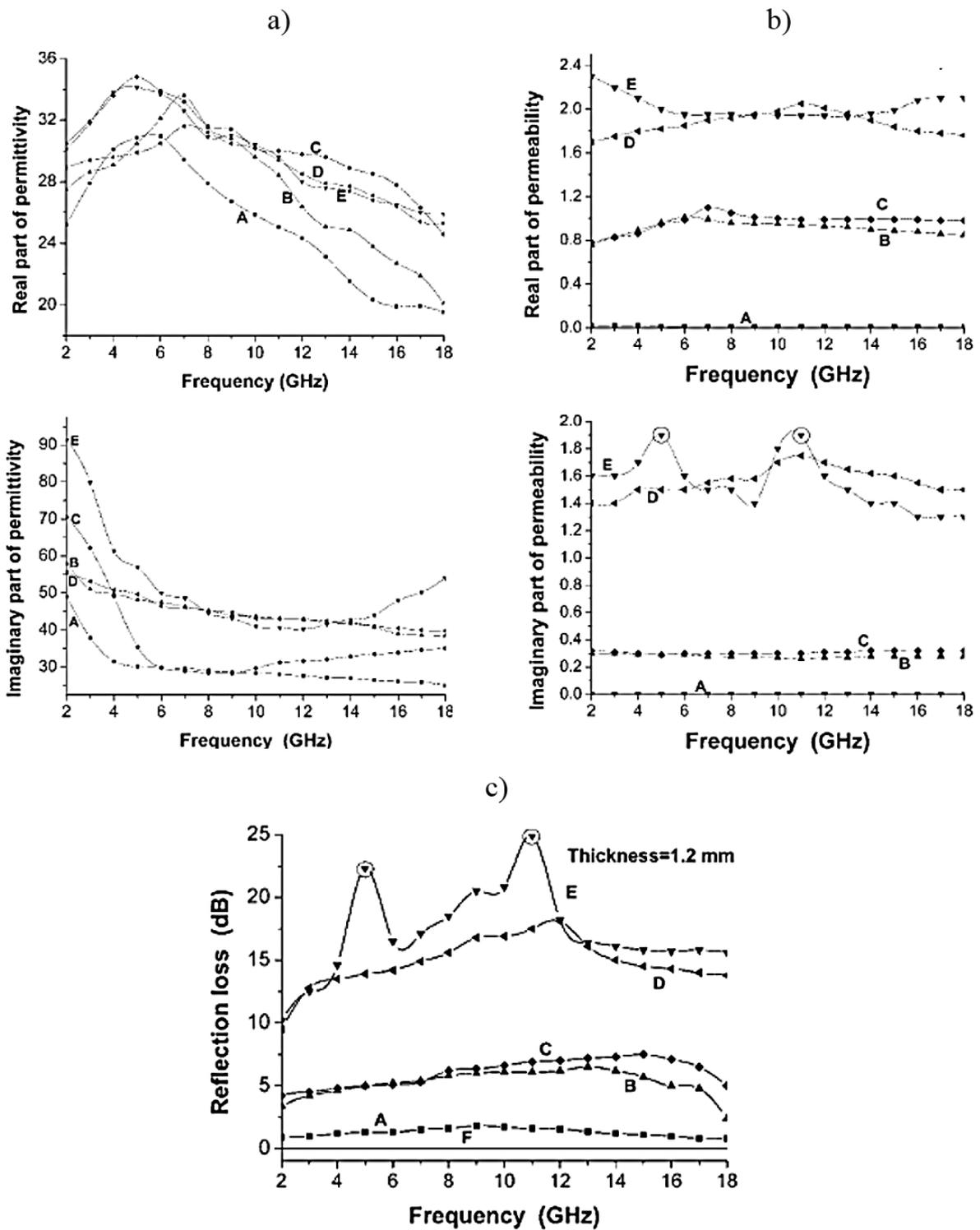


Figure I.21 – (a) Permittivité, (b) perméabilité et (c) RL de composites Fe@NTC/époxy à 1,2 mm d'épaisseur (Che et al. [70])

Les auteurs attribuent les performances en absorption de leurs composites aux pertes magnétiques accrues et à une meilleure adaptation d'impédance [77]–[79], au fait que les « défauts » que constituent les charges dopantes sont la source de multiples dissipations et provoquent de la polarisation interfaciale avec les NTC [67], [77], ou encore que l'effet de confinement quantique (discretisation des niveaux d'énergie) modifie les propriétés locales des nanoparticules [5]. Les notions de transports électroniques par migrations et sauts, ainsi que l'analogie avec les micro-condensateurs aux interfaces NTC/dopants, ont également été proposées pour décrire la polarisation dans ces matériaux, comme illustré sur l'exemple de composites ZnO@NTC/SiO₂ en Figure I.22 [80].

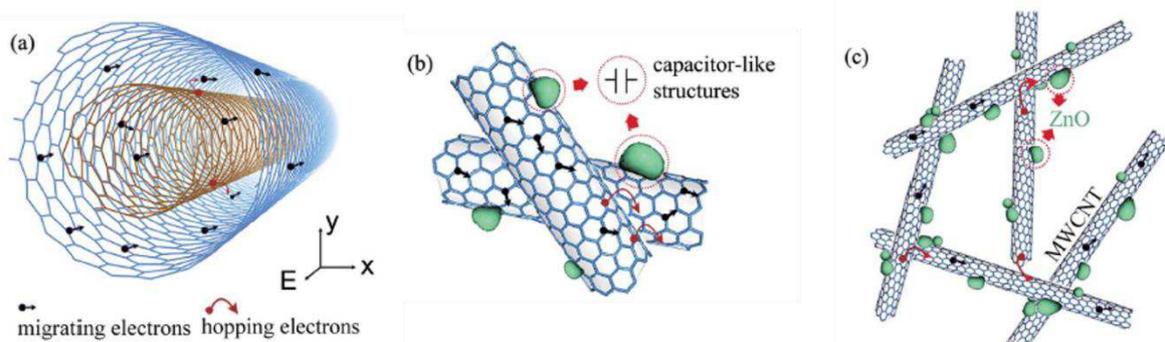


Figure I.22 – Schémas des transports électroniques (a) dans un NTC multi-feuillets, (b) au niveau de deux ZnO@NTC et (c) à l'échelle d'un réseau conducteur de ZnO@NTC dans la matrice de SiO₂ [80]

3.9. Remarque conclusive sur les composites absorbants chargés en nanotubes de carbone

Un récapitulatif des performances rapportées dans la littérature pour des composites non magnétiques à base de NTC est présenté dans la Table I.1. Il est en pratique difficile de comparer objectivement les performances des composites réalisés, qu'elles soient en absorption ou plus globalement en blindage électromagnétique. En effet, les propriétés obtenues dépendent de celles notamment de la matrice (viscosité, mobilité des charges, etc), des NTC (méthode de fabrication, conductivité intrinsèque, facteur de forme, nombre de feuillets, orientation spatiale, présence d'impuretés, etc), de la méthode de fabrication des composites, de la méthode de caractérisation (guide coaxial, espace libre, etc), et de l'épaisseur des composites, réelle ou simulée. Ainsi, pour pouvoir faire une comparaison rigoureuse des performances en absorption, il faudrait que deux équipes aient réalisé leurs systèmes avec les mêmes matériaux et dans les

mêmes conditions autres que celles qui justifient l'innovation de l'article le plus récent. En pratique, cela est loin d'être le cas. Il faut donc rester vigilant et critique sur les résultats reportés. Ils permettent néanmoins de situer globalement les performances que l'on peut atteindre pour de tels matériaux. La conclusion que l'on peut émettre est que l'utilisation seule de NTC dans une matrice polymère peut permettre d'atteindre des absorptions intenses (< -10 dB) mais généralement sur des bandes de fréquences étroites. Ces nanocomposites sont donc résonants s'ils sont caractérisés en monocouches. Les auteurs s'accordent néanmoins sur les mécanismes d'absorption des ondes EM : il existe un effet synergique de la polarisation interfaciale et des pertes diélectriques, dicté par la permittivité (et la perméabilité le cas échéant). La formation d'un réseau conducteur de NTC dans le volume du composite permet de dissiper l'énergie EM à la fois par les phénomènes de polarisation et par les transferts électroniques.

Table I.1 – Performances en absorption de composites à base de NTC issus de la littérature

Nanocomposite	d (mm)	RL max (dB)	f_{RL max} (GHz)	Δf_{-10dB} (GHz)	Réf.
NTC_{5%}/PU	2	-21,9	8,8	2,6	[36]
NTC_{5%}/SiO₂	3,5	-74,8	8,5	4,2	[22]
NTC_{8%}/vernis	1	-24,3	15,4	4,8	[40]
NTC_{4%}/PET	2	-17	7,6	2,7	[40]
NTC_{alignés, 1%}/époxy	5,2	-23,8	32	5,2	[59]
NTC_{5%}/époxy	1	-22,9	11,4	3	[73]
NTC_{30%}/paraffine	3	-26,4	7,7	2,2	[81]
NTC_{30%}/paraffine	3	-14,9	10,3	2,9	[66]
NTC/oléfine	2	-14	8	3	[69]

4. Etat de l'art sur les matériaux composites absorbants contenant d'autres charges carbonées

4.1. Composites à base de noir de carbone

Le noir de carbone (NC) est largement utilisé pour modifier les propriétés mécaniques, électriques et optiques de polymères [29], [82], [83]. Des études ont également été menées pour

des applications en absorption EM, mais elles montrent que, de façon similaire aux composites à base de NTC employés seuls, les composites à base de NC restent résonants, notamment dans la bande X, comme le montre la Table I.2.

Table I.2 – Performances en absorption de composites NC/polymère issus de la littérature

Nanocomposite	d (mm)	RL max (GHz)	f _{RL max} (GHz)	Δf _{-10dB} (GHz)	Réf.
NC _{30%} /PANI/époxy	2	-40	11,3	3	[84]
NC _{7%+5%} /FV/époxy	0,6+1,9	-37,5	9,8	2,8	[18]
NC _{10%} /caoutchouc silicone	1,9	-22	11,6	3,9	[85]

Des équipes ont tenté d'améliorer les performances de composites NC/polymère en catalysant les particules de NC avec des composés à base de fer notamment [86]–[88], ou en réalisant des structures multicouches [89], mais les bandes de fréquence effectives < -10 dB ne semblent pas dépasser les 4 GHz. La Figure I.23 illustre un exemple de structure monocouche (a) à base de NC (CB) et de poudre de fer pentacarbonyle (CIP) dans une matrice époxyde, ainsi qu'une structure sandwich (b) à base de couches de NC/TV/époxy (CB5 et CB6) et de mousse de NTC/PU (Foam C).

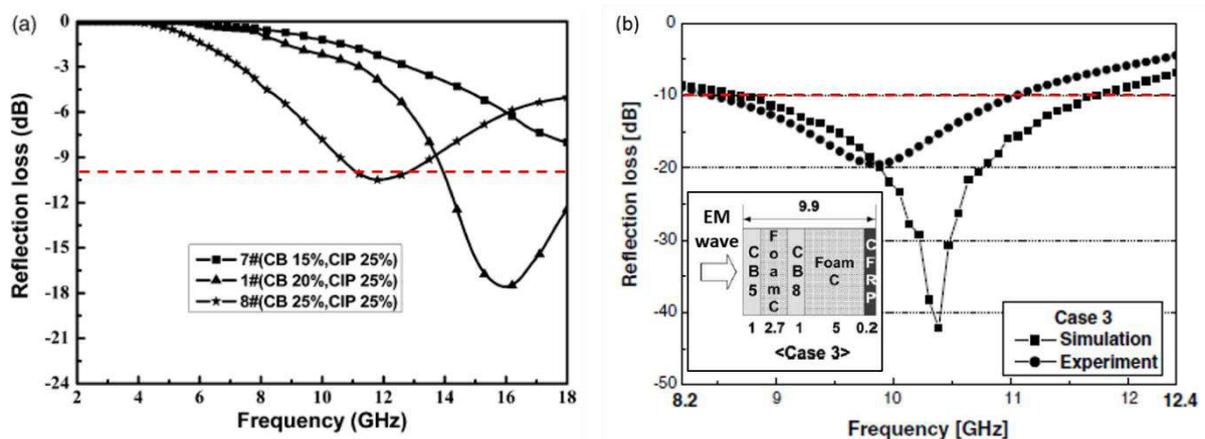


Figure I.23 – RL de deux structures à base de NC. (a) Composites monocouches de 1,5 mm d'épaisseur, à différents ratios massiques de NC et de CIP. (b) Structure multicouche alternant des couches de NC/époxy à 5 et 6 %m sur du TV avec des couches de mousse à base de NTC/PU à 5 %m. Le préimprégné à base de fibres de carbone (CFRP) joue le rôle de conducteur électrique parfait (PEC). L'épaisseur de chaque couche est indiquée dans l'insert.

4.2. Composites à base de fibres de carbone

Les composites renforcés par fibres de carbone (FC) sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques par rapport à leur faible densité, permettant ainsi des gains de masse importants. Du fait de la conductivité des fibres (de l'ordre de $2 \cdot 10^3$ S/m [90]), des applications en blindage EM par réflexion et non en absorption des ondes semblent être privilégiées, mais des études ont tout de même été réalisées pour évaluer le potentiel de ces fibres pour l'absorption EM. Cela à condition de modifier la structure des fibres et donc leurs propriétés. Deux types de FC ont été utilisés pour la fabrication de composites, courtes et continues (longues).

L'équipe de Chu et al. a travaillé sur des composites chargés en FC courtes, pleines ou creuses. Les résultats de l'étude sont reportés en Figure I.24 [90]. Les auteurs montrent que la permittivité des composites augmente lorsque le diamètre des FC diminue (même tendance pour les deux types de fibres). On peut remarquer la similitude de comportement avec les propriétés des NTC selon leur facteur de forme. Ils ont également constaté que la diminution du diamètre des fibres décale le pic d'absorption vers les basses fréquences, et que les fibres pleines donnent de meilleures absorptions (amplitude du pic plus grande) que des fibres creuses, même si les bandes effectives < -10 dB ne dépassent pas les 2 GHz, et ce quel que soit le type de composite. Ce caractère résonant est également observable dans d'autres composites employant des FC courtes [91].

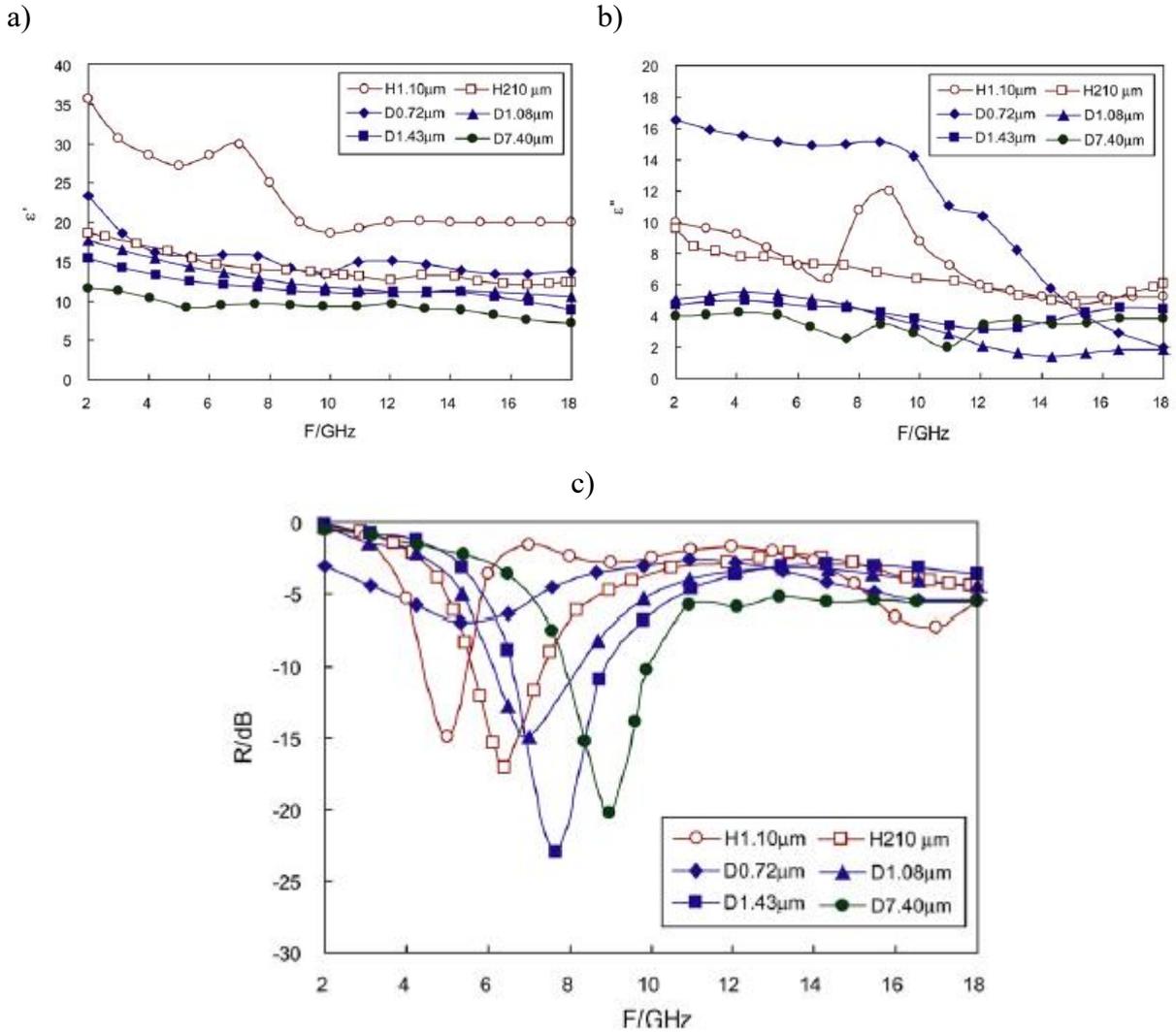


Figure I.24 – (a) Partie réelle et (b) imaginaire de la permittivité de composites FC/paraffine avec des FC pleines (légende D) et creuses (légende H) chargées à 33 % dans la matrice, et (c) les courbes de RL associées pour 3 mm d'épaisseur (Chu et al. [90])

En ce qui concerne les fibres continues, Zhu et al. font cas de fibres de carbone enrobées de silicone modifié par amines à faible conductivité pour rendre les fibres plus isolantes et augmenter la résistance de contact [92]. Les courbes de réflectivité de cette étude sont reportées en Figure I.25. D'après cette équipe, la teneur en FC optimale pour absorber les ondes au mieux est de 2 %m. Pour des concentrations de 0 à 2 %m en FC, l'absorption augmente du fait de faibles valeurs de réflexion, tandis qu'à des taux supérieurs à 2 %m, la réflexion domine au détriment de l'absorption. Ainsi, pour des composites à 2 %m de FC, une large bande effective de 10 GHz a été reportée, mais pour une épaisseur relativement importante de 10 mm.

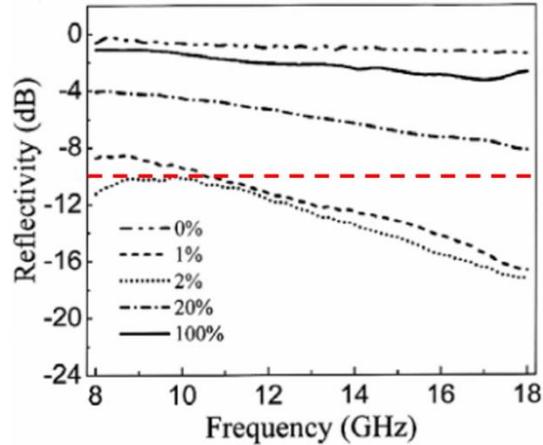


Figure I.25 – Courbes de réflectivité de composites non tissés contenant différents taux massiques de fibres de carbone. L'épaisseur est de 10 mm (Zhu et al. [92])

D'autres équipes ont travaillé sur les fibres de carbone activées, qui contiennent alors de nombreuses micro et méso-pores ouvertes qui favoriseraient les réflexions multiples dans le composite [93]. D'autres approches ont été proposées pour élargir la bande d'absorption, notamment l'intégration de ces composites dans des structures multicouches, de Jaumann ou Salisbury, parfois avec des particules de ferrite [94]. Il a alors été suggéré que les FC courtes jouent le rôle de ponts liant les particules de ferrite.

4.3. Composites à base de graphène

Des composites à base de graphène et de ses dérivés tels que l'oxyde de graphène réduit (rGO) et les nanoplaquettes de graphène (GNP) ont également été envisagés pour des applications en blindage électromagnétique et en absorption micro-ondes. On remarque que les publications concernant des composites chargés en graphène seul présentent généralement des performances d'absorption limitées [95], [96] et sont moins abondantes que celles concernant des composites à base de graphène dopé [97]–[101]. Selon Wang et al. le graphène ne démontre qu'une faible capacité à absorber les ondes EM [95] s'il est employé seul et tel quel, mais des études sur des composites graphène/époxy (Rubrice, Castel [102]) et graphène/caoutchouc silicone (Chen et al. [103]) montrent des résultats prometteurs. Des propriétés effectives remarquables, étendues en fréquence ont par ailleurs été rapportées pour des mousses de graphène par Zhang et al. [104], [105]. Ces mousses ont été caractérisées à différents niveaux de compression et leurs propriétés d'absorption comparées sur trois larges bandes de fréquences : 2 – 18 GHz, 26,5 – 40 GHz et 75 – 110 GHz (Figure I.26 a-b-c). Les performances d'absorption sont

améliorées avec l'application de la contrainte de compression. Le matériau comprimé à 90% (1 mm d'épaisseur) est notamment remarquable car il absorbe les ondes EM à plus de 90% (- 10 dB) sur une bande de fréquence cumulée de 60 GHz, soit 93,8% de toute la gamme mesurée. Le réseau 3D de feuillets de graphène interconnectés joue un rôle clé dans le comportement en atténuation des ondes. Les ondes EM induisent des courants dans chaque cellule et s'atténuent rapidement dans le réseau résistif en se convertissant en énergie thermique (Figure I.26.d). La diminution des espaces vides due à la compression engendre davantage de contacts physiques entre les feuillets conducteurs de graphène, et par conséquent augmente la conductivité de la mousse et donc la densité de circuits résonants. Si ce comportement fait augmenter ϵ' et donc devrait potentiellement augmenter la part d'onde réfléchi à l'interface air / matériau, la diminution de l'épaisseur des échantillons qui accompagne l'augmentation de la compression permet d'assurer que la plupart des ondes pénètrent dans le matériau, d'où les très bonnes performances de la mousse comprimée à 90%.

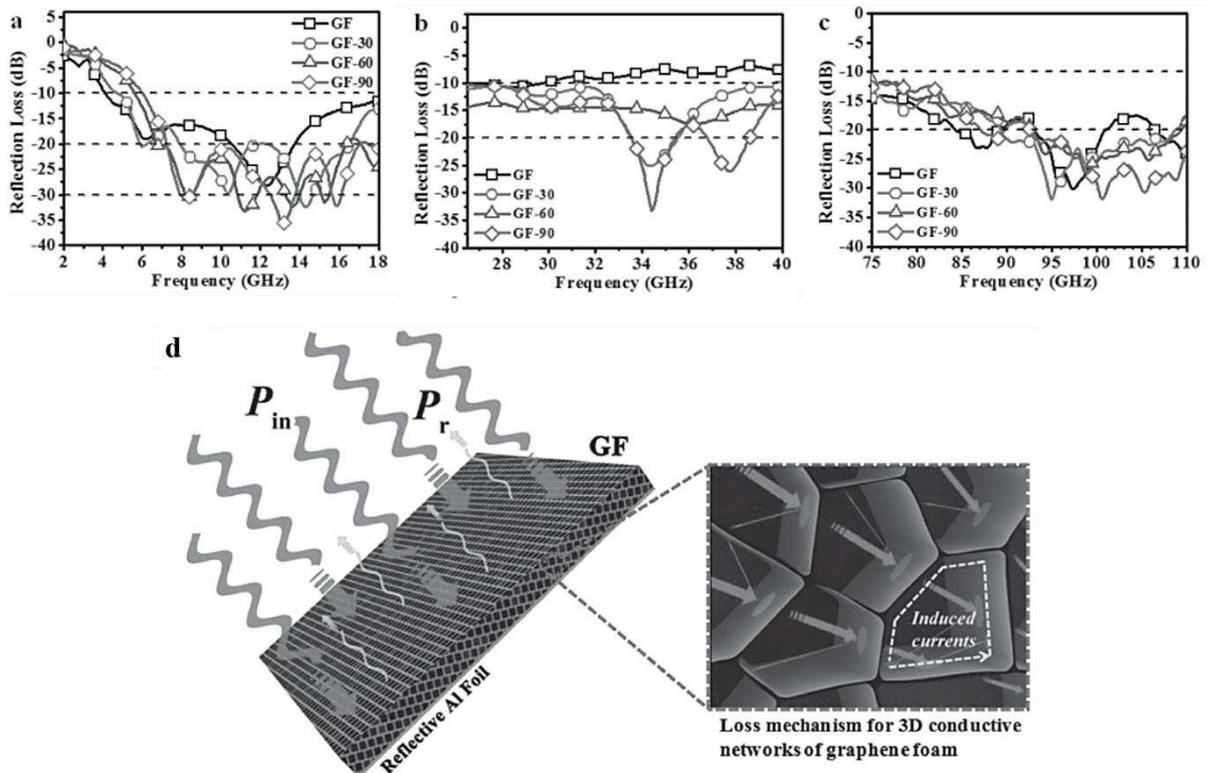


Figure I.26 – (a, b, c) RL des mousses de graphène (GF) à différents degrés de compression (0, 30, 60 et 90 %) sur différentes gammes de fréquences et pour des épaisseurs de 2 mm. (d) Mécanisme de pertes au sein de réseaux conducteurs 3D de mousse de graphène (Zhang et al. [104])

4.4. Structures multicouches et géométries particulières

Des structures plus complexes telles que des structures à gradient de composition, des multicouches, sandwiches et surfaces sélectives en fréquences (FSS) ont été simulées ou fabriquées dans l'optique d'élargir la bande effective d'absorption [35], [89], [106]–[114]. Elles peuvent incorporer différents types de particules carbonées [35], [107], [111] et/ou des particules magnétiques [113], [114].

Micheli et al. ont proposé un modèle mathématique pour optimiser des empilements multicouches qui minimisent le coefficient de réflexion entre 2 – 18 GHz [35], [106]. A partir des quatre matériaux (NTC, nanofibres de carbone (CNF), GNP et PANI), des composites à matrice époxy ont été réalisés à différents taux de charge et caractérisés diélectriquement, puis les données ont servi à alimenter l'algorithme utilisé pour générer les empilements, dont un exemple est présenté en Figure I.27 pour une structure de cinq couches d'épaisseur totale 20,6 mm.

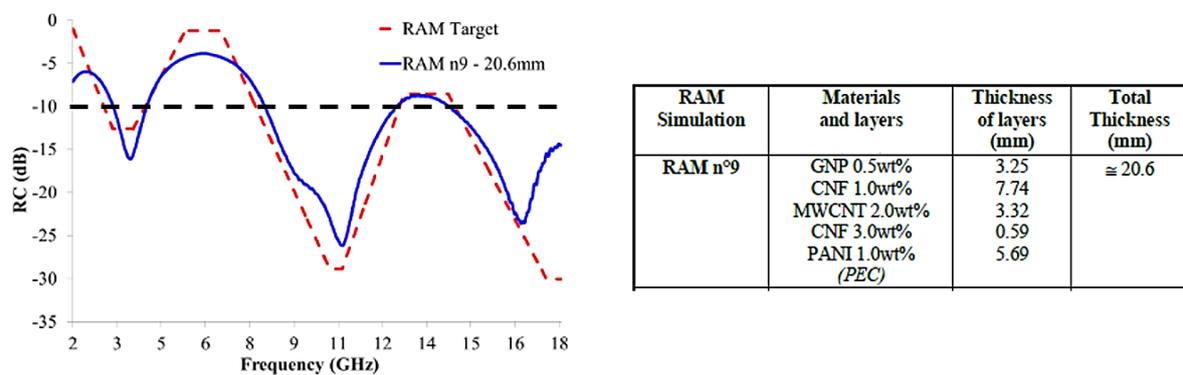


Figure I.27 – Simulation de structure multicouche à partir de différents composites chargés en carbone, Micheli et al. [35]

Tellakula et al. ont mesuré la réflectivité de structures multicouches à base de FC courtes dans une matrice de PU, auxquelles peuvent s'ajouter des plis contenant des NTC au mélange FC/PU ou une couche adaptée de particules d'aluminium dans le PU. L'influence de la présence d'une couche du polymère conducteur polypyrrole (PPy) ajoutée au sommet de la structure et à différentes résistances de surface a été analysée. Les propriétés d'absorption à -10 dB des multicouches sans PPy sont déjà remarquables entre 4 et 18 GHz, et l'ajout de la couche de PPy

permet de diminuer davantage la réflectivité des structures. Un exemple d'empilement et le RL associé sont présentés en Figure I.28.

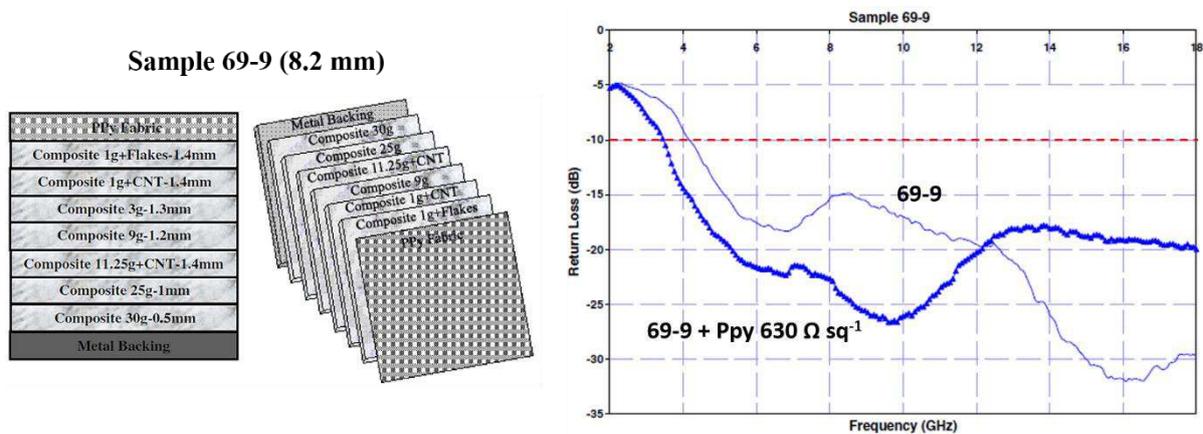


Figure I.28 – Structure de sept couches à base de différents matériaux (NTC, FC, Al, PPy) et performance en absorption de la structure sans PPy (69-9) et avec PPy (69-9 + PPy), Tellakula et al. [107]

4.5. Conclusion partielle

Globalement, les tendances observées pour les composites chargés en NTC s'appliquent également aux composites chargés avec d'autres charges carbonées, comme par exemple l'augmentation des propriétés diélectriques avec le taux de charge ou le caractère résonant des absorptions pour ces matériaux utilisés en monocouches. L'élargissement de la bande effective peut se faire soit pas augmentation de l'épaisseur des composites, soit par ajout de particules magnétiques, soit par empilement de plusieurs couches de composites.

5. Etat de l'art sur les structures absorbantes multi-échelles à base de nanomatériaux incorporés dans des systèmes fibreux

5.1. Intérêt des structures multi-échelles

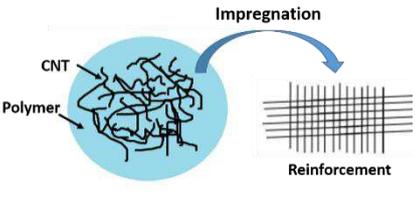
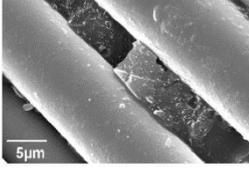
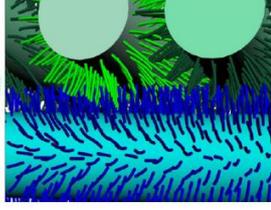
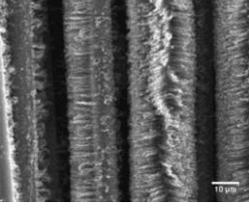
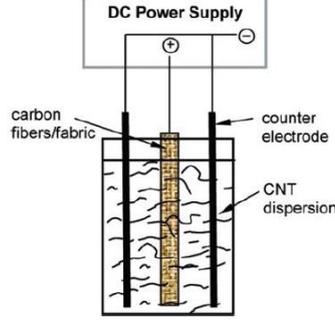
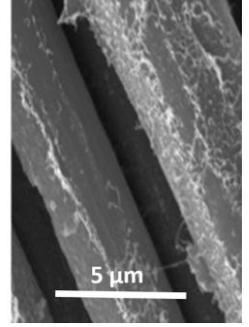
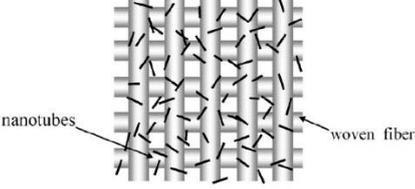
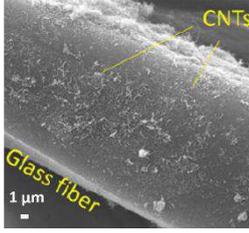
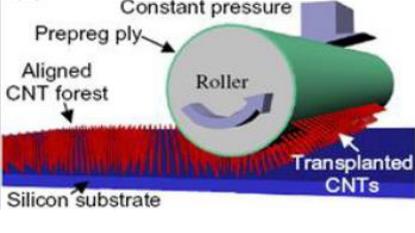
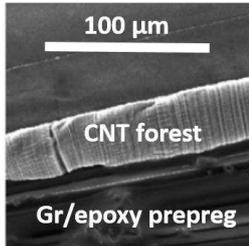
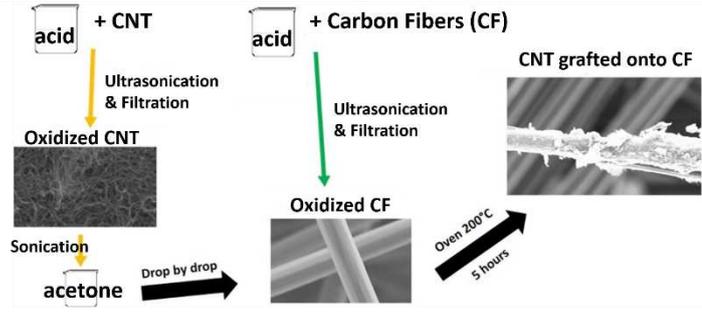
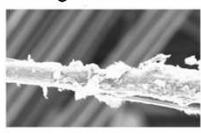
Si l'on définit un MAM comme un composite constitué d'une matrice chargée en particules à pertes diélectriques et/ou magnétiques, on peut alors présenter une structure absorbante micro-ondes (SAM) comme un composite absorbant contenant en plus un renfort à fibres continues.

Le composite final est alors tri-phasique, multi-échelle et multifonctionnel, le renfort permettant de conférer un rôle mécanique à la structure absorbante. De plus, l'architecture de ces composites facilite la réalisation de structures multicouches par empilement pli par pli. Ce type de structure est très intéressant pour élargir la gamme effective d'absorption des micro-ondes [115], et est également très utile dans le cas de composites structuraux renforcés par des fibres continues nécessitant une capacité d'absorption EM.

5.2. Méthodes d'incorporation et d'hybridation des nanotubes de carbone dans les systèmes fibreux

La voie commune de fabrication de matériaux composites multi-échelles est de charger la matrice en NTC (ou autres charges carbonées) puis d'imprégner le renfort avec la dispersion [115]–[123]. Notons qu'il peut s'avérer difficile de fabriquer une SAM dont l'épaisseur est exactement celle désirée du fait que l'épaisseur d'un pli est finie et discrète, et que l'épaisseur par pli change avec le nombre de plis total et la teneur en charges diélectriques / magnétiques. Pour réaliser de « vraies » structures hybrides NTC–tissu, i.e. des structures dans lesquelles le NTC sont fixés au renfort tissé et non dispersés dans la matrice, la littérature est moins abondante. Parmi les articles existants, cinq voies d'incorporation de NTC dans des systèmes fibreux (e.g. alumine, verre, carbone) ont été explorées. Ainsi le greffage des NTC sur substrats fibreux (tissés et non tissés) peut se faire par CVD [124]–[136], par dépôt électrophorétique [137]–[140], par pulvérisation (spray) [141]–[144], par impression par transfert [145] ou encore par greffage chimique [146], [147]. Les descriptions de ces méthodes d'incorporation et d'hybridation sont regroupées dans la Table I.3.

Table I.3 – Récapitulatif des méthodes d'incorporation et d'hybridation NTC-fibres

	Description	Schéma de principe	Morphologie
Imprégnation [123]	Ajout des nanocharges dans la matrice puis imprégnation du mélange sur substrat tissé		
Croissance par CVD [124], [131]	Décomposition thermique d'hydrocarbures en phase vapeur en présence d'un catalyseur métallique	 (mécanisme au chapitre II)	
Dépôt électrophorétique [137]	Sous l'effet d'un courant continu, des NTC fonctionnalisés (anode) sont attirés par la cathode faite des fibres (ici de carbone)		
Pulvérisation (spray) [141]	Les NTC sont dispersés dans un solvant organique et pulvérisés à la surface des fibres à l'aide d'un pistolet pulvérisateur		
Impression par transfert [145]	Un pré-imprégné fibre/polymère est pressé contre un substrat sur lequel des NTC ont été préalablement synthétisés		
Greffage chimique [147]	Les fibres sont fonctionnalisées par oxydation et mises en contact de NTC fonctionnalisés sous ultrasons et traitement thermique		

5.3. Performances en absorption électromagnétique des structures absorbantes renforcées par tissu de verre

Parmi les articles concernant les composites tri-constituants nanocharges / fibres ou tissu de verre / polymère, Lee et al. [115] ont réalisé de tels matériaux en incorporant des NTC dans une matrice époxyde et imprégné le mélange sur un tissu de verre, à différents taux massiques de NTC par rapport à la matrice entre 0 et 1,6 %m (des composites à 3 et 5%_m se sont avérés trop visqueux pour correctement imprégner le tissu et ont par conséquent été écartés de l'étude). Les composites ont été caractérisés sur la bande X en guide d'onde rectangulaire. Les performances en absorption de chacun des composites fabriqués n'a pas été reportée individuellement, mais des structures bicouches ont été proposées à l'aide d'un algorithme optimisant RL sur toute la gamme fréquentielle étudiée. Ainsi, des solutions ont été identifiées et à des épaisseurs raisonnables, ici 3,27 mm et 2,55 mm, valeurs suffisamment faibles pour être appliquées dans le secteur aéronautique par exemple. Les bicouches suggérées ont ensuite été fabriquées et leurs performances comparées aux simulations (Figure I.29). Les performances des structures fabriquées sont en bonne adéquation avec les simulations. Les décalages des pics d'absorption peuvent être dus aux différences d'épaisseur entre la structure simulée et la structure réelle, mais aussi au transfert de NTC au niveau de l'interface entre les deux couches. Les auteurs concluent que la distribution inhomogène des NTC peut provoquer de larges pertes diélectriques (mais ne proposent pas de mécanisme).

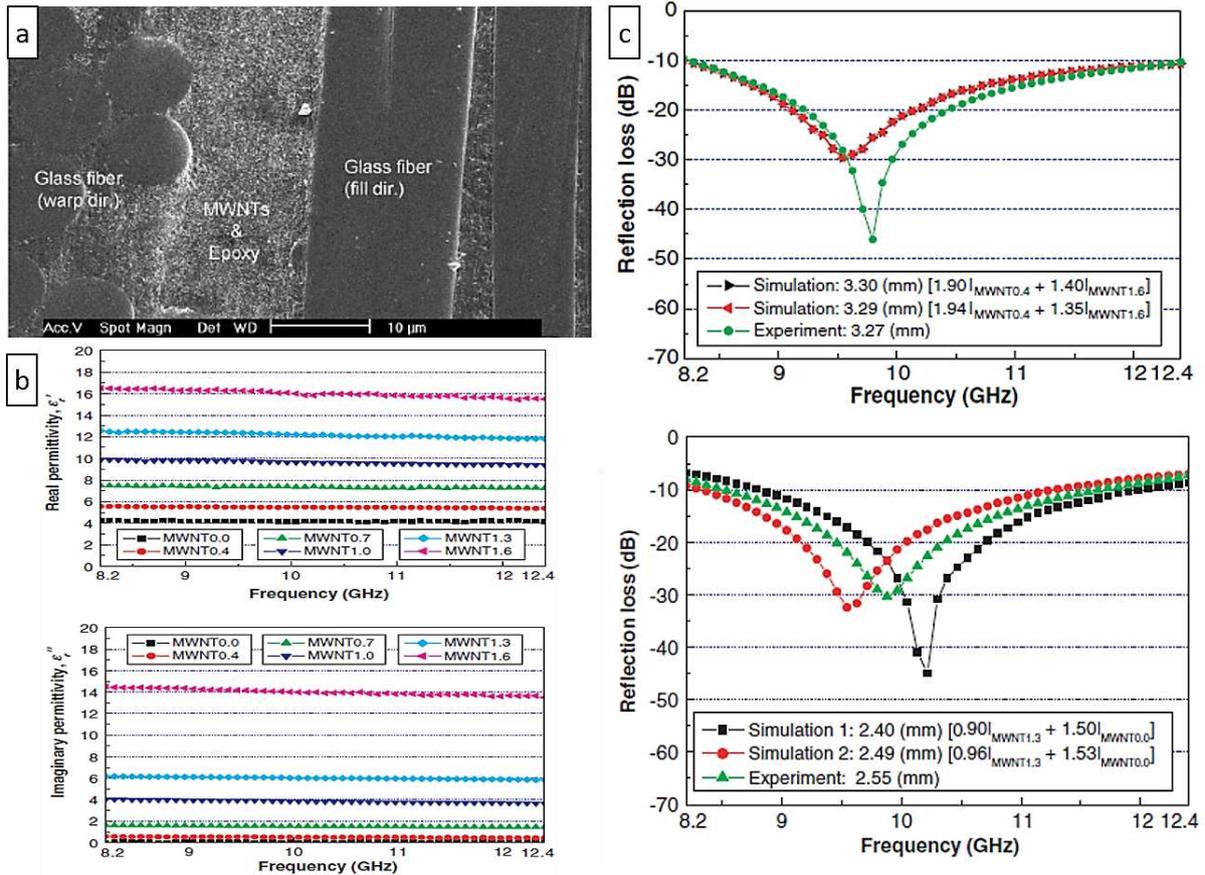


Figure I.29 – Propriétés des composites NTC/TV/époxy de Lee et al.

(a) Morphologie typique, (b) parties réelle et imaginaire de la permittivité de composites à différents taux massiques de NTC, (c) courbes de RL de 2 structures bicouches simulées et mesurées [115].

La même équipe a également étudié l'efficacité de blindage EM de ces composites de 300 MHz à 1 GHz [122], et ont proposé d'intégrer ce type de composite dans une structure multicouche dont l'une des couches est une structure sélective en fréquence (FSS) donc à géométrie périodique particulière, à base de fibres de verre E et de fibres de carbone [117]. La structure proposée a permis d'obtenir une largeur de bande de plus de 10 GHz.

D'autres équipes ont aussi réalisé des structures à base de carbone / tissu de verre / polymère mais les bandes effectives d'absorption < -10 dB sont relativement étroites (voire inexistantes) [123], [148]–[151]. De meilleures performances (bandes effectives ≥ 10 GHz) sont obtenues par le biais de structures sandwichs (tri-couches), de FSS ou de géométrie spécifiques comme l'antenne fine réalisée par Castel et al. Les caractéristiques de toutes ces structures sont rassemblées dans la Table I.4.

Table I.4 – Performances en absorption micro-ondes de structures à base de fibres de verre

Nanocomposite	Nombre couches	d (mm)	Δf_{-10dB} (GHz)	Gamme (GHz)	Réf.
NTC _(0,4%+1,6%) /TV/époxy	2	3,27	4,1	8,3–12,4	[115]
NTC _(0%+1,3%) /TV/époxy	2	2,55	3,1	8,5–11,6	
NTC _{1%} /TV/époxy	1	1,3	4,5	12,5–17	[123]
NTC _{8%} -PANI _{2%} /TV/époxy	1	-	0,4	2,8–3,2	[148]
NTC _{2%} /TV/époxy	1	2	2,2	9,4–11,6	[149]
(NTC _{5%} /PU) – (TV/PPS)	2	2,2	0	-	[150]
(NTC _{0,15%} /TV – NTC _{6,6%} /tissu coton – NTC _{5%} /TV)/époxy	3	6	9	4,7–13,7	[152]
NTC _{1,5%} /TV/époxy	1	1,6	3,2	8,8–12	[153]
NTC _{0,9%} /TV/époxy – nida aramide – NTC _{0,9%} /TV/époxy	3	5,51	10,4	6–16,4	
NC _{5%} /TV/PI	1	3	3,38	8,2–11,58	[151]
NTC/TV/époxy – (FC-FV) _{FSS} – NTC/TV/époxy	3	3,64	9,8	8,2–18	[117]
FSS à base de FV et FC	1	20	14	4–18	[154]
TV/époxy – (rGO/PVDF) _{FSS} – TV/époxy	3	3,2	10	8–18	[112]
Antenne (Cu/polyester) – (TV/époxy)	2	0,3	9	3–12	[155]

Notes : FSS = surface sélective en fréquence, PANI = polyaniline, PU = polyuréthane, PPS = polysulfure de phénylène, nida = nid d'abeille, PI = polyimide, rGO = oxyde de graphène réduit, PVDF = Polyfluorure de vinylidène, Cu = cuivre

Notons que les études reportées concernent des SAM pour lesquelles les nanocharges ont été incorporées dans la matrice et non fixées à la matrice. Parmi les articles sur les composites multi-échelles hybrides (charges greffées sur fibres), la majorité porte sur leurs propriétés mécaniques et d'interface [124], [125], [132], [133], [139], [142], [143], [156]–[160], et/ou sur leurs propriétés électriques [119], [134], [136], [137], [145], [161], [162], mais très peu sur la caractérisation diélectrique [163], ou en absorption ou blindage électromagnétique [115], [117], [122], [144], [164], [165]. Parmi ces derniers qui exposent la réflectivité des structures utilisées, les matériaux sont dans une configuration ou architecture particulière (FSS ou multicouches).

5.4. Projet 3CAH : Hybrides NTC-TV pour absorbants radar

Notre équipe (He, Bai et al.) a publié en 2017 deux articles sur des hybrides NTC-TV [130] puis sur la caractérisation électrique de composites en résultant à l'occasion du projet 3CAH

évoqué en introduction [131]. Trois méthodes de greffage ont été testées et sont schématisées en Figure I.30. La première consiste en une synthèse CVD en une étape utilisant une solution catalytique de ferrocène dilué dans du xylène sous un flux d'argon, de dihydrogène et d'acétylène, source de carbone. La seconde méthode est une synthèse CVD en deux étapes. Ici le catalyseur est pré-déposé sur le tissu, puis la croissance se fait sous flux d'argon, de dihydrogène et d'acétylène comme précédemment. Enfin dans la troisième méthode, les NTC sont synthétisés sur une plaque de quartz, récupérés à l'issue de la synthèse, dispersés dans de l'éthanol puis étalés manuellement sur le tissu. Des composites avec les tissus hybrides issus de ces trois méthodes de fabrication sont ensuite réalisés par RTM (Resin Transfer Molding). Des stratifiés de 10 plis sont alors obtenus, pour des taux massiques de NTC sur tissu allant de 0 à 8%.

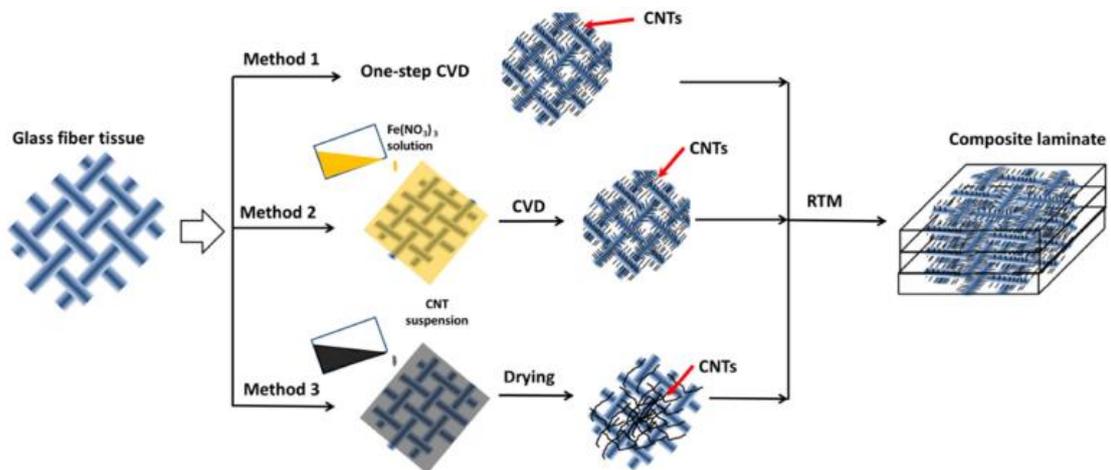


Figure I.30 – Schéma des trois méthodes de fabrication des composites NTC-TV/époxy lors du projet 3CAH [131]

Les mesures de conductivité dans le plan σ_x et dans l'épaisseur σ_z des composites ont révélé que les composites réalisés par la méthode 1 permettent d'obtenir les plus hautes conductivités. A titre d'exemple, les ordres de grandeur des conductivités de chaque type de composite chargé à 2% en NTC sont rapportés dans la Table I.5. Les tendances observées peuvent s'expliquer par les morphologies des composites, dont des représentations schématiques sont rassemblées en Figure I.31. Dans le cas des méthodes 1 et 2, les NTC croissent de manière alignée sur les fibres de verre, dans toutes les directions (fils de trame comme fils de chaîne). Les NTC sont donc présents aussi bien dans chaque pli qu'aux interplis, et peuvent ainsi former un réseau conducteur tridimensionnel, résultant en des valeurs de conductivités plus élevées. Avec la méthode 3 en revanche, les NTC ne peuvent être présents qu'aux interplis et sans attache

mécanique réelle sur les fibres de verre car simplement déposés en surface de celles-ci. L'établissement de chemins de conduction est donc beaucoup plus limité, surtout dans l'épaisseur, réduisant ainsi fortement les conductivités de ces composites.

Table I.5 – Ordres de grandeur des conductivités des composites 3CAH fabriqués par les 3 méthodes, pour un taux de NTC de 2%*m*

Conductivité (S/m)	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3
σ_x	10	1	10^{-1}
σ_z	10^{-1}	10^{-3}	10^{-4}

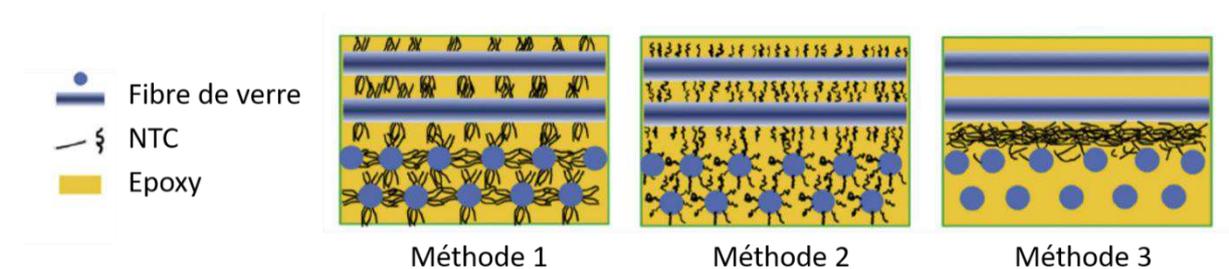


Figure I.31 – Schéma de l'agencement des NTC par rapport aux fibres de verre pour les différentes méthodes de greffage de NTC du projet 3CAH

Lors de ce projet, un taux massique de NTC particulier a été sélectionné pour la fabrication d'un structure de type démonstrateur de $280 \times 280 \times 3 \text{ mm}^3$. De telles dimensions nécessitant une grande quantité de tissu hybride (20 m), le système de synthèse CVD a été adapté pour pouvoir être alimenté en tissu à revêtir de façon continue. C'est cette configuration qui est au cœur des travaux de cette thèse. Ce prototype a ensuite été caractérisé en chambre anéchoïque et a démontré de bons résultats d'absorption des ondes électromagnétiques sur la gamme 2 – 20 GHz.

6. Conclusions

Dans ce chapitre, après un bref historique des RAM, nous avons défini les notions clés utilisées dans cette thèse pour caractériser l'absorption des ondes électromagnétiques par les matériaux : les paramètres diélectriques (permittivité et perméabilité), la conductivité et les pertes en réflexion (RL) aussi appelées réflectivité.

Ensuite, un état de l'art a été réalisé pour les matériaux composites chargés en nanotubes de carbone (NTC) et autres charges carbonées telles que le noir de carbone (NC), les fibres de carbone (FC), le graphène et ses dérivés. De nombreux paramètres liés aux nanocharges influencent considérablement les propriétés diélectriques et d'absorption des composites : le taux de charge, le facteur de forme, la dispersion et l'orientation des charges notamment. La nature de la matrice affecte également les performances des composites car elle modifie les propriétés d'interface et d'interphase, induisant des comportements de polarisation différents. La température augmente la permittivité et par conséquent diminue les performances d'absorption sans pour autant modifier la fréquence du ou des pic(s) d'absorption. Enfin, le traitement et le dopage des NTC avec des particules métalliques accentuent l'effet de polarisation interfaciale et est donc bénéfique à l'absorption des ondes. Globalement, ces tendances se retrouvent pour les composites chargés en espèces carbonées autres que les NTC.

L'absorption des ondes électromagnétiques résulte des effets combinés des pertes par conduction et des pertes par relaxation diélectriques (polarisation interfaciale, transferts de charges, rotation des dipôles). Il est donc important que les composites possèdent une permittivité réelle ϵ' suffisamment élevée pour stocker l'énergie EM mais suffisamment faible pour éviter une désadaptation d'impédance qui causerait la réflexion de l'onde à l'interface air/matériau. Les composites doivent également posséder une permittivité imaginaire ϵ'' suffisamment élevée pour dissiper l'énergie EM, mais suffisamment faible pour éviter un comportement trop conducteur et par conséquent réflecteur. Un compromis doit donc être trouvé pour optimiser les contributions de chaque partie. En réalité, il est expérimentalement très difficile de modifier l'une sans impacter l'autre. Jonscher propose un critère d'énergie pour des matériaux massifs et homogènes tel que [166], [167] :

$$\frac{\text{Energie perdue par inversion de la polarisation}}{\text{Energie stockée de polarisation}} = \text{constante} \quad \text{éq. I.13}$$

Ce qui revient à :

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \text{constante} \quad \text{éq. I.14}$$

Si la validité de cette loi reste à vérifier pour les matériaux composites, elle reflète néanmoins l'interdépendance de l'une et l'autre dans les composites et le challenge que pose le développement de tels matériaux absorbants.

Dans la plupart des études reportées, les composites caractérisés en monocouches peuvent manifester des pics d'absorption intenses (< -20 dB) mais ne possèdent qu'une bande effective d'absorption à -10 dB étroite de quelques GHz (typiquement ≤ 4 GHz). Ces caractéristiques permettent tout de même de conclure que ces matériaux possèdent un bon potentiel d'absorbants, mais pour élargir la bande effective, il peut s'avérer nécessaire d'épaissir le matériau (parfois jusqu'à plusieurs cm), ou d'ajouter des particules magnétiques pour augmenter les effets de polarisation, ou encore d'avoir recours à des structures multicouches composées de matériaux aux propriétés diélectriques différentes.

Enfin, un état de l'art a été établi concernant les structures multi-échelles tri-composants à base de nanocharges sur renfort tissé et consolidés dans une matrice polymère. En particulier, He et al. ont développé des structures hybrides NTC-TV par CVD à l'occasion du projet 3CAH qui sert de base à ces travaux de thèse. La technique de croissance par CVD permet de rendre le tissu de verre conducteur et d'ajuster sa conductivité en modifiant les paramètres de synthèse. Le chapitre suivant comportera une étude paramétrique détaillée du procédé de synthèse des hybrides, procédé qui sera ensuite optimisé en configuration d'alimentation continue de tissu pour ainsi pouvoir synthétiser des NTC sur de très grandes longueurs de tissu.

Chapitre II – Synthèse par CVD des hybrides nanotubes de carbone – tissu de verre

1. Introduction

Plusieurs composants sont indispensables pour fabriquer les composites stratifiés : une matrice polymère, un tissu de verre et des charges conductrices. Dans cette thèse, ces dernières sont des NTC synthétisés directement par CVD au sein du laboratoire. Pour rappel, notre procédé permet la synthèse de tissus hybrides sur lesquels les NTC sont directement greffés, selon un agencement complexe que l'on ne peut obtenir par un simple dépôt des NTC à la surface des fibres. La structure du tissu fait que les NTC croissent radialement autour des fibres. On obtient ainsi un renfort tissé conducteur à l'architecture particulière et dont la conductivité peut être réglée en ajustant les paramètres de synthèse. Nombreux sont les facteurs pouvant influencer les propriétés du dépôt final, et nous analyserons les effets des plus importants. L'enjeu majeur de ce procédé réside dans sa stabilisation en configuration continue, dans laquelle le substrat tissé mouvant alimente en continu le réacteur, permettant ainsi de synthétiser des NTC sur de grandes longueurs de tissu (jusqu'à plusieurs dizaines de mètres par heure). Un dispositif d'une telle échelle ouvre les portes à des possibilités de production en masse et est donc potentiellement industrialisable. Le fait que le tissu soit en mouvement permanent introduit des paramètres expérimentaux supplémentaires à prendre en compte et à optimiser pour assurer la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts à grande échelle. Ce chapitre sera donc consacré au processus de synthèse de ces NTC via notre procédé CVD, à l'étude paramétrique associée et aux morphologies obtenues, dans l'objectif de rendre le procédé stable et fiable.

2. Présentation des matériaux et méthodes de caractérisations

2.1. Matériaux

2.1.1. Tissu de verre

Dans ce projet de thèse, nous avons utilisé le même tissu que celui du projet 3CAH, à savoir un tissu de verre S2 haute performance, gracieusement fourni par Porcher. Des clichés numériques et MEB du tissu à réception sont rassemblés en Figure II.1. Les fibres S ont été développées spécialement pour les secteurs de l'aéronautique et de la défense du fait des hautes exigences qu'ils requièrent. Le tissu utilisé est donc particulièrement adapté au contexte de ces travaux de thèse. Les fibres présentent un état de surface lisse et sont tissées selon une configuration de type sergé et de masse surfacique 190 g/m^2 . Chaque mèche contient 200 fibres de diamètre moyen $9 \text{ }\mu\text{m}$. Le tissu, testé par analyse thermogravimétrique (ATG), conserve son intégrité jusqu'à 900°C minimum.

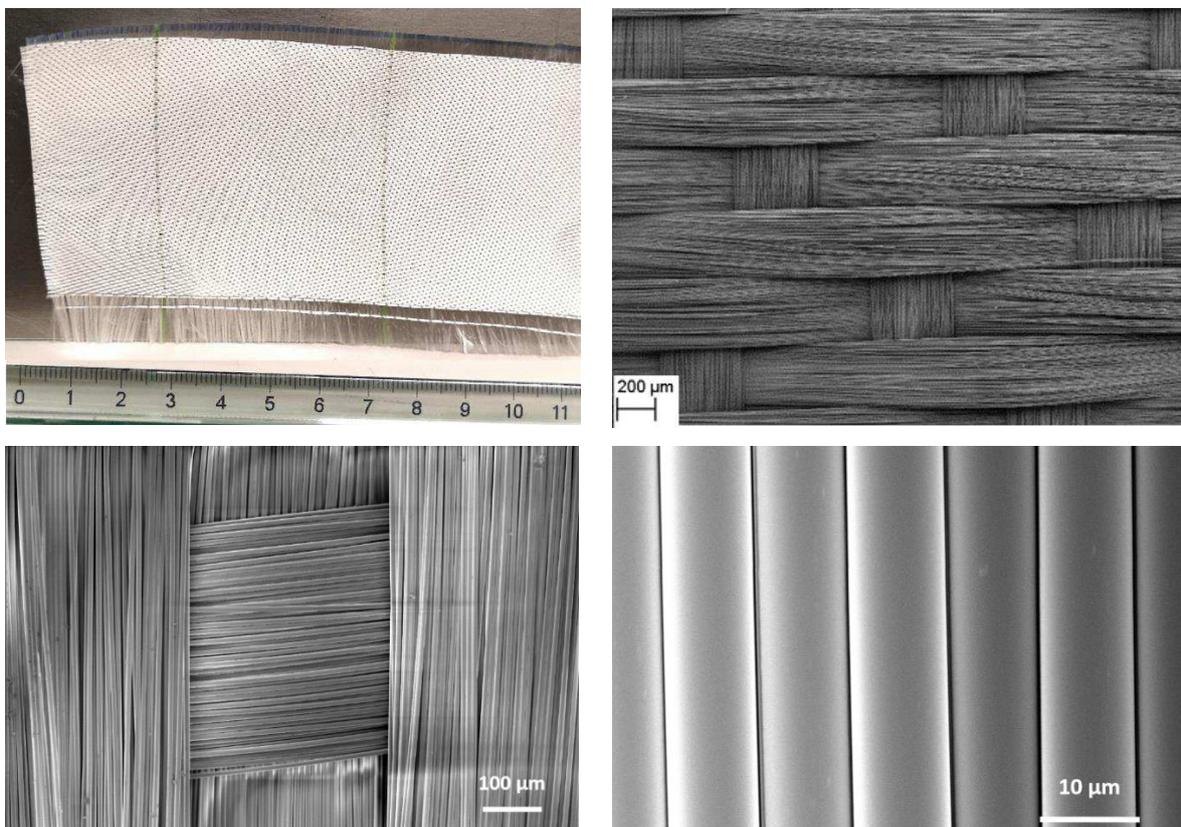


Figure II.1 – Clichés macroscopiques et MEB du tissu de verre à réception

Les fibres S2 coûtent environ 10 fois plus cher que des fibres E, mais elles présentent un certain nombre d'avantages comparées à celles-ci : elles possèdent une meilleure tenue en température, une meilleure résistance chimique et de meilleures propriétés mécaniques. Un comparatif des propriétés et de la composition chimique de ces deux types de fibres est présenté dans la Table II.1.

Table II.1 – Comparaison des propriétés et de la composition chimique principale des fibres de verre S et E [168], [169]

Propriété	Verre S	Verre E
Masse volumique (g/cm ³)	~ 2,48	~ 2,54 g
Module d'Young (GPa)	85	69 – 72
Résistance en traction (GPa)	2,0 – 4,5	1,7 – 3,5
Constante diélectrique 1 MHz / 10 GHz	5,3 / 5,2	6,6 / 6,1
Facteur de dissipation 1 MHz / 10 GHz	0,0020 / 0,0068	0,0025 / 0,0038
Résistivité volumique (ohm.cm)	9,03×10 ¹²	4,02×10 ¹⁴
Résistivité surfacique (ohm)	8,86×10 ¹²	4,02×10 ¹⁵
Composition chimique (%)		
SiO ₂	64 – 66	52 – 56
Al ₂ O ₃	24 – 25	12 – 16
CaO	0 – 0,2	16 – 25
MgO	9,5 – 10	0 – 5
Na ₂ O	0 – 0,2	0 – 2
Prix (\$/kg)	~ 20	~ 2

Pour adapter le tissu au diamètre du tube réactionnel (10 cm), le tissu est découpé manuellement (Figure II.2) en bandes de 7,5 cm de largeur et 20 m de longueur (cette longueur correspondant au format commercial fourni). Les bandes sont ensuite raccordées entre elles pour avoir une bande continue de tissu de plusieurs centaines de mètres de longueur. Ainsi, nous disposons d'environ 600 m de tissu substrat. Notons que le tissu a un aspect blanc brillant qui pourra nous servir de guide afin d'évaluer grossièrement la qualité des dépôts de NTC qui seront effectués par CVD.

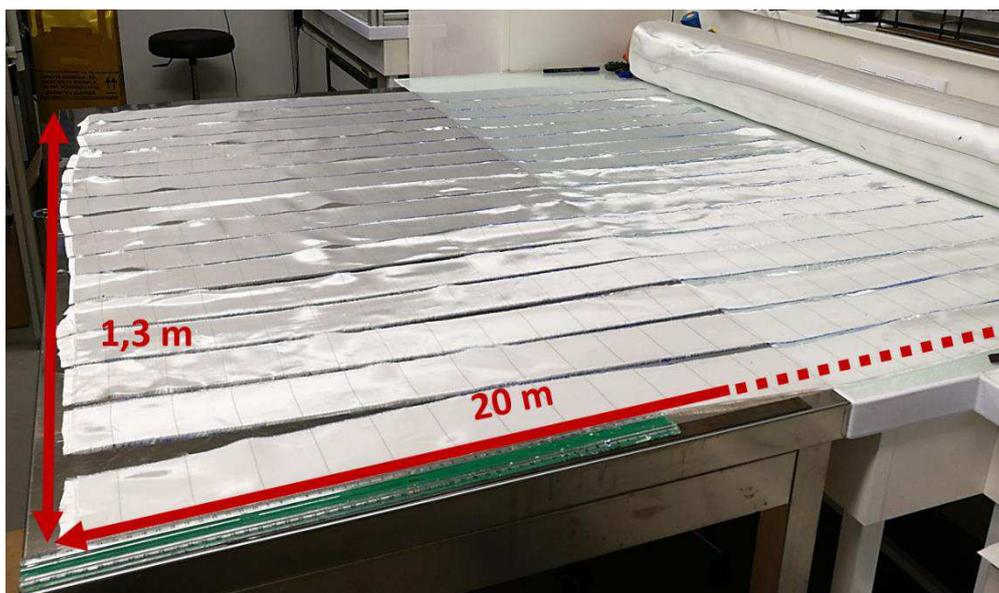


Figure II.2 – Découpe manuelle du tissu de verre en bandes adaptées à notre procédé de CVD. Ici, avec un rouleau de 1,3 m de large, 17 bandes de 7,5 cm de largeur peuvent être découpées sur 20 m de long, soit une longueur totale de 340 m.

2.1.2. Réactifs pour la synthèse CVD

Le principe de la synthèse CVD repose sur la décomposition thermique d'un ou de plusieurs hydrocarbures en phase vapeur, en présence d'un catalyseur métallique. Notre précurseur catalytique est une solution à base de poudre de ferrocène ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) diluée dans du *p*-xylène (C_8H_{10}) à la concentration de 0,1 g/mL, ce qui correspond à un ratio molaire Fe/C de $7,65 \times 10^{-3}$. Les deux constituants de la solution sont présentés en Figure II.3.

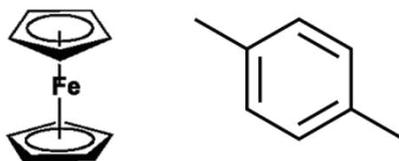


Figure II.3 – Représentation de Fischer du ferrocène (gauche) et formule topologique du *p*-xylène (droite)

Le gaz carboné utilisé est l'acétylène de formule C_2H_2 , et sera utilisé en association avec l'argon (Ar) et le dihydrogène (H_2) comme gaz vecteurs.

2.2. Méthodes de caractérisations

Les analyses morphologiques ont été réalisées grâce à deux microscopes électroniques à balayage (MEB, ZEISS LEO Gemini 1530 et JEOL JSM-6010PLUS) et un microscope électronique en transmission (MET, JEOL 1200 EX).

La composition chimique des NTC est déterminée par spectroscopie Raman (Horiba, LabRAM), sous une longueur d'onde excitatrice de 633 nm et sous une taille de spot de 1,5 μm .

La composition des gaz dans le réacteur pendant une synthèse CVD est analysée par spectrométrie de masse (Pfeiffer Vacuum, ThermoStar GSD 301 T3), à l'aide d'une sonde capillaire métallique de diamètre externe 1,6 mm et de diamètre interne 0,25 mm.

Les fractions massiques de NTC sur le tissu de verre ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG, NETZSCH STA 449F3), dont le principe et la méthode sont les suivants. Les échantillons, des morceaux de tissu découpés pour une masse aux alentours de 100 mg, sont déposés dans un creuset à base de platine et de rhodium (Pt-Rh) sous un flux de N_2 / O_2 à 20 mL/min chacun et chauffés de 20°C à 900°C à une vitesse de 10°C/min. On peut ainsi suivre, sous cette atmosphère oxydative, le profil de masse de l'échantillon et donc sa décomposition thermique. La masse résiduelle obtenue sera celle du tissu de verre, puis la masse initiale de NTC est déterminée par différence de masse.

3. Synthèse de nanotubes de carbone sur tissu de verre par CVD

3.1. Mécanisme général de croissance des nanotubes de carbone

Appliquée à notre dispositif, la synthèse de NTC par CVD se base sur la décomposition thermique d'acétylène gazeux en présence de la solution catalytique de ferrocène/xylène. Cette solution est injectée dans le réacteur via une de ses extrémités sous forme de gouttelettes grâce à un flux constant de gaz vecteurs (argon et hydrogène). Dans la partie chaude du réacteur, le précurseur catalytique vaporisé subit ensuite une décomposition par pyrolyse puis forme les

nanoparticules métalliques de fer, qui se déposent sur le substrat et sur lesquelles les NTC croîtront.

Deux mécanismes de croissance des NTC sont communément acceptés dans la littérature : la croissance par la pointe ou par la base (Figure II.4) [170]. Ces mécanismes reposent sur un principe commun : quand les hydrocarbures dans la phase vapeur rencontrent les nanoparticules métalliques chaudes, ils se décomposent en carbone et en hydrogène. Le carbone se dissout dans le métal et après avoir atteint la limite de solubilité, il précipite et cristallise sous la forme d'un réseau hexagonal stable énergétiquement, créant ainsi un NTC. La décomposition des hydrocarbures étant exothermique et la cristallisation du carbone endothermique, il existe alors un gradient de température dans la particule métallique qui perpétue le mécanisme. Ensuite, si l'interaction catalyseur-substrat est faible, les hydrocarbures se décomposent à la surface de la nanoparticule de métal, le carbone diffuse à travers celle-ci et le NTC se crée à sa base, désolidarisant celle-ci du substrat. La croissance continue tant que la nanoparticule est apte à interagir avec les hydrocarbures et s'arrête quand elle est totalement couverte de carbone en excès : c'est la croissance par la pointe (Figure II.4 (a)). Dans le cadre de la croissance par la base (Figure II.4 (b)), qui correspond à notre cas, l'interaction catalyseur-substrat est forte et le NTC « nouveau-né » ne parvient pas à pousser la particule. La croissance a donc lieu au sommet de la nanoparticule, en premier lieu sous forme de dôme (la configuration la plus favorable énergétiquement sur particule sphérique) puis devient progressivement cylindrique sur le socle formé par la particule, d'où la notion de croissance par la base. Le nombre de feuillets des NTC dépend de la taille des particules catalytiques, qui elle-même dépend principalement de la température de vaporisation du catalyseur [171]. Les NTC mono-feuillets (single-wall carbon nanotubes, SWCNT) seront favorisés par des particules de quelques nanomètres, tandis que les NTC multi-feuillets (multi-wall carbon nanotubes, MWCNT) seront favorisés par des particules de plusieurs dizaines de nanomètres.

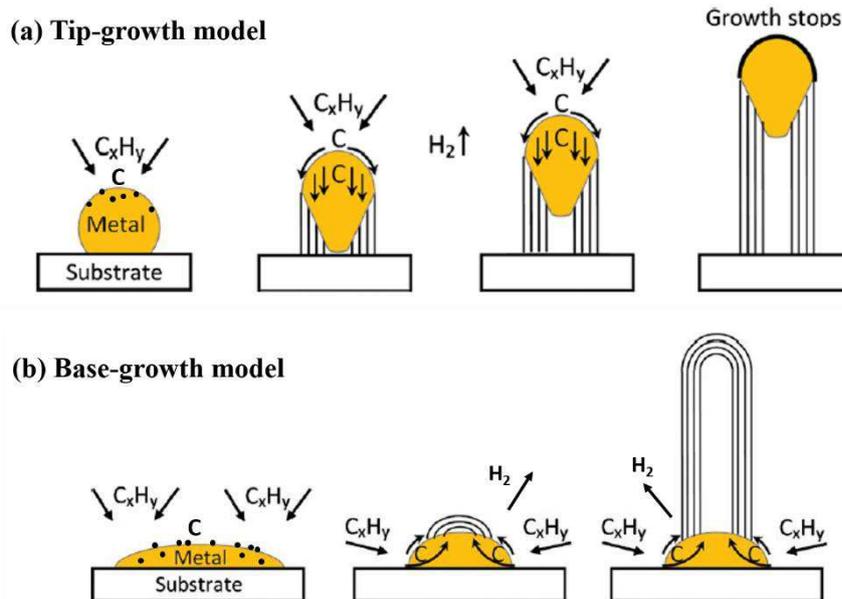


Figure II.4 – Principes de croissance de NTC communément acceptés.

(a) Croissance par la pointe, (b) croissance par la base. Schéma adapté de [170]

3.2. Montage expérimental

3.2.1. Configuration statique

Notre réacteur pour la synthèse CVD en configuration statique est présenté en Figure II.5. La bande de tissu de verre qui sert de substrat, de longueur finie, est posée sur une plaque de quartz fixe dans le réacteur qui consiste en un tube de quartz horizontal de 10 cm de diamètre interne et de 1,20 m de long inséré dans un four électrique tubulaire (Carbolite) de 60 cm de longueur effective chauffée (3 zones de chauffe, chacune avec son propre régulateur et son thermocouple). La solution catalytique de ferrocène/xylène est injectée par l'extrémité du tube via une seringue dont la vitesse de pompe est contrôlée. Un bi-injecteur permet ensuite d'introduire simultanément les gaz et la solution catalytique. Ce bi-injecteur agit comme un spray (partie entourée sur la Figure II.5), les gaz transportant les gouttelettes de la solution au sein du tube de quartz. Les sous-produits et les espèces chimiques en phase vapeur n'ayant pas réagi sont évacués par l'autre extrémité du tube. Rappelons que dans notre cas, les sources de carbone proviennent du gaz acétylène C_2H_2 et du solvant de la solution catalytique, le p-xylène, le fer étant notre métal catalyseur. Le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres massiques (Bronkhorst).

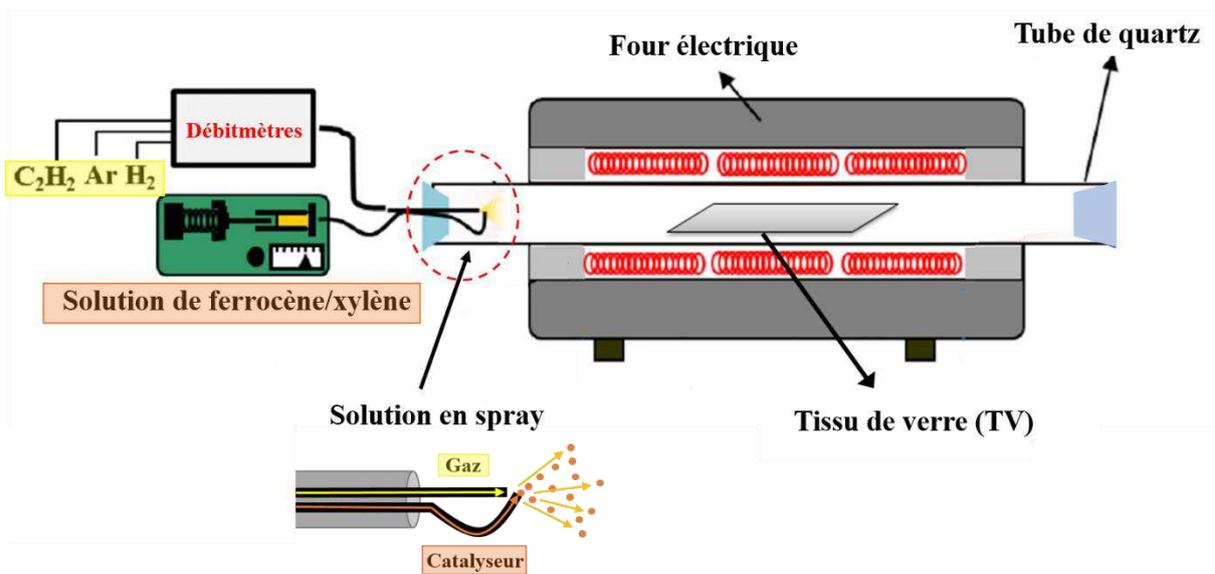


Figure II.5 – Dispositif expérimental du laboratoire pour la synthèse CVD en configuration statique

3.2.2. Configuration continue

Le dispositif précédent est également utilisable en dynamique grâce à un système motorisé et d'un support muni de poulies qui permettent de dérouler le tissu de façon continue, et donc sur de grandes longueurs si désiré. Le montage est présenté en Figure II.6. En actionnant le moteur, le tissu vierge se déroule de son support et rentre dans le réacteur à l'extrémité opposée à celle de l'injection catalytique. Le système de poulies permet au tissu de faire demi-tour dans le tube et en ressort revêtu de NTC. L'hybride NTC-TV est alors ré-enroulé sur le support du moteur.

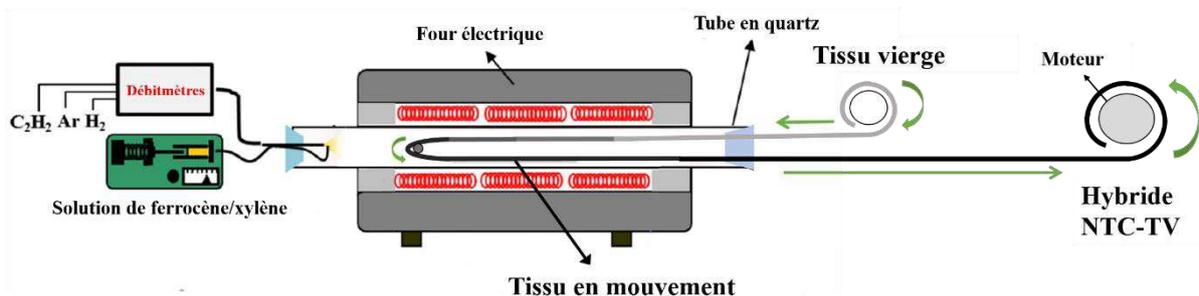


Figure II.6 – Dispositif de CVD du laboratoire en configuration continue

En premier lieu, il est nécessaire de comprendre l'influence des paramètres de CVD en statique. Si la synthèse CVD en général dépend de nombreux paramètres tels que le choix de l'hydrocarbure, du catalyseur, la température, le flux des gaz, la géométrie du réacteur, la nature

du substrat, etc, dans le cadre de ces travaux de thèse nous nous concentrerons sur la température et les flux de gaz, les autres paramètres cités étant déjà fixés. En effet, le four est spécifiquement conçu pour des réacteurs tubulaires de notre gabarit. De plus, nous conserverons les réactifs et le substrat utilisés dans le cadre du projet 3CAH pour nous assurer la reproductibilité des résultats.

3.3. Etude paramétrique de la CVD en statique

3.3.1. Influence du flux de C_2H_2

Notre système CVD comporte deux sources de carbone : le solvant xylène contenu dans la solution catalytique et le gaz acétylène. A débit d'injection du catalyseur fixe, le flux d'acétylène déterminera la quantité finale de carbone apporté dans l'enceinte réactionnelle, et influera inévitablement sur la quantité de NTC synthétisés sur le tissu. Pour vérifier cela, des synthèses ont été effectuées en absence et en présence d'acétylène injecté à 0,3 L/min. En l'absence d'acétylène, le xylène contenu dans la solution catalytique devient alors la seule source de carbone. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

T = 650°C

Ar : 1,2 L/min

H₂ : 0,3 L/min

Ferrocène/p-xylène : 12 mL/h pendant 15 min (= durée de la synthèse)

La morphologie du tissu après synthèse sans acétylène est comparée à celle du tissu après synthèse avec acétylène injecté à 0,3 L/min dans la Figure II.7. Sans acétylène (figure (a)), les NTC ont une densité suffisante pour recouvrir toute la surface des fibres mais ne forment pas des franges denses comme c'est le cas pour une synthèse avec acétylène (figure (b)). Sans acétylène, les NTC croissent de manière ondulée et désordonnée, et ont une longueur d'environ 2,5 μm (longueur estimée à partir de l'épaisseur de la « coque » formée par le halo de NTC autour des fibres « noyaux », sans tenir compte des ondulations et enchevêtrements des NTC). Au contraire, en présence d'acétylène les NTC suivent une croissance très dense, ordonnée, radiale et rectiligne autour des fibres et ont des longueurs 2 à 4 fois plus élevées, i.e. entre 5 et 10 μm . Ainsi, introduire l'acétylène comme source de carbone supplémentaire permet de largement augmenter la densité de NTC produits (le taux dépendra des conditions expérimentales), mais également leur longueur. Cette haute densité est rendue possible par la géométrie rectiligne, quasi 1D des NTC, qui permet d'accueillir sur une surface donnée plus de

NTC de la sorte que de NTC ondulés et enchevêtrés. Il y aurait ainsi une corrélation entre la densité, la géométrie et l'agencement spatial des NTC sur les fibres de verre dans le cas d'une croissance homogène. Injecter l'acétylène avec le xylène est donc une condition primordiale pour obtenir une haute densité de NTC avec une architecture ordonnée, que le xylène seul ne peut produire. Cette conclusion est en adéquation avec les résultats reportés précédemment par notre équipe sur plaque de quartz (Li et al. [172]).

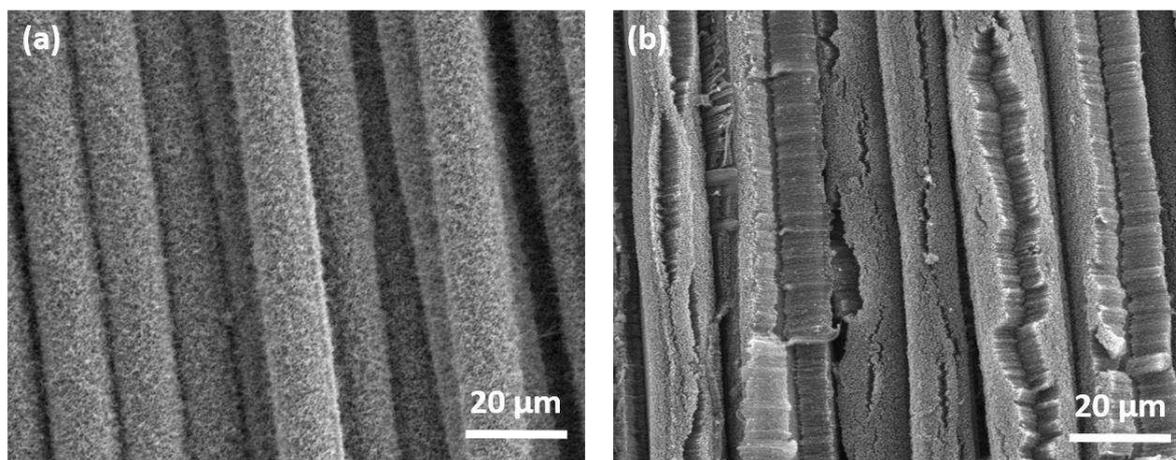


Figure II.7 – Morphologies du tissu (a) après synthèse sans acétylène et (b) avec acétylène injecté à 0,3 L/min

Pour analyser les espèces chimiques in situ dans les conditions de synthèse, des spectres de masse ont été réalisés dans les conditions de CVD suivantes :

T = 650°C

Ar : 1,2 L/min

H₂ : 0,3 L/min

C₂H₂ : 0,3 L/min

Ferrocène/p-xylène : 30 mL/h

Le capillaire de mesure est inséré en sortie de réacteur. Des relevés sont effectués à plusieurs étapes, i.e. à chaque ajout de gaz (après 5 min de stabilisation après injection) et à différents temps après injection de la solution catalytique, donc dans les conditions de synthèse. Les résultats sont reportés en Figure II.8, divisés en deux graphes pour plus de lisibilité.

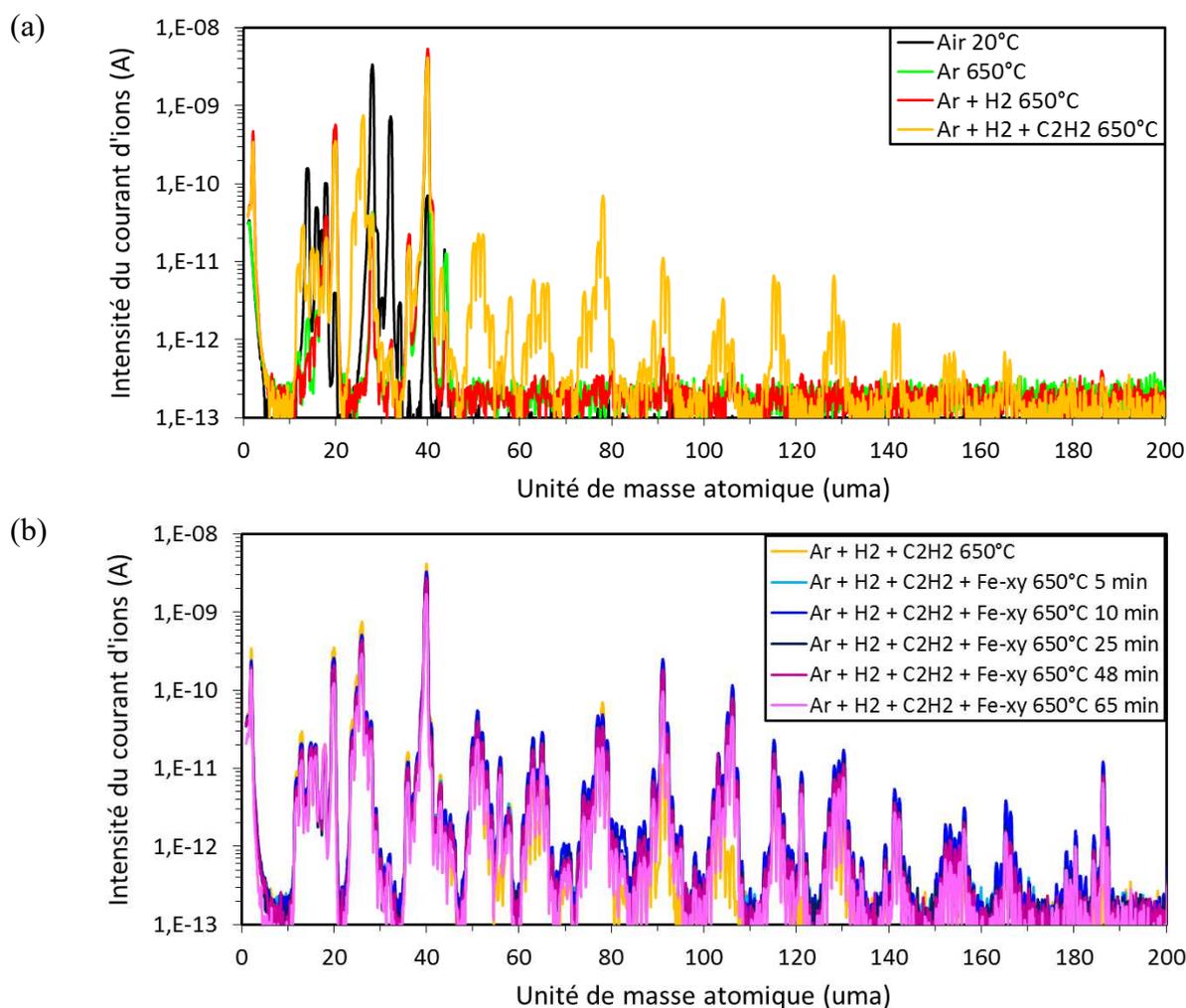


Figure II.8 – Spectres de masse réalisés dans des conditions de CVD en statique dans le tube de quartz. (a) influence de l'introduction d'une source carbonée, (b) influence de l'introduction du précurseur catalytique

Examinons dans un premier temps les courbes du graphe (a). Chauffer l'enceinte à 650°C sous argon (m/z principal = 40) permet de diminuer les traces d'eau ($m/z = 18$) et d'air de façon plus générale ($m/z = 28, 32, 14, 16, 18$ notamment). L'ajout de dihydrogène intensifie naturellement le pic associé à $m/z = 2$ d'un ordre de grandeur. L'introduction de l'acétylène ($m/z = 26$) complexifie grandement le spectre ; de nombreux pic apparaissent et sont associés à la décomposition de cette source de carbone. Ainsi, l'acétylène se transforme notamment en méthane ($m/z = 17$), benzène ($m/z = 78$), toluène ($m/z = 92$), styrène ($m/z = 104$), indène ($m/z = 116$) et naphtalène ($m/z = 128$). Les espèces chimiques détectées et leurs pics associés sont rassemblés dans la Table II.2.

Table II.2 – Espèces chimiques et rapports m/z associés en spectrométrie de masse

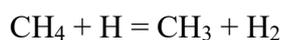
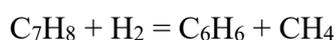
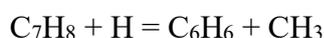
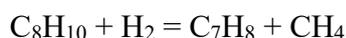
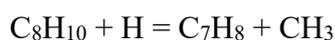
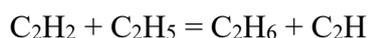
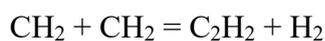
Nom de l'espèce	Formule brute	m/z (par intensité relative décroissante)
Air	-	28, 32, 14, 16, 40, 29, 20, 18, 34
Argon	Ar	40, 20, 36, 18, 38
Eau	H ₂ O	18, 17, 16, 20, 19
Méthane	CH ₄	16, 15, 14, 13, 12, 17
Acétylène	C ₂ H ₂	26, 25, 13, 24, 27, 12, 14, 28
Benzène	C ₆ H ₆	78, 52, 51, 50, 77, 39, 79, 76, 38
Toluène	C ₇ H ₈	91, 92, 50, 39, 65, 51, 63, 90, 27, 38, 93
Styrène	C ₈ H ₈	104, 103, 78, 51, 77, 50, 105, 39
Xylène	C ₈ H ₁₀	91, 106, 105, 39, 51, 77, 27, 78, 92, 107
Indène	C ₉ H ₈	116, 115
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128
Ferrocène	Fe(C ₅ H ₅) ₂	186, 121, 56

Après introduction de la solution catalytique (graphe (b) de la Figure II.8), le pic du ferrocène et du xylène apparaissent (186 uma et 106 uma respectivement) tandis que les autres pics restent aux mêmes positions (donc réfèrent aux mêmes espèces) mais leur intensité gagne un à deux ordres de grandeur du fait de l'apport supplémentaire en carbone par le xylène dans la phase gazeuse.

La spectrométrie de masse combinée à l'étude cinétique chimique permet de mieux comprendre le rôle du xylène et de l'acétylène, que de nombreuses études rapportent. Benson et Shaw [173] ont d'abord proposé un modèle réactionnel pour la décomposition du propylène, du toluène et du xylène. Par la suite, d'autres équipes l'ont adapté en proposant des séries détaillées de réactions pour mieux comprendre le procédé de décomposition des espèces réactives [174]–[178]. En particulier, Gail et Dagaut [179] ont présenté un mécanisme détaillé de 1175 réactions faisant intervenir 160 espèces chimiques différentes. De ce modèle, Li et al. de notre équipe ont proposé un mécanisme réduit de 322 réactions impliquant 88 espèces, pour mettre en lumière les processus de décomposition du xylène et de l'acétylène [172]. Dans leurs conditions expérimentales (synthèses à 800°C sous un flux de xylène de 0,002 L/min et d'acétylène de 0,05 L/min), il a été montré que l'acétylène augmente le taux de décomposition du xylène de 16,1%, et favorise la décomposition du benzène (73,3%) et du toluène (42,2 %). De plus, la

présence de l'acétylène permet de réduire la concentration en benzène dans la phase gazeuse, un avantage précieux d'un point de vue environnement et sécurité.

Quelques exemples de réactions relatives à la décomposition de l'acétylène, du toluène et du xylène sont proposés ci-dessous :



3.3.2. Influence du flux de H₂

La configuration de notre procédé implique que le système n'est pas parfaitement étanche. D'après le spectre de masse de la Figure II.8, le milieu réactionnel contient une fraction d'oxygène ($m/z = 32$), qui s'avère être utile pour renforcer l'activité du catalyseur et sa durée de vie en empêchant la formation de carbone amorphe à la surface du catalyseur. En revanche, une quantité trop importante d'oxygène sera néfaste à la croissance des NTC car contribuera à l'oxydation des particules de métal catalytiques et à la consommation des hydrocarbures pour former du CO et CO₂ [180]. L'hydrogène permet de jouer un rôle de gaz à la fois protecteur et réducteur, en limitant l'oxydation des particules de métal catalyseur et en supprimant les impuretés en surface de celles-ci [181].

Des investigations sur l'influence du dihydrogène ont donc été réalisées dans les conditions de synthèse. Pour cela, quatre flux de dihydrogène ont été testés : 0 L/min, 0,15 L/min, 0,30 L/min et 0,45 L/min, les autres conditions expérimentales étant les suivantes :

T = 650°C

Ar : 1,2 L/min

Ferrocène/p-xylène : 12 mL/h pendant 15 min.

Les morphologies obtenues sans H₂, à 0,3 L/min et 0,45 L/min sont reportées en Figure II.9. Sans H₂, le tissu a seulement pris une coloration grise très pâle, indiquant l'absence de NTC sur celui-ci. Dès 0,15 L/min, le tissu devient noir et la présence de NTC est confirmée au MEB (non représenté sur la Figure II.9). En augmentant le flux d'H₂ à 0,3 L/min, la densité de NTC augmente de nouveau mais diminue à 0,45 L/min.

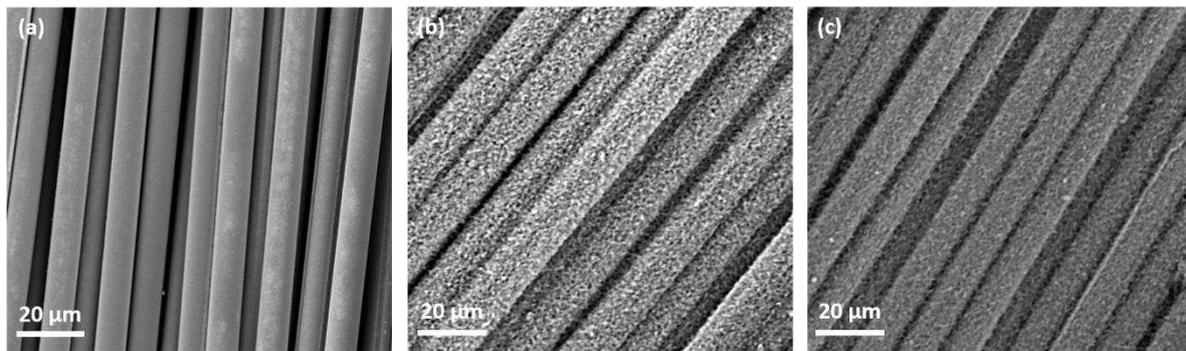


Figure II.9 – Tissus après synthèse CVD à différents flux de H₂ : (a) 0 L/min, (b) 0,30 L/min, (c) 0,45 L/min

Le dihydrogène a été reporté dans la littérature comme étant particulièrement utilisé lorsque la source de carbone provient d'un hydrocarbure liquide, comme dans notre cas le xylène [182], [183] et l'acétylène [181], mais aussi pour des hydrocarbures gazeux comme le méthane [184]. Les résultats de la Figure II.9 sont en accord avec les études d'autres équipes (sur substrat de verre) qui montrent que l'absence de H₂ ne favorise pas la croissance des NTC, et qu'à flux croissant de H₂, la quantité et la qualité des NTC augmente jusqu'à un certain flux critique au-delà duquel la quantité de NTC diminue, avec en parallèle une augmentation de produits carbonés associés à la formation de suie [183], [185]–[187]. Wasel et al. suggèrent qu'il y a un phénomène de compétition dans le réacteur entre les différentes espèces intermédiaires intervenant dans la formation des NTC et de la suie notamment. Le rôle de l'hydrogène pour la production de NTC par CVD serait alors de réguler la carbonisation spontanée pour que la formation de suie ne prédomine pas sur la formation plus lente des NTC. Xiong et al. ajoutent que l'hydrogène maintient l'activité des particules de catalyseur. Si la concentration de la source de carbone est trop élevée, le phénomène de décomposition sera prédominant par rapport à la précipitation du carbone sur les nanoparticules métalliques. Cela peut causer la désactivation des particules catalytiques et donc empêcher la diffusion des espèces carbonées, limitant ainsi la croissance des NTC et engendrant un excès de carbone amorphe [188]. Une autre

conséquence d'une concentration trop élevée en H_2 est la reversion du carbone produit en hydrocarbure, ce qui est contre-productif pour la synthèse de NTC [189].

Dans notre cas, le flux d'hydrogène optimal est de 0,3 L/min parmi les conditions étudiées. C'est donc cette valeur qui sera utilisée pour les synthèses ultérieures.

3.3.3. Influence de la température

La température est un paramètre essentiel pour la synthèse CVD car dépendent d'elle la réactivité du catalyseur, mais aussi le rendement final de NTC, la pureté des NTC, leur géométrie et la cinétique de croissance [190]. La température du réacteur doit être suffisamment élevée, pour permettre la décomposition du gaz carboné et parce qu'elle favorise la présence de sites actifs en surface des particules de catalyseur ainsi que la cristallinité des NTC (les NTC monofeuillets sont par exemple synthétisés à environ $900^\circ C$), mais suffisamment faible pour éviter une surproduction de carbone amorphe, mais également dans une optique d'optimisation de procédé et pour ne pas dégrader les propriétés du tissu. Des précédents travaux de notre équipe sur la CVD de NTC sur tissu de verre [130] montre qu'il est possible de déposer des NTC sur les fibres dès $550^\circ C$, température relativement faible comparée à celles reportées dans la littérature qui s'étendent de $650^\circ C$ à $1050^\circ C$, avec le ferrocène comme précurseur et le xylène comme gaz carboné [172], [191], [192]. Du fait de l'architecture relativement complexe de notre substrat tissé, et pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques de celui-ci, nous choisissons de faire varier la température de dépôt autour de $650^\circ C$. Deux températures ont été testées : $600^\circ C$ et $650^\circ C$. Les essais de synthèse ont révélé une moins bonne reproductibilité des résultats pour les tests à $600^\circ C$, toutes autres conditions égales par ailleurs. En effet, seulement 2 des 5 synthèses à $600^\circ C$ ont abouti à une croissance homogène comme le montre la Figure II.10 (a), les 3 autres n'ont qu'initié un début de croissance et les germes présents sont répartis de façon inhomogène sur les fibres (Figure II.10 (b)). A $650^\circ C$, la morphologie obtenue (c-d) est similaire à celle de la Figure II.10 (a), et avec une meilleure reproductibilité : 5 des 6 synthèses ont abouti à une morphologie de ce type. A plus faible température, les espèces ne sont pas suffisamment réactives pour se décomposer et l'activité des particules métalliques n'est pas maximale, d'où le plus faible rendement de NTC.

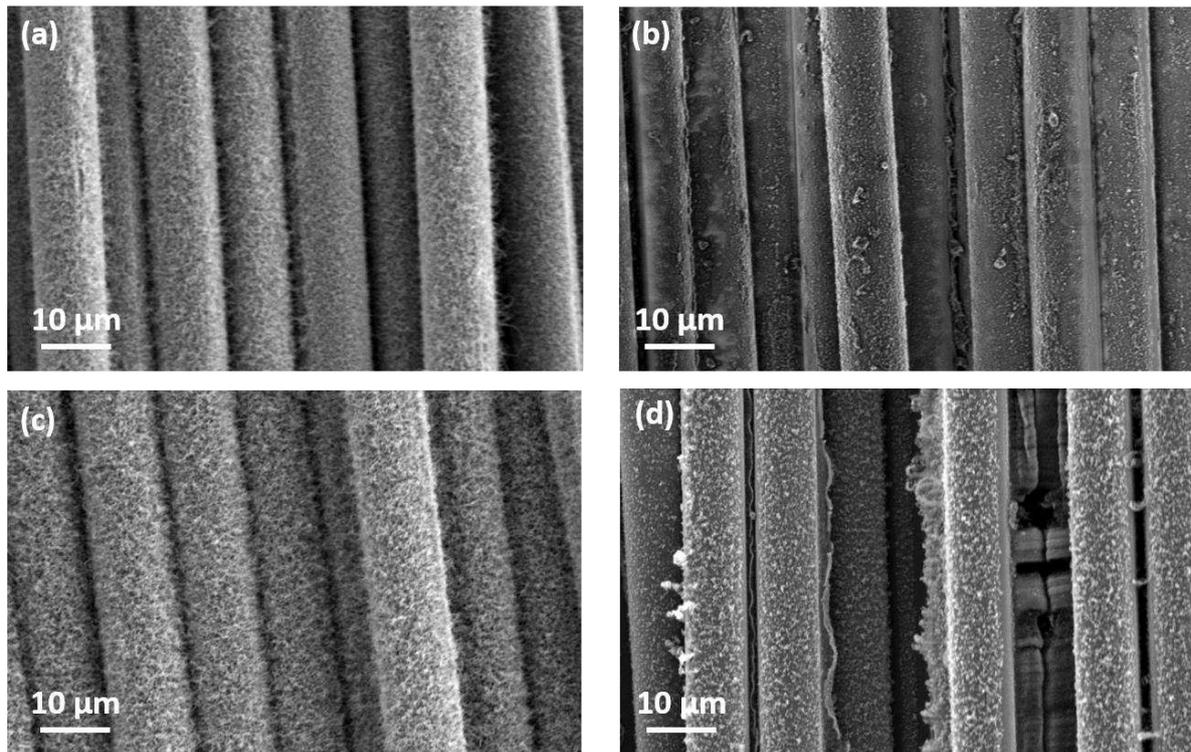


Figure II.10 – Morphologies obtenues pour des synthèses CVD à (a-b) 600°C et à (c-d) 650°C

Si l'on ne prend en compte que les synthèses réalisées avec succès, les deux températures testées n'engendrent pas de différence flagrante en termes de morphologie de NTC obtenus, sur notre substrat tissu en configuration statique. Dans une optique de production grande échelle, et pour compenser l'exposition réduite du tissu aux espèces réactives dans la configuration dynamique, il reste préférable de travailler à 650°C. C'est donc la température choisie pour les essais sur le système continu.

4. Optimisation du procédé CVD de synthèse de nanotubes de carbone en continu

L'intérêt majeur de notre dispositif, du fait de sa configuration, est de démontrer la possibilité de synthétiser des NTC sur de grandes longueurs de tissu en continu et de ne pas se limiter à des longueurs finies. Dans cette optique, des paramètres spécifiques au procédé continu ont été examinés : les points d'injection des espèces réactives, le temps de séjour du tissu dans l'enceinte réactionnelle, et un traitement du tissu.

4.1. Injection transversale de la solution catalytique

4.1.1. Description du montage et suivi de la réaction par spectrométrie de masse

Nous avons complexifié la géométrie d'un tube en y greffant des capillaires. Ainsi, 3 capillaires transversaux ont été ajoutés sur la partie centrale du tube comme il est montré en Figure II.11. La présence de ces capillaires rend possible l'injection de la solution catalytique ailleurs qu'à une extrémité du tube, rapprochant ainsi les espèces chimiques du tissu substrat. Les capillaires sont par ailleurs greffés sur la section centrale du tube et donc la plus réactive car directement en contact avec la zone chauffée à la température souhaitée. Pour des raisons pratiques et du fait de sa géométrie particulière, ce nouveau réacteur a été fabriqué en acier inoxydable. Le tube principal fait 10 cm de diamètre intérieur, de longueur 115 cm (la longueur effective chauffée reste la même i.e. 60 cm car fixée par la géométrie du four). Les 3 capillaires transversaux ont un diamètre interne de 9 mm sur une longueur de 14,5 cm, et sont espacés de 15 cm à partir du centre du tube. Notons que le tissu est placé de telle sorte que les sorties des trois capillaires soient entre les deux pans du tissu. Remarquons également que le tube permet également l'injection transversale des gaz, mais cette voie ne sera pas explorée dans ces travaux de thèse dans un souci de garder le flux le plus laminaire possible et apte à transporter les espèces réactives d'un bout à l'autre du tube. L'injection des gaz se fait donc toujours par l'extrémité du tube, et l'atomisation des gouttes de précurseur a lieu un peu plus loin dans le tube selon la position de l'injecteur transversal.

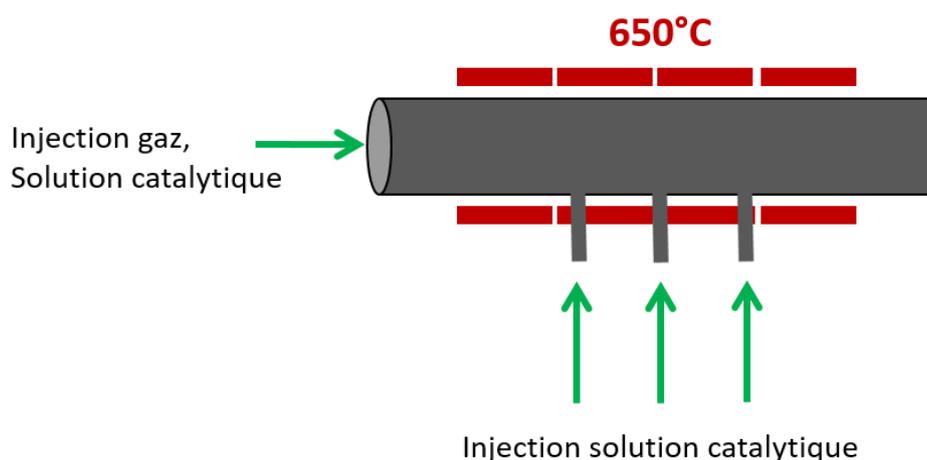


Figure II.11 – Schéma de l'architecture du tube réactionnel avec capillaires transversaux

Notre dispositif ne nous permettant pas de réaliser plusieurs spectres de masse simultanément en différents points, les relevés ont été faits aux différentes positions à des temps successifs. 11 relevés ont été effectués sous atmosphère $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ entre 5 min et 65 min après le début de l'injection du catalyseur à l'entrée du tube, en alternant la position de la sonde de mesure entre a, b et c, comme le montre le schéma en Figure II.12.

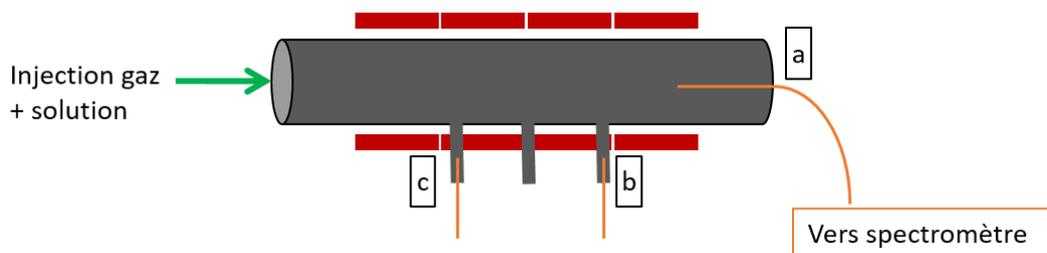


Figure II.12 – Illustration des positions de la sonde de mesure pour la réalisation des spectres de masse

La Figure II.13 reporte un échantillon des spectres de masse relevés, un pour chaque position de relevé a, b et c à différents temps dans le tube à capillaires en acier inoxydable. Les spectres apparaissent comme identiques à celui effectué dans le tube simple en quartz ajouté au graphique pour référence (mêmes pics aux mêmes intensités), indiquant que la nature du tube n'influence pas la composition de la phase gazeuse dans la zone réactive d'intérêt.

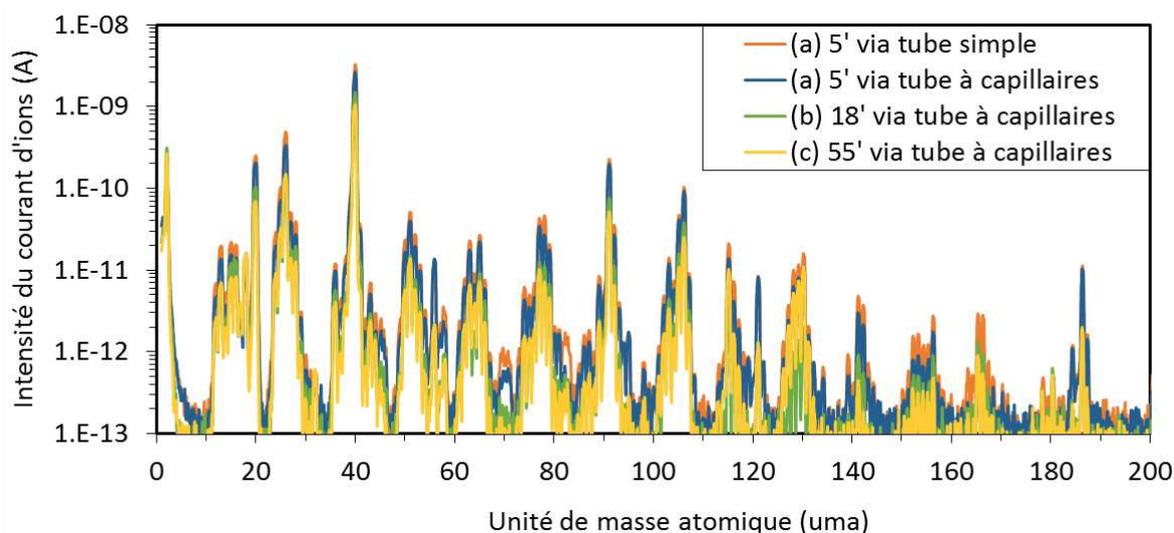


Figure II.13 – Spectres de masse sous atmosphère $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ pour le tube simple et pour le tube à capillaires à différents temps d'injection et positions de relevés

4.1.2. Comparaison des morphologies obtenues par les injections axiale et transversales

Deux niveaux de comparaison seront effectués ici : injection catalytique axiale (A) / transversale (T) et injection transversale simple / double. Les gaz sont injectés à l'extrémité du tube dans les proportions choisies pour la CVD continue définies précédemment. La température de synthèse est toujours de 650°C. Définissons le temps de séjour dans le réacteur comme la durée qu'un point donné du tissu passe dans la partie chaude du réacteur avant de ressortir de celui-ci. Pour cette étude, la vitesse d'avancée du tissu est fixée à 30 cm/min. En considérant une longueur réactionnelle effective de 55 cm (1 aller), le temps de séjour correspondant à cette vitesse est de 3 min 40 s pour 1 aller-retour. Les durées de déroulement sont calculées de telle sorte que chaque bande test fasse au moins 2 m de longueur, longueur qui permet d'effectuer les caractérisations physico-chimiques ainsi que la fabrication de 3 composites de 6 plis de dimensions $10 \times 7,5 \text{ cm}^2$. Désormais, nous nous référerons à l'injection axiale comme la position A, et par les capillaires transversaux comme positions T1, T2 et T3 de gauche à droite selon le schéma de la Figure II.14. Les notions de « face extérieure » et « face intérieure » sont également introduites sur ce schéma.

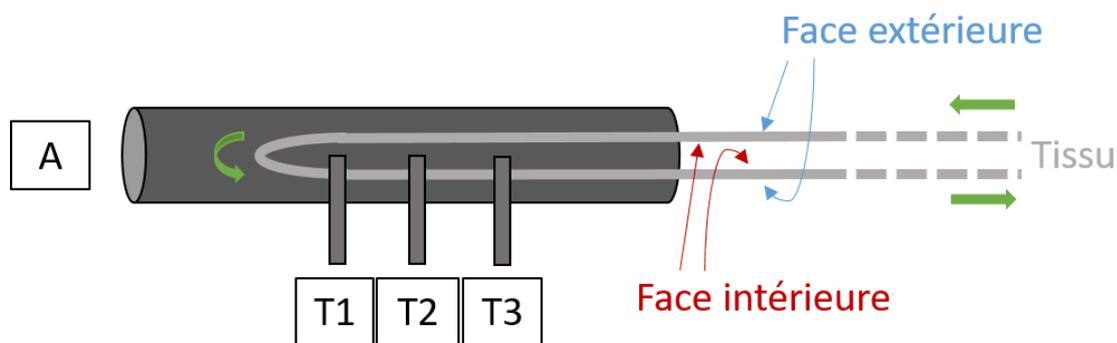


Figure II.14 – Positions pour l'injection de la solution catalytique par rapport au tissu déroulant

Dans un premier temps, nous avons préparé le système avec deux seringues contenant le précurseur catalytique, la principale réglée pour injecter dans l'axe (position A) à 49 mL/h et la seconde au niveau du capillaire transversal T1 à 12 mL/h. Notons que les débits d'injection sont volontairement déséquilibrés pour éviter un excès de catalyseur qui ne serait pas consommé. La Figure II.15 reporte les morphologies obtenues à l'issue de la synthèse continue avec

injection axiale seule (figures a et b pour les faces extérieure et intérieure respectivement) et injection axiale + transversale T1 (c et d). En injection axiale simple, nous obtenons une morphologie très inhomogène et peu dense des deux côtés du tissu, même si la densité semble légèrement meilleure du côté intérieur du tissu. Dans cet exemple, le taux de NTC déterminé par ATG est d'environ 1 %m. L'ajout un injecteur transversal à plus faible débit d'injection (4 fois plus faible) suffit à doubler la quantité de NTC (2,2 %m). Si la densité de NTC a effectivement augmenté (sans être maximale), la morphologie reste inhomogène surtout en face extérieure où les NTC se regroupent en mèches. Sur la face intérieure, on observe à la fois des zones où les NTC relativement homogènes d'environ 2 μm de long restent bien autour des fibres (figure (d) à gauche) et des zones de « rideaux » de NTC pouvant atteindre 10 μm de long (figure (d) à droite). Ainsi, l'ajout d'une source d'injection catalytique transversale, même à faible débit, est bénéfique pour augmenter le taux de NTC. Il n'a cependant qu'un rôle minime sur l'homogénéité du dépôt. En effet, probablement à cause de l'absence de spray directement en sortie du capillaire (l'injecteur transversal n'est pas couplé avec l'injecteur des gaz), l'atomisation du précurseur n'est pas facilitée et il en résulte un dépôt de plus grosses gouttes sur les fibres de verre, conduisant in fine à la croissance des NTC en amas et en mèches. Remarquons par ailleurs qu'il est important d'ajuster la profondeur des injecteurs transversaux. En effet, si l'injecteur est inséré de manière décentrée par rapport à la largeur du tissu, on risque de n'avoir de NTC que sur une moitié du tissu.

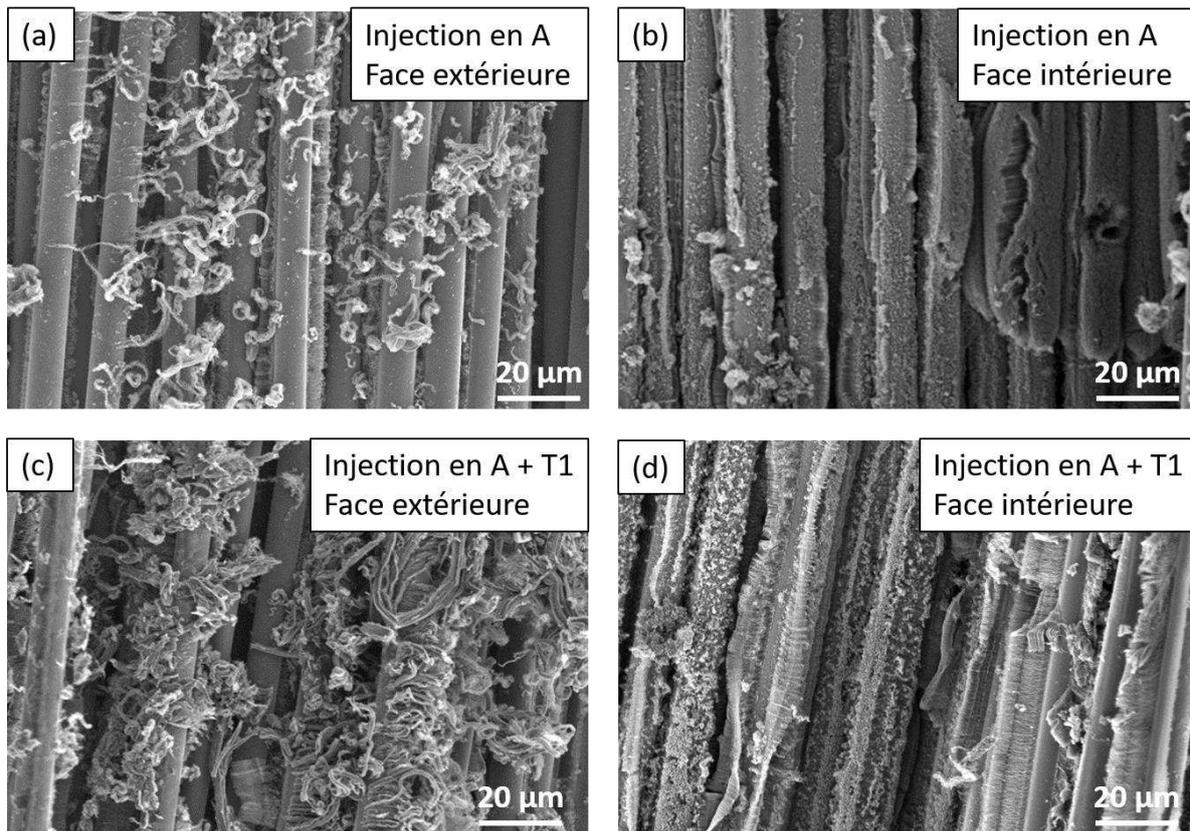


Figure II.15 – Clichés MEB de tissus revêtus de NTC issus de synthèses continues dans le tube avec capillaires transversaux. (a et b) : Faces extérieure et intérieure respectivement dans le cas d'une injection catalytique en position A. (c et d) : Faces extérieure et intérieure du tissu d'une synthèse dans les mêmes conditions + injection transversale en position T1.

Etudions maintenant les résultats de synthèse via injections transversales. La Figure II.16 présente des clichés MEB relatifs à une synthèse au cours de laquelle l'injection de la solution catalytique se fait uniquement transversalement, en mono-injection en T1 (a et b) et en bi-injection en T1 et T2 (c et d). Les seringues utilisées sont réglées pour injecter la solution à 25 mL/h chacune. En mono-injection, on observe en face extérieure (a) seulement un début de croissance sur les fibres de verre (quelques dizaines de nm), avec des hétérogénéités localisées sur lesquelles des NTC ont crû préférentiellement. Sur la face intérieure (b), la croissance a été plus effective (la surface des fibres est davantage recouverte de NTC) malgré la persistance des hétérogénéités. On constate également sur les deux faces que des franges denses de NTC ont crû entre les fibres, de longueur comprise entre 2 et 5 µm selon la face considérée. En bi-injection, on retrouve cette différence de densité entre la face extérieure (c) et intérieure (d). Sur cette dernière, les NTC recouvrent toute la surface des fibres de verre du fait de l'apport

supplémentaire en carbone par la deuxième seringue. Les rideaux denses de NTC entre les fibres de verre sont toujours présents, un peu plus longs que dans le cas d'une mono-injection, de 5 à 8 μm . En revanche, particulièrement sur la face extérieure (c), les NTC ont crû de façon compacte et en amas. Ce phénomène ainsi que celui de la croissance hétérogène constatée dans ce type de synthèse, peuvent s'expliquer par la méthode d'injection utilisée. Rappelons qu'en injection transversale, la solution catalytique entre directement dans le réacteur sous forme de goutte et n'est pas pulvérisée sous forme de micro ou nano gouttes du fait de l'absence de spray. Les particules métalliques sont donc de plus grandes dimensions sur le substrat, conduisant à la croissance de NTC de diamètre plus important ou en amas. En bi-injection transversale, davantage de particules métalliques se déposent sur le substrat, accentuant ce phénomène d'agglomération.

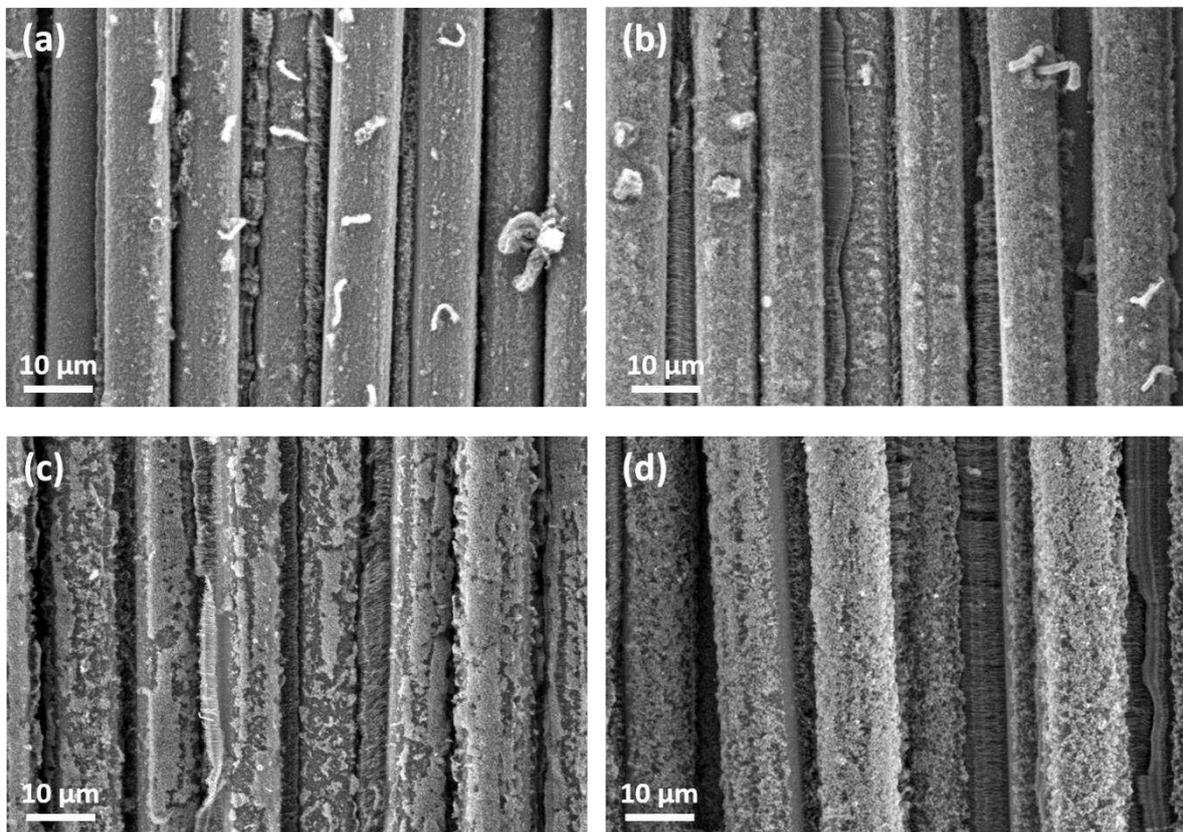


Figure II.16 – Clichés MEB d'une synthèse CVD au cours de laquelle l'injection de la solution se fait uniquement via les capillaires transversaux. En position T1 (a) face extérieure et (b) intérieure, en positions T1 + T2 (c) face extérieure et (d) intérieure.

Des tests ont également été réalisés avec l'injecteur en position T3, soit la plus proche de la sortie du réacteur. Au cours de cette synthèse, nous avons constaté que le précurseur catalytique

était visible sous sa forme liquide sur les parois internes du tube, signe que le précurseur n'a pas eu le temps de se décomposer dans le réacteur avant d'être transporté vers la sortie par les gaz. Les tissus résultant de cette configuration ont présenté un aspect gris foncé, encore brillant, attestant de la très faible quantité de NTC déposés (par opposition à un aspect noir, mat et opaque dans le cas d'un tissu à NTC denses). L'éloignement de la position T3 par rapport aux sources des gaz ne permet pas la bonne interaction du ferrocène et du xylène avec l'acétylène et l'hydrogène dans la phase gazeuse. Les positions les plus pertinentes pour les injections transversales sont donc les positions T1 et T2.

Enfin, nous nous sommes interrogés sur la raison d'une croissance préférentielle sur la face intérieure du tissu. Une possible explication serait que les espèces réactives sont en majorité « confinées » entre les deux pans du tissu, concentrant ainsi leur utilité sur la surface du tissu la plus proche, et limitant donc les pertes sur les parois du tube.

4.1.3. Influence du temps de séjour du tissu dans le milieu réactionnel

Il est rapporté dans la littérature qu'allonger le temps de réaction favorise l'activité du catalyseur et donc un meilleur taux de conversion de l'acétylène en NTC [193], [194]. Nous avons ajouté des poulies au support pour pouvoir faire un aller-retour supplémentaire dans le tube, et donc doubler le temps de séjour du tissu dans celui-ci sans changer la vitesse d'avancée. Le dispositif est montré en Figure II.17. Dans cette configuration, le tissu subit un temps de séjour deux fois plus long dans le réacteur et est donc exposé plus longtemps aux espèces réactives. Ainsi, à une vitesse d'avancée de 30 cm / min, tout point du tissu subit un temps de séjour d'environ 7 min 20 s pour deux allers-retours contre 3 min 40 s pour un aller-retour. Cette méthode vise donc à favoriser la densité et la longueur des NTC sur les fibres de verre.

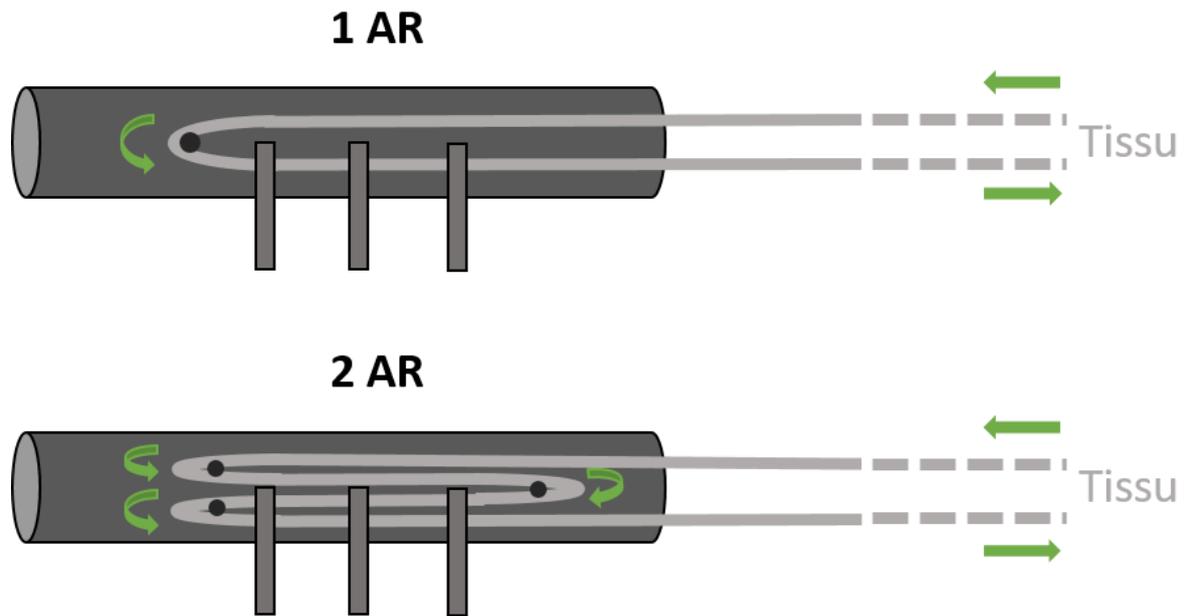


Figure II.17 – Dispositif de synthèse CVD continue en configuration 1 aller-retour (1 AR) et 2 allers-retours (2 AR)

La Figure II.18 montre un exemple de morphologies obtenues pour une synthèse en configuration 1 aller-retour (a pour face extérieure et b pour face intérieure) et 2 allers-retours (c et d). Tous les autres paramètres de synthèses sont identiques par ailleurs. Dans le cas d'un aller-retour simple, la densité de NTC est bien plus élevée sur la face intérieure que sur la face extérieure. La face intérieure présente des NTC homogènes tandis que la face extérieure ne possède que des NTC épars et en filaments en surface, avec des rideaux de NTC visibles entre les fibres plus en profondeur. Le taux global est de 1,3%_m. Dans l'autre cas, qui correspond à un temps de séjour 2 fois plus long, les NTC ont crû de façon très dense et homogène des deux côtés, et le taux de NTC s'élève à 3,5%_m soit 2,7 fois plus élevé que pour un aller-retour simple. L'utilisation du mode 2 allers-retours semble donc efficace pour au moins doubler le taux de NTC désiré.

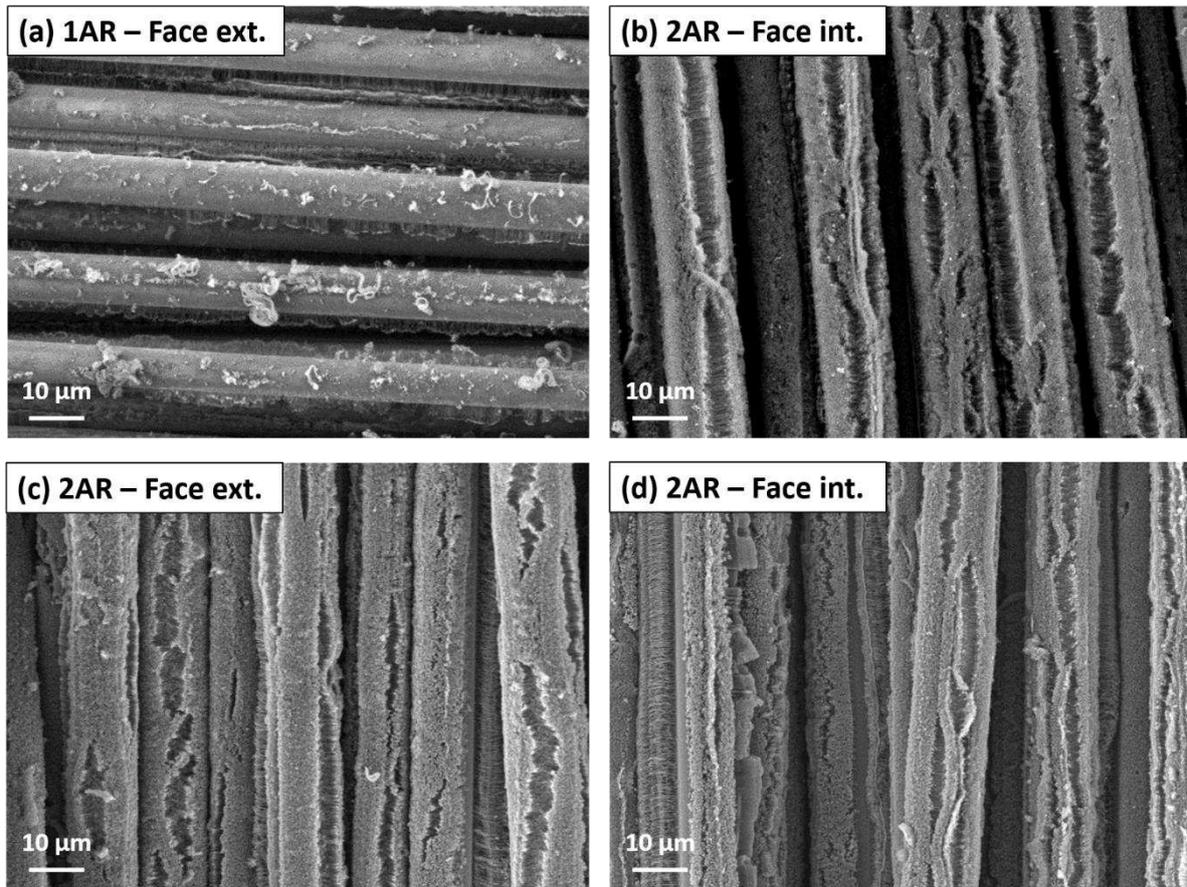


Figure II.18 – Morphologies de tissus avec NTC après croissance CVD en configuration 1 aller-retour (a et b) et 2 allers-retours (c et d). Les faces extérieures sont dans la colonne de gauche (a et c), et les faces intérieures dans la colonne de droite (b et d).

Cette configuration possède néanmoins un inconvénient. En effet, l'ajout de poulies pour réaliser le deuxième aller-retour crée de nouvelles contraintes mécaniques pour le tissu autour de celles-ci, provoquant parfois un blocage du tissu et donc nuisant à la bonne fluidité du déroulement du tissu. L'effet de ces contraintes a des répercussions sur la qualité du dépôt des NTC, comme il est montré sur le cliché MEB de la Figure II.19. Du fait de la forte tension qui existe dans le tissu à cause de cette configuration, à certains endroits les NTC sont écrasés par les poulies et la morphologie globale devient très hétérogène. Les NTC se retrouvent arrachés des fibres (perte d'adhésion) ou forment des amas compacts. De ce fait, même si cette méthode est efficace pour augmenter le taux de NTC sans modifier les quantités d'espèces chimiques injectées, la conception de notre procédé dans cette configuration mériterait d'être réajustée afin de diminuer les contraintes mécaniques subies par le tissu. Dans l'optique d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur, il existe toujours la solution de diminuer drastiquement la vitesse d'avancée du tissu. Cette méthode pose néanmoins l'inconvénient d'être chronophage

et très consommatrice en produits réactifs, d'où l'orientation préférentielle vers une amélioration mécanique du dispositif.

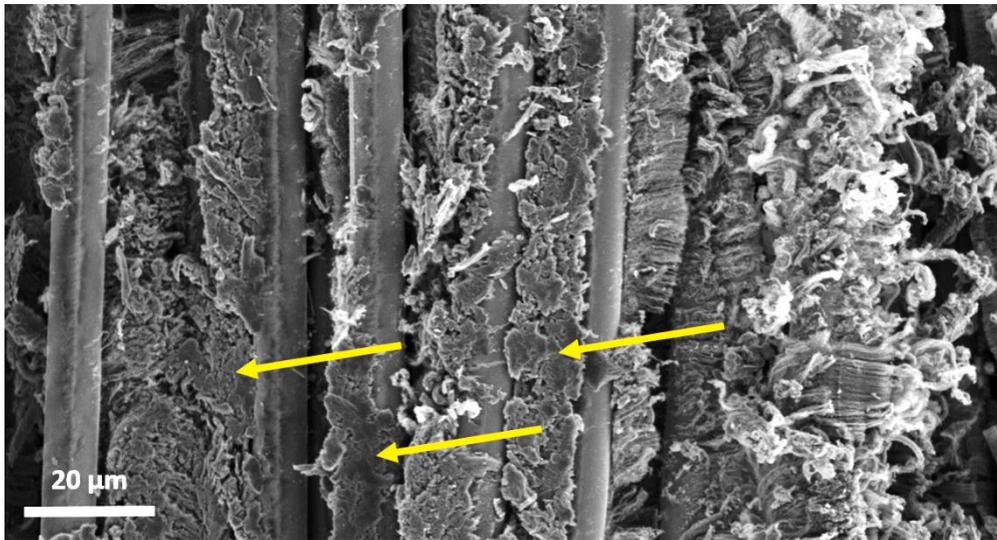


Figure II.19 – Cliché MEB de NTC issus d'une croissance CVD continue sur TV sur système configuré pour 2 allers-retours dans le tube. Des exemples de zones avec NTC écrasés par les poulies sont désignés par les flèches jaunes.

4.2. Optimisation du procédé de dépôt

Nous revenons ici à l'utilisation du tube simple : les gaz et la solution catalytique sont injectés sous forme de spray dans l'axe du tube via l'une de ses extrémités, comme rappelé sur le schéma de la Figure II.20.

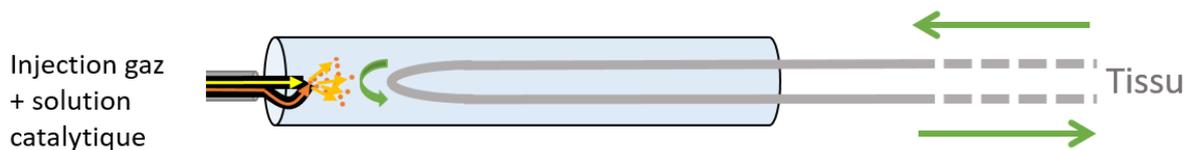


Figure II.20 – Schéma du montage CVD continu avec injection des gaz et de la solution catalytique dans l'axe du tube

4.2.1. Traitement du tissu

Lors d'une étude réalisée au sein de l'équipe en amont de cette thèse, il a été trouvé une méthode favorisant l'homogénéité du dépôt de NTC sur le tissu. En raison d'un potentiel dépôt de brevet sur cette méthode, elle ne pourra être décrite en détail dans ce manuscrit, mais implique de préchauffer le tissu vierge à 630°C sous air en présence de « l'homogénéisant ». La vitesse d'avancée est fixée à 60 cm/min et la durée calculée pour obtenir la longueur de tissu traité désirée. Une fois le prétraitement fait, le tissu est ré-enroulé sur son support avant d'être réinstallé en condition de synthèse. Le traitement, lui consiste simplement à utiliser l'homogénéisant pendant la synthèse continue.

La Figure II.21 présente les spectres de masse relevés à 9, 60 et 88 min après le début de l'injection de la solution catalytique sous atmosphère Ar + H₂ + C₂H₂ à 650°C, en présence de l'homogénéisant et sans pour comparaison. Si les spectres avec et sans homogénéisant sont identiques jusqu'à 110 uma, on peut constater qu'en présence de l'homogénéisant, les espèces chimiques de masse atomique > 110 disparaissent, notamment les hydrocarbures « lourds » comme l'indène (116 uma) et le naphthalène (128 uma). Le rôle de l'homogénéisant peut être vu comme un « filtre » favorisant la décomposition de l'acétylène et du xylène en espèces de masses atomiques relativement légères telles que le benzène, le toluène et le styrène. Notons par ailleurs que la composition chimique et la concentration des espèces restent les mêmes quel que soit le moment du relevé, comme remarqué précédemment.

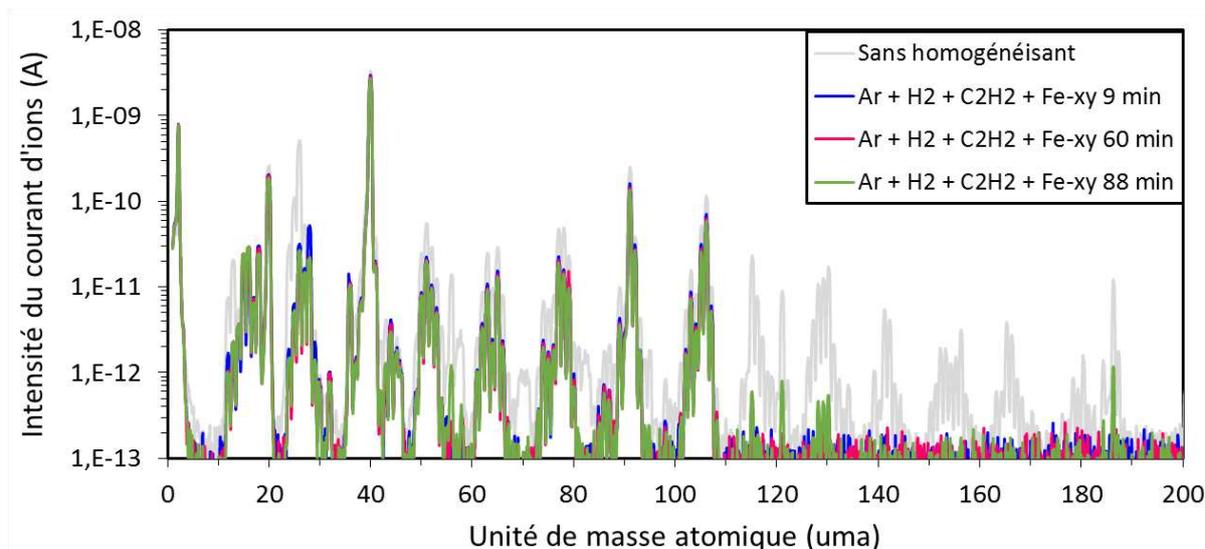


Figure II.21 – Spectres de masse relevés pendant une synthèse continue à 650°C en présence de l’homogénéisant, avec injection des espèces réactives dans l’axe du tube sous forme de spray

4.2.2. Influence du traitement du tissu sur la morphologie des nanotubes

Quatre conditions relatives à la présence de l’homogénéisateur dans le réacteur ont été testées, en gardant les conditions d’injections suivantes identiques pour les 4 cas :

T = 650°C

Ar : 1,2 L/min

H₂ : 0,3 L/min

C₂H₂ : 0,3 L/min

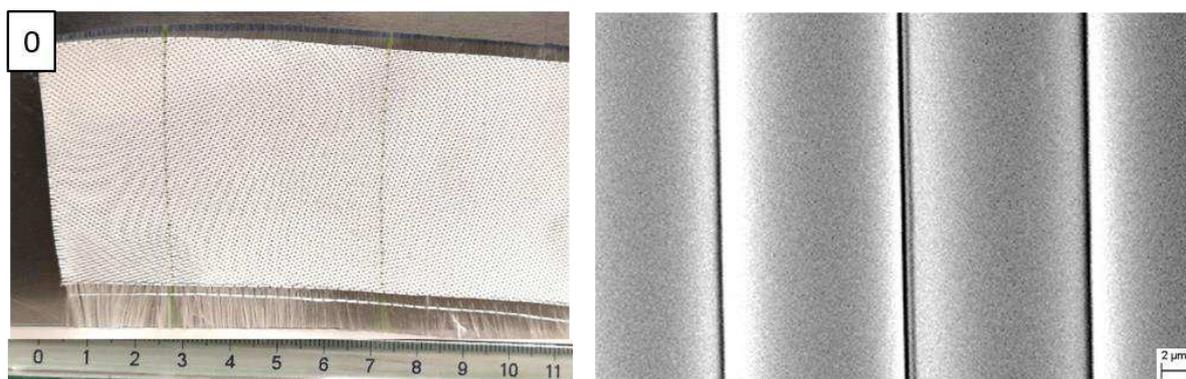
Ferrocène/p-xylène : 30 mL/h

Le prétraitement avec l’homogénéisant est celui décrit dans la partie 4.2.1. Les quatre conditions liées à l’homogénéisant sont rassemblées dans la Table II.3 suivante :

Table II.3 – Description des conditions expérimentales testés en lien avec l'utilisation de l'homogénéisant

Condition	Prétraitement avec l'homogénéisant	Synthèse avec l'homogénéisant
A	Oui	Oui
B	Oui	Non
C	Non	Oui
D	Non	Non

Après synthèse suivant les différentes conditions mentionnées ci-dessus, 4 morphologies de dépôt et de NTC sont obtenues. Elles sont rassemblées dans la Figure II.22 suivante. Les photographies permettent de visualiser la morphologie globale des NTC à l'échelle du tissu (échelle macroscopique), tandis que les clichés MEB permettent d'observer plus précisément l'agencement de ces NTC autour des fibres. Les clichés relatifs au tissu vierge sont rajoutés pour référence (0).



(suite des figures page suivante)

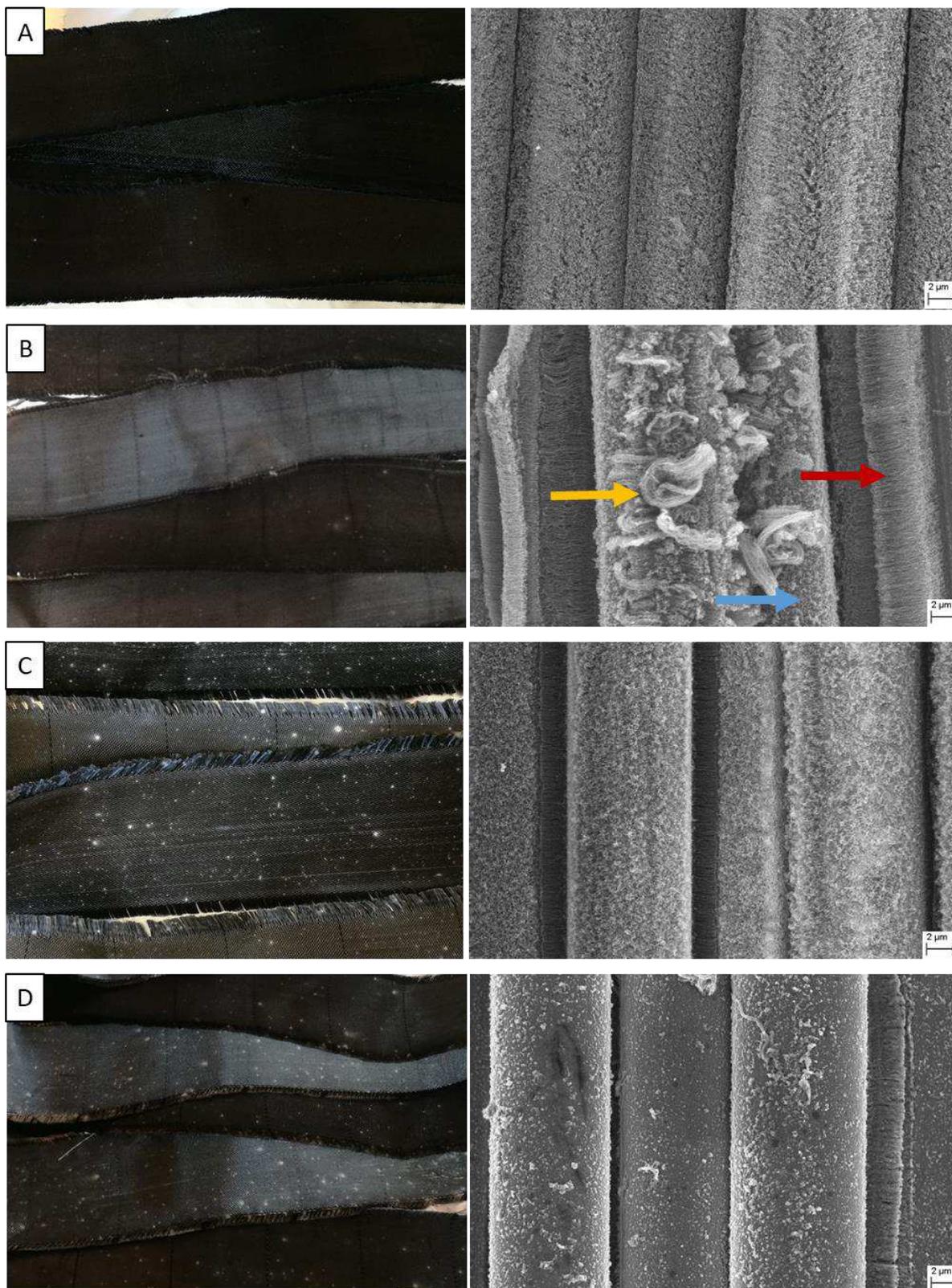


Figure II.22 – Morphologies macroscopiques (colonne de gauche) et microscopiques (colonne de droite) obtenues pour les différentes configurations de synthèse impliquant le traitement homogénéisant

La condition A (homogénéisant pendant le prétraitement et la synthèse) permet d'obtenir un tissu dense et homogène autant d'un point de vue macroscopique que microscopique. En effet, les deux faces du tissu sont d'un noir opaque et uniforme sur toute la longueur du tissu. A l'échelle microscopique, les NTC recouvrent toute la surface de chaque fibre, à la façon d'un duvet dense. Les fibres de verre ne sont plus visibles directement. Les NTC y ont une longueur uniforme, que l'on peut déterminer connaissant le diamètre d'une fibre « nue ».

La condition B (homogénéisant pendant le prétraitement mais pas la synthèse) permet d'obtenir un tissu homogène des deux faces à l'œil nu, mais de densité différente, la face intérieure étant plus dense que la face extérieure. Si la densité est confirmée à l'échelle microscopique (totalité de la surface des fibres recouverte par les NTC), l'apparente homogénéité macroscopique est contredite à l'échelle microscopique. En effet les NTC croissent de façon désordonnée : ils sont sur certaines zones très courts, de l'ordre d'une dizaine de nm (flèche bleu), ou forment des amas longs d'une dizaine de μm (flèche jaune), ou forment des « rideaux » qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de μm de long (flèche rouge). Si la longueur des NTC varie selon les endroits observés, la densité de NTC reste néanmoins suffisamment élevée pour recouvrir les fibres dans leur globalité.

La condition C (homogénéisant pendant la synthèse seulement) permet d'obtenir un tissu de même densité des deux faces, mais ponctué de petites taches claires où il y a moins de NTC. A l'échelle microscopique, les NTC sont globalement répartis de façon relativement dense et homogène autour des fibres, mais à un niveau moindre que pour la condition A. Les NTC sont ici moins longs et moins nombreux que pour la condition A. On retrouve par ailleurs des zones où les NTC sont agencés en rideaux.

La condition D (homogénéisant non impliqué) résulte en un tissu plus dense en NTC en face intérieure, et ponctué de petites taches claires sur les deux faces. A l'échelle microscopique, on peut voir que la densité de NTC est très faible sur les fibres et qu'ils sont très courts (une dizaine de nm), avec ponctuellement des rideaux denses de quelques μm de long entre les fibres.

De ces constats, on peut déduire les effets de l'homogénéisant sur la croissance des NTC sur le tissu. En comparant les conditions A et B, on peut conclure que l'utilisation de l'homogénéisant pendant la synthèse permet de parfaitement homogénéiser la germination des NTC sur toute la

surface disponible des fibres de verre. En comparant les conditions B et C d'une part et C et D d'autre part, on peut conclure que l'utilisation de l'homogénéisant pendant la synthèse permet d'obtenir le même niveau de densité et d'homogénéité des NTC des deux côtés du tissu. Enfin, en comparant les conditions A et C d'une part et B et D d'autre part, il semble que l'utilisation de l'homogénéisant pour le prétraitement « prépare » la surface du tissu permettant une croissance dense de NTC, soit en détruisant toute trace d'impureté ou d'ensimage sur les fibres, soit en déposant des espèces chimiques promouvant la croissance des NTC sur toute la surface offerte par les fibres. Des analyses XPS complémentaires ont été engagées et mériteraient d'être approfondies pour confirmer ces hypothèses. Ainsi, selon le choix des conditions expérimentales liés à l'homogénéisant, on peut contrôler la morphologie des NTC et l'ajuster selon nos besoins. Si le mécanisme d'action de l'homogénéisation n'a pas encore été clairement identifié, il a largement contribué à la stabilisation et à la reproductibilité des synthèses CVD réalisées avec notre système.

4.2.3. Influence du temps de séjour du tissu dans le milieu réactionnel par variation de la vitesse d'avancée du tissu

Pour cette étude, les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la partie précédente, en configuration 1 aller-retour. On fait varier la vitesse du moteur utilisé pour dérouler le tissu aux valeurs rassemblées dans la Table II.4 avec les temps de séjour correspondants.

Table II.4 – Vitesses d'avancée du tissu testées et temps de séjour correspondants pour 1 aller-retour dans le réacteur

Vitesse d'avancée du tissu	Temps de séjour
30 cm /min	3 min 40 s
40 cm /min	2 min 45 s
60 cm /min	1 min 50 s
80 cm /min	1 min 23 s

Pour une série de synthèses donnée, i.e. pour une série dont le seul paramètre variant est la vitesse d'avancée du tissu, la morphologie des NTC reste la même, mais la densité et la longueur des NTC changent légèrement. Les clichés de la Figure II.23 montrent des exemples de morphologies obtenues successivement par accélération de la vitesse d'avancée. Comme

supposé intuitivement, plus la vitesse est rapide, plus le temps de séjour dans le réacteur est court, et donc moins de NTC il y a sur le tissu (teinte allant du noir au gris). La variation de taux massique de NTC n'est cependant pas linéaire avec la vitesse d'avancée. On note également qu'à vitesse élevée (80 cm/min), le tissu est moins homogène macroscopiquement comme l'atteste la présence de points blancs répartis aléatoirement sur le tissu. Ces points blancs sont des zones où il n'y a quasiment pas de NTC et existent du fait du nombre réduit de sites catalytiques en surface des fibres qui ont eu le temps de se former lors du passage du tissu dans la zone réactive. En moyenne, passer de 30 cm/min à 40 cm/min réduit le taux de NTC de 30%, doubler la vitesse de 40 cm/min à 80 cm/min réduit le taux de NTC de 50 à 75%. Ces chiffres sont illustrés à l'aide d'un exemple de courbes d'ATG tirées de synthèses successives à différentes vitesses d'avancée, en Figure II.24. Pour vérifier que le dépôt est bien homogène sur toute la longueur de chaque segment de tissu, les mesures d'ATG ont été effectuées en début et en fin de bande (typiquement de 3 m de long). Si des écarts sont constatés, de mesures supplémentaires sont relevées notamment au milieu de la bande. Les barres d'erreur de la Figure II.24 montrent que les écarts de concentration en NTC dans les différentes zones du tissu sont relativement faibles et que le dépôt est homogène sur les longueurs synthétisées.



Figure II.23 – Clichés de tissus revêtus de NTC après synthèse par CVD continue, pour des vitesses de 30cm/min, 60cm/min et 80cm/min.

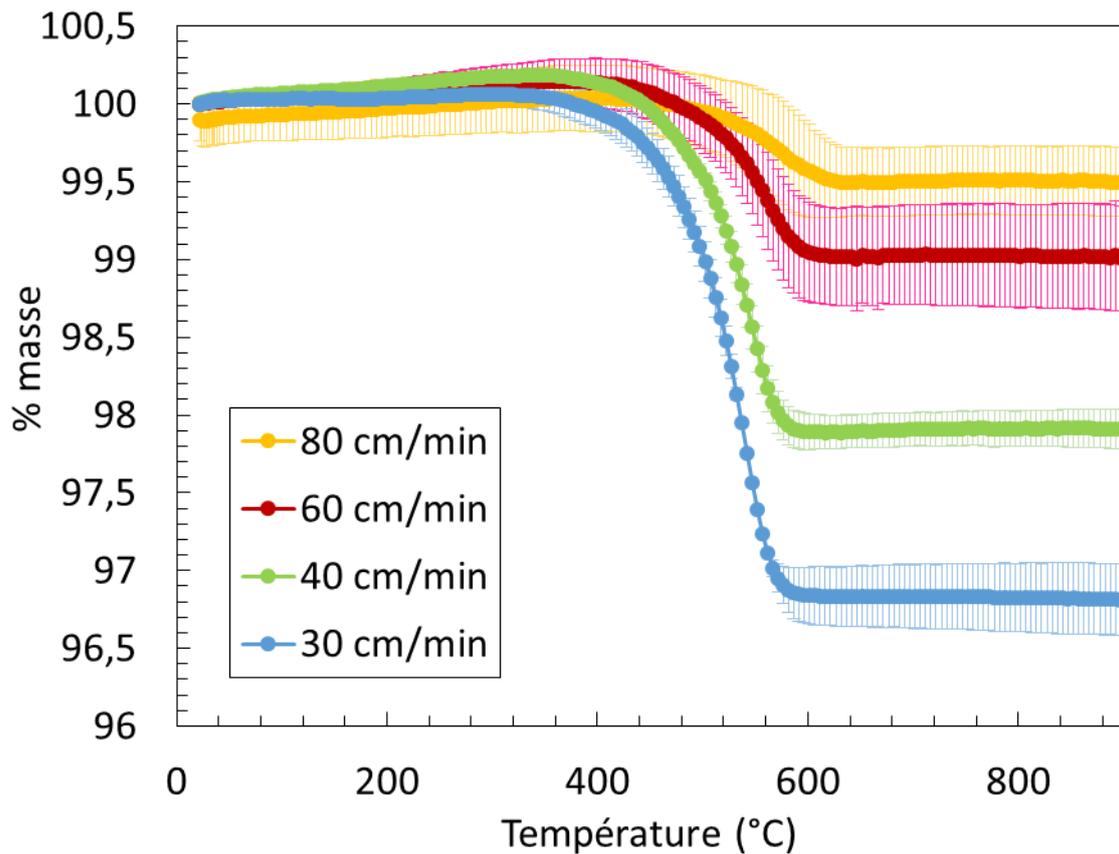


Figure II.24 – Courbes d’ATG de synthèses successives à différentes vitesses d’avancée. Le taux de NTC est déterminé par la hauteur du plateau.

5. Conclusions

Dans ce chapitre ont été exposées les études sur la croissance de nanotubes sur le tissu de verre pour la réalisation des composites absorbants radar.

Les NTC synthétisés par CVD par mes soins résultent d’études paramétriques en statique puis en dynamique, afin de contrôler la morphologie des NTC et les taux déposés sur le tissu de verre de façon reproductible. L’influence des gaz C_2H_2 et H_2 ainsi que l’influence de la température ont été investiguées. Le dépôt de NTC sur les fibres ne peut se faire sans H_2 , qui permet l’activation des particules catalytiques. La quantité de NTC augmente avec le flux de H_2 , mais ce flux ne doit cependant pas dépasser une certaine valeur au risque de favoriser la formation d’espèces carbonées autres que des NTC. La valeur optimale pour notre système est de 0,3 L/min. L’ajout de C_2H_2 permet de densifier drastiquement les NTC sur les fibres ainsi

qu'augmenter leur longueur. Enfin, une température de synthèse de 650°C permet une meilleure reproductibilité des résultats qu'à 600°C où les espèces sont moins réactives. La température favorise par ailleurs la cristallinité des NTC.

A l'issue de cette étude en mode statique, des conditions expérimentales ont été choisies pour être appliquées en mode dynamique. Pour optimiser la CVD en continu, nous avons d'abord eu l'idée d'utiliser un tube auquel ont été greffés sur sa partie centrale 3 capillaires transversaux, afin de multiplier les localisations des sources d'injection des espèces réactionnelles. L'injection du précurseur catalytique transversalement favorise la croissance des NTC mais ne participe que peu à l'homogénéisation de la croissance, du fait du découplage de l'injecteur de la solution avec celui des gaz, qui diminue l'effet de l'atomisation du précurseur qui se retrouve donc en plus grosses particules sur les fibres de verre, conduisant à des NTC en paquets. Un prétraitement et un traitement ont été introduits comme homogénéisant la croissance des NTC. Selon l'utilisation ou non de cet homogénéisant et la vitesse d'avancée du tissu, quatre types de morphologies ont pu être générées de façon reproductible. La morphologie des NTC, aussi bien macroscopique (homogénéité globale) que microscopique (agencement des NTC autour des fibres), a ainsi pu être contrôlée. Des composites sont alors fabriqués à partir de ces tissus et caractérisés en vue d'évaluer leur propriétés électriques et diélectriques et enfin leurs performances en tant qu'absorbants radar. Ces études font l'objet des prochains chapitres.

Chapitre III – Propriétés des composites nanochargés pour absorption micro-ondes

1. Introduction

A partir des tissus hybrides synthétisés dans le chapitre précédent, des stratifiés seront réalisés en vue de leur caractérisation diélectrique. Mais avant d'étudier l'influence de l'architecture particulière des NTC greffés sur le tissu de verre sur les propriétés diélectriques, des composites « modèles » NTC/époxy (sans renfort tissé) seront fabriqués à partir de NTC commerciaux aux caractéristiques intrinsèques différentes, pour comprendre comment celles-ci influent sur les propriétés macroscopiques des composites. En effet, les structures hybrides NTC-TV multi-échelles apportent un degré de complexification supplémentaire à la compréhension des phénomènes macroscopiques. Les publications sur de telles structures innovantes ciblent très majoritairement leurs propriétés mécaniques, et les études portant sur leur comportement diélectrique sont – à ma connaissance – quasi inexistantes. L'investigation des composites modèles permettra de mettre en lumière certaines corrélations entre la morphologie et les propriétés diélectriques qui seront ensuite utiles à l'analyse des stratifiés multi-échelles.

Ce chapitre sera donc divisé ainsi : nous exposerons en premier lieu la méthode de fabrication des composites à partir des différentes charges conductrices présentées au chapitre précédent (composites modèles et composites stratifiés hybrides multi-échelles). Dans un second temps, la morphologie de ces composites puis leurs propriétés électriques et diélectriques seront investiguées (conductivité et permittivité) et corrélées à leurs morphologies respectives. Ces caractérisations seront nécessaires pour évaluer le comportement en absorption des ondes électromagnétiques de tous ces composites.

2. Fabrication des composites

2.1. Matériaux

2.1.1. Matrice époxyde

La matrice polymère utilisée est un système époxyde commercial provenant de Resoltech (France) sous la dénomination 1080S. Cette résine haut module à faible réactivité et faible viscosité, notamment utilisée pour la fabrication de skiffs (bateaux à voile) et d'hélices d'avions et hélicoptères, est adéquate pour la fabrication de composites à renforts fibreux légers, rigides et hautes performances. Elle est par ailleurs adaptée à la fabrication de composites par drapage manuel, moulage par infusion ou injection, et s'utilise à température ambiante. Selon les applications visées, cette résine peut être utilisée sans recuit. Les propriétés mécaniques ne faisant pas partie des problématiques primordiales de cette thèse, nous l'utilisons sans réaliser l'étape du recuit. Le durcisseur utilisé en association avec la résine est celle de référence 1084, mélangés dans le ratio résine:durcisseur 100:33 en masse. Une liste de propriétés physiques des composants de cette matrice est donnée dans la Table III.1 et les formules topologiques associées sont représentées en Figure III.1. Figure III.1 – Formules topologiques de la résine époxy 1080S (gauche) et du durcisseur 1084 (droite) – Resoltech

Table III.1 – Propriétés de la matrice époxy 1080S / 1084

Température de transition vitreuse T_g	79°C (après 16h à 60°C)
Viscosité η	0,5 Pa.s
Module d'Young E	3,45 GPa
Masse volumique à 23°C	1,08 g/cm ³



Figure III.1 – Formules topologiques de la résine époxy 1080S (gauche) et du durcisseur 1084 (droite) – Resoltech

2.1.2. Nanotubes de carbone commerciaux

Trois types de NTC commerciaux ont été utilisés, de référence : TNM5 et TNSM5 de Timesnano (Chine) et NC7000 de Nanocyl (Belgique). Leurs propriétés respectives sont comparées dans la Table III.2 et leur morphologie au microscope électronique en transmission (MET) est présentée en Figure III.2. Les NTC Timesnano, 2 à 3 fois plus larges que ceux de Nanocyl, possèdent entre 20 et 30 feuillets contre environ 10 pour Nanocyl. Les NTC de Timesnano ont les mêmes propriétés (diamètre, surface spécifique et conductivité électrique) hormis leur longueur, et donc leur facteur de forme. Nous distinguerons par la suite les NTC Timesnano par leur longueur, en dénommant les plus longs L-Timesnano et les plus courts S-Timesnano.

Table III.2 – Propriétés physiques des NTC commerciaux utilisés

	Diamètre (nm)	Longueur (µm)	Facteur de forme (L/d)	Surface spécifique (m ² /g)	Conductivité électrique de la poudre (S/m)	Pureté (%m)
L-Timesnano TNM5	20 – 30	10 – 30	333 – 1000	> 110	10 ²	98
S-Timesnano TNSM5	20 – 30	0,5 – 2	17 – 100	> 120	10 ²	98
Nanocyl NC7000	9,5	1,5	158	250 – 300	10 ⁴	90

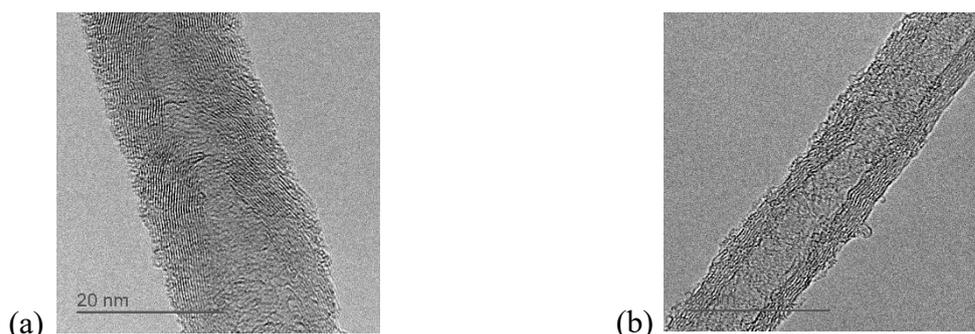


Figure III.2 – Clichés MET d'un NTC (a) Timesnano et (b) Nanocyl

Les spectres Raman pour chaque type de NTC, reportés en Figure III.3, présentent les deux pics caractéristiques d'une part du graphite et des vibrations tangentielle des atomes de carbone en hybridation sp² (pic G autour de 1600 cm⁻¹), et d'autre part des défauts ou du désordre (pic D à

environ 1330 cm^{-1} et D' à environ 1610 cm^{-1}) [195]. Pour quantifier la part de défauts ou la cristallinité des NTC, on peut calculer le rapport des intensités I_D/I_G , dont les résultats sont reportés dans la Table III.3. Tous les NTC ont des ratios $I_D/I_G > 1$, ce qui signifie que ces NTC possèdent plus de défauts qu'ils ne sont cristallins. Les ratios faibles observés sont caractéristiques des spectres Raman sur NTC multi-feuillets [196]. Comparés à des NTC mono-feuillets constitués d'une unique couche de graphène, les nombreuses couches de graphène constituant les NTC multi-feuillets augmentent la présence de défauts structuraux.

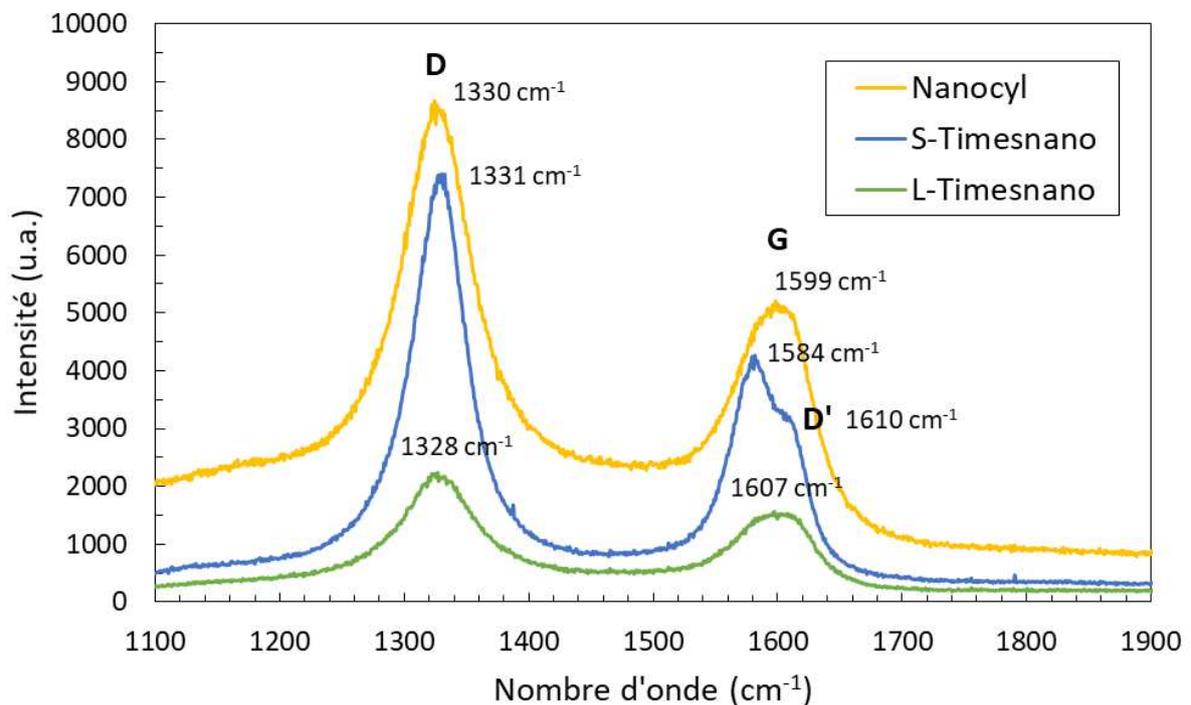


Figure III.3 – Spectres Raman des différents NTC commerciaux utilisés

Table III.3 – Ratios I_D/I_G des différents NTC

	Nanocyl	Timesnano courts	Timesnano longs
I_D/I_G	1,46	1,75	1,28

2.2. Fabrication des composites NTC/époxy

Rappelons ici que les NTC utilisés pour fabriquer ce type de composites sont les NTC commerciaux, utilisés tels quels à réception (sous forme de poudres). Le mélange NTC/époxy est préparé à l'aide d'un laminoir tri-cylindres (three-roll mill) de la marque EXAKT

(Allemagne), permettant de disperser les NTC dans la matrice époxy. Le principe de fonctionnement, illustré en Figure III.4, est le suivant : les trois rouleaux positionnés horizontalement (1-2-3), tournant à une certaine vitesse et dans des directions opposées deux à deux, entraînent le mélange à homogénéiser (pré-mélangé manuellement) et créent une force de cisaillement qui permet de casser les agrégats et de disperser les charges dans la matrice. Le mélange est ensuite récupéré sur un plateau (4) situé en aval des rouleaux, puis réinjecté entre les deux rouleaux en amont pour relancer un cycle d'homogénéisation. La vitesse de rotation est fixée à 50 tours par minute (rpm), et les espaces inter-rouleaux à 5 μm .

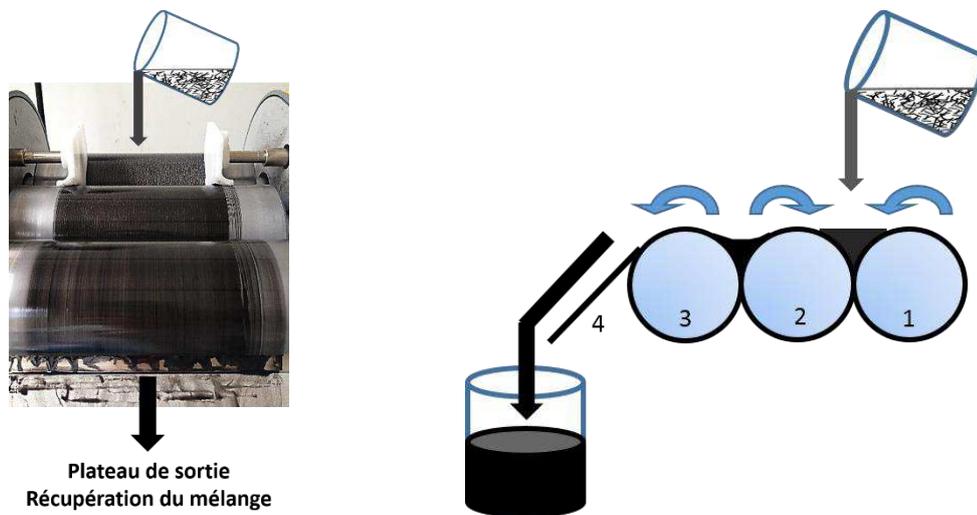


Figure III.4 – Photo (gauche) et schéma de principe (droite) du laminoir tri-cylindres utilisé pour disperser les charges dans la matrice polymère

Trois cycles sont effectués avant de récupérer le mélange, mais il convient d'ajuster ce nombre en fonction de l'aspect du mélange observé en sortie des rouleaux. En effet, selon les charges à disperser et leur affinité avec la matrice, une homogénéisation « macroscopique » peut s'effectuer rapidement (quelques minutes) ou plus progressivement et avec davantage d'assistance mécanique. En l'occurrence, l'homogénéisation s'est avérée plus aisée avec les NTC Timesnano pour deux raisons : le mélange était d'une couleur homogène quasiment dès le début, et fluide sans augmentation significative de la viscosité avec l'augmentation du taux de NTC. En revanche pour les NTC Nanocyl, l'homogénéisation a demandé plus de cycles et d'efforts mécaniques pour arriver à une dispersion satisfaisante. En effet, ces NTC présentaient beaucoup d'agrégats trop denses pour que la résine puisse les pénétrer et les séparer, résultant en une solution biphasée en sortie de rouleau comportant des zones riches en NTC et des zones

quasi dépourvues de NTC (résine visiblement transparente). Les amas ont dû être désagrégés manuellement sur le dessus des rouleaux à l'aide d'une spatule, pour faciliter leur entrée dans les interstices inter-rouleaux. Par ailleurs, une fois la désagrégation des amas engagée, la viscosité a augmenté très rapidement, si bien que la teneur maximale en NTC Nanocyl s'est avérée être de 2 %m. Une fois la dispersion jugée satisfaisante, celle-ci est récupérée sur le plateau en sortie des rouleaux puis versée dans un moule en acier inoxydable d'1 mm d'épaisseur préalablement enduit de deux couches de démoulant silicone (Loctite Frekote 700-NC, Henkel). Le moule est ensuite thermo-comprimé à 60°C pendant 2 heures à 7 bars, à l'aide d'une presse hydraulique (Pinette Emidecau Industries), puis la cuisson est terminée en étuve (France Etuves) à 60°C sous pression atmosphérique pendant 15 heures. Le cycle de cuisson est schématisé en Figure III.5 et une photographie d'échantillons fabriqués selon cette procédure sont présentés en Figure III.6. Notons qu'une surpression de 20 bar survient lorsque le moule rentre en contact avec les deux plateaux de la presse. Cette surpression ne dure pas et est immédiatement relâchée à la valeur consigne. Le cycle démarre lorsque la température des deux plateaux de la presse atteint la valeur consigne.

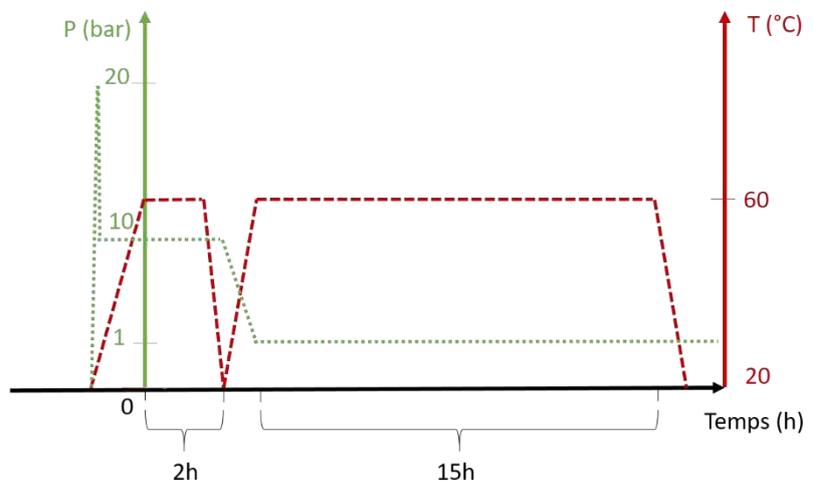


Figure III.5 – Presse hydraulique du laboratoire et cycle de cuisson des composites NTC/époxy

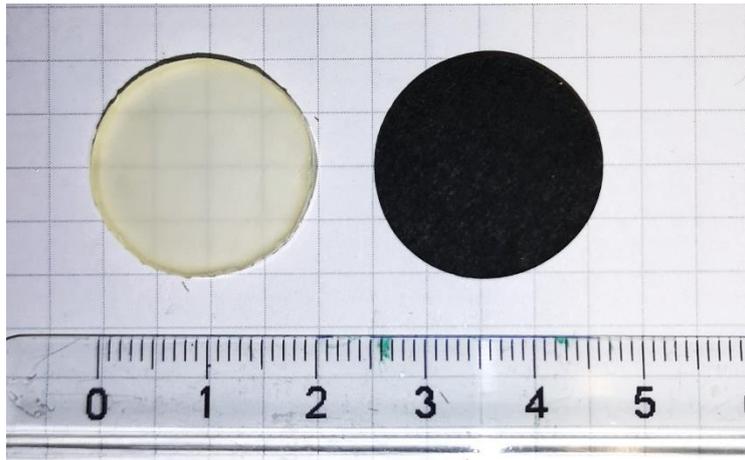


Figure III.6 – Photographie d'un échantillon d'époxy pure (gauche) et d'un composite chargé en NTC (droite)

Les composites $NTC_{Timesnano}/\text{époxy}$ ont été réalisés pour des taux massiques de NTC de 0% à 15% et les $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$ pour des taux massiques de 0% à 2% (viscosité trop élevée à plus fort taux rendant la mise en œuvre extrêmement difficile). Les conversions des taux massiques de NTC en taux volumiques (éq. III.1) sont rassemblées dans la Table III.4. Les graphes et figures suivantes seront présentés par rapport aux taux massiques.

$$\%v_{NTC} = \frac{\%m_{NTC}}{\%m_{NTC} + \left(\frac{\rho_{NTC}}{\rho_m}\right)(1 - \%m_{NTC})} \quad \text{éq. III.1}$$

Avec :

$$\rho_{NTC} = 2,1 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_m = 1,08 \text{ g/cm}^3$$

Table III.4 – Correspondances entre les taux massiques et volumiques des composites $NTC_{Timesnano}/\text{époxy}$ et $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$

$NTC_{Timesnano}/\text{époxy}$		$NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$	
%m	%v	%m	%v
0,25	0,13	0,05	0,03
0,50	0,26	0,10	0,05
1	0,52	0,20	0,10
5	2,6	0,35	0,18
10	5,4	0,50	0,26
15	8,3	1	0,52
		2	1

2.3. Fabrication des composites NTC-TV/époxy

Comme vu dans le précédent chapitre, pour les composites renforcés par le tissu de verre, les NTC sont directement synthétisés par CVD sur le tissu. Après une synthèse, la bande de tissu revêtu est récupérée et une partie est découpée en 6 morceaux d'environ 10 cm de largeur (morceaux découpés à la suite les uns des autres), et empilés de façon unidirectionnelle (0°) avec une couche de résine appliquée manuellement entre chaque pli de verre. 15 g de résine sont utilisés pour fabriquer une plaque composite de 6 plis. Des empilements de 6 plis permettent d'atteindre des épaisseurs finales de composites d'environ 1 mm, épaisseur maximale tolérée par l'un des dispositifs de mesures des propriétés diélectriques dont le principe sera expliqué dans la partie 3.4. Une fois la résine ajoutée, la mise en forme se fait par thermocompression dans des conditions quasi identiques que pour les composites NTC/époxy, à savoir à 60° pendant 2 heures, à 7 bars seulement pour éviter que les différents plis de verre ne soient écrasés ou trop proches les uns des autres, ce qui ne laisserait que peu de résine entre les plis. Puis la réticulation se termine en étuve à 60° pendant 15 heures. Les stratifiés multi-échelles fabriqués ont des taux massiques de NTC par rapport au tissu de verre compris entre 0 et 3,5%_m. Ce sont ces taux qui seront utilisés pour désigner chaque composite lors de l'analyse de leurs propriétés (une comparaison faisant intervenir le « taux global » de NTC dans le composite final, i.e. en tenant compte de la présence de la matrice, sera réalisée dans la partie 5.3 et en fin de manuscrit). Un composite TV/époxy non chargé ainsi qu'un composite hybride NTC-TV/époxy sont présentés en Figure III.7. Notons que les rayures apparentes sur le composite chargé sont liées uniquement à l'état de surface du contre-moule en métal.

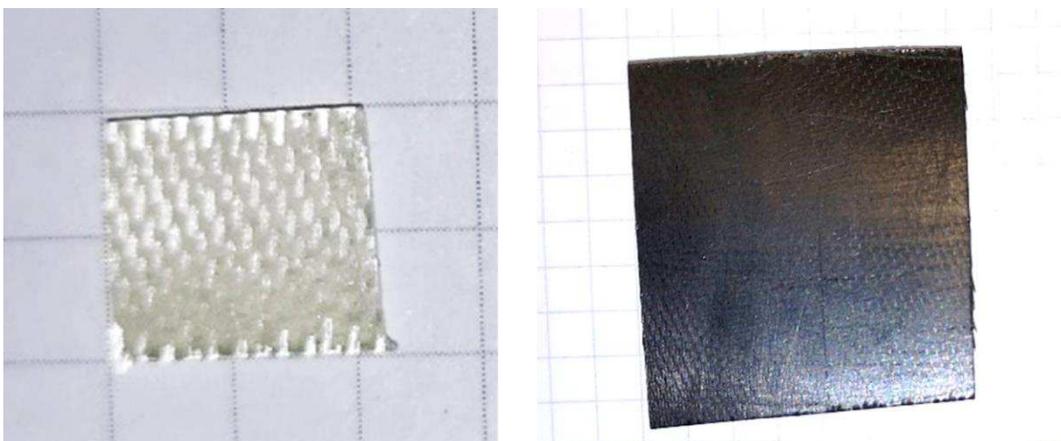


Figure III.7 – Photographie de deux composites stratifiés : non chargé (TV/époxy) et chargé (hybride NTC-TV/époxy)

3. Morphologie des composites

3.1. Composites NTC/époxy en fonction du taux de NTC

Les Figure III.8 et Figure III.9 présentent les clichés MEB réalisés sur des faciès de rupture d'échantillons cassés sous azote liquide et métallisés au platine, respectivement pour les composites NTC_{Timesnano}/époxy et NTC_{Nanocyl}/époxy.

Les clichés relatifs aux NTC Timesnano montrent que les NTC restent très épars pour des taux inférieurs à 1 %m. Quelques « nano-amas » de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres sont repérables et des exemples sont entourés en rouge sur les clichés. Quelques amas un peu plus gros, de l'ordre du micron, sont également présents et entourés en jaune. Ceux-ci deviennent plus nombreux et de taille plus conséquente – jusqu'à une dizaine de microns – à mesure que le taux de NTC augmente. Les NTC non agglomérés se répartissent de façon homogène dans le reste de la matrice. Ils ne sont visibles qu'à partir de 1%_m ; avec l'augmentation de la quantité de charges, le contraste entre celles-ci et la matrice est amélioré. Rappelons également que ces NTC n'ont une conductivité que de 100 S/cm (mesure sur poudre), valeur qui peut être insuffisante pour que les NTC individuels puissent être bien distinguables au MEB à faible taux de charge dans la matrice isolante.

Pour comparaison, des clichés concernant des composites réalisés à partir des NTC Timesnano longs (20-30 µm contre 0,5-2 µm) ont été ajoutés à deux taux à la Figure III.8. A 0,5 %_m, la quantité de NTC est encore trop faible pour déceler une différence de morphologie à l'échelle du composite. A 10 %_m en revanche, on constate que les amas de plusieurs microns de diamètre sont plus nombreux, la longueur des NTC favorisant leur enchevêtrement.

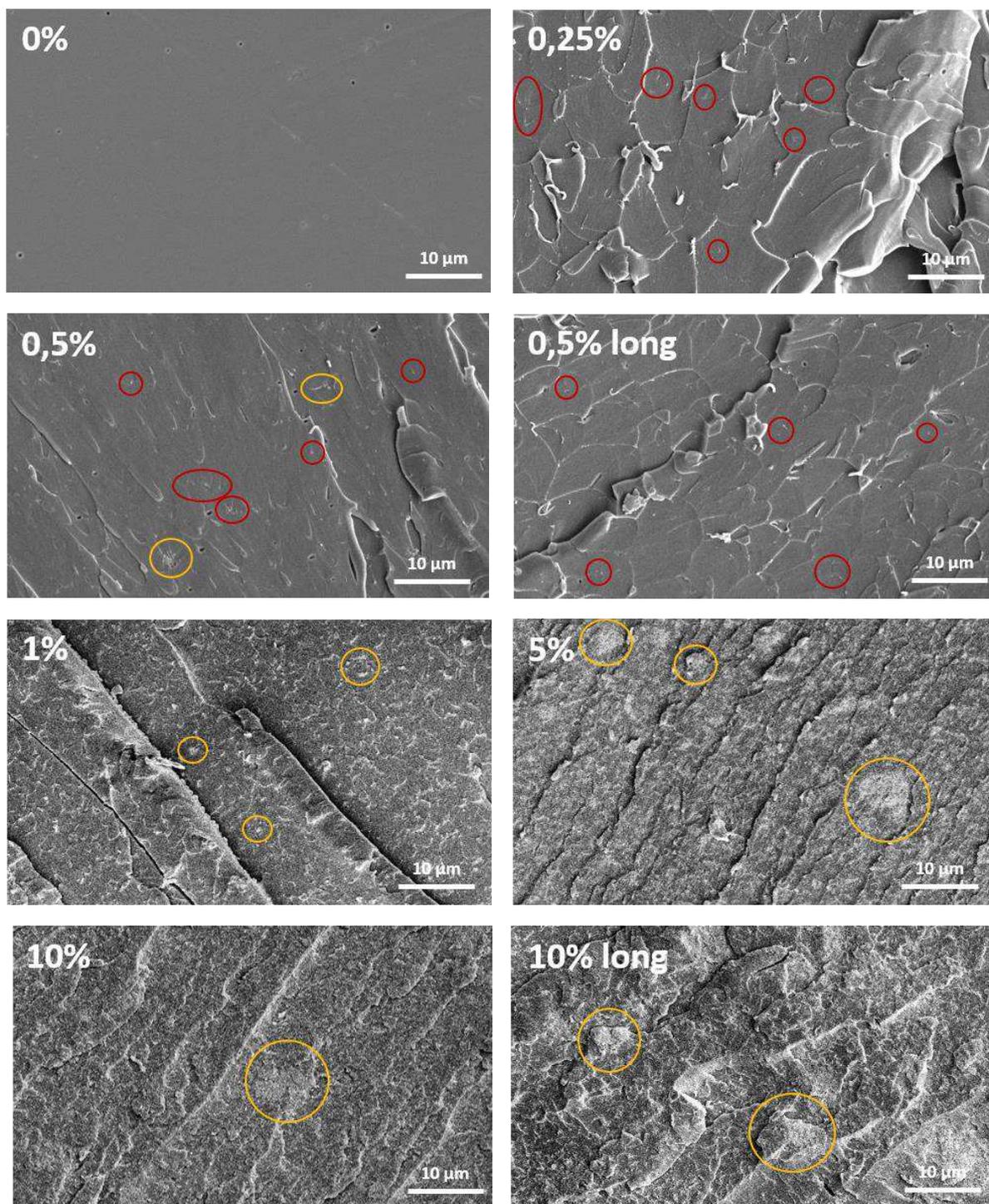


Figure III.8 – Clichés MEB des cross-sections des composites $NTC_{Timesnano}/\text{époxy}$ à différents taux de charge (%m). Les échantillons nommés par leur simple teneur massique en NTC concernent les NTC courts, et ceux contenant la mention « long » concernent les NTC longs.

Les clichés relatifs aux NTC Nanocyl en Figure III.9 révèlent une dispersion relativement homogène à l'échelle macroscopique, qui s'améliore avec le taux de charge. Il subsiste néanmoins des amas de NTC pouvant aller jusqu'à 4 μm de diamètre. A 2% m , les amas sont un peu plus diffus, i.e. moins concentrés mais plus étendus, sur une dizaine de μm .

Si l'on compare les clichés des deux composites à 0,5% m en NTC Timesnano et Nanocyl, on constate que malgré les efforts réalisés pendant la mise en œuvre pour désagréger les amas de NTC Nanocyl, ceux-ci restent présents en quantité relativement importante par rapport aux composites avec Timesnano où ils sont très épars pour des taux inférieurs à 1% m . Notons par ailleurs qu'à taux égal, les NTC Nanocyl apparaissent comme plus nombreux dans la matrice ; il pourrait s'agir simplement d'un meilleur contraste obtenu grâce au fait que la poudre de NTC Nanocyl est 100 fois plus conductrice que celle des NTC Timesnano (10^4 S/cm contre 10^2 S/cm), mettant en lumière davantage de charges que pour les Timesnano. Sans surprise, nous verrons dans la suite de ce chapitre que la conductivité des NTC affectera les propriétés électriques et diélectriques des composites.

L'ensemble des clichés révèle que si nous souhaitions obtenir une dispersion complètement homogène des NTC dans la matrice, une augmentation du temps de mélange, de la vitesse de rotation et surtout une diminution de l'écart inter-rouleaux auraient été nécessaires pour désagréger les amas.

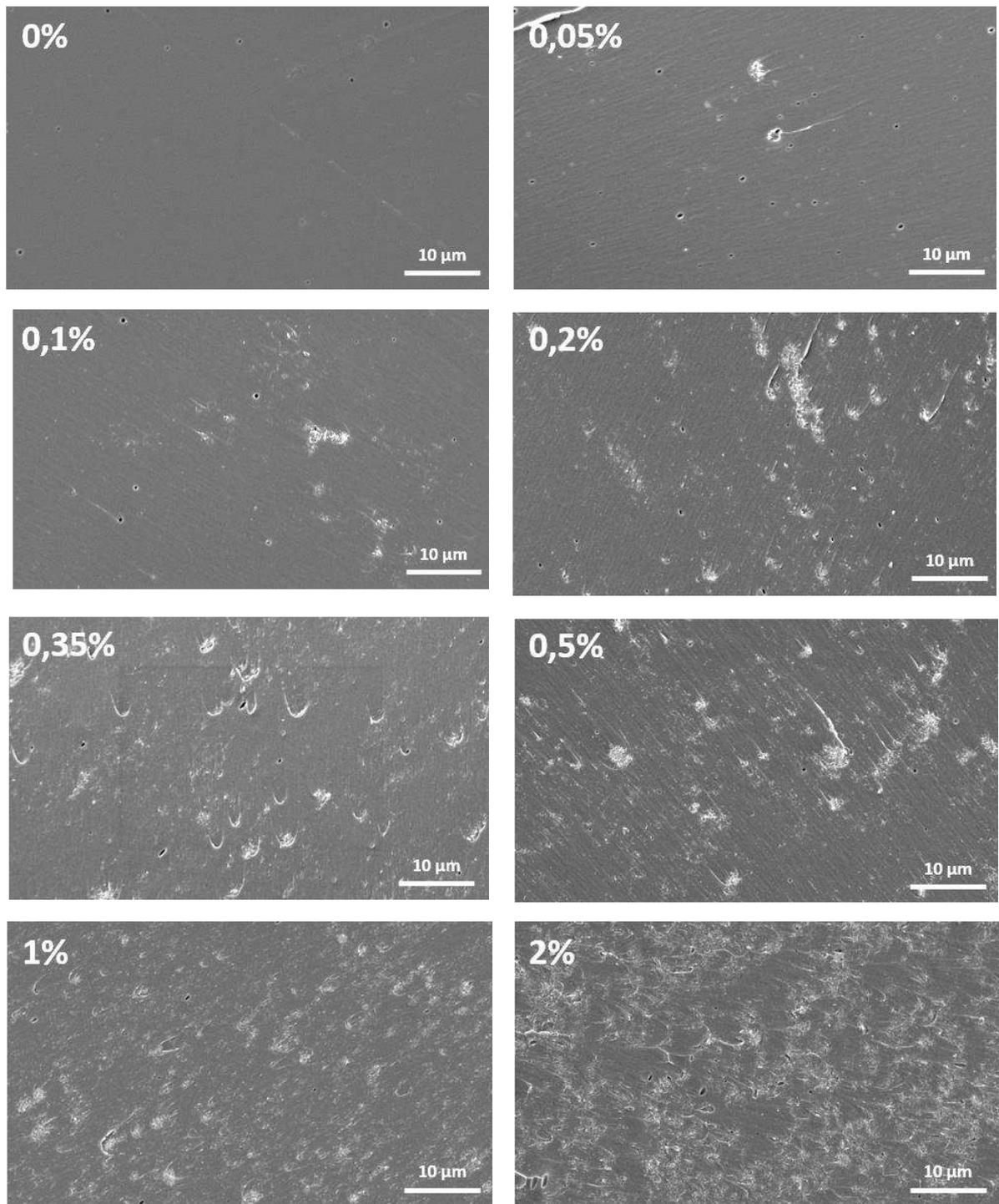


Figure III.9 – Clichés MEB des cross-sections des composites NTC_{Nanocyl}/époxy à différents taux de charge (%m)

3.2. Composites NTC-TV/époxy

La Figure III.10 représente des cross-sections par polissage de composites NTC-TV/époxy, (a) réalisé par thermocompression selon la méthode décrite dans la partie 2.3 de ce chapitre, et (b) réalisé précédemment lors du projet 3CAH par injection RTM (Resin Transfer Moulding) pour comparaison. Notons que les composites réalisés lors de cette thèse ne comportent que 6 plis contre 10 pour les composites 3CAH, afin que l'épaisseur finale des plaques ne dépasse pas 1 mm pour les caractérisations diélectriques qui seront décrites ultérieurement dans la partie 4.3 de ce chapitre. Etant donné la nature du tissage sergé, un pli – qui comporte des mèches de fibres à 0° et 90° – ne sera pas délimitable comme une simple couche de fibres de verre et parfaitement horizontale dans le composite, et ce quel que soit le mode de fabrication. Dans chaque pli, les mèches longitudinales présentent un aspect ondulé dont le motif est dû à la présence des fibres transversales alternativement au-dessus et au-dessous des mèches longitudinales. Du fait de cette configuration, il subsiste des zones sans fibres aux interplis, comblées par la résine (zones blanches sur (a) et (b)). Cet aspect ondulé est plus prononcé pour les composites 3CAH que pour nos composites, probablement en raison de la surpression lors de l'étape de mise en forme à la presse dans notre cas, qui resserre les plis entre eux et évacue le surplus de résine sur les côtés du tissu. Il en résulte ainsi des zones de résine plus épaisses pour les composites 3CAH, qui présentent un taux de fibres final d'environ 37 %vol contre environ 50 %vol pour nos composites. Par ailleurs la résine imprègne bien les fibres dans les plis (pas de porosités visibles parmi les mèches de fibres).

Si les procédés de fabrication diffèrent, notons néanmoins que la morphologie des deux types de composites reste similaire ; cela indique donc que notre procédé, même si plus manuel, permet d'atteindre un haut niveau d'intégrité de la structure, et qu'il est par conséquent fiable.

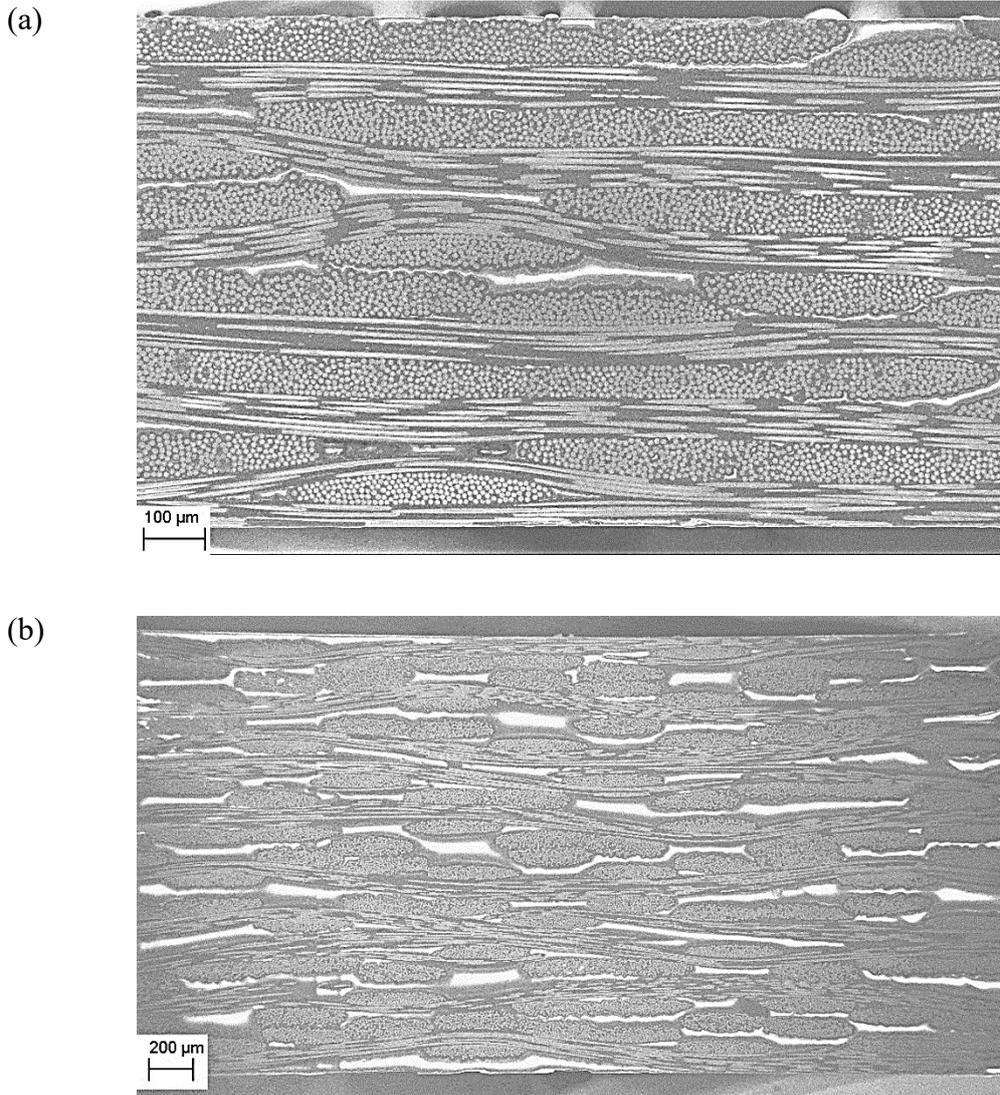


Figure III.10 – (a) Cross-section d'un composite NTC-TV/époxy dans toute son épaisseur, issu d'une fabrication avec le procédé laboratoire (thermocpression), (b) cross-section d'un composite issu du projet 3CAH fabriqué par RTM

La Figure III.11 présente des cross-sections de ces composites après rupture à l'azote liquide. Nous pouvons voir que les NTC ont conservé leur alignement autour des fibres de verre même après l'écoulement de la matrice et la mise en forme, créant ainsi une interphase entre les fibres et la matrice seule. Ce constat est valable à la fois pour les fibres longitudinales et transversales, comme montré en (a). Il existe par ailleurs des zones où les fibres de verres sont très proches les unes des autres, à tel point que les interphases formées par les « halos » de NTC se touchent, créant ainsi des interconnexions électriques qui amélioreront la conductivité de ces composites.

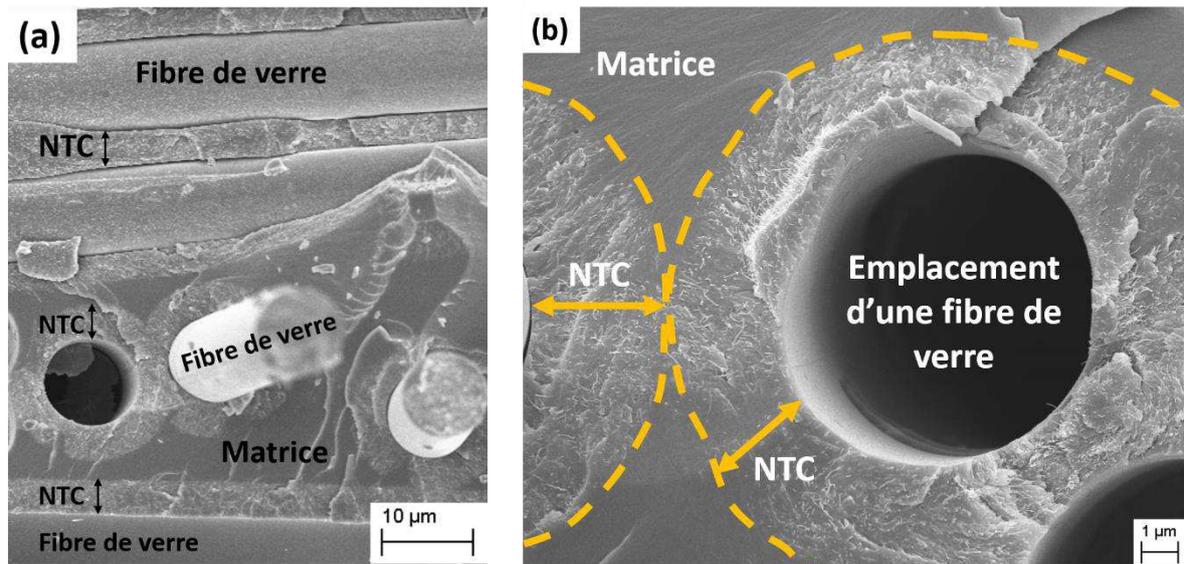


Figure III.11 – Cross-sections de composites NTC-TV/époxy prises à l'échelle de fibres individuelles

Nous connaissons désormais la morphologie des composites NTC/époxy ainsi que celle des composites NTC-TV/époxy. Nous pouvons alors caractériser leurs propriétés électriques et diélectriques puis investiguer leurs performances en absorption des ondes EM sur une très large gamme de fréquence. La partie suivante introduit les méthodes de mesures utilisées à ces effets.

4. Méthodes de mesures des propriétés électriques et diélectriques

4.1. Usinage des échantillons

Les échantillons sont de deux types de géométrie : soit de section rectangulaire de l'ordre de 10 mm^2 , soit circulaires de diamètre 7 mm. Les épaisseurs sont de l'ordre du millimètre. Si la première géométrie a été choisie du fait de sa facilité de manipulation, la seconde est imposée par le dispositif expérimental dédié aux mesures hautes fréquences (décrit dans la partie 4.3). Ces échantillons circulaires pourront également être testés à la manière des échantillons rectangulaires (décrite dans la partie 4.2). Cela permettra d'assurer la cohérence des résultats obtenus avec les différents équipements. Si les échantillons coulés dans le moule (donc uniquement NTC/époxy) sont directement prélevés de celui-ci (3 rectangulaires et 3 circulaires), les échantillons avec tissu de verre sont usinés sur la plaque consolidée d'environ

10 × 8 cm². Ils sont choisis à des endroits qui ensemble soient représentatifs de la plaque, en évitant les zones en bordures de celle-ci qui peuvent comporter des inhomogénéités (par exemple le bord d'un pli de verre localement non aligné avec les autres plis, des mèches de fibres en bordure désolidarisées du reste du tissu dû à la découpe, etc.), comme l'illustre le schéma de la Figure III.12. Ainsi, 3 échantillons circulaires par plaque sont prélevés selon une de ses diagonales, nous permettant ainsi de caractériser le matériau de manière plus globale.

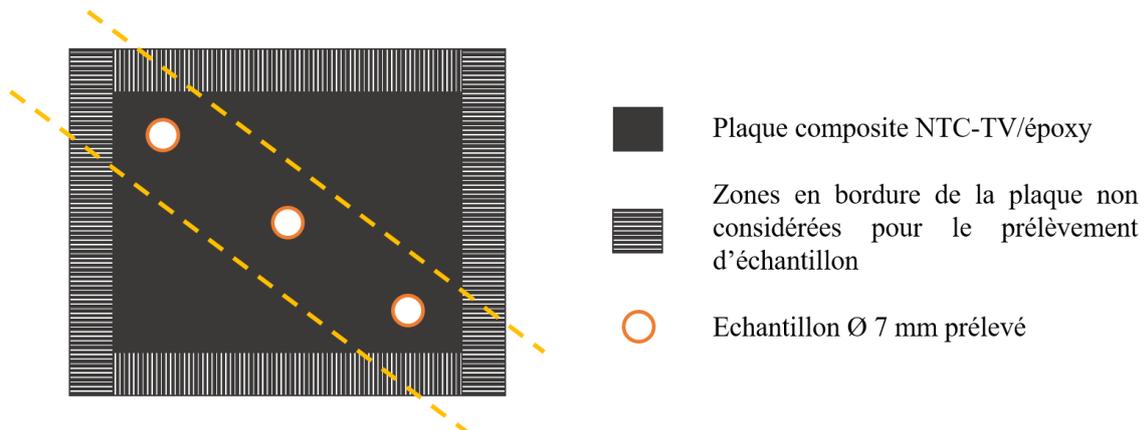


Figure III.12 – Schéma des zones de prélèvement d'échantillons circulaires sur une plaque NTC-TV/époxy

4.2. Conductivité DC et propriétés diélectriques basses fréquences

La conductivité DC ainsi que les propriétés diélectriques basses fréquences de 100 mHz à 1 MHz sont déterminées grâce à un analyseur d'impédance Solartron ModuLab XM MTS accompagné d'un porte-échantillon avec micro-vis du même fournisseur (Figure III.13). Les échantillons peuvent être rectangulaires ou circulaires. En mode DC, une tension de 0,5 V est appliquée et la résistance correspondante est relevée, puis la conductivité σ_{DC} en est déduite à partir de la résistivité ρ :

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad \text{éq. III.2}$$

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} \quad \text{éq. III.3}$$

Où R est la résistance de l'échantillon d'épaisseur l et de section S .

En balayage fréquentiel, une tension sinusoïdale de 0,5 V est appliquée de 1 MHz à 100 mHz. Les permittivités sont alors extraites et les conductivités AC déduites des valeurs de ε'' par la formule initialement annoncée au premier chapitre :

$$\sigma' = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega \quad \text{éq. III.4}$$

Pour diminuer la résistance de contact entre les électrodes et les échantillons, ceux-ci sont métallisés avec de la laque d'argent (suspension d'argent dans le solvant methyl isobutylketone (4-methylpentan-2-one), Agar).



Figure III.13 – Analyseur Solartron et porte-échantillon utilisés pour les mesures DC et basses fréquences, ici branchés en mode balayage fréquentiel.

4.3. Propriétés diélectriques jusqu'à haute fréquence

4.3.1. Présentation des appareils de mesure et théorie associée pour les calculs des permittivités

Les propriétés diélectriques hautes fréquences sont mesurées au laboratoire GeePs (Génie électrique et électronique de Paris, CentraleSupélec) à l'aide de plusieurs analyseurs de réseaux couvrant différentes gammes de fréquences : de 20 Hz à 120 MHz (Keysight E4990A), et de 10 MHz à 50 GHz (Agilent Technologies E8364C). L'échantillon est placé en bout de ligne

coaxiale avec connecteur APC7 et terminée par un court-circuit jouant le rôle de mur électrique. L'utilisation de ce type de connecteur limite nos mesures hautes fréquences à 18 GHz, valeur suffisante pour couvrir les bandes L (1 – 2 GHz), S (2 – 4 GHz), C (4 – 8 GHz), X (8 – 12 GHz) et Ku (12 – 18 GHz). Le passage de la mesure de basse fréquence à haute fréquence se fait grâce à un commutateur. Le tout est piloté depuis une interface codée sur MatLab. La Figure III.14 est une photographie du dispositif tel quel, schématisé par la Figure III.15, et la Figure III.16 illustre la géométrie de la structure.

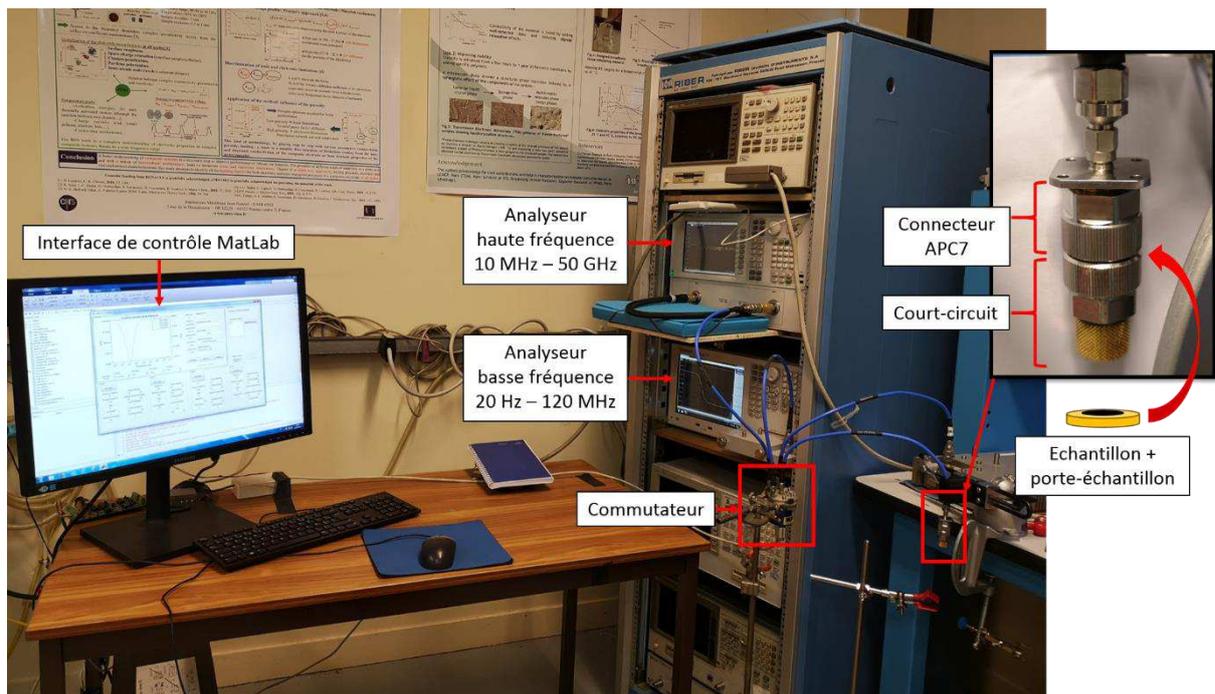


Figure III.14 – Dispositif expérimental de mesure des propriétés diélectriques en guide coaxial, laboratoire GeePs

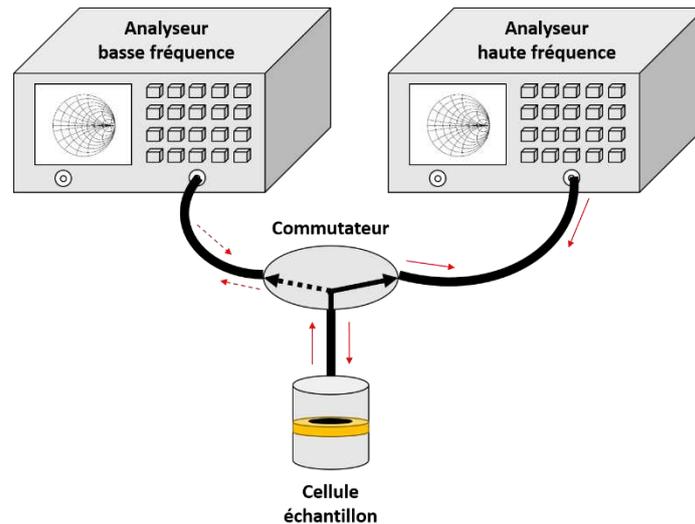


Figure III.15 – Schéma de fonctionnement de la mesure des propriétés diélectriques en guide coaxial, laboratoire GeePs

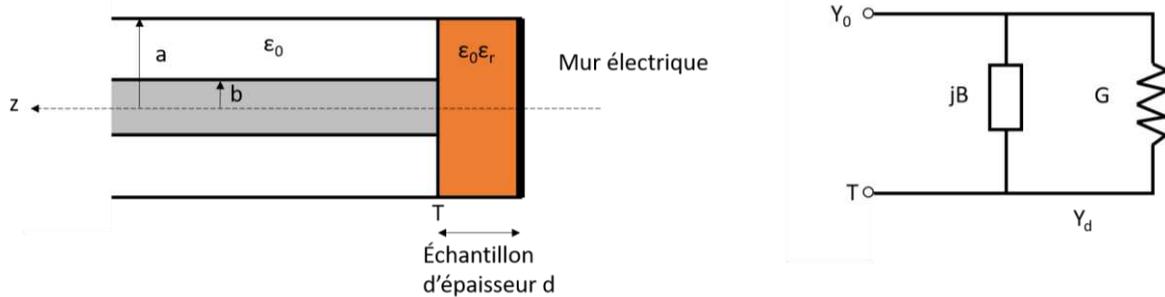


Figure III.16 – Géométrie de la ligne coaxiale terminée par le matériau sous test d'épaisseur d et circuit équivalent de la structure (schéma adapté de la réf. [197]). Dans le cas d'une ligne avec connecteur APC7, $a = 3,5\text{mm}$ et $b = 1,52\text{mm}$.

Ces analyseurs mesurent le coefficient de réflexion S_{11} qui est lié à l'admittance des échantillons selon la relation ci-dessous :

$$Y = G + jB = Y_0 \frac{1 - S_{11}}{1 + S_{11}} \quad \text{éq. III.5}$$

$$y = \frac{Y}{Y_0} = \frac{1 - S_{11}}{1 + S_{11}} \quad \text{éq. III.6}$$

Avec Y admittance mesurée (en S) et y admittance normalisée par rapport à l'admittance de la ligne coaxiale Y_0 d'impédance 50 ohms (et donc d'admittance $Y_0 = 1/50 = 0,02$ S).

En première approximation, et d'après la Figure III.16, on peut assimiler la structure à un condensateur plan composé du matériau sous test séparant les deux armatures métalliques constituées par l'âme centrale du guide coaxial et le court-circuit. Dans ce cas, le champ E est perpendiculaire aux armatures et l'admittance de la structure est celle du condensateur plan :

$$Y = jC\omega \quad \text{éq. III.7}$$

Avec :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} \quad \text{où} \quad S = \pi b^2 \quad \text{éq. III.8}$$

Or :

$$Y = G + jB \quad \text{et} \quad \varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{éq. III.9}$$

En développant, on obtient alors :

$$G = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega \frac{S}{d} \quad \text{et} \quad B = \varepsilon' \varepsilon_0 \omega \frac{S}{d} \quad \text{éq. III.10}$$

Dans le cas réel, le mode dans l'échantillon est transverse magnétique (TM) : le champ E a une composante radiale et une composante suivant l'axe de symétrie z du coaxial. Cette dernière est prépondérante jusqu'à 1 GHz, d'où la première assimilation avec la structure du condensateur plan. Les surfaces métalliques étant en réalité finies (surface du conducteur interne et surface du court-circuit), des effets de bords sont générés et induisent une « complexification » du champ E. Ces effets sont particulièrement notables aux hautes fréquences et la contribution de la composante radiale du champ E devient alors importante. Pour tenir compte de ces effets, une méthode utilisant le raccordement modal (sans approximation) est appliquée. ε est calculée à partir de Y par itération (problème inverse) selon la méthode du gradient [197], [198].

4.3.2. Préparation des échantillons et étalonnage des analyseurs

Les échantillons ne doivent pas excéder 1 mm d'épaisseur, d'une part pour satisfaire aux hypothèses émises pour l'analyse théorique du champ électromagnétique dans la ligne coaxiale, i.e. $d / (a-b) \ll 1$ et $2\pi d / \lambda \ll 1$ [197], et d'autre part pour des raisons d'étanchéité (si la cellule est plus épaisse qu'1 mm, le court-circuit ne peut plus se visser au reste du guide).

Pour des mesures dans la configuration présentée en Figure III.16, i.e. en réflexion simple sur une ligne de type APC7, les échantillons sont métallisés à la laque d'argent sur 3 mm au centre de la face avant (face en contact avec le conducteur interne de diamètre $2b = 3,04$ mm) et sur toute la face arrière (face en contact avec le court-circuit, $2a = 7$ mm). Les analyseurs doivent d'abord être étalonnés pour ramener le plan de mesure à l'interface conducteur interne du guide coaxial / échantillon. Pour cela, des mesures des paramètres S sont effectuées sur des éléments dont nous connaissons les propriétés (Figure III.17) : une charge adaptée de 50 ohms, un « circuit ouvert » (condensateur de 82 fF) et un court-circuit. Tous sont vissés au guide coaxial avec une clé dynamométrique afin d'assurer le même niveau de serrage pour tous les tests et échantillons. La validation de l'étalonnage se fait ensuite en remesurant la charge et le court-circuit pour vérifier que l'on obtient effectivement les valeurs caractéristiques suivantes : pour la charge de 50 ohms, il doit résulter une admittance $Y = 0.02 + j 0$ S (car $1/50 = 0.02$), et pour le court-circuit un coefficient de réflexion tel que son module soit de $1 \pm 0,005$ et sa phase de $\pm 180^\circ \pm 0,2$.



Figure III.17 – De gauche à droite : charge adaptée 50 ohms, circuit ouvert et court-circuit utilisés pour l'étalonnage des analyseurs

Les résultats des mesures sont rassemblés dans la partie suivante et se basent sur l'hypothèse que nos matériaux sont homogènes isotropes aux fréquences considérées. Notons que dans la suite les courbes présentées seront obtenues à partir des mesures basses fréquences seules, hautes fréquences seules ou une combinaison des deux.

5. Résultats : Corrélation de la morphologie des composites aux propriétés électriques et diélectriques

5.1. Composites NTC/époxy

Avant de chercher à comprendre le comportement diélectrique des composites hybrides NTC-TV/époxy et l'influence de l'agencement des NTC sur le tissu, nous allons dans un premier temps analyser les propriétés des composites modèles NTC/époxy pour mieux appréhender le rôle des NTC sur celles-ci.

5.1.1. Conductivité

Les mesures de conductivité DC sur les composites NTC_{Timesnano}/époxy ont révélé que ces composites restent très isolants, même à 15%_m de charge. En effet quel que soit le composite considéré, les valeurs de résistance atteignent les 10^{12} ohms, ce qui correspond à des conductivités de l'ordre de 10^{-12} S/m, soit du même ordre de grandeur que la résine époxyde pure. Un seuil de percolation n'a donc pas été trouvé pour les composites NTC_{Timesnano}/époxy aux taux testés, bien que les clichés MEB de la Figure III.8 suggèrent la formation d'un réseau conducteur de NTC à partir de 5%_m de charge. Ce comportement isolant a été confirmé par les mesures d'impédance des basses fréquences jusqu'au MHz, comme le montre la Figure III.18. Les composites suivent globalement tous la réponse diélectrique de la résine pure. Même à des forts taux de charge, la conductivité ne parvient pas à décoller et reste à 10^{-11} S/m à 0,1 Hz. Les NTC Timesnano courts ne sont donc pas assez conducteurs pour les utiliser en tant que charges conductrices dans des composites. Le composite chargé à 10%_m en NTC longs a une conductivité comparable à celle du composite chargé à 15% en NTC courts. Les NTC longs semblent donc plus adéquats pour rendre le composite conducteur même si les conductivités atteintes pour les taux de charge considérés limitent leur intérêt également. Pour des NTC comme ceux de Timesnano dont la conductivité intrinsèque est limitée, la longueur des NTC facilitera la création de chemins de conduction et donc la conductivité AC. Au vu de ces résultats aux basses fréquences, les courbes hautes fréquences ne présentent que peu d'intérêt et ne sont pas reportées dans ce manuscrit.

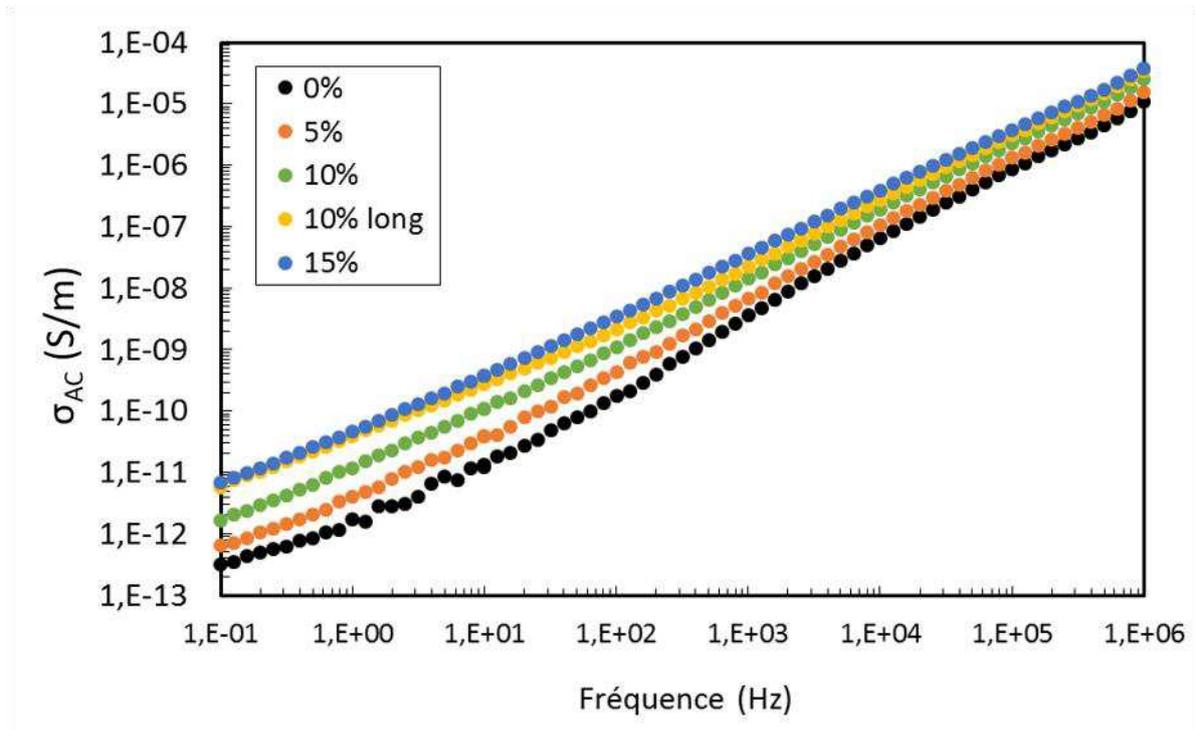


Figure III.18 – Courbes de conductivité des composites $NTC_{Timesnano}$ -époxy jusqu'à 1 MHz

En revanche, les composites $NTC_{Nanocyl}$ /époxy ont révélé des propriétés bien plus intéressantes. La Figure III.19 représente la courbe de percolation électrique des composites $NTC_{Nanocyl}$ /époxy à partir des mesures de conductivité DC dans l'épaisseur (axe z). Le seuil de percolation se situe au niveau de la rupture de pente de la courbe, soit aux alentours de 0,35%_m, ce qui correspond à une conductivité DC de 10^{-6} S/m. Ce seuil de percolation a été vérifié en déterminant l'exposant critique s de l'équation qui relie le seuil de percolation (en %vol) à la conductivité, valable pour $\Phi_{NTC} < \Phi_c$ [199] :

$$\sigma \propto \sigma_{NTC} (\Phi_c - \Phi_{NTC})^{-s} \quad \text{éq. III.11}$$

En traçant $\log(\sigma) = f(\Phi_c - \Phi_{NTC})$ (insert de la Figure III.19) puis en effectuant une régression linéaire, on obtient une droite de coefficient directeur $-s$. On trouve ainsi $s = 1,115$ environ puis $\Phi_c = 0,181$ %vol soit 0,35 %_m comme déterminé initialement.

La conductivité DC passe de 1×10^{-12} S/m pour l'époxy pur à 2×10^{-6} S/m pour le composite chargé à 0,35 %_m, jusqu'à 7×10^{-3} S/m pour celui chargé à 2 %_m. Ainsi, avec un taux de charge de 2%_m seulement, la conductivité gagne 9 ordres de grandeur.

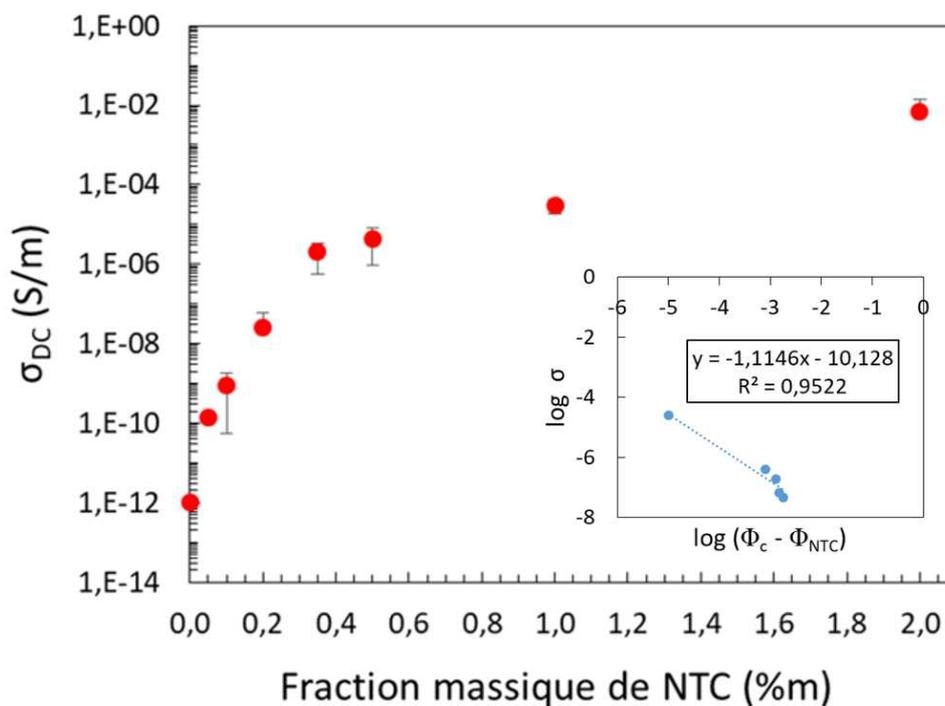


Figure III.19 – Courbes de percolation des composites Nanocyl/époxy selon z

Les NTC Nanocyl possèdent une conductivité intrinsèque (mesurée sur poudre) 100 fois plus élevée que les NTC Timesnano (10^4 S/m contre 10^2 S/m respectivement), un plus haut facteur de forme (~ 160 contre <100 respectivement) et une surface spécifique doublée par rapport aux NTC Timesnano. Ces propriétés ont permis d'obtenir des composites à conductivité relativement élevée et d'atteindre le seuil de percolation à moindre taux de charge, la longueur relative des NTC favorisant l'établissement de chemins de conduction.

Les Figure III.20 et Figure III.21 présentent les courbes de conductivité des composites Nanocyl/époxy obtenues grâce à l'analyseur d'impédance Solartron (mesures « basses fréquences » ou BF) et aux analyseurs de réseau (mesures large bande en guide coaxial jusqu'aux hautes fréquences HF) respectivement. Les conductivités augmentent avec la fréquence, de façon quasi linéaire pour les composites les moins chargés. Pour les composites suffisamment chargés, les conductivités restent constantes sur plusieurs décades fréquentielles jusqu'à des fréquences critiques à partir desquelles la conductivité croît avec la fréquence. Ces fréquences critiques sont décalées vers les hautes fréquences à mesure que le taux de NTC augmente. Ont également été ajoutées au graphe les mesures de conductivité DC pour vérification de la concordance des mesures DC et très basses fréquences. On remarque une

excellente correspondance des valeurs pour les composites chargés dès 0,1 %m. L'écart constaté pour le composite chargé à 0,05 %m peut être dû aux imprécisions de mesures du fait du caractère très isolant du matériau. Comme suggéré par les mesures de conductivité DC, le seuil de percolation est atteint autour de 0,35 %m de NTC. Les mesures de conductivité jusqu'à 18 GHz de la Figure III.21 montrent globalement les mêmes tendances avec des valeurs de plateau du même ordre de grandeur que pour les mesures basses fréquences sur le Solartron. Les mesures sont donc cohérentes d'une méthode à l'autre. On note tout de même que pour les échantillons très isolants (de 0% à 0,2% m), l'analyseur de réseau Keysight (« basses fréquences », guide coaxial) ne permet pas d'obtenir une grande précision en début de bande (valeur minimale 20 Hz) ; on observe ainsi des nuages de points formant des pseudo-plateaux autour de 10^{-8} S/m de 2×10^1 à 3×10^4 Hz, valeur de conductivité qui semble correspondre au seuil de détection de l'analyseur. D'autre part, des fluctuations de conductivité sont visibles pour ces mêmes échantillons autour de 120 MHz. Cela est dû à la faible précision de l'analyseur Agilent (hautes fréquences, guide coaxial) en début de bande, rendant le raccordement imparfait avec l'analyseur basses fréquences. Toutefois, seuls ces échantillons à caractère isolant y sont sensibles ; la transition des basses vers les hautes fréquences pour les autres échantillons étant parfaite.

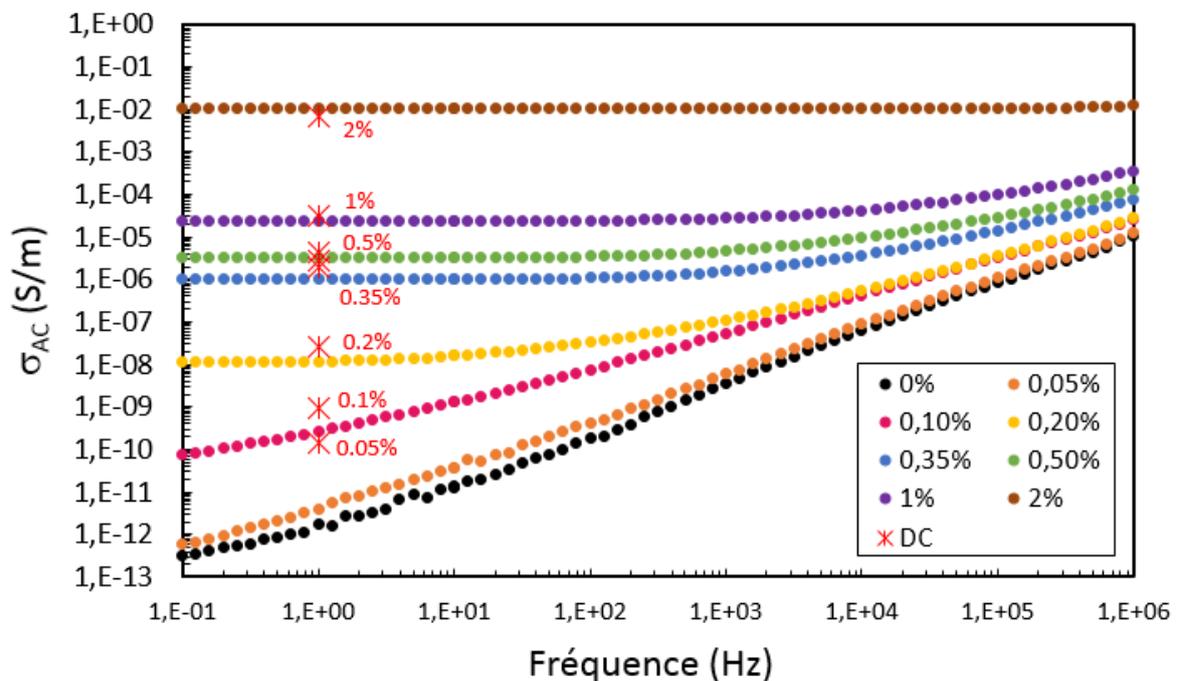


Figure III.20 – Courbes de conductivité des composites Nanocyl/époxy jusqu'à 1 MHz + valeurs de conductivité DC (en rouge)

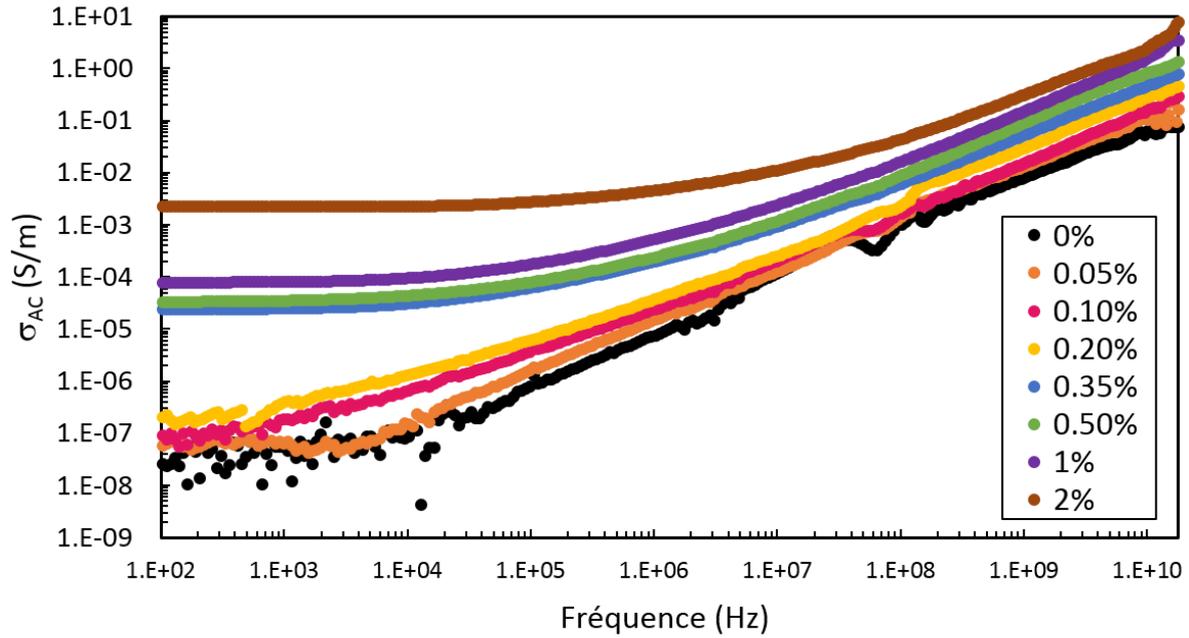


Figure III.21 – Courbes de conductivité des composites Nanocyl/époxy jusqu'à 18 GHz

Enfin, la Figure III.22 rassemble les valeurs de conductivité DC et AC (à 1 kHz et 1 MHz) de ces échantillons via les différentes méthodes utilisées, qui sont dénommées « DC », « BF » pour les mesures Solartron jusqu'à 1 MHz et « HF » pour les mesures en guide coaxial jusqu'à 18 GHz. A 1 kHz (légende à tons oranges), les échantillons chargés à partir de 0,35 %m ont une conductivité encore indépendante de la fréquence, d'où la correspondance parfaite des mesures BF avec les mesures DC pour ces taux-ci. Les mesures HF sont légèrement plus élevées que les mesures BF sans dépasser un ordre de grandeur. A 1 MHz (légende à tons bleus), ces écarts disparaissent et on observe une excellente cohérence entre les deux méthodes de mesures BF et HF.

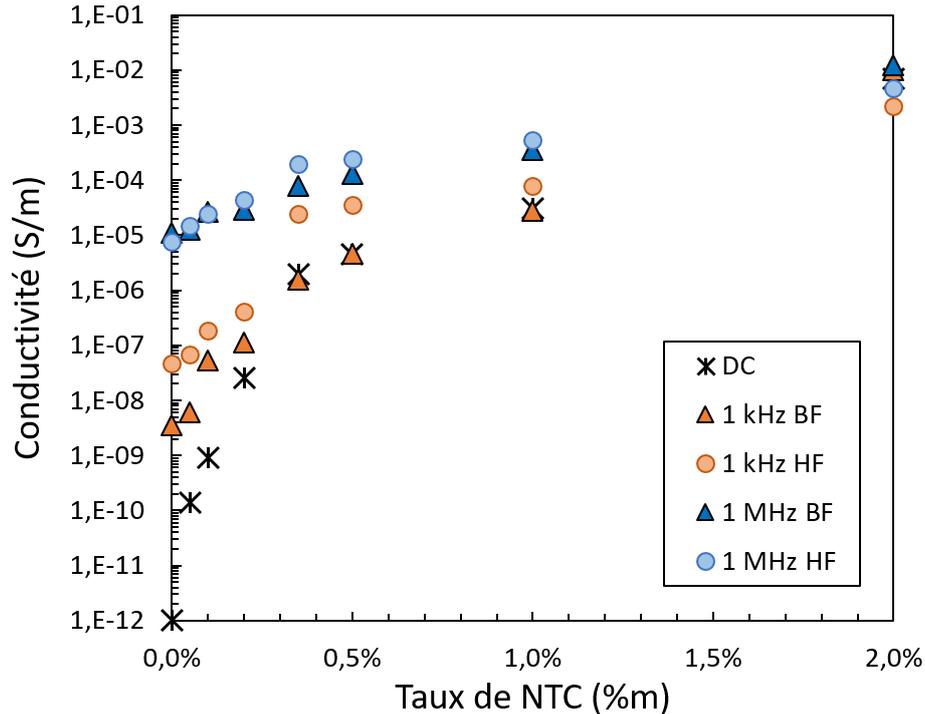


Figure III.22 – Comparaison entre les mesures de conductivité DC, BF et HF des composites $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$ en fonction du taux de charge

5.1.2. Permittivité

Comme indiqué précédemment, la permittivité complexe est définie comme :

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j \varepsilon''$$

Commentons dans un premier temps les courbes relatives aux composites Timesnano/époxy représentées en Figure III.23 pour des fréquences de 100 mHz à 1 MHz (méthode BF). Les deux composantes de la permittivité augmentent avec le taux de charge mais restent relativement faibles. La constante diélectrique ε' reste relativement faible même à 15 %m de charge (17,5 contre 5 pour l'époxyde pure à 100 mHz), et la décroissance de la constante avec la fréquence est de faible amplitude. Le composite chargé à 10%_m de NTC longs (10-30 μm contre 0,5-2 μm pour les courts) a un comportement similaire à celui du composite chargé à 15%_m en NTC courts. L'utilisation de ces NTC au moins 10 fois plus longs ne permet d'augmenter les propriétés diélectriques du composite que dans une moindre mesure. Les valeurs des pertes ε'' sont très faibles, de l'ordre de 1, d'où les très faibles valeurs de conductivité constatées. Les tendances constatées indiquent donc que les NTC Timesnano ne sont pas assez conducteurs pour pouvoir créer des dipôles qui interagiraient avec les ondes EM.

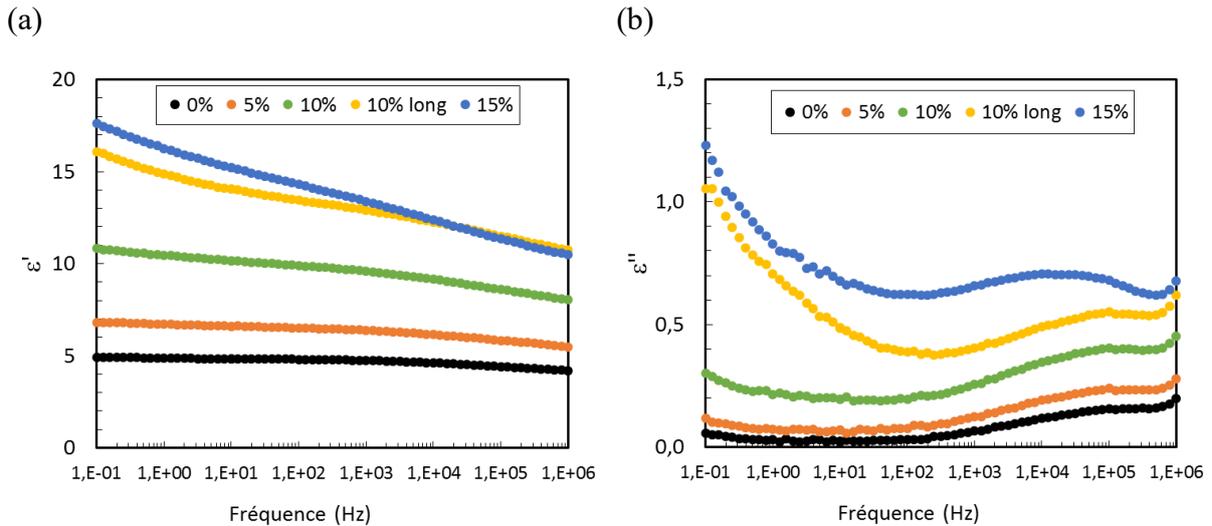


Figure III.23 – Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la permittivité des composites NTC_{Timesnano}/époxy jusqu'à 1 MHz. L'échelle des ordonnées est volontairement différente pour plus de lisibilité.

Ensuite, la Figure III.24 reporte les courbes de permittivité des composites Nanocyl/époxy via les deux méthodes de mesures : BF (a-b) et HF (c-d). Elles révèlent des propriétés diélectriques drastiquement plus élevées, comme le suggérait la conductivité DC analysée précédemment. Dès 0,2% de charge, la permittivité décolle (presque deux ordres de grandeurs gagnés à 100 mHz). Ces résultats confirment que les NTC Nanocyl ont des propriétés intrinsèques bien supérieures à ceux de Timesnano. Dans les deux cas, on constate que les parties réelle et imaginaire de la permittivité augmentent de manière monotone avec le taux de charge, avec des valeurs très élevées aux basses fréquences, qui diminuent plus drastiquement avec la fréquence. Ce comportement traduit les phénomènes d'interfaces causés par la bonne conductivité des NTC et par le caractère isolant de la matrice : les relaxations de Maxwell-Wagner-Sillars introduites dans le chapitre I de cette thèse. Ces composites démontrent donc de bonnes capacités à interagir avec les ondes EM.

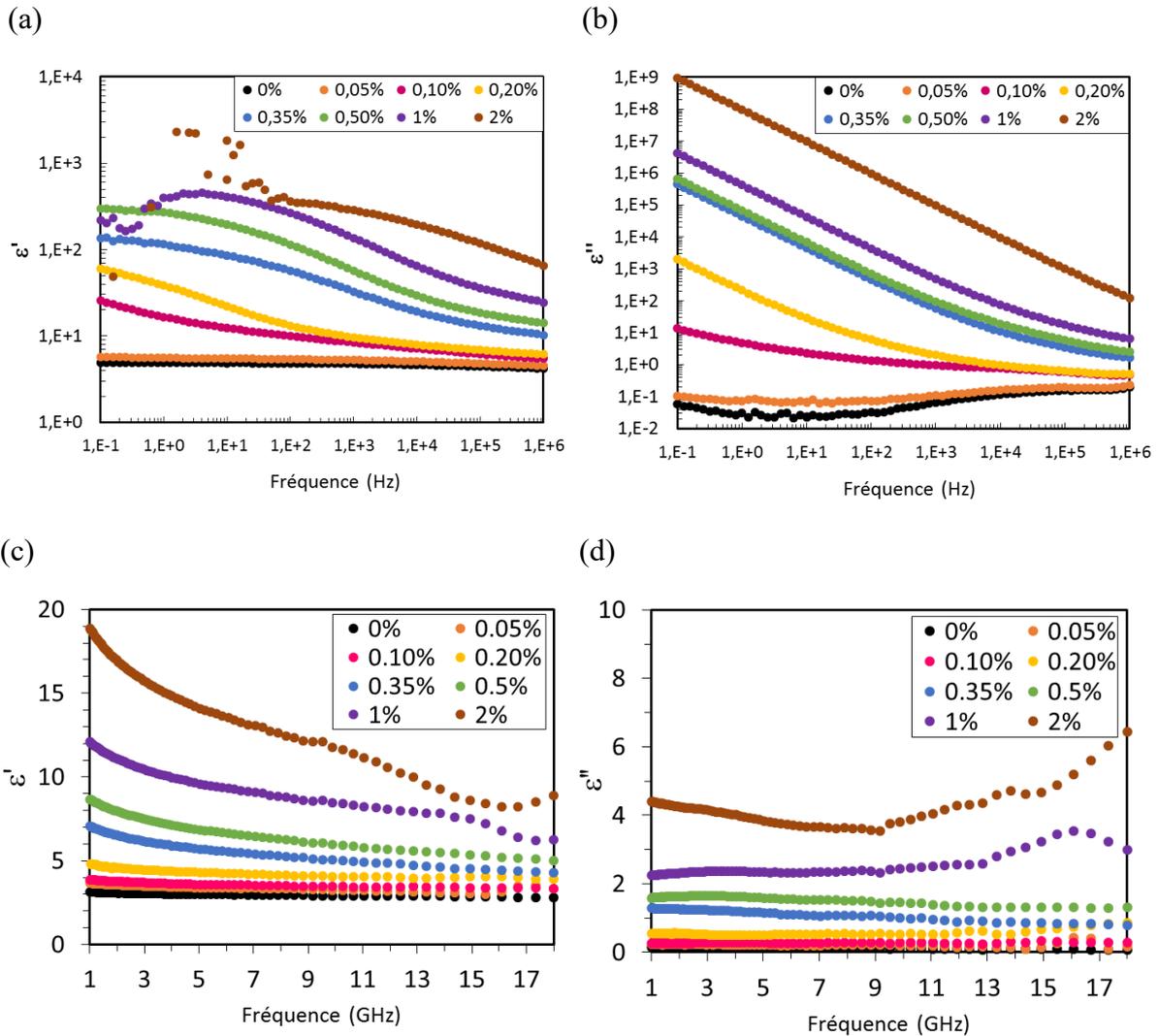


Figure III.24 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité des composites Nanocyl/époxy (a-b) jusqu'à 1 MHz et (c-d) de 1 à 18 GHz. L'échelle des ordonnées est volontairement différente et les mesures hautes fréquences reportées séparément pour plus de lisibilité.

La comparaison des permittivités via les méthodes BF et HF est proposée en Figure III.25. Comme pour le graphe analogue relatif à la conductivité commenté précédemment, à 1 kHz, on peut remarquer quelques écarts de valeurs, en particulier pour la partie imaginaire mais ils restent inférieurs à un ordre de grandeur. Ces écarts deviennent négligeables à 1 MHz, confirmant la bonne cohérence des valeurs obtenues grâce aux deux méthodes.

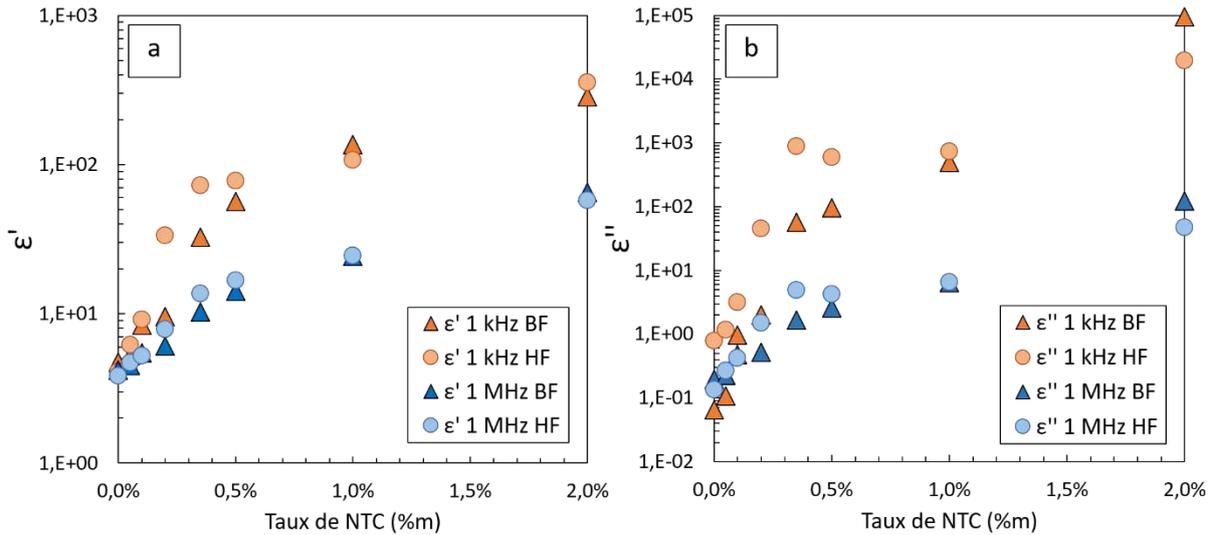


Figure III.25 – Comparaison entre les valeurs de permittivité (a) réelle et (b) imaginaire des composites $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$ via les méthodes BF et HF à 1 kHz et 1 MHz

Maintenant que nous avons analysé les propriétés électriques et diélectriques des composites NTC/époxy, et constaté les différences de comportement engendrées par le taux de charge et les propriétés intrinsèques des NTC, nous pouvons examiner les propriétés des composites hybrides NTC-TV/époxy en relation avec l'arrangement spatial des NTC sur les fibres.

5.2. Composites hybrides NTC-TV/époxy

5.2.1. Conductivité

Devant la grande variété de tissus hybrides synthétisés, l'analyse des propriétés doit être subdivisée pour une meilleure clarté. La Figure III.26 rassemble les courbes de conductivité des composites NTC-TV/époxy réparties en trois catégories : (a) pour les composites à NTC homogènes sur les deux faces du tissu, (b) pour les composites à morphologie inhomogène ou mixte (homogène d'un côté et inhomogène de l'autre), et (c) pour les composites dont les taux de NTC sont compris entre 1 et 1,6% toutes morphologies confondues, de 20 Hz à 18 GHz (colonne de gauche) et un agrandissement est effectué dans la gamme 1 – 18 GHz (colonne de droite). A noter que les dénominations des échantillons indiqués entre parenthèses dans les légendes ne servent qu'à référencer mes échantillons et n'auront pas de sens particulier pour le lecteur ; les caractéristiques importantes (taux de NTC, morphologie) sont indiquées en addition au code de référencement choisi (H pour homogène et NH pour non homogène). On constate

tout d'abord que les composites, même aux faibles taux de charges, ont dépassé le seuil de percolation : le plateau jusqu'à 1 MHz indique qu'aux basses fréquences le mécanisme de conduction est dominé par la conduction DC et qu'il n'y a pas de polarisation par porteurs de charges jusqu'à une fréquence critique à partir de laquelle la conductivité augmente avec la fréquence. Les composites chargés présentent globalement des conductivités entre 10^{-2} et 10^1 S/m. Ainsi, malgré une amplitude de taux de NTC relativement élevée (de 0,5%_m à 3,5%_m), les conductivités restent concentrées sur ces ordres de grandeur et l'augmentation survenant après la fréquence critique n'excède pas une décade à 18 GHz. En effet, si le composite au taux de NTC le plus élevé (I07 à 3,5%_m) est effectivement le plus conducteur, et le composite au taux le plus faible (D21 à 0,5%_m) le moins, le composite le plus conducteur ne se démarque pas franchement des autres (le deuxième taux le plus élevé caractérisé étant 1,6%_m), et les moins conducteurs restent du même ordre de grandeurs que les autres. Les composites à NTC homogènes (a) ont des conductivités très proches les unes des autres, avec des conductivités à 20 Hz (DC) comprises entre 0,1 et 0,4 S/m et des conductivités à 18 GHz d'environ 2 S/m. A ce niveau de proximité, il est difficile de déceler une corrélation entre le taux de NTC et la conductivité. Les composites avec NTC non homogènes (b), semblent eux démontrer une cohérence plus sensible entre l'augmentation du taux de NTC et la conductivité. Enfin, si l'on compare les composites à taux similaires pour les deux morphologies (c), l'un des agencements de NTC ne semble pas apporter de meilleure conductivité que l'autre de façon systématique. En revanche, globalement le décalage de la fréquence critique vers les hautes fréquences est toujours bien observé à mesure que la conductivité DC des échantillons augmente.

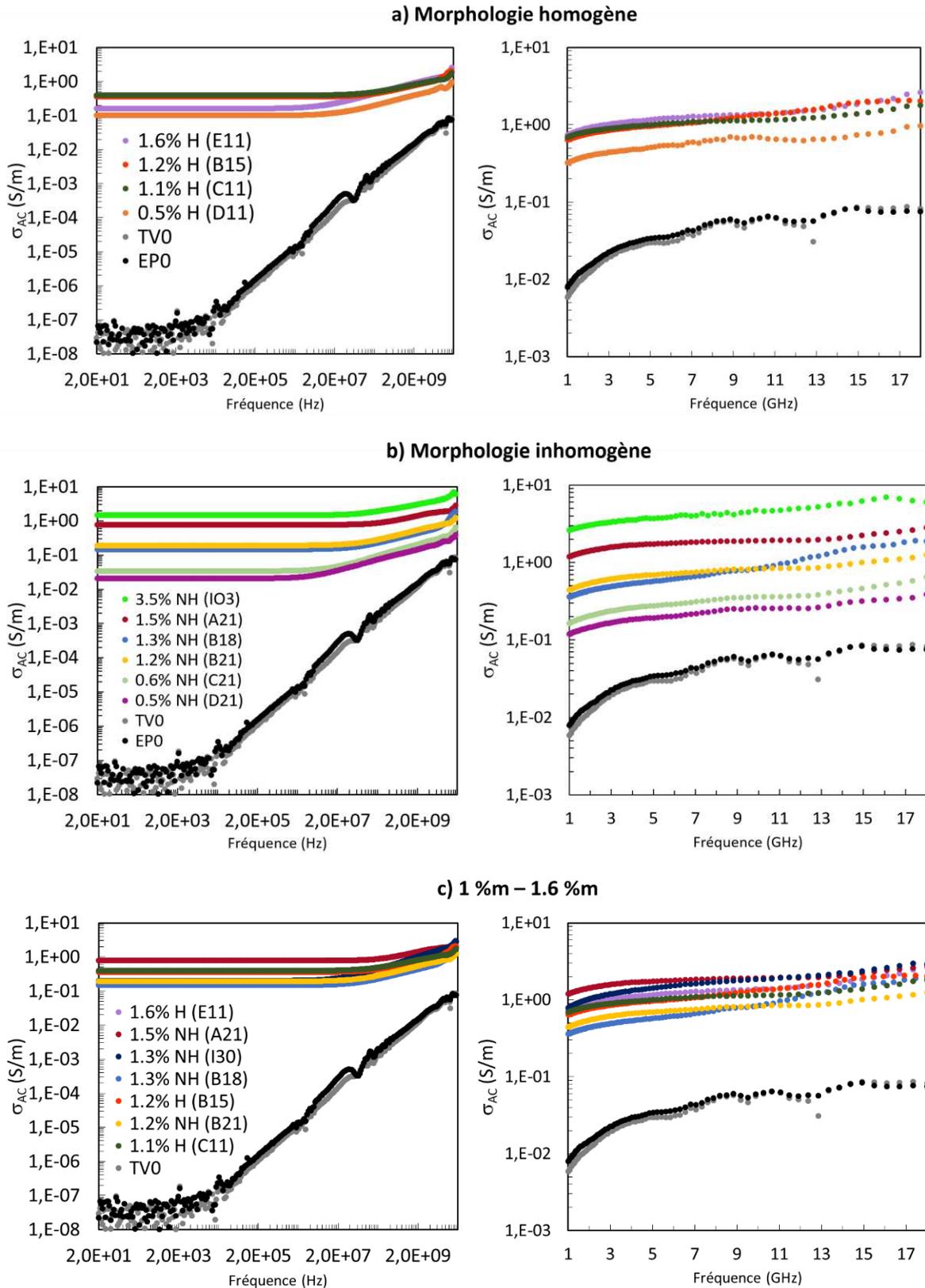


Figure III.26 – Courbes de conductivité des composites NTC-TV/époxy de 20 Hz à 18 GHz (gauche) et zoom sur la gamme 1-18 GHz (droite) répartis en (a) morphologie homogène, (b) non homogène et (c) dont le taux est dans la gamme 1 - 1,6 %m

5.2.2. Permittivité

Enfin, les courbes de permittivité des composites NTC-TV/époxy sont reportées en Figure III.27 entre 1-18 GHz. Un aperçu de la reproductibilité des résultats est proposé en Annexe 1. Le stratifié non chargé TV-époxy (TV0) a une permittivité de $4,2 - j 0$ contre $3 - j 0$ environ pour l'époxy pur (EP0), valeurs similaires à celles que l'on peut trouver dans la bibliographie [163], [200]–[205]. La présence du tissu de verre ne modifie donc pas significativement les propriétés diélectriques de la matrice. Ensuite, comme dans le paragraphe précédent, dans l'objectif de mieux comprendre l'influence de la morphologie des NTC sur les propriétés diélectriques, l'étude des courbes des composites chargés se fera en trois temps : (a) en comparant les composites dont les NTC sur les fibres ont crû de façon homogène, (b) de façon non homogène et/ou mixte, et (c) pour des taux de 1 à 1,6 %m toutes morphologies confondues. Il est en effet difficile d'analyser ces courbes toutes ensemble, d'autant plus que deux composites à un même taux de charge (par exemple les composites B21 et B15 à 1,2%_m sur la Figure III.27 (c), courbes jaune vide et rouge pleine respectivement) peuvent avoir des comportements diélectriques différents selon les conditions expérimentales et les morphologies de NTC en résultant.

Commençons par commenter la Figure III.27 (a) qui concerne les composites dont les NTC sont répartis de façon homogène autour des fibres de verre (légende H) des deux côtés du tissu. On observe une certaine tendance pour les courbes correspondant aux taux de 0,5 %_m, 1,1 %_m et 1,6 %_m : les propriétés diélectriques augmentent avec le taux de charge. Seul l'échantillon à 1,2%_m (B15, courbe rouge) ne suit pas la tendance et a des propriétés plus élevées, notamment pour ϵ'' qui s'apparente plus à celle de l'échantillon le plus conducteur à 3,5 %_m (I07, courbe vert vif de la Figure III.27 (b)), alors qu'il a un taux de charge deux fois moins élevé. On pourrait s'attendre à ce que les propriétés diélectriques du composite à 1,2% soient très semblables à celles du composite à 1,1% or ce n'est pas le cas.

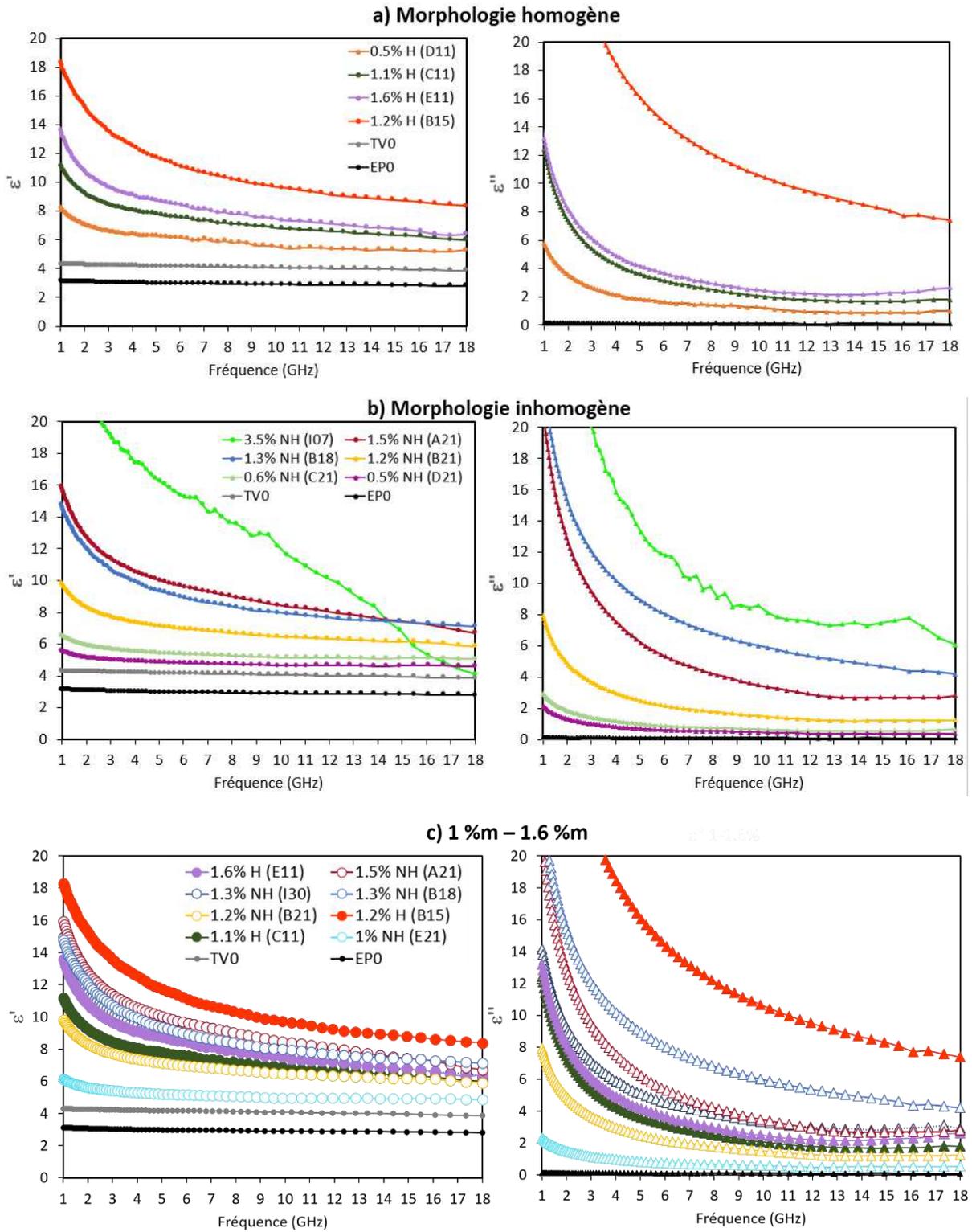


Figure III.27 – Courbes de permittivité de 1 à 18 GHz des composites NTC-TV/époxy :
 (a) dont les NTC sont répartis de façon homogène (H), (b) non homogène (NH), et (c) pour des taux compris entre 1 et 1,6% toutes morphologies confondues (marqueur plein = H, marqueur vide = NH).

Pour tenter d'expliquer ces résultats, comparons les morphologies de ces trois composites (1.2% H (B21) en rouge, 1.1% H (C11) en vert foncé et 3.5% NH (I07) en vert vif), présentées en Figure III.28. Rappelons d'une part que les échantillons en rouge (gauche) et vert foncé (milieu) ont des taux de NTC quasi égaux, mais que l'échantillon « rouge » a des propriétés diélectriques plus élevées. D'autre part, l'échantillon en vert vif (droite) contient plus de deux fois plus de NTC que l'échantillon rouge mais les deux ont des permittivités (imaginaires surtout) élevées et très similaires. On remarque pour l'échantillon « vert foncé » à 1,1% (milieu), la présence de cavités ou microporosités au niveau du duvet de NTC (flèches sur la figure du milieu), quasi inexistantes pour le composite à 1,2% (gauche), ce qui pourrait expliquer sa plus haute permittivité. D'autre part, si l'on compare la morphologie des NTC des composites « rouge » à 1,2% et « vert vif » à 3,5%, les NTC du composite à 3,5% ont tendance à se séparer à leur extrémité, créant des « microfailles » ou micro-vides allongés (flèches sur la figure de droite) et potentiellement des « déviations » de chemins de conduction qui pourraient limiter la valeur de ϵ'' . Ainsi, à taux égal, les microporosités pourraient être à l'origine d'une plus faible permittivité du composite qui les comporte. Dans le cas où l'un des composites est beaucoup plus chargé que l'autre, les similitudes de permittivité alors que celle du plus chargé devrait être plus élevée peuvent être dues à la baisse d'intégrité de l'agencement « core / shell » des NTC du composite le plus chargé, du fait des microfailles. On peut également dire qu'une structure core / shell parfaite de NTC autour des fibres (i.e. une croissance de NTC parfaitement homogène) augmente les propriétés diélectriques du composite car elle s'apparente à une couche conductrice parfaitement continue autour des fibres de verre isolantes.

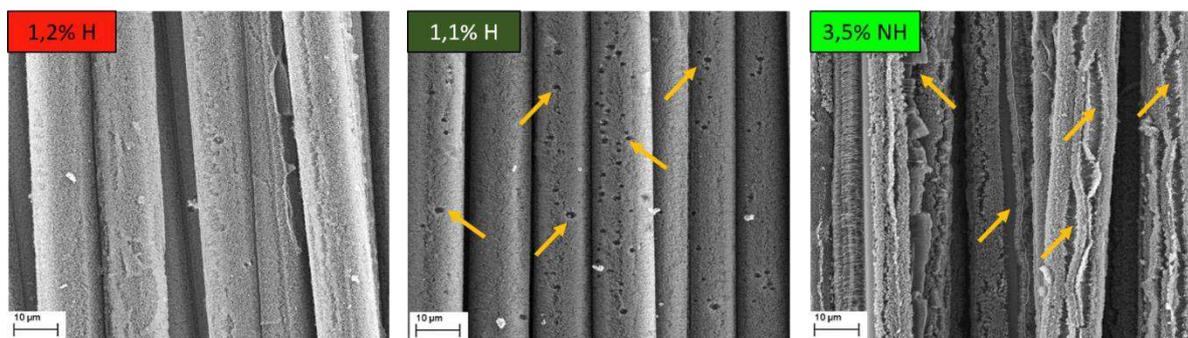


Figure III.28 – Morphologie des composites à 1,2% H, 1,1% H (tous deux homogènes) et 3,5% NH (morphologie mixte)

Ensuite, analysons les courbes de la Figure III.27 (b) relatives aux composites dont les NTC ont crû de façon non homogène autour des fibres (légende NH). On constate une augmentation de la partie réelle ϵ' avec le taux de charge. L'évolution est quasi-identique pour la partie imaginaire ϵ'' à l'exception du composite à 1,3 %m de charge (B18 en bleu), qui est légèrement supérieure mais reste proche des autres valeurs (4 contre 3 pour le composite A21 à 1,5 %m en rouge foncé à 18 GHz). La morphologie typique de ces composites est donnée en Figure III.29. On retrouve bien ces « rideaux » denses de NTC et des zones beaucoup moins denses en NTC.

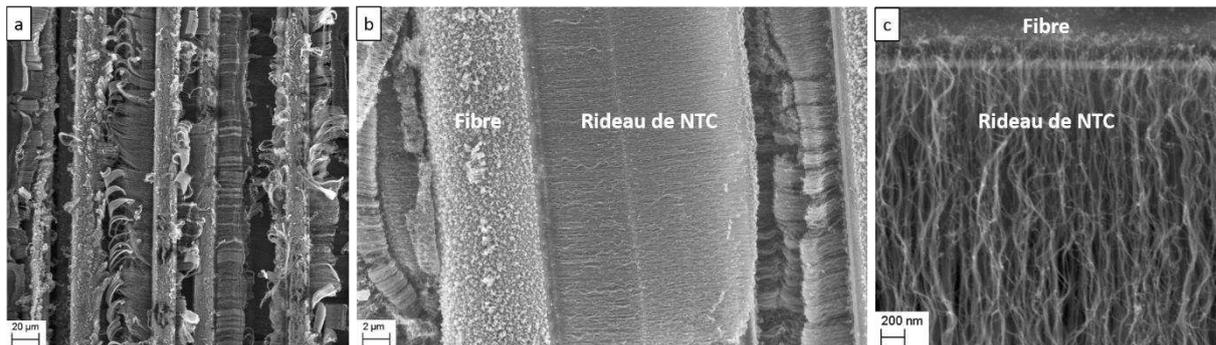


Figure III.29 – Morphologie typique des composites à morphologie inhomogène.

(a) Grossissement x 300, (b) x 3000, (c) x 20 000

Enfin, commentons la Figure III.27 (c) rassemblant les courbes des composites dont les taux de NTC sont compris entre 1 et 1,6%_m, toutes morphologies confondues. A taux similaires, il semblerait que les composites à morphologie homogène engendrent des propriétés diélectriques plus élevées, même si cela n'est pas vérifié pour le seul composite E11 (en violet). Cette proposition est vérifiée pour les autres composites et est illustrée en Figure III.30 pour les échantillons C11 et E21 à 1,1 % et 1 % respectivement. L'agencement des NTC en couche continue autour des fibres permet d'augmenter la permittivité tandis que l'alternance de zones de fibres dénudées et de zones plus riches en NTC est moins favorable à la création de chemin de conduction et donc diminue la permittivité.

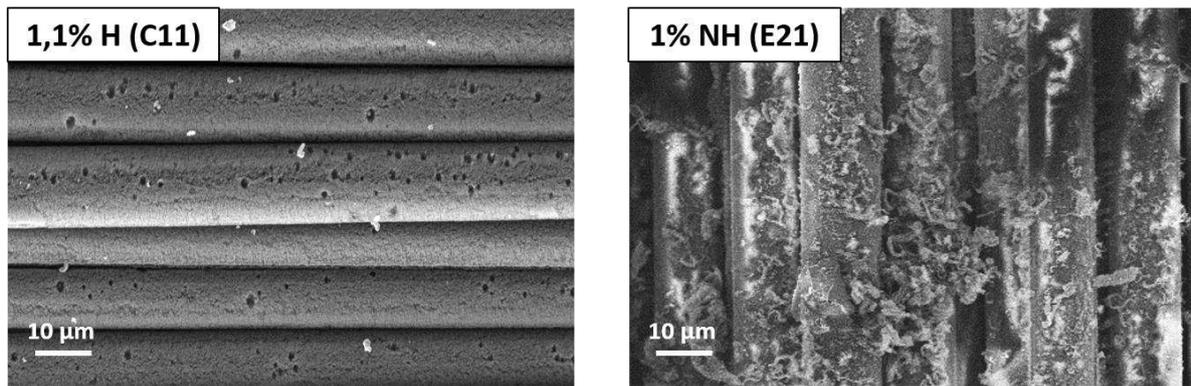


Figure III.30 – Comparaison des morphologies homogène (gauche) et inhomogène (droite) de deux composites à taux similaires

5.3. Discussion : positionnement des propriétés de chaque famille de matériaux

La Figure III.31 condense les propriétés électriques d'échantillons des quatre types étudiés lors de ces travaux : l'époxy pur (EP0), le stratifié TV/époxy non chargé (TV0) (les deux références), un composite NTC/époxy et un composite NTC-TV/époxy. Pour rendre les deux composites chargés comparables, le choix des taux de NTC est fait de telle sorte qu'ils soient similaires en tenant compte de tous les constituants des composites ; ainsi, un composite hybride fabriqué à partir d'un tissu revêtu à 1 %m de NTC, a un taux de charge global (en tenant compte de la matrice) d'au moins deux fois moins après mise en forme. Le taux global de charge peut donc être drastiquement diminué par rapport au taux déterminé sur le tissu après la synthèse CVD, si le composite contient une quantité importante de résine. Les données choisies pour illustrer les propos de ce paragraphe sont extraites d'un composite NTC_{Nanocyl}/époxy chargé à 0,5 %m et d'un composite NTC-TV/époxy dont le taux de charge par rapport au tissu est de 1,1 %m, soit un taux global équivalent d'environ 0,5 %m.

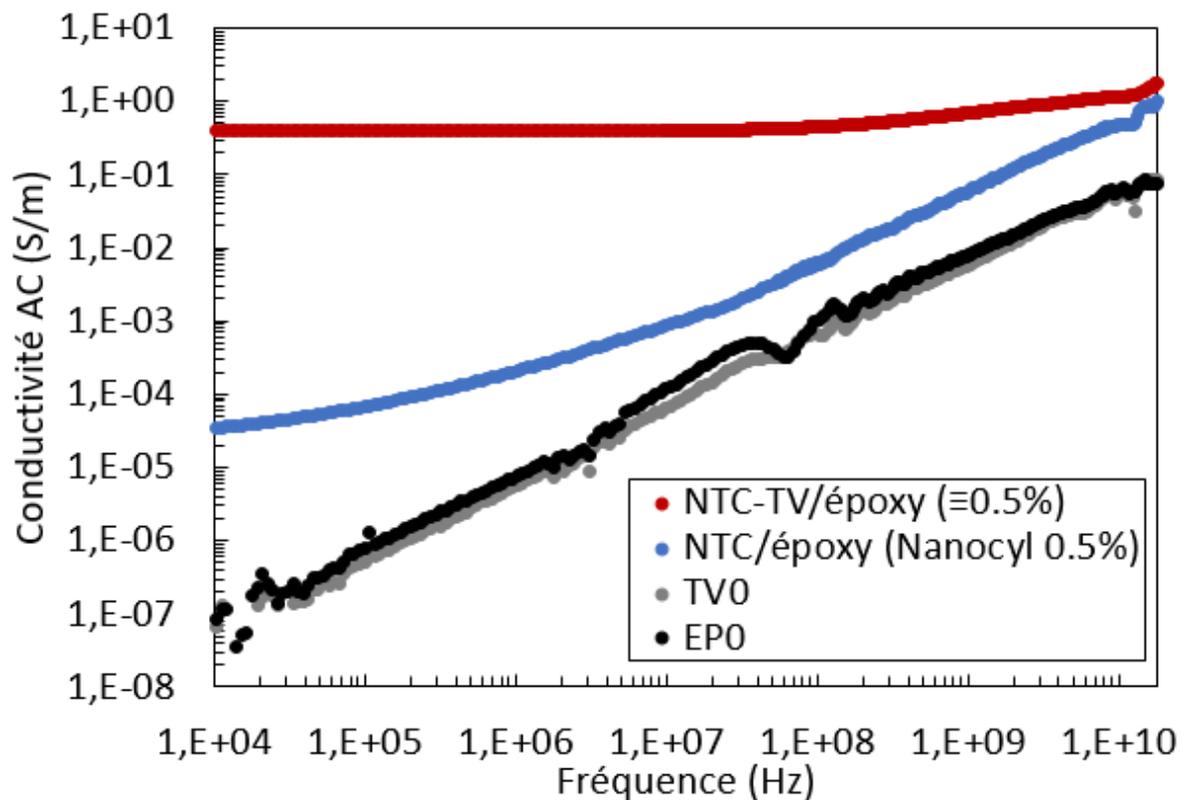


Figure III.31 – Dépendance fréquentielle de la conductivité AC pour 4 échantillons de nature différente (mesures avec analyseurs de réseau)

Commentons dans un premier temps les courbes relatives aux matériaux non chargés, i.e. les références : matrice époxy (EPO) et composite TV/époxy (TV0). L'augmentation de la fréquence de 100 mHz à 18 GHz engendre une augmentation de la conductivité qui gagne ainsi onze décades de 10^{-12} à 10^{-1} S/m (en combinaison avec les mesures Solartron basses fréquences non montrées sur ce graphe), et ce de façon quasi linéaire en échelle log-log. Ensuite, les composites chargés ayant dépassé le seuil de percolation (NTC/époxy et NTC-TV/époxy) présentent un plateau de conductivité qui correspond à la conductivité DC, avant d'augmenter selon une loi puissance à partir d'une fréquence critique f_c qui augmente avec la valeur de la conductivité DC (plus la conductivité DC est élevée, plus le plateau s'étend en fréquence). A taux de NTC similaires, les composites NTC-TV/époxy sont plus conducteurs que les NTC/époxy, probablement en raison de l'agencement complexe des NTC autour des fibres de verre malgré la présence du réseau isolant formé par le tissu. Ceci confirme l'importance de la prise en compte de l'architecture des NTC autour des fibres dans l'interprétation des réponses des composites.

Les tendances observées pour nos matériaux suivent bien la réponse diélectrique universelle introduite par Jonscher [166], illustrée en Figure III.32, selon laquelle la dépendance fréquentielle de la conductivité électrique est du type :

$$\sigma(\omega) \propto \omega^n \quad \text{éq. III.12}$$

avec $n \leq 1$

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^s \right] \quad \text{éq. III.13}$$

où A est une constante indépendante de la température et s un exposant tel que $0 \leq s \leq 1$ et qui dépend de la température et de la fréquence [206], [207].

La réponse diélectrique universelle est valable pour une grande variété de matériaux. La valeur de l'exposant n varie selon la portion de courbe considérée, i.e. avant ou après la fréquence critique f_c . Deux gammes d'exposants sont relevées et associées à des mécanismes différents. Aux basses fréquences, les courbes présentant des plateaux ou pseudo-plateaux (par exemple b, j et k de la Figure III.32) ont des exposants n compris entre 0,5 et 0,7. Aux ruptures de pente, à plus haute fréquence, les exposants changent et atteignent des valeurs pouvant aller jusqu'à 0,9. Pour les matériaux dont les exposants sont proches de 1 (par exemple d, f, g, h, i et l), les courbes s'apparentent à des droites. D'après Jonscher, des exposants n compris entre 0,5 et 0,9 sont associés au transport des porteurs des charges (sauts d'électrons) qui existent du fait de la présence d'impuretés ou de charges injectées, tandis que des exposants proches de l'unité sont associés à la réponse de la structure intrinsèque du matériau. Ces interactions multi-corps résulteraient donc en la réponse diélectrique universelle.

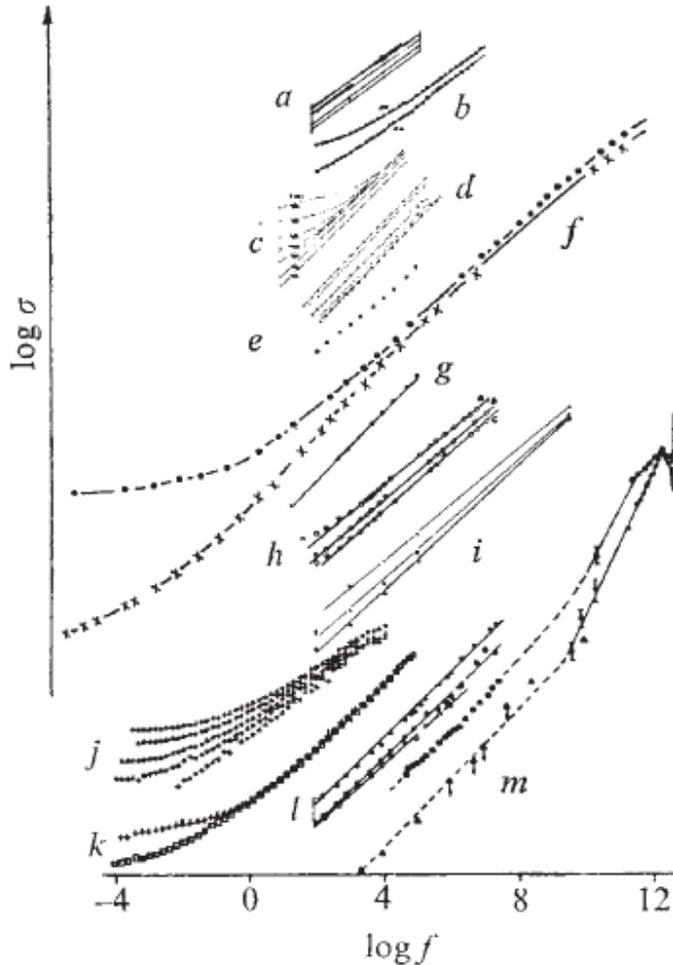


Figure III.32 – Compilation de données de conductivité rapportée par Jonscher pour des matériaux très variés (a-m) [166]. L'échelle des ordonnées est volontairement éclatée pour plus de clarté.

Pour vérifier cette loi, les exposants n ont été déterminés par régression linéaire des courbes de conductivité AC des composites NTC_{Nanocyl}/époxy et hybrides NTC-TV/époxy. Les régressions sont effectuées sur deux portions de chaque courbe, i.e. avant et après chaque fréquence critique f_c lorsqu'elle existe ; elle n'est par exemple pas mesurée pour les échantillons peu ou pas chargés sur la gamme de fréquence étudiée. Pour ces échantillons, les exposants n sont alors relevés aux basses fréquences (BF, < 1 MHz) et aux hautes fréquences (HF, > 1 MHz). Les résultats sont reportés en Figure III.33. Pour les composites modèles (a) aux basses fréquences, on remarque que l'exposant n chute progressivement à mesure que le taux de charge augmente. En effet, pour les taux inférieurs au seuil de percolation, les courbes de conductivité ne présentent pas de plateau aux basses fréquences, d'où des exposants n élevés, proches de l'unité. Puis, à partir du seuil de percolation, l'existence des plateaux de conductivité se traduit par la

diminution drastique de n jusqu'à des valeurs inférieures à 0,1. Aux hautes fréquences, tous les échantillons présentent des exposants n compris entre 0,8 et 1. Pour les composites hybrides (b), la chute de l'exposant en fonction du taux de charge est encore plus drastique aux basses fréquences : l'hybride non chargé présente un n proche de 1, tandis que tous les composites chargés ont des exposants compris entre 10^{-4} et 10^{-3} , reflétant les plateaux associés à leurs conductivités DC respectives. Aux hautes fréquences, les exposants des hybrides chargés présentent des valeurs intermédiaires comprises entre 0,2 et 0,4, nettement moins élevées que celles des composites modèles aux hautes fréquences. Ces valeurs relativement faibles pour les hybrides sont cohérentes avec les faibles augmentations des conductivités après les fréquences critiques observées en Figure III.26.

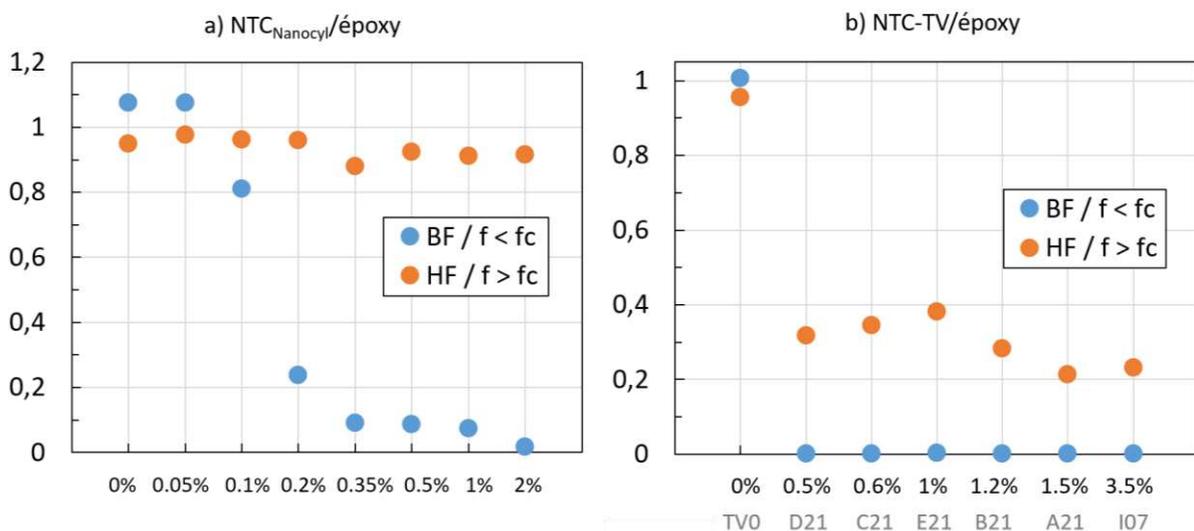


Figure III.33 – Exposants n selon la réponse universelle de Jonscher déterminés à partir des courbes de conductivité des composites (a) NTC_{Nanocyl}/époxy et (b) NTC-TV/époxy, aux « basses fréquences » (BF ou $f < f_c$) et « hautes fréquences » (HF ou $f > f_c$)

Intéressons-nous désormais aux tendances globales suivies par la permittivité des quatre types de matériaux étudiés. De façon similaire à la Figure III.31, ces tendances sont rassemblées en Figure III.34. Pour les matériaux non chargés, les valeurs de ϵ restent quasi constantes sur toute la gamme de fréquence car « transparents » aux ondes EM. Des valeurs de plus en plus élevées de ϵ aux basses fréquences sont observées lorsque le taux de charge augmente, en particulier pour ϵ'' où les valeurs peuvent différer d'une dizaine de décades entre 1 mHz et 18 GHz (cf Figure III.24). L'effet de polarisation interfaciale induit la formation de micro-condensateurs dont la capacité augmente avec le taux de charge puisqu'alors la distance isolante entre deux

NTC conducteurs diminue. La décroissance des parties réelle et imaginaire est ensuite rapide à mesure que la fréquence augmente, traduisant l'incapacité progressive des dipôles à se réorienter face au champ appliqué et à stocker l'énergie EM. Dans la gamme des GHz, la décroissance est beaucoup plus modérée (environ une décade de différence entre 1 et 18 GHz).

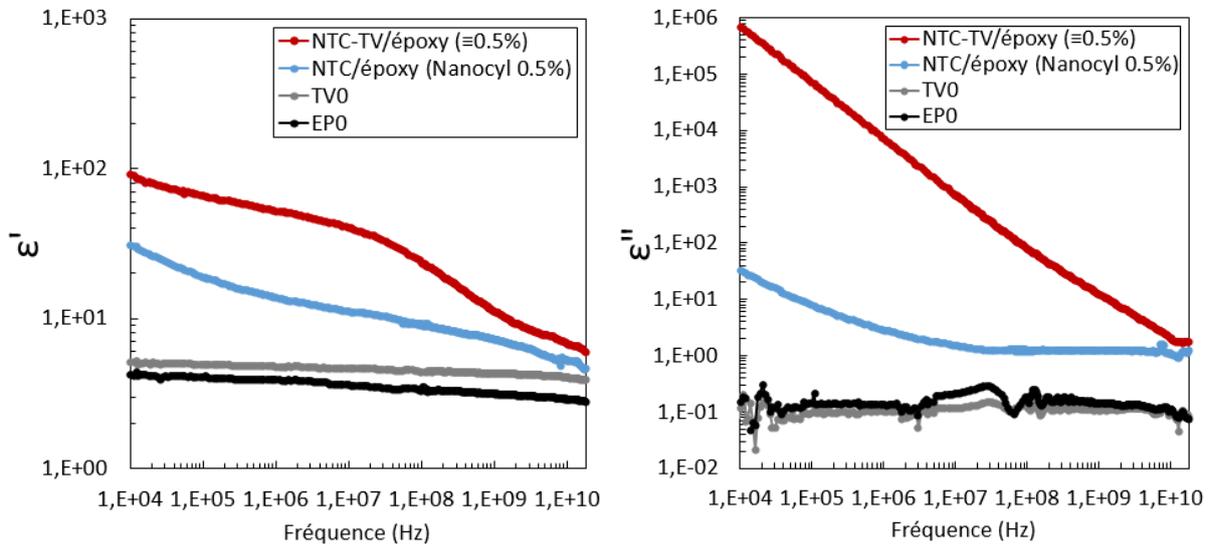


Figure III.34 – Dépendance fréquentielle des parties réelle et imaginaire de la permittivité de 4 échantillons de nature différente (mesures avec analyseurs de réseau)

Comme introduit dans le premier chapitre de ce manuscrit, la permittivité d'un bon absorbant radar (non magnétique) doit avoir des valeurs ϵ' suffisamment élevées pour permettre le stockage de l'énergie électrique, mais suffisamment faibles pour éviter une désadaptation d'impédance en entrée, et des valeurs ϵ'' suffisamment élevées pour écouler les charges et convertir l'énergie en chaleur, tout en étant suffisamment faibles pour éviter la réflexion des ondes. Au vu des comportements rapportés, et en suivant la proposition de Jonscher stipulant que le rapport de l'énergie perdue sur l'énergie stockée ϵ''/ϵ' est constant (éq. I.13 et éq. I.14), il semble difficile d'agir sur une composante sans affecter l'autre. Créer un matériau à faible constante diélectrique et à pertes relativement élevées reste donc un challenge technique et des efforts doivent être mis en œuvre pour trouver un compromis entre les deux parties qui soit compatible avec les caractéristiques visées. Le rapport ϵ''/ϵ' a été calculé pour les composites modèles (Nanocyl) et les composites hybrides. Les résultats sont rapportés en Figure III.35. Le rapport ϵ''/ϵ' est effectivement constant pour les composites NTC_{Nanocyl}/époxy chargés à des taux $\leq 0,5\%$ sur la gamme 100 MHz – 18 GHz. Pour les hybrides, il ne l'est qu'à partir de 5 GHz pour les tissus faiblement chargés ($\leq 0,6\%$ soit taux équivalents dans le composite

$\leq 0,3\%m$), et à partir de 10 GHz seulement pour les composites plus chargés (sauf celui dont le tissu est chargé à $3,5\%m$).

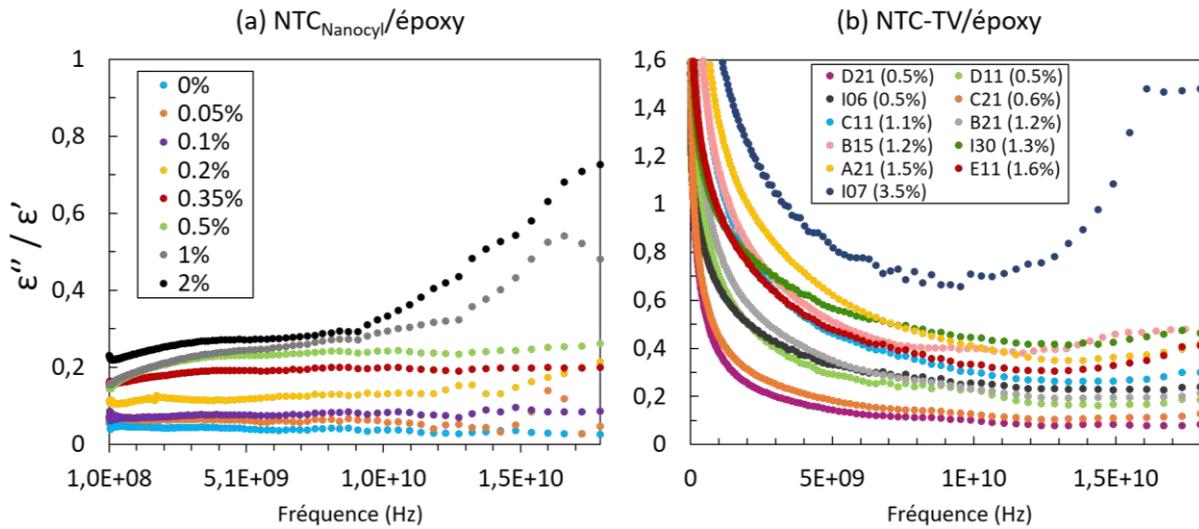


Figure III.35 – Rapports ϵ''/ϵ' selon le critère de Jonscher calculés pour (a) les composites NTC_{Nanocyl}/époxy et pour (b) les composites hybrides NTC-TV/époxy

Si les propriétés électriques et diélectriques des composites NTC/époxy dépendent du taux de charge et des propriétés intrinsèques des NTC, les résultats reportés concernant les composites NTC-TV/époxy montrent que leurs propriétés dépendent également de l'agencement des NTC autour des fibres, puisque des composites à partir d'hybrides aux taux similaires peuvent avoir des valeurs de permittivité différentes, et que des composites dont les permittivités sont proches peuvent avoir des taux de charge et des morphologies différentes. Ainsi la morphologie des NTC autour des fibres interviendrait dans la réponse diélectriques des composites. Nous verrons comment dans la partie suivante à partir des résultats d'atténuation des ondes électromagnétiques.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes de fabrication des composites NTC/époxy et NTC-TV/époxy ont été rapportées et les morphologies en résultant ont été analysées, puis les propriétés électriques et diélectriques ont été examinées.

Les composites chargés en NTC commerciaux ont d'abord été étudiés pour analyser l'impact de la quantité et des propriétés intrinsèques des NTC sur la conductivité et la permittivité des composites NTC/époxy. L'utilisation des NTC Timesnano et Nanocyl a permis d'obtenir des composites NTC/époxy aux comportements diélectriques très différents. Les composites NTC_{Timesnano}/époxy, même s'ils semblaient avoir atteint la percolation au sens morphologique du terme (i.e. la présence de NTC suffisamment nombreux et connectés les uns aux autres pour former un réseau conducteur), n'ont pas démontré de bonnes propriétés diélectriques et ont conservé un comportement isolant même à 15%_m de charge, donc inadéquat à la propriété d'absorption des ondes EM qui nous intéresse. La simple percolation physique n'est donc pas suffisante pour générer un réseau conducteur dans la matrice si les propriétés électriques des charges sont trop faibles. En revanche les composites NTC_{Nanocyl}/époxy ont révélé de meilleures propriétés diélectriques, et ce à des taux de charges bien moindres que pour Timesnano (les taux maximaux utilisés étant 15%_m pour Timesnano et 2%_m pour Nanocyl). En effet, les NTC Nanocyl ont une conductivité 100 fois plus élevée, un facteur de forme supérieur et une surface spécifique doublée par rapport aux NTC Timesnano. Ainsi, pour les composites Nanocyl/époxy la percolation électrique est atteinte dès 0,35%_m de charge. A 2%_m de NTC, les composites ont une conductivité DC de l'ordre de 10^{-2} S/m et peuvent atteindre jusqu'à 10 S/m à 18 GHz.

Pour les composites NTC-TV/époxy, l'agencement des NTC autour des fibres a été préservé avec succès après la mise en forme des composites. Leur comportement diélectrique a mis en lumière une non linéarité des propriétés avec le taux de NTC déposés sur le tissu. En effet les valeurs de permittivité et de conductivité restent relativement concentrées dans certaines gammes malgré l'amplitude des taux de NTC utilisés (de 0,5%_m à 3,5%_m) : entre 4 et 10 pour ϵ' et entre 0 et 10 pour ϵ'' à 18 GHz, et entre 10^{-2} et 10 S/m pour la conductivité sur toute la gamme considérée. La seule prise en compte du taux de NTC déposé sur le tissu ne suffit donc pas à expliquer les propriétés diélectriques et électriques des composites. Néanmoins, en distinguant les composites à morphologie homogène de ceux à morphologie inhomogène, nous

pouvons conclure que globalement la permittivité et la conductivité augmentent avec le taux de NTC, comme c'est le cas pour les composites modèles NTC/époxy. En analysant plus généralement les propriétés de tous les stratifiés hybrides, les éventuelles différences (respectivement similitudes) de comportements observées pour des composites qui ont des taux de charge proches (respectivement taux de charge éloignés) doivent être corrélées à leurs morphologies respectives pour comprendre les performances obtenues. Par exemple, à taux similaires, la présence de microporosités dans la couche de NTC englobant les fibres ou bien l'existence d'un déséquilibre entre zones de fibres à nu et zones de franges denses en NTC peuvent limiter les valeurs de permittivité.

Les informations récoltées dans ce chapitre vont être utilisées dans le suivant pour évaluer les performances des composites NTC_{Nanocyl}/époxy et NTC-TV/époxy en absorption des ondes électromagnétiques et les corrélérer avec leur morphologie. Les données serviront également à créer une base de données pour alimenter un programme qui nous permettra de simuler des structures multicouches.

Chapitre IV – Propriétés d’absorption micro-ondes des composites : étude, optimisation et simulation

1. Introduction

La caractérisation diélectrique des composites NTC/époxy et NTC-TV/époxy a permis de rendre compte de la corrélation des propriétés diélectriques avec celles des NTC, ainsi qu’avec le taux de NTC et leur morphologie. Nous avons vu que les diverses architectures des NTC autour des fibres complexifient l’analyse du comportement diélectrique des stratifiés, et nous pouvons nous attendre à ce que leurs performances en furtivité ne soient pas triviales non plus.

Dans ce dernier chapitre, les capacités d’absorption des ondes EM des composites NTC_{Nanocyl}/époxy et NTC-TV/époxy seront évaluées à partir du calcul des pertes en réflexion. Ici encore, les tendances d’absorption observées sur les composites modèles NTC/époxy permettront de déterminer l’influence des NTC sur les performances d’absorption. Puis l’étude des stratifiés hybrides permettra de mieux comprendre dans quelle mesure l’architecture des NTC autour des fibres peut être corrélée à la capacité d’absorption EM.

Rappelons que la détermination de ces propriétés se fait sous l’hypothèse que les matériaux sont homogènes et isotropes. Les composites ont donc été homogénéisés en leur associant des permittivités milieu équivalentes. Si cette hypothèse s’applique très bien dans le cas des composites modèles NTC/époxy, les résultats concernant les composites stratifiés hybrides peuvent s’avérer incomplets sous cette considération. Nous investiguerons donc dans un second temps, spécifiquement pour les composites NTC-TV/époxy, l’impact de la prise en compte de leur anisotropie structurelle sur leurs propriétés. Plusieurs méthodes visant à évaluer l’influence ou non de l’anisotropie des composites seront présentées.

Enfin, pour répondre au dernier objectif de ces travaux, nous proposerons une approche par simulation qui donnera des pistes pour réaliser des structures absorbantes multicouches large bande, à partir des données matériaux collectées tout au long de cette thèse.

2. Pertes en réflexion ou réflectivité

2.1. Rappel du calcul des pertes

Comme mentionné dans le premier chapitre, les pertes en réflexion, notées RL, sont calculées à partir du coefficient de réflexion Γ et de l'impédance Z_{in} :

$$RL (dB) = 20 \log_{10} |\Gamma| = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad \text{éq. IV.1}$$

avec

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad \text{éq. IV.2}$$

Cette définition de l'impédance est communément appliquée pour des échantillons plans monocouches d'épaisseur d supportés par un plan métallique.

La conversion de la valeur d'absorption en dB en % est donnée par :

$$\%_{abs} = 100 \times [1 - |\Gamma|^2] \quad \text{éq. IV.3}$$

Pour rappel, nous cherchons à obtenir des composites capables d'absorber les ondes à plus de 90% sur la plus large gamme de fréquence possible, ce qui correspond à des valeurs de $RL \leq -10$ dB. Dans notre cas, les composites sont considérés comme non magnétiques, donc $\mu_r = 1$. Par ailleurs, Z_{in} – et donc RL – dépend de l'épaisseur d de l'échantillon ; les résultats seront d'abord présentés tels qu'ils sont mesurés (échantillons d'1 mm d'épaisseur), puis de nouveaux résultats seront simulés pour des épaisseurs plus grandes. Cette démarche est rendue possible du fait du caractère intrinsèque de la permittivité, et si l'on émet l'hypothèse que nos matériaux sont homogènes isotropes, ce que nous supposons dans un premier temps. Nous assimilons ainsi nos matériaux à des milieux effectifs de permittivité relative ϵ_r .

2.2. Pertes en réflexion des composites NTC/époxy

La Figure IV.1 représente les pertes en réflexion des composites NTC_{Nanocyl}/époxy à différentes épaisseurs, entre 1 et 18 GHz. Nous pouvons constater que les composites de 1 mm, ceux

effectivement mesurés, ne sont pas suffisamment épais pour absorber les ondes électromagnétiques. A mesure que l'on augmente l'épaisseur par « simulation », nous pouvons constater que lorsque le taux de NTC augmente, le pic d'absorption se décale vers les basses fréquences et que son amplitude augmente en valeur absolue. Ces tendances sont en adéquation avec celles trouvées dans la littérature. Lorsque nous augmentons à nouveau l'épaisseur, ces deux phénomènes s'accroissent et s'accompagnent de l'apparition de pics secondaires d'absorption. Plus l'épaisseur augmente, plus les ondes ont la possibilité de s'annuler par opposition de phase à certaines fréquences, résultant ainsi en une meilleure absorption et donc des pertes plus élevées en valeur absolue sur certaines gammes de fréquences. Cependant, dans une optique applicative, l'épaisseur doit être limitée pour des raisons de poids notamment. Une épaisseur de 2 ou 3 mm reste adéquate notamment pour des applications aéronautiques.

Après cette description générale du comportement en réflectivité, analysons les performances de façon plus précise. Des pics d'absorption apparaissent dès 1,5 mm d'épaisseur. Les composites à 1% et 2% commencent à présenter un comportement absorbant, en particulier ce dernier qui est capable d'absorber les ondes à plus de 90% (pic < - 10 dB) de 14,9 GHz à plus de 18 GHz, soit sur une bande effective de plus de 3,1 GHz. Les performances les plus intéressantes sont obtenues pour des épaisseurs simulées de 1,75 mm, 1,9 mm et 2 mm avec notamment un pic minimal de -34,1 dB (99,96 % d'absorption) pour le composite à 1 % à 1,9 mm d'épaisseur, de 12,9 GHz à plus de 18 GHz (bande de plus de 5,1 GHz), ou encore un pic minimal de -33,8 dB (99,95 % d'absorption) pour le composite à 2 % à 2 mm sur la gamme 10 – 15,1 GHz (bande de 5,1 GHz). Ces valeurs constituent les pics les plus intenses obtenus pour les composites NTC_{Nanocyl}/époxy chargés à 1 %m et 2 %m respectivement. Les valeurs d'épaisseur correspondantes sont alors considérées comme les épaisseurs adaptées (matching thicknesses). Nous préférons utiliser le critère de la largeur de bande à -10 dB pour qualifier la bonne aptitude des composites à absorber les ondes EM plutôt que le critère d'intensité de l'absorption. A notre sens, un absorbant performant et versatile serait capable d'absorber les ondes à plus de 90 % sur la gamme de fréquence la plus étendue possible, plutôt que d'absorber intensément sur une bande de fréquence relativement étroite. Selon le critère de la largeur de bande, les composites les plus performants sont alors celui chargé à 1 % à 2 mm d'épaisseur (5,7 GHz) et celui chargé à 2 % à 1,9 mm d'épaisseur (5,4 GHz).

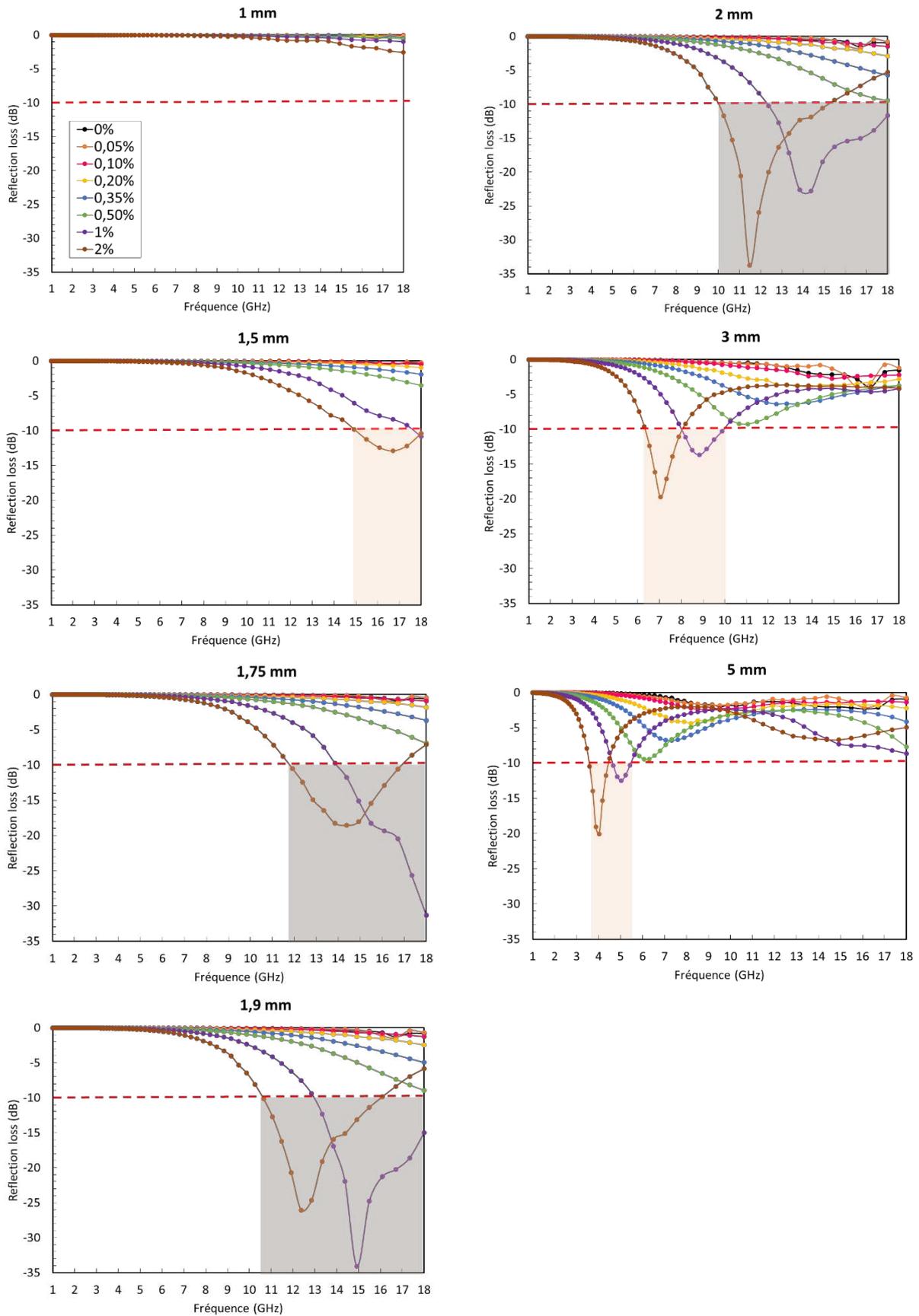


Figure IV.1 – Courbes de pertes en réflexion des composites $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$ à différentes épaisseurs (lecture par colonne). Les gammes de fréquences où $RL < -10\text{dB}$ sont teintées.

Un récapitulatif des performances d'absorption des composites chargés à 1%*m* et 2%*m* pour différentes épaisseurs est donné dans la Table IV.1.

*Table IV.1 – Récapitulatif des performances d'absorption des composites NTC_{Nanocyl}/époxy chargés à 1%*m* et 2%*m* à différentes épaisseurs*

Nanocomposite (%<i>m</i> NTC)	d (mm)	RL max (dB)	f_{RL max} (GHz)	Δf_{-10dB} (GHz)	Gamme (GHz)
1%	1,75	-31,3	18	4,2+	13,8 – 18+
	1,9	-34,1	14,9	5,1+	12,9 – 18+
	2	-22,8	14,4	5,7+	12,3 – 18+
2%	1,75	-18,6	14,4	5	11,8 – 16,8
	1,9	-26	12,4	5,4	10,7 – 16,1
	2	-33,8	11,5	5,1	10 – 15,1

2.3. Pertes en réflexion des composites NTC-TV/époxy

Dans le cas des composites hybrides NTC-TV/époxy, comme vu dans le chapitre précédent, les résultats sont plus complexes du fait des différentes morphologies de tissu obtenues. Les courbes d'absorption en fonction de la fréquence seront donc divisées en sous-catégories pour faciliter l'analyse et la compréhension des résultats. Ici encore, les composites ne sont pas significativement absorbants à l'épaisseur où ils sont fabriqués (≤ 1 mm). Dans cette partie, les résultats concerneront les courbes d'absorption des échantillons directement simulés à 2 ou 3 mm d'épaisseur, épaisseurs qui correspondent à l'ordre de grandeur que pourrait avoir le composite si l'on voulait l'insérer dans une structure sandwich absorbante réelle. Pour rappel, nous travaillons dans un premier temps sous l'hypothèse que les matériaux sont homogènes et isotropes.

Dans un premier temps, la Figure IV.2 présente des courbes d'absorption de quelques composites multi-échelles fabriqués à partir de tissus issus de différentes synthèses, en fonction du taux de NTC déposé sur le tissu. Sans surprise, le composite non chargé (TV0) n'absorbe pas les ondes EM ($RL_{\min} = -0,86$ dB). Comparons désormais les courbes d'absorption de composites chargés. La lecture du graphe peut se faire de deux façons. Premièrement, si l'on examine les courbes dont les pics d'absorption sont proches de -3 dB et -10 dB deux à deux

(courbes verte et bleue d'un côté et jaune et orange de l'autre), on constate qu'à absorption similaire (i.e. position du pic en fréquence et amplitude en dB), les taux de NTC correspondants ne sont pas égaux. En effet, les performances similaires observées sont pour des composites dont les taux de NTC varient du simple au double environ. Deuxièmement, si l'on analyse désormais les courbes par taux de NTC – environ 0,5% et 1% – on constate qu'un taux donné peut amener à des performances très différentes selon les conditions de synthèse. Ces deux points de vue permettent de confirmer l'hypothèse émise à l'issue de l'analyse de la permittivité et de la conductivité des composites hybrides, à savoir que le seul taux massique de NTC ne peut suffire à expliquer les performances d'absorption des ondes EM. Il faut alors prendre en compte la morphologie associée à chaque composite.

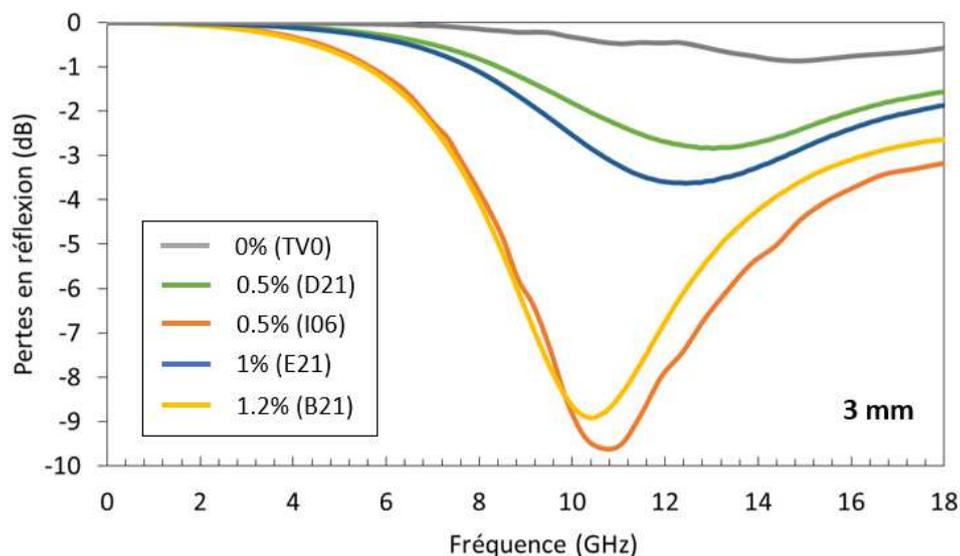


Figure IV.2 - Pertes en réflexion de plusieurs composites en fonction du taux de NTC déposé sur le tissu de verre (épaisseur simulée de 3 mm)

Notons également que ce graphe permet aussi d'évaluer l'efficacité des conditions expérimentales de CVD et de déceler celles à conserver. En l'occurrence, l'échantillon I06 provient d'une synthèse avec injection transversale tandis que l'échantillon B21 provient d'une synthèse en injection axiale et avec prétraitement du tissu, ce qui est beaucoup plus simple à mettre en œuvre et mieux contrôlé. De la même manière, l'échantillon D21 vient d'une synthèse avec prétraitement et à vitesse d'avancée rapide tandis que l'échantillon E21 vient d'une synthèse sans prétraitement et à vitesse lente ; les conditions expérimentales de l'échantillon D21 seront privilégiées car leur reproductibilité est davantage assurée et moins consommatrice en temps et en réactifs.

Les Figure IV.3 et Figure IV.4 rassemblent les courbes d'absorption pour des composites dont les NTC ont crû respectivement de manière homogène et inhomogène sur le tissu, pour des épaisseurs simulées de 2 mm et 3 mm. Les courbes relatives aux morphologies inhomogènes sont séparées en deux séries de graphes car issues de conditions expérimentales non comparables : synthèses au cours desquelles l'injection catalytique est (a) transversale et (b) axiale. On constate que pour chaque morphologie observée séparément (homogène d'une part, et inhomogène via l'une et l'autre méthode de synthèse d'autre part), l'absorption suit une évolution similaire à celle des composites NTC_{Nanocyl}/époxy vus précédemment, c'est-à-dire que le pic d'absorption se décale vers les basses fréquences et gagne en amplitude lorsque le taux de NTC augmente. Cela confirme les tendances observées pour la permittivité et la conductivité reportées auparavant.

A morphologie et jeu de conditions expérimentales fixés, le comportement absorbant des composites hybrides est donc uniquement lié au taux de NTC déposé sur le tissu. En comparant les trois séries de graphes des Figure IV.3 et Figure IV.4, on constate qu'à taux de NTC donné, la position des pics d'absorption varie peu selon la morphologie considérée. Par exemple, si l'on regarde les courbes des composites E11 (en violet), I30 (en bleu) et A21(en rouge), qui ont tous les trois des taux de NTC similaires, on remarque que les pics d'absorption sont tous situés aux alentours de 15 GHz à 2 mm d'épaisseur ou 9 GHz à 3 mm d'épaisseur. En revanche, l'amplitude des pics est différente pour les différentes séries de données ; on peut donc supposer qu'elle dépend de l'arrangement des NTC autour des fibres. En l'occurrence, dans le cas de la morphologie homogène, la couche de NTC s'apparente à une couche conductrice continue et il en résulte des composites environ dix fois plus conducteurs que pour des composites à morphologies inhomogènes, ce qui peut expliquer l'amplitude moins élevée (mais tout de même inférieure à - 10 dB) des pics d'absorption pour les composites à morphologie homogène.

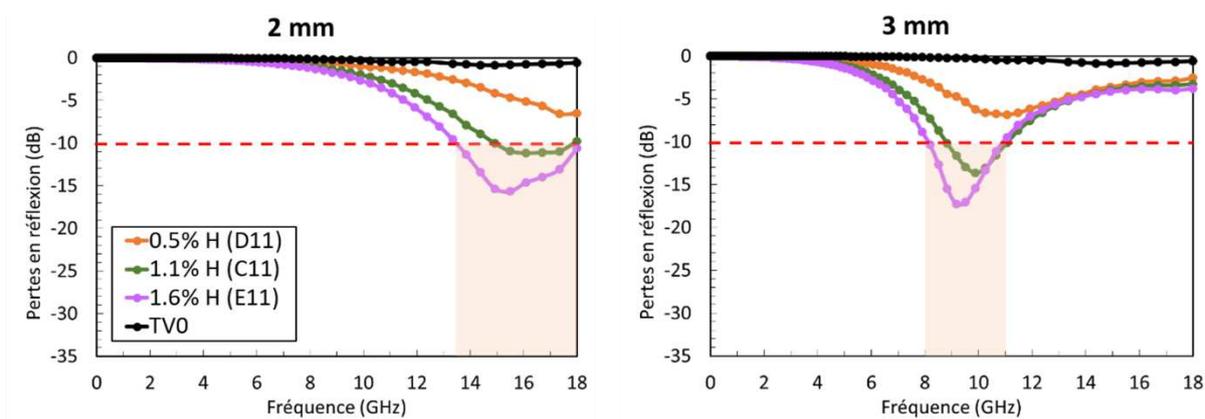


Figure IV.3 – Courbes de pertes en réflexion des composites NTC-TV/époxy à morphologie homogène pour des épaisseurs simulées de 2 mm et 3 mm

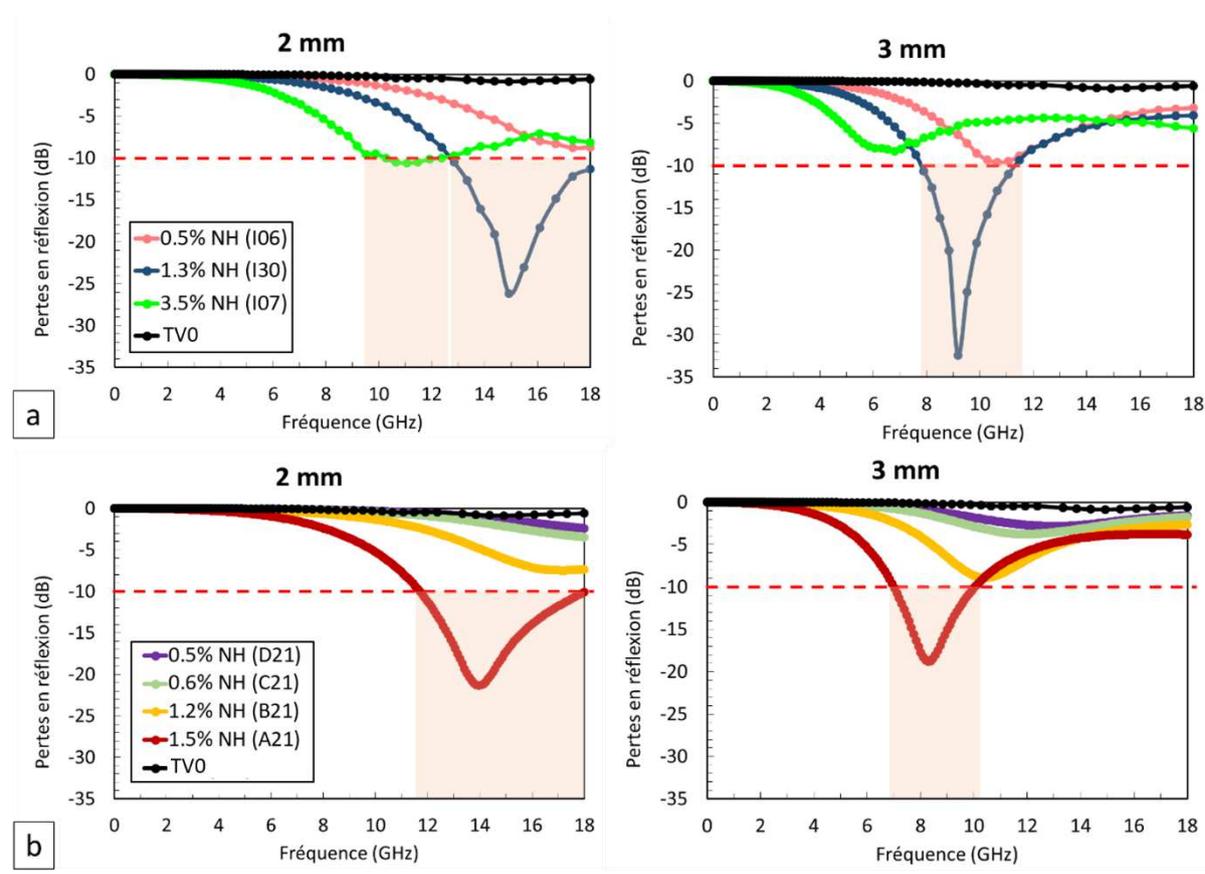


Figure IV.4 – Courbes de pertes en réflexion des composites NTC-TV/époxy à morphologie inhomogène pour des épaisseurs simulées de 2 mm et 3 mm. (a) tissus de synthèses CVD avec injection catalytique transversale et (b) tissus de synthèse CVD avec injection axiale

Si l'on rassemble toutes les courbes d'absorption indépendamment des morphologies associées, et si l'on se concentre sur les composites associés aux courbes dont les pics dépassent les -10 dB (Figure IV.5), on constate qu'un type de morphologie n'est pas privilégié puisque des

composites aux NTC homogènes et inhomogènes démontrent des propriétés d'absorption. Ils possèdent néanmoins tous les caractéristiques suivantes : un taux massique de NTC sur fibres supérieur ou égal à 1% (mais inférieur à 2% dans la majorité des cas), la présence de nanotubes en franges (rideaux) denses, ou a minima en « fagots » ou mèches épaisses. Ainsi, la présence de ces amas denses favoriserait la création de chemins de conduction entre les fibres de verre et la dissipation de l'énergie électromagnétique sous forme de chaleur. La présence de zones moins denses et non homogènes en plus des fibres isolantes permettrait de limiter la conduction qui favoriserait un comportement réflecteur d'ondes, donc contraire aux applications visées dans le cadre de cette thèse. Les inhomogénéités peuvent se manifester de trois manières différentes et sont illustrées par des clichés MEB dans la Figure IV.5. Premièrement, les inhomogénéités peuvent se présenter par des différences locales de densité de NTC (fagots, franges denses, zones de fibres à nu) sur les deux faces et réparties aléatoirement (A21), deuxièmement par une différence de densité d'une face du tissu à l'autre (morphologie mixte comme pour I30 et I07, ce qui expliquerait l'aptitude du composite I07 à 3,5% à absorber les micro-ondes malgré sa forte conductivité), et troisièmement par une différence de longueur et de densité de NTC sur chaque face pour les morphologies homogènes (E11). Un système dans lequel les NTC sont parfaitement ordonnés et de longueurs égales des deux côtés du tissu n'est donc pas systématiquement synonyme de meilleures performances en atténuation des ondes électromagnétiques, surtout à des taux de charges relativement élevés. A l'échelle mésoscopique, l'inhomogénéité et/ou la dissymétrie de l'arrangement des NTC sur chaque face d'un pli de tissu pourrait engendrer la formation d'une fine couche de polymère aux interplis qui jouerait le rôle de « couche d'adaptation » et qui permettrait les multiples réflexions internes au fur et à mesure que l'onde se propage dans le matériau et donc favoriserait son absorption.

Parmi les courbes présentées, le composite qui possède les meilleures performances d'absorption selon le critère de la bande effective est celui de référence A21 (1,5 %m de NTC, morphologie inhomogène), avec un pic d'absorption à -21,3 dB (99,26 % d'absorption) et une bande effective inférieure à -10 dB de 6,3 GHz, pour une épaisseur de 2 mm. Selon le critère de l'intensité de l'absorption, c'est le composite I30 qui possède les meilleures performances avec un pic d'absorption à -32,4 dB (99,94 % d'absorption) sur une bande effective de 3,4 GHz, pour une épaisseur de 3 mm. Les performances les plus notables des composites hybrides sont rassemblées dans la Table IV.2.

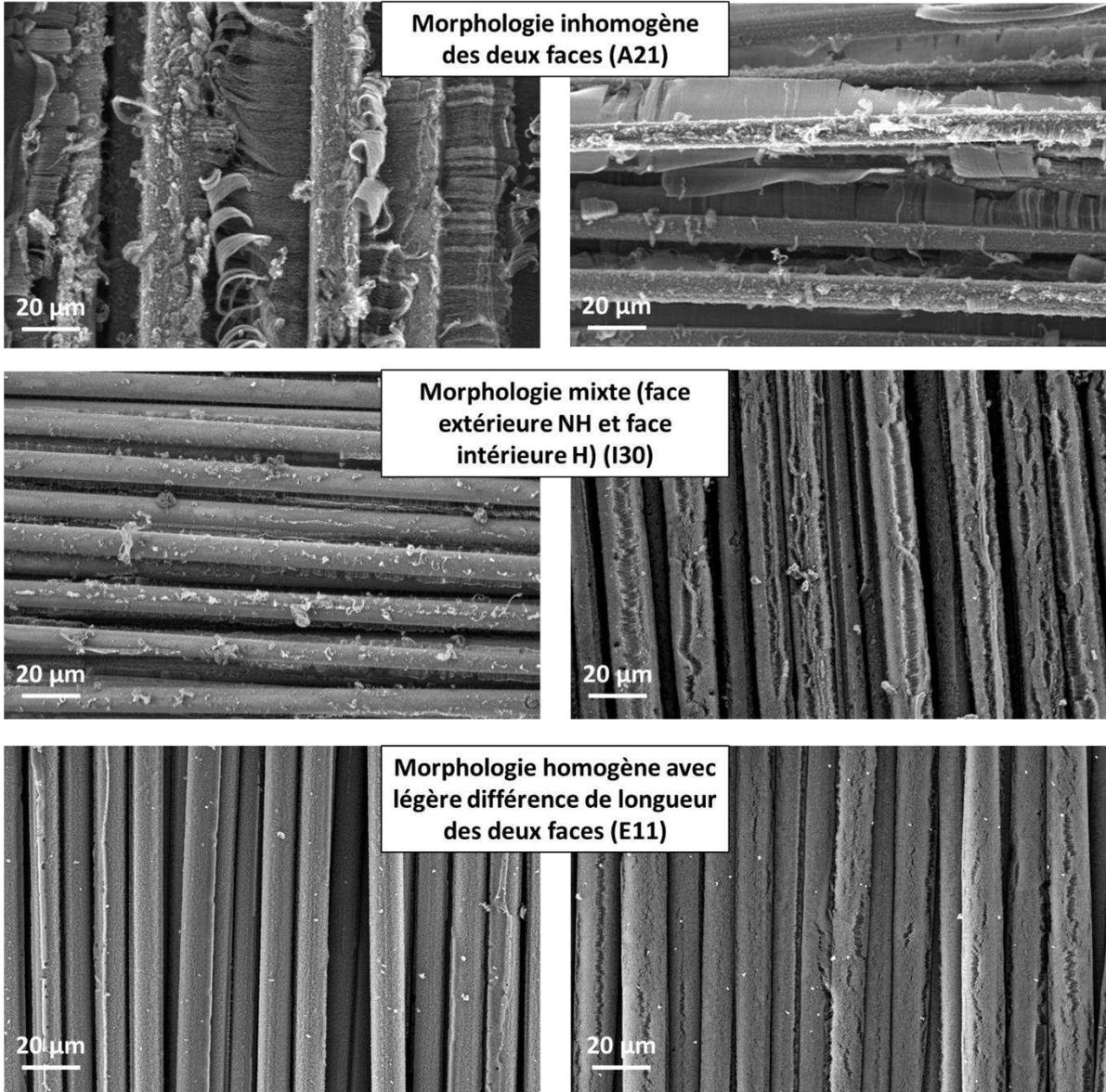
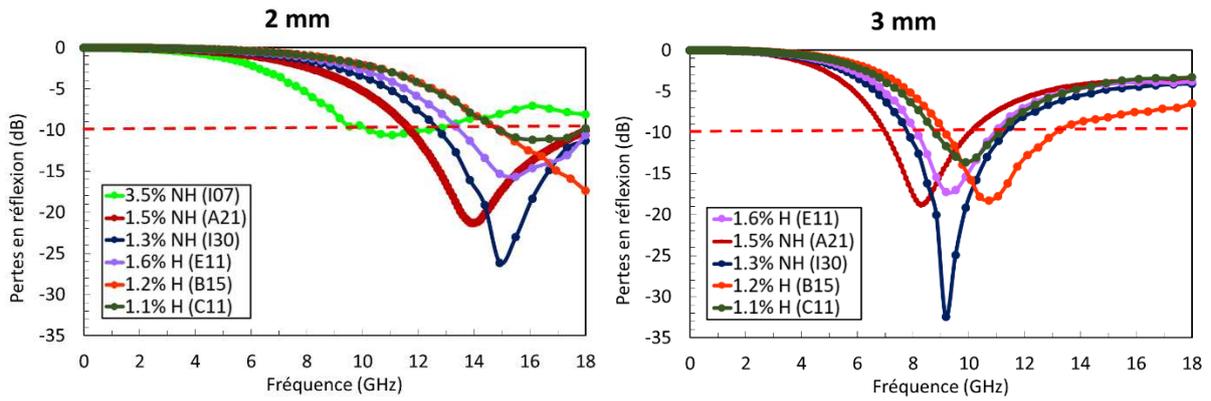


Figure IV.5 – Courbes de pertes en réflexion des composites présentant des pics d'absorption inférieurs à -10 dB, pour des épaisseurs simulées de 2 mm et 3 mm. Exemples de morphologies donnant ces performances (composites A21, I30 et E11)

Table IV.2 – Récapitulatif des performances d'absorption de composites NTC-TV/époxy à différentes épaisseurs

Composite hybride	d	RL max	f_{RL max}	Δf_{-10dB}	Gamme
NTC-TV/époxy	(mm)	(dB)	(GHz)	(GHz)	(GHz)
E11 (1.6% homogène)	2	-15,7	15,5	4,6	13,4 – 18
	3	-17,2	9,2	3	8 – 11
B15 (1.2% homogène)	2	-17,4	18	3,1+	14,9 – 18+
	3	-18,3	10,7	4,1	9,1 – 13,2
I30 (1.3% mixte)	2	-26,1	14,9	5,4+	12,6 – 18+
	3	-32,4	9,2	3,4	7,8 – 11,2
I07 (3.5% mixte)	2	-10,6	11,1	2,4	10 – 12,4
A21 (1.5% non homogène)	2	-21,3	14	6,3	11,7 – 18
	3	-18,8	8,3	3	7 – 10

3. Prise en compte de l'anisotropie des composites NTC-TV/époxy

3.1. Remarque introductive

Dans les mesures précédentes, nous avons fait l'hypothèse que les composites étaient homogènes et isotropes. Or si l'on considère la structure réelle des composites, l'empilement des plis de tissus hybrides rend la structure uni-axialement anisotrope (à travers l'épaisseur du composite, i.e. dans la direction z). Des mesures des paramètres S ont donc été effectuées dans d'autres configurations pour évaluer l'impact de la prise en compte de cette anisotropie. En l'occurrence, nous allons comparer les mesures effectuées en réflexion simple à des mesures en réflexion-transmission. Le mode de propagation dans le guide coaxial est transverse électromagnétique (TEM) propagatif (champ électrique E radial et champ magnétique H tangential). Il devient transverse magnétique (TM) évanescents à l'interface guide/échantillon, et TM dans la cellule « pleine » (échantillon sous forme de pastille) : le champ E a une composante E_z suivant l'axe de symétrie z de la ligne coaxiale mais aussi une composante radiale E_r , le champ H restant tangential (H_T). En donnant une géométrie torique aux échantillons (pastilles percées), et donc en assurant la continuité de l'âme centrale du guide coaxial, le mode de propagation redevient TEM. Ces différences de géométries entraînent donc

des différences de « directions d'inspection » des matériaux, et peuvent potentiellement affecter la réponse diélectrique des matériaux testés. Tout d'abord, nous allons comparer les propriétés des composites à 6 plis d'hybrides avec des composites monoplis, en réflexion simple. Ensuite, le montage de mesures des paramètres S sera changé en mode réflexion-transmission, ce qui permettra d'obtenir les coefficients ϵ_{\perp} et $\epsilon_{//}$ du tenseur de permittivité des composites (la mesure en réflexion ne permettant d'obtenir que la permittivité scalaire ϵ), ou bien la permittivité ϵ et la perméabilité μ scalaires avec des échantillons percés. Les caractéristiques des différents types de mesures sont rassemblées dans la Table IV.3.

Table IV.3 – Caractéristiques des différentes mesures réalisées dans le guide coaxial

Type de mesure & géométrie d'échantillon	Composantes du champ EM	Grandeurs mesurées	Hypothèses sur l'échantillon	Paragraphe
Réflexion (R) Pastille pleine	$E_z = E_r$ H_T	ϵ	Isotrope Non magnétique	Chap. III, Chap. IV §3.2
Réflexion-Transmission (RT) Pastille pleine	E_z E_r H_T	$\epsilon_{//}$ ϵ_{\perp}	Non magnétique	Chap. IV §3.3.2
Réflexion-Transmission (RT) Pastille percée	E_r H_T	ϵ μ	Isotrope	Chap. IV §3.3.3

3.2. Mesures sur composites monoplis

Tout d'abord, des comparaisons ont été effectuées entre des composites 6 plis et des composites réalisés à partir des mêmes tissus hybrides (mêmes taux de NTC) mais avec un seul pli. Les composites monoplis testés ont une épaisseur comprise entre 0,17 et 0,2 mm, contre 0,88 et 1,02 mm pour les composites 6 couches. L'épaisseur du monopli est plus élevée que l'épaisseur du multipli divisée par 6. Cela peut s'expliquer par le fait que pour un multipli, l'épaisseur de la couche de résine est plus élevée sur les surfaces extrêmes du composite qu'aux interplis, ce qui rend un pli intermédiaire d'un multicouche moins épais qu'un monopli qui aura plus de résine de part et d'autre du tissu.

La mesure s'effectue dans les mêmes conditions que pour les échantillons épais ; les monocouches étant minces, une pastille en laiton de diamètre identique à l'échantillon est

placée contre celui-ci pour compenser la différence d'épaisseur entre l'échantillon et le porte-échantillon.

Quatre hybrides ont été testés en monoplis (1P) et multiplis (6P). La permittivité et la conductivité d'un des quatre sont montrées en exemple en Figure IV.6 (échantillon B18), les autres sont reportées en Annexe 2. On constate que les propriétés du monopli sont plus faibles que celles du composite épais à six plis, mais que la tendance suivie est la même. Si les écarts sont relativement plus importants pour la permittivité, les valeurs de conductivité restent dans le même ordre de grandeur. Les plus faibles propriétés observées peuvent être dues à la proportion légèrement plus élevée de résine dans les monoplis que dans les multiplis.

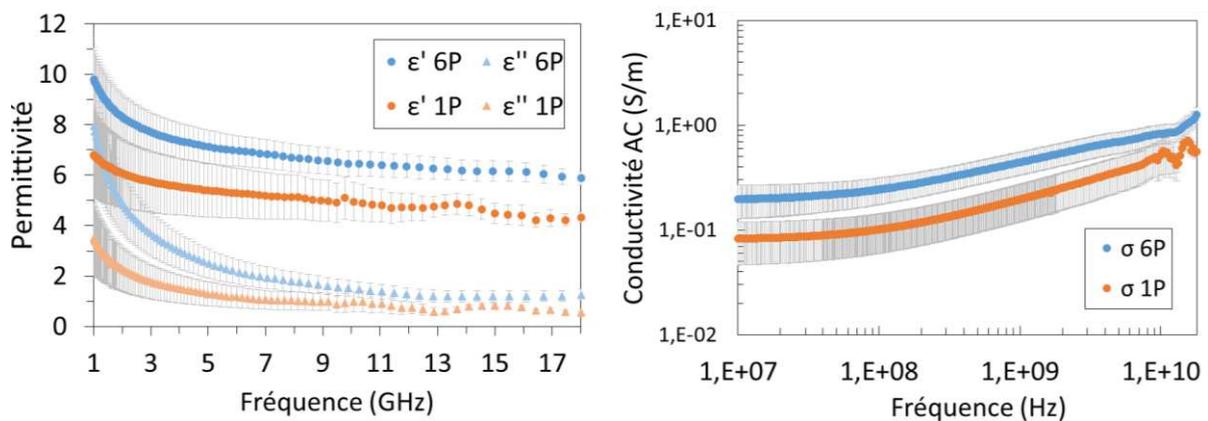


Figure IV.6 – Comparaison des courbes de permittivité (1-18 GHz) et de conductivité (10 MHz à 18 GHz) d'un composite NTC-TV/époxy à 1,3%*m* de charge (réf. B18) pour 6 plis (6P) et 1 pli (1P)

Les courbes de RL des monoplis testés ainsi que celles des multiplis associées sont rassemblées en Figure IV.7. En accord avec les tendances observées pour la permittivité et la conductivité, l'absorption est plus faible pour les monoplis que pour les multiplis. Le seuil des -10 dB n'est pas atteint pour ces monoplis, contrairement à trois des quatre multiplis correspondants. Comme constaté dans l'étude des multiplis, le pic d'absorption est décalé vers les basses fréquences à mesure que l'épaisseur et la permittivité augmentent. Les pics d'absorption des monoplis sont donc légèrement décalés vers les hautes fréquences par rapport à leurs équivalents multiplis respectifs. Ces résultats suggèrent deux possibilités. La première est que les propriétés d'un monopli sont similaires à celle d'un multipli, aux différences de quantité de résine près. La seconde est que la mesure en réflexion simple n'est pas forcément suffisante pour bien tenir

compte de l'anisotropie des composites et des contributions à la fois dans l'axe mais aussi dans le plan des échantillons.

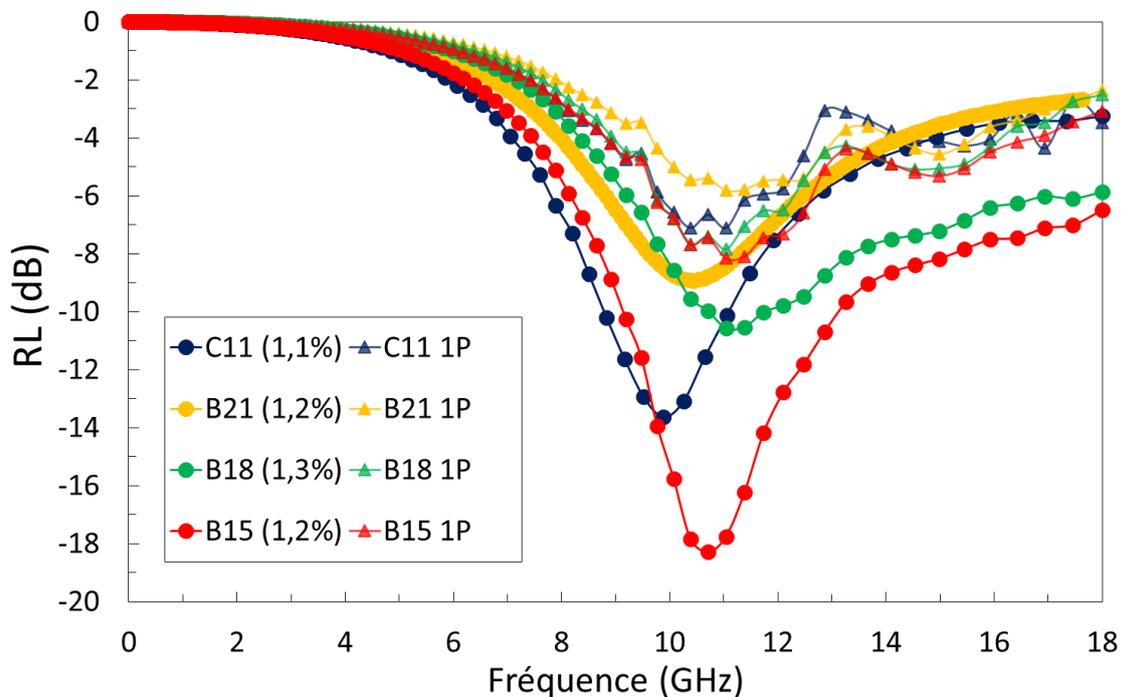


Figure IV.7 – Courbes de RL de différents composites NTC-TV/époxy en multiplis 6 plis (●) et monoplis (▲). Epaisseur simulée de 3 mm.

3.3. Influence de la méthode de mesure des paramètres S en guide coaxial en réflexion-transmission (RT)

3.3.1. Description des méthodes de mesure des paramètres S et de détermination des paramètres diélectriques

Jusqu'à présent, les mesures des paramètres S étaient effectuées en réflexion simple (R) et permettaient de récupérer $S_{11} = S_{11r} + j S_{11i}$ (connexion à un seul port de l'analyseur). La cellule coaxiale du GeePs permet aussi de réaliser des mesures en réflexion-transmission (RT). Pour cela, l'échantillon n'est plus placé contre un court-circuit jouant le rôle de plan métallique, mais directement dans la ligne coaxiale reliée aux deux ports, comme schématisé en Figure IV.8. L'échantillon constitue donc la discontinuité de la ligne. Notons que cette configuration limite nos mesures aux hautes fréquences, i.e. de 10 MHz à 18 GHz. L'échantillon est métallisé sur un diamètre de 3 mm au centre de chaque face. La mesure nous permet d'obtenir les quatre

coefficients S_{11} , S_{21} , S_{22} , S_{12} , à partir desquels il est possible de calculer la permittivité et la perméabilité, ou bien le tenseur de permittivité grâce à des programmes dédiés. Les coefficients de la matrice des admittances $[Y]$ et de la matrice $[S]$ sont reliés par les relations [198], [208] :

$$S_{11} = S_{22} = \frac{1 - y_{11}(y_{11} + 2 y_{12})}{(1 + y_{11})(1 + y_{11} + 2 y_{12})} \quad \text{éq. IV.4}$$

$$S_{21} = S_{12} = \frac{2 y_{12}}{(1 + y_{11})(1 + y_{11} + 2 y_{12})} \quad \text{éq. IV.5}$$

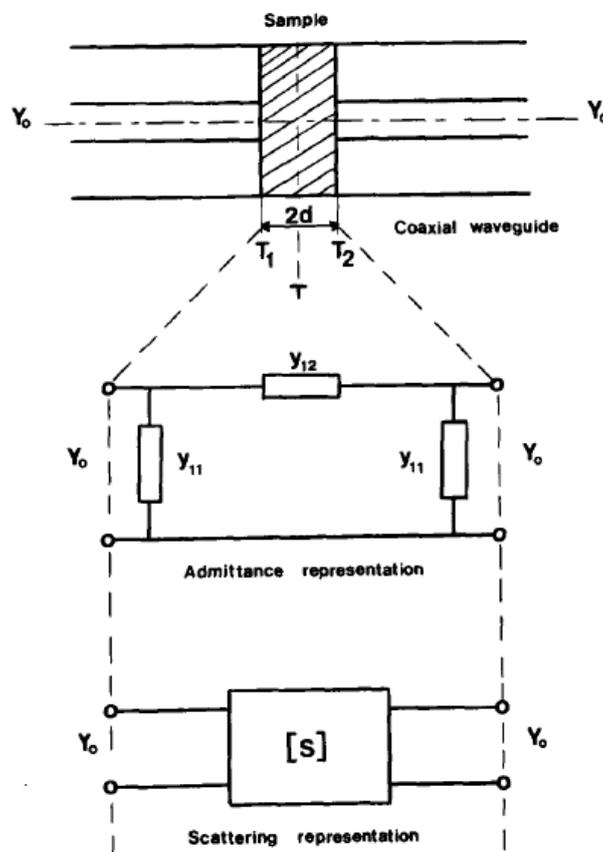


Figure IV.8 – Géométrie de la cellule coaxiale en réflexion-transmission et représentations équivalentes [208]

3.3.2. Mesure en réflexion-transmission (RT) sur échantillons pleins : détermination du tenseur de permittivité

La géométrie présentée précédemment implique que le mode de propagation est transverse magnétique (TM). L'anisotropie des composites est évaluée par comparaison des valeurs

mesurées et calculées des coefficients S_{11} et S_{21} , via une méthode itérative dérivée de la méthode du gradient comme expliqué par Belhadj-Tahar et al. [198]. Un programme écrit en langage BASIC permet de récupérer à partir des paramètres S, les coefficients du tenseur de permittivité qui est de la forme [208] :

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{//} \end{bmatrix} \quad \text{éq. IV.6}$$

où $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon'_{\perp} - j \varepsilon''_{\perp}$ est la permittivité dans le plan (x-y) de l'échantillon, donc perpendiculaire à la direction de propagation, et $\varepsilon_{//} = \varepsilon'_{//} - j \varepsilon''_{//}$ est la permittivité de l'échantillon selon z, donc parallèle à la direction de propagation.

Les permittivités ε_{\perp} et $\varepsilon_{//}$ sont présentées en Figure IV.9 pour des composites à différents taux de NTC, et comparées aux valeurs issues des mesures en réflexion simple (R). On constate que pour le composite non chargé TV/époxy (0%), l'anisotropie est négligeable, les permittivités sont quasi identiques quelle que soit la méthode de mesure. Le caractère isolant des deux constituants du composite peut expliquer ce comportement, et ce malgré l'agencement complexe de ceux-ci au sein du composite.

A mesure que le taux de NTC augmente, l'anisotropie devient plus manifeste. En particulier, ε''_{\perp} et $\varepsilon''_{//}$ ont des comportements de plus en plus distincts avec l'augmentation du taux de charge : les valeurs de ε''_{\perp} des basses fréquences jusqu'à 5 GHz environ sont beaucoup plus élevées que les valeurs de $\varepsilon''_{//}$, et donc la chute des premières avec la fréquence est beaucoup plus drastique que celle des dernières. Les valeurs de ε'' (R) sont relativement plus proches de $\varepsilon''_{//}$. La concordance est particulièrement bonne à partir d'environ 7 GHz pour les composites chargés à 0,9 %m et plus. Notons que si les valeurs de ε (R) sont globalement bien entre celles de ε''_{\perp} et $\varepsilon''_{//}$, elles ne constituent néanmoins pas la moyenne géométrique exacte de ε''_{\perp} et $\varepsilon''_{//}$, mais plutôt une pseudo moyenne pondérée (matériau considéré comme isotrope en réflexion simple).

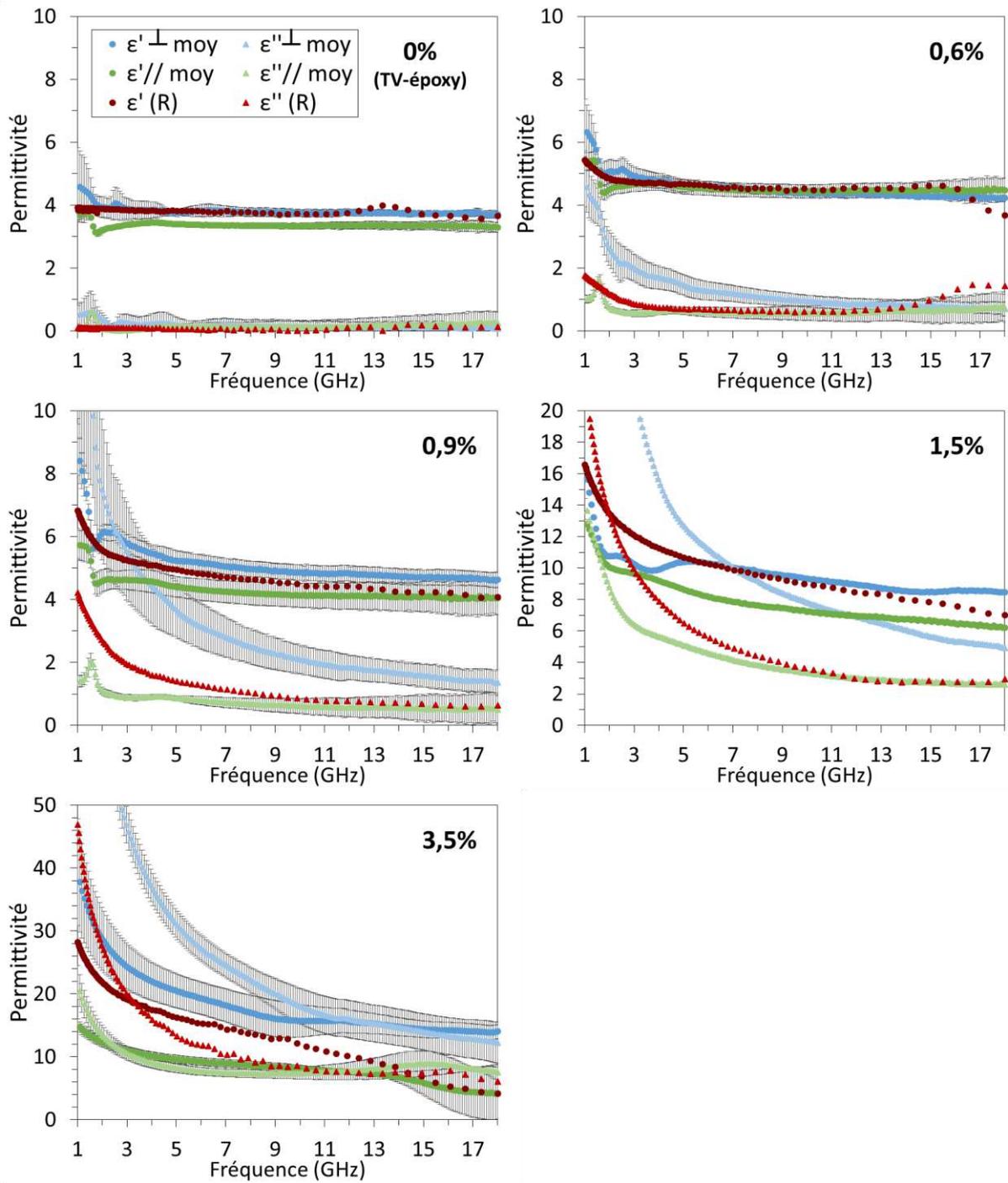


Figure IV.9 – Courbes de permittivité \perp et $//$ de composites NTC-TV/époxy à différents taux de charge

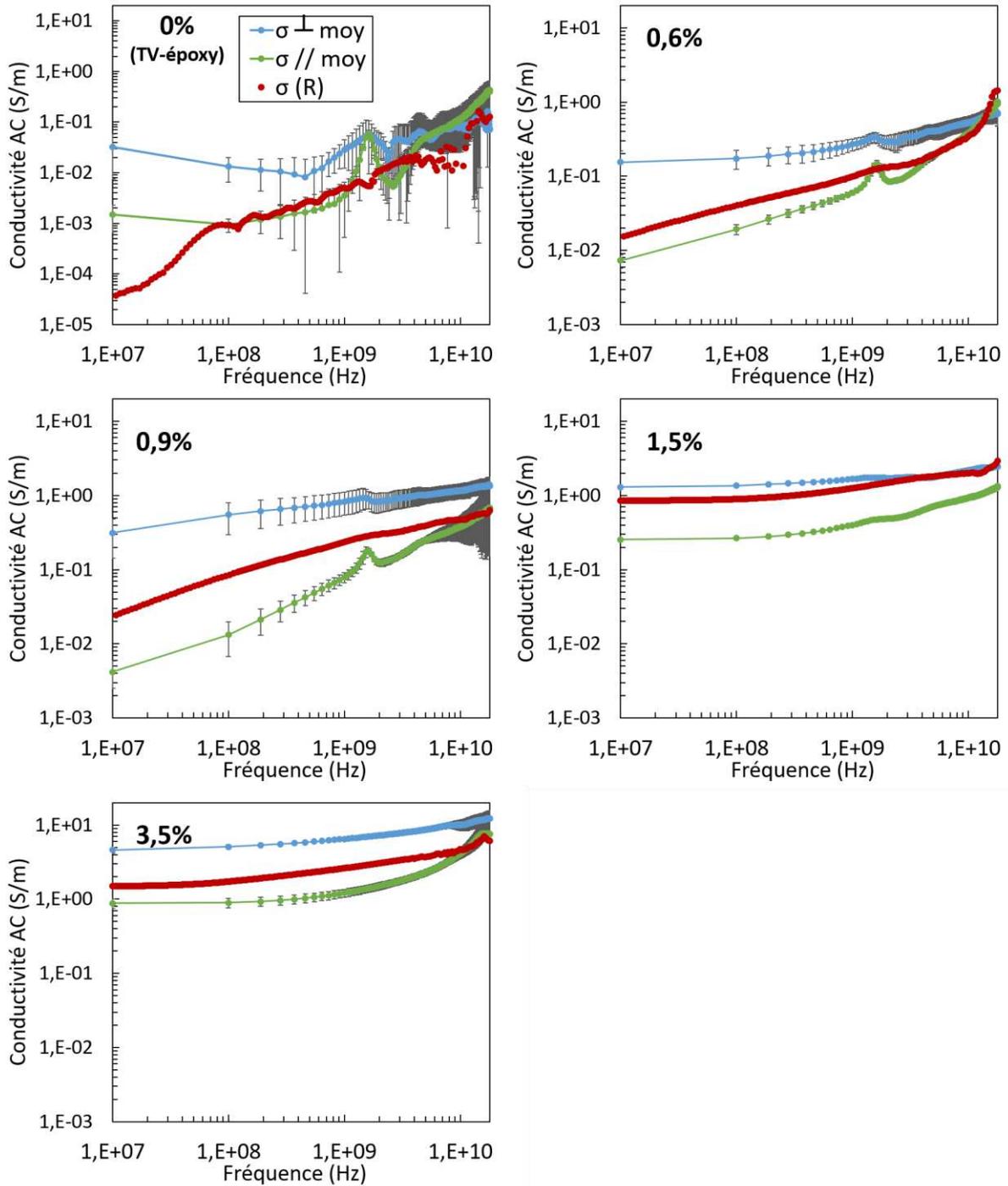


Figure IV.10 - Courbes de conductivité \perp et \parallel de composites NTC-TV/époxy à différents taux de charge

Les conductivités des composites (Figure IV.10) ont été calculées à partir des valeurs de ϵ''_{\perp} et ϵ''_{\parallel} , et comparées aux conductivités obtenues par les mesures en réflexion simple, selon la même équation III.4. Pour des fréquences inférieures au GHz, la conductivité \perp est environ un ordre de grandeur plus élevée que la conductivité \parallel , et la conductivité (R) se situe à des valeurs intermédiaires entre les deux, sans en être exactement la moyenne géométrique (pseudo

moyenne pondérée). Ces résultats montrent que les stratifiés hybrides sont davantage conducteurs selon leur plan (x-y) que selon leur axe z, comme cela avait été reporté dans le projet 3CAH [131]. A partir des GHz, l'écart entre σ_{\perp} et $\sigma_{//}$ s'amenuise jusqu'à devenir quasi nul à 18 GHz.

Les performances en absorption calculées à partir des mesures en réflexion simples reposent sur une formule de RL valide pour des échantillons sur plan métalliques, elles ne peuvent donc pas s'appliquer aux échantillons mesurés en RT. La comparaison des performances en absorption des composites mesurés en réflexion simple et en RT n'est donc pas triviale, et cette étude n'a pas pu être abordée dans le cadre de cette thèse.

3.3.3. Mesure en réflexion-transmission sur échantillons percés : méthode de Nicholson-Ross-Weir (NRW), vérification du caractère non magnétique des échantillons

Les NTC étant non magnétiques, nous avons fait l'hypothèse que nos composites étaient non magnétiques. Or, la méthode de synthèse des hybrides NTC-TV implique la présence de nanoparticules de fer, élément magnétique contenu dans la solution catalytique. Nous allons donc vérifier que les traces éventuelles de catalyseur métallique sur le tissu ne génèrent pas de propriétés magnétiques.

Pour déterminer les perméabilités des échantillons de façon précise, la méthode utilisée nécessite de modifier la géométrie des échantillons. Jusqu'à présent, les échantillons étaient de forme cylindrique circulaire ; pour la méthode décrite dans cette partie, les échantillons doivent être percés en leur centre sur un diamètre égal à celui de l'âme centrale du guide coaxiale (3,04 mm), formant ainsi des tores. Les échantillons toriques sont comblés par une pastille de laiton de 3,04 mm de diamètre pour assurer la continuité de l'électrode (l'âme centrale du guide coaxial). La géométrie de la cellule est schématisée en Figure IV.11. Dans cette configuration, le mode de propagation est transverse électromagnétique (TEM), c'est-à-dire que le champ E est radial (perpendiculaire à la direction de propagation) et le champ H tangential.

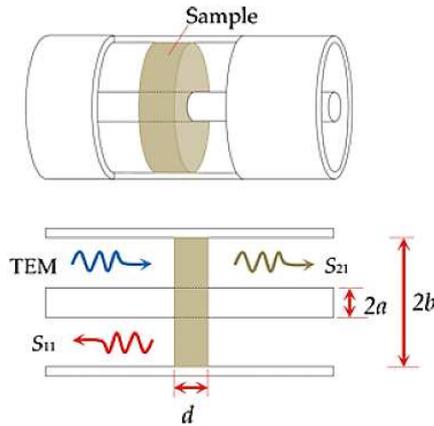


Figure IV.11 – Schéma de la méthode de Nicholson-Ross-Weir avec échantillon percé et continuité de l'âme centrale du guide coaxial [209]

La méthode de Nicholson-Ross-Weir (NRW) permet de calculer directement ϵ_r et μ_r à partir des paramètres S [14]. La conversion des paramètres S en ϵ_r et μ_r est présentée en Annexe 3 [10]. Les courbes de perméabilité de deux échantillons sont présentées en Figure IV.12. Les taux extrêmes de 0,5% et 3,5% ont été choisis pour leur représentativité de la gamme des taux utilisés pour fabriquer les composites. On remarque que la perméabilité reste très proche de $\mu_r = 1 - j 0$. On peut donc considérer que les composites réalisés à partir des hybrides NTC-TV sont effectivement non magnétiques.

Les mesures selon cette méthode ne sont malheureusement pas suffisamment nombreuses à ce jour pour pouvoir vérifier la cohérence des valeurs de permittivité déterminées via cette méthode et les autres, et restent à approfondir.

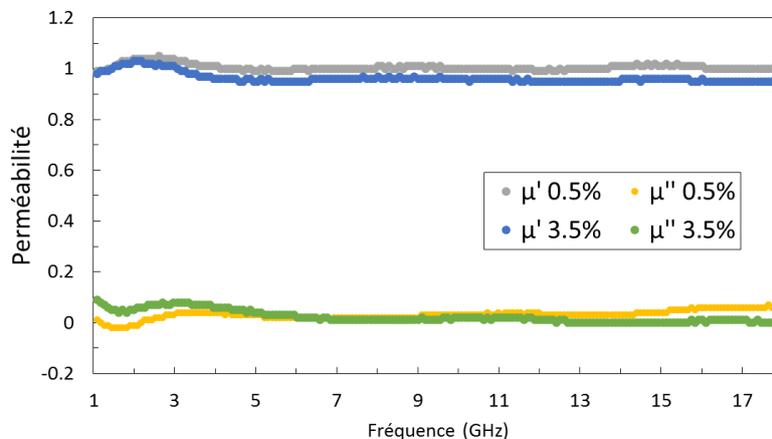


Figure IV.12 – Perméabilités relatives de composites NTC-TV/époxy à 0.5% et 3.5% de NTC mesurées par la méthode de Nicholson-Ross-Weir

3.4. Mesures complémentaires des paramètres S en guide d'onde rectangulaire

Enfin, des mesures complémentaires ont été gracieusement réalisées par Gérard Pascal Piau, en guide d'onde rectangulaire sur des échantillons dimensionnés spécifiquement pour chacune des bandes C, X et Ku. Dans cette géométrie, le mode est transverse électrique (TE) et le champ E est essentiellement dans le plan (x-y) des échantillons. Ceux-ci ont été prélevés à partir de 4 plaques composites d'où ont été préalablement usinés les échantillons circulaires caractérisés en guide coaxial. Les permittivités associées aux mesures en guide rectangulaire sont présentées en Figure IV.13 et les coefficients d'absorption (A), de transmission (T) et de réflexion (R) pour différentes épaisseurs en Figure IV.14. Notons que comme pour les caractérisations en guide coaxial, les données à 1 mm d'épaisseur correspondent aux données mesurées sur les matériaux effectivement épais de 1 mm, tandis que les données à 2 et 5 mm d'épaisseur sont calculées.

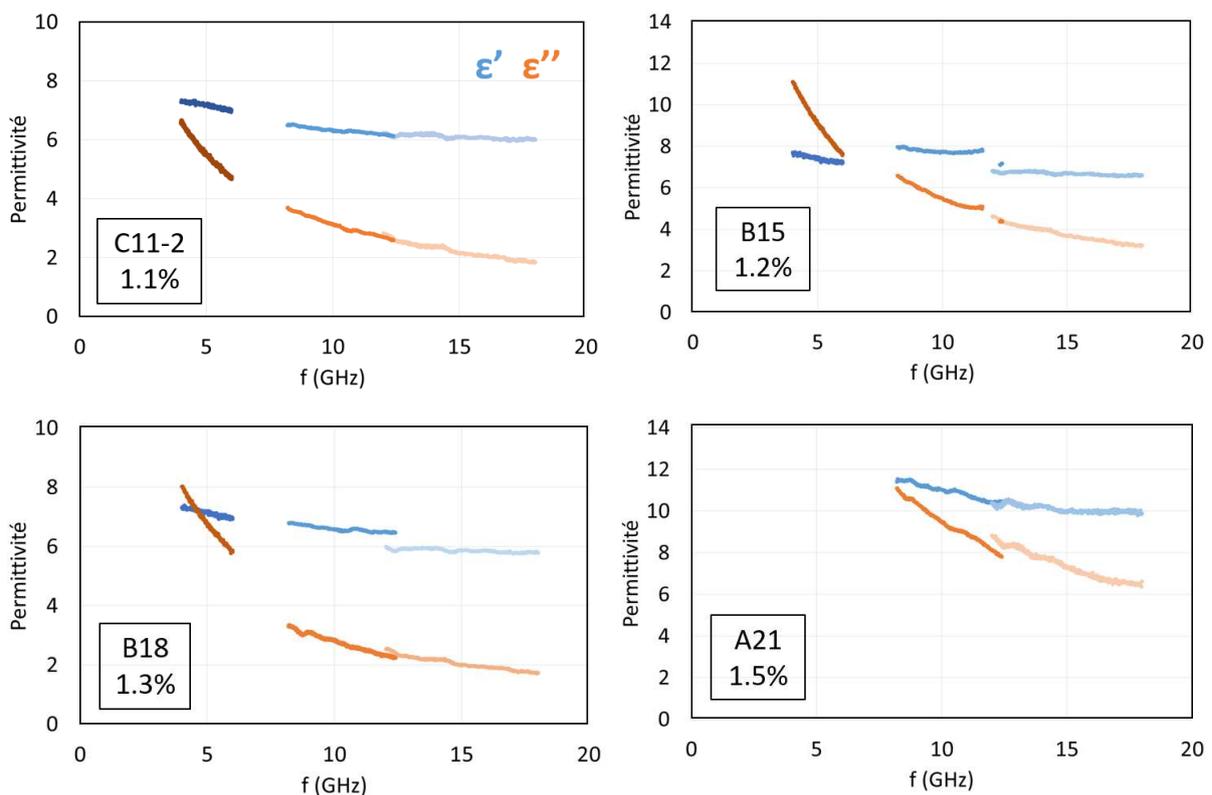


Figure IV.13 – Permittivités de 4 composites mesurés en guide d'onde rectangulaire

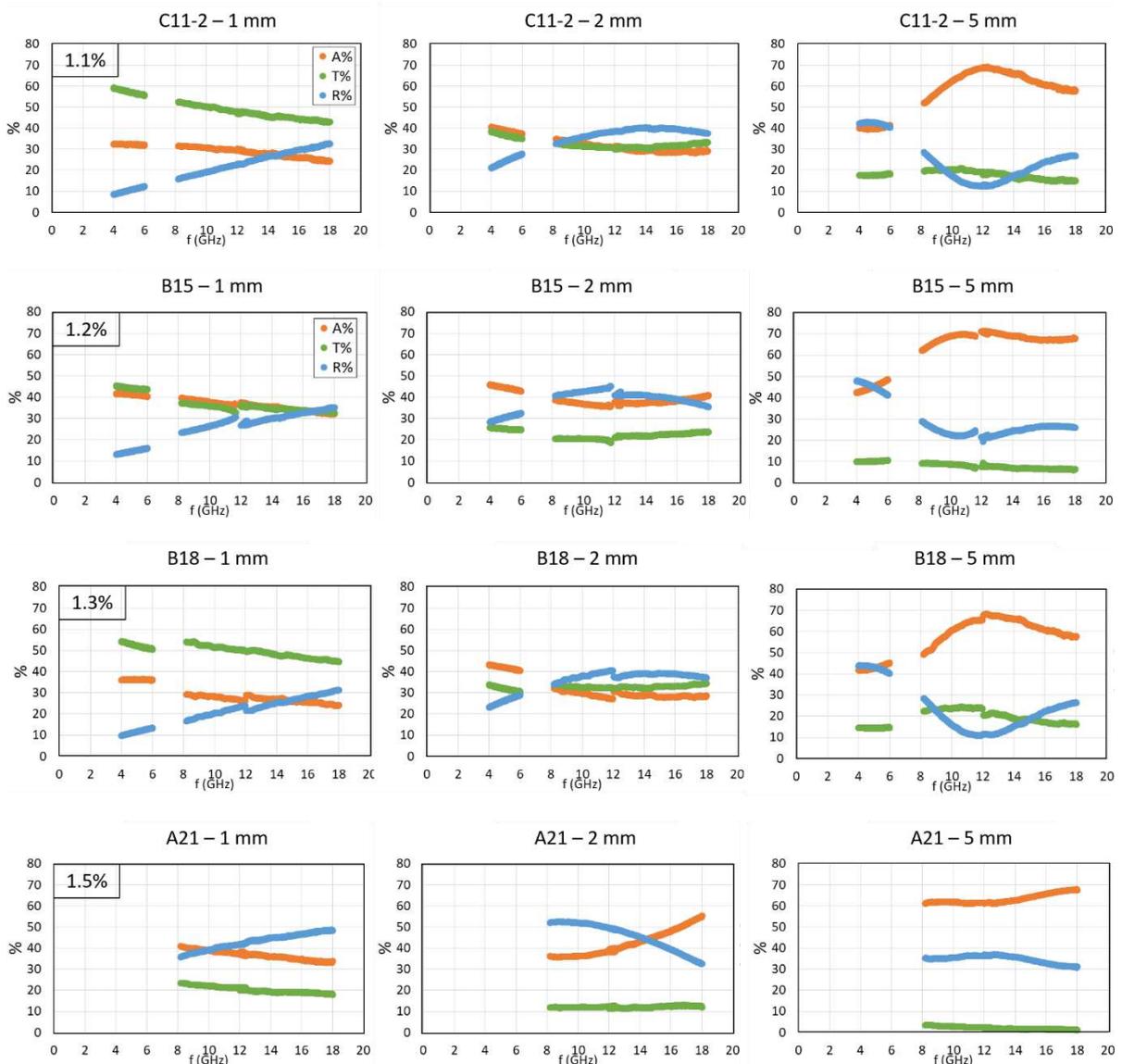


Figure IV.14 – Coefficients d'absorption, de transmission et de réflexion de 4 composites mesurés en guide d'onde rectangulaire.

A 1 mm d'épaisseur : valeurs mesurées. A 2 et 5 mm : valeurs calculées

Malgré le fait que les mesures aient été effectuées sur des échantillons de dimensions différentes, dans des guides distincts, on observe globalement une bonne cohérence des valeurs de permittivité et des coefficients A, T et R aux bornes de chaque gamme de fréquences. Ces composites ont ainsi été caractérisés à la fois en guide coaxial et en guide rectangulaire ; leurs valeurs de permittivité ont donc été comparées (données non montrées). Des écarts pouvant aller jusqu'à 20% ont été constatés entre les deux méthodes de mesure. Ces écarts peuvent être dus à un contact imparfait entre les échantillons et les parois du guide pouvant ainsi engendrer des zones d'air, ou bien à de légers surdimensionnements des échantillons générant des

contraintes mécaniques en leur sein. Les taux d'absorption en guide rectangulaire (coefficient A de la Figure IV.14) reportés pour les échantillons de 1 mm d'épaisseur (donc mesures des matériaux tels quels) sont compris entre 20% et 40% sur la gamme 4 – 6 GHz. Ces valeurs sont légèrement meilleures que celles associées aux mesures en guide coaxial pour lesquelles les valeurs de RL à 1 mm ne dépassent pas les -1 dB, ce qui correspond à environ 20% d'absorption. A 5 mm d'épaisseur, l'absorption peut atteindre les 70% dans la bande Ku.

3.5. Conclusion partielle

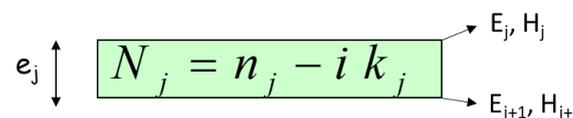
Dans cette partie, des mesures complémentaires ont été effectuées sur les composites NTC-TV/époxy pour évaluer la pertinence de la prise en compte du caractère anisotrope de l'empilement des tissus hybrides. L'anisotropie est quasi négligeable pour le composite non chargé. Pour les composites chargés, les mesures en RT en guide coaxial montrent une relativement bonne similitude des valeurs de ϵ'^{\perp} , $\epsilon''//$ et $\epsilon'''//$ avec ϵ (R) mesuré en réflexion simple. Les disparités sont plus manifestes entre ϵ''^{\perp} et ϵ'' (R) et peuvent être liées à la différence de géométrie de mesure. Par ailleurs, les écarts de permittivité s'accroissent avec le taux de charge mais les valeurs de conductivités restent dans le même ordre de grandeur quelles que soient la direction d'inspection et la méthode de mesure, avec néanmoins des valeurs légèrement plus élevées dans le plan des échantillons que selon leur axe, comme cela avait été montré lors du projet 3CAH. Les mesures dans le guide coaxial avec échantillons pleins (pastilles pleines) impliquent que le mode de propagation est TM. Le champ E a une composante selon l'axe de la ligne, prépondérante jusqu'à 1 GHz (et le champ H est tangentiel). On assimile alors la structure formée par l'échantillon en contact avec l'âme centrale du guide coaxial et le court-circuit à un condensateur plan, mais les surfaces conductrices n'étant en réalité pas infinies et de dimensions différentes, le champ E se « déforme » et une contribution radiale devient notable aux hautes fréquences (à partir du GHz). Dans cette configuration, il existe donc deux composantes du champ E. En perçant les échantillons sous forme torique, l'âme centrale du guide coaxiale est maintenue continue et le champ E est réduit à sa composante radiale (mode TEM). En guide d'onde rectangulaire, le champ est essentiellement dans le plan (x-y) des échantillons (mode TE). Ces différences de champ sont potentiellement responsables des disparités dans les réponses diélectriques des composites selon la méthode de mesure employée.

4. Simulation de structures absorbantes multicouches

4.1. Objectif et méthode de génération d'empilement

Pour évaluer le réel potentiel absorbant des matériaux testés dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire de tester les structures à des dimensions plus grandes qu'à l'échelle laboratoire, et donc de fabriquer des plaques de type démonstrateur et de les caractériser en espace libre. Notre dispositif de synthèse CVD continue apporte une solution pratique à cette problématique de passage à l'échelle supérieure puisqu'il permet de fabriquer des tissus hybridés avec les NTC sur plusieurs dizaines de mètres de tissu en une fois. La préparation d'une structure prototype à partir d'une telle quantité de tissu est évidemment coûteuse en ressources et en temps, c'est pourquoi il est essentiel de bien cibler les propriétés souhaitées du composite en s'appuyant sur les caractérisations laboratoire, et donc de déterminer les taux de NTC à déposer sur le tissu. La versatilité de notre procédé CVD permet de couvrir une large gamme de taux de NTC et ouvre la possibilité de fabriquer des structures multicouches et/ou à gradient de permittivité, qui permettraient d'élargir la bande effective d'absorption. Il est ainsi judicieux d'élaborer le design de ces structures et de les optimiser par simulation avant de lancer leur fabrication.

Dans cette optique, un programme codé en langage Fortran développé par M. Cathelinaud (Université de Rennes 1) a été emprunté pour générer des empilements de couches de matériaux [210]–[212]. Initialement créé pour des couches optiques, le logiciel est adaptable à l'électromagnétisme en reliant l'indice complexe d'un milieu à sa permittivité. A partir des équations de Maxwell (rappelées en Annexe 4), et en considérant un milieu homogène j d'indice N_j , d'épaisseur e_j et séparé de deux interfaces tel que :



éq. IV.7

Abelès propose de corréler les champs électrique E et magnétique H à l'indice N_j au niveau de l'interface $j+1$ par la relation matricielle suivante [213] :

$$\begin{bmatrix} E_{j+1} \\ H_{j+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_j & i \frac{\sin \delta_j}{\eta_j} \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} \quad \text{éq. IV.8}$$

avec :

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j e_j \cos v_j \quad \text{éq. IV.9}$$

v = angle de l'onde dans le milieu

$$\text{En polarisation TE,} \quad \eta_j = n_j \cos v_j \quad \text{éq. IV.10}$$

$$\text{En polarisation TM,} \quad \eta_j = n_j / \cos v_j \quad \text{éq. IV.11}$$

Pour le substrat, les éq. I.10 et éq. I.11 deviennent :

$$\text{En polarisation TE,} \quad \eta_s = n_s \cos v_s \quad \text{éq. IV.12}$$

$$\text{En polarisation TM,} \quad \eta_s = n_s / \cos v_s \quad \text{éq. IV.13}$$

Notons $[M]$ la matrice reliant les composantes des champs électrique et magnétique suivant deux plans normaux à Oz telle que :

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos \delta_j & i \frac{\sin \delta_j}{\eta_j} \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \quad \text{éq. IV.14}$$

En tenant compte des j couches, on a alors :

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = M_j \cdot M_{j-1} \cdot \dots \cdot M_1 \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix} \quad \text{éq. IV.15}$$

On peut alors définir l'admittance telle que :

$$y = \frac{H}{E} = \frac{C}{B} \quad \text{éq. IV.16}$$

Des éq. IV.8 et éq. IV.16, l'admittance à l'interface $j+1$ est alors :

$$y_{j+1} = \frac{i \eta_j \sin(\delta_j) + \cos(\delta_j) y_j}{\cos(\delta_j) + i \sin(\delta_j) y_j / \eta_j} \quad \text{éq. IV.17}$$

Pour relier l'indice optique à la permittivité relative (en considérant le matériau comme non magnétique), on définit l'indice du milieu équivalent \tilde{n} tel que :

$$\tilde{n} = n - j k = \sqrt{\varepsilon} \quad \text{éq. IV.18}$$

Des éq. IV.7 et éq. IV.18, et connaissant les valeurs de $\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon''$, on obtient :

$$n = \frac{\sqrt{\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}}}{\sqrt{2}} \quad \text{éq. IV.19}$$

$$k = \frac{-\sqrt{2} \varepsilon' \sqrt{\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}} + \frac{(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2})^{3/2}}{\sqrt{2}}}{\varepsilon''} \quad \text{éq. IV.20}$$

Enfin, nous ne considérerons que le cas de mesures en réflexion, en incidence normale, et nous simulerons des empilements sur substrat métallique. Nous supposons donc que la transmission est nulle. Le coefficient de réflexion est alors donné par la relation :

$$R = \left| \frac{\eta_0 - y}{\eta_0 + y} \right|^2 \quad \text{éq. IV.21}$$

$$\text{Avec } \eta_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}$$

4.2. Tests préliminaires sur monocouches

Le programme a d'abord été testé sur des monocouches pour vérifier la cohérence du modèle. Quelques résultats pour les composites NTC_{Nanocyl}/époxy d'épaisseur 1,9 mm et les composites NTC-TV/époxy d'épaisseur 3 mm sont rassemblés en Figure IV.15. Les simulations réalisées à partir de la formule de RL décrite en début de manuscrit (théorie des lignes de transmission, éq. I.8) portent la légende « Méthode 1 », et le programme testé ici porte la légende « Méthode 2 ».

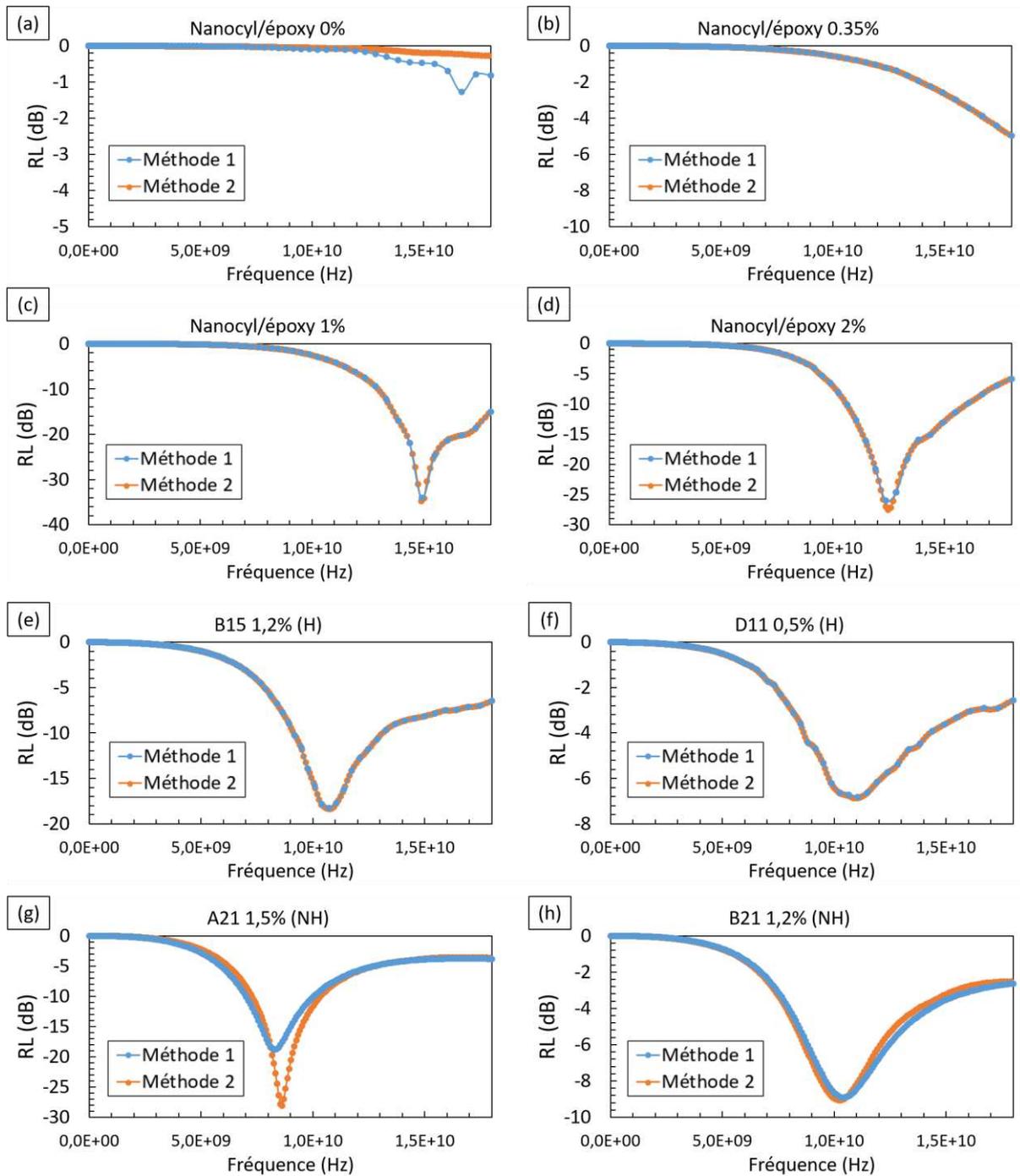


Figure IV.15 – Comparaison entre 2 outils de simulation des courbes de RL de quelques composites $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$ (a-d) et de quelques composites hybrides (e-h). Epaisseurs simulées de 1,9 mm pour les composites $NTC_{Nanocyl}/\text{époxy}$ et 3 mm pour les hybrides.

On constate que les courbes générées par le programme sont globalement en très bon accord avec celles utilisant la méthode 1. Les écarts observés peuvent éventuellement être dus à l'interpolation des permittivités lors des calculs, mais ces divergences ne modifient que peu les

tendances générales des courbes de réflectivité (position et intensité des pics d'absorption). La cohérence des deux méthodes étant vérifiée, nous pouvons ainsi procéder à la génération des structures multicouches.

4.3. Générations d'empilements

On impose au logiciel que le coefficient de réflexion R soit au maximum de 0,01 et donc que l'absorption soit au minimum de 0,99 (transmission nulle). L'idée de base est de générer une structure à gradient de permittivité pour favoriser l'adaptation d'impédance et les interférences destructives au sein des diverses couches. Dans la suite, l'ordre des couches est défini à partir du substrat métallique. L'empilement le plus basique consiste alors à associer le matériau le plus transparent aux ondes EM au plus réflecteur. En premier lieu donc, une structure bicouche composée du matériau le plus conducteur (tissu chargé à 3,5%, réf. I07) associé au matériau le moins conducteur (composite non chargé TV-époxy, réf. TV0) a d'abord été sélectionnée et sa réflectivité est présentée en Figure IV.16. D'après les résultats expérimentaux de la partie IV.2.3 (Figure IV.4), le composite à 3,5% seul est trop conducteur pour pouvoir absorber les ondes efficacement, si bien que la réflectivité sous les -10 dB n'est possible que sur une faible gamme de fréquences aux épaisseurs millimétriques (ici 3 GHz). En revanche, s'il est combiné avec le composite non chargé, on constate que l'absorption s'est largement étendue. En effet la bande effective absorbante s'étend sur plus de 8 GHz (10–18 GHz) pour un empilement I07 (2 mm) / TV0 (1 mm), soit une épaisseur totale de seulement 3 mm, qui est une valeur tout à fait acceptable dans le milieu aéronautique par exemple. Cette combinaison offre donc de bonnes performances d'absorption.

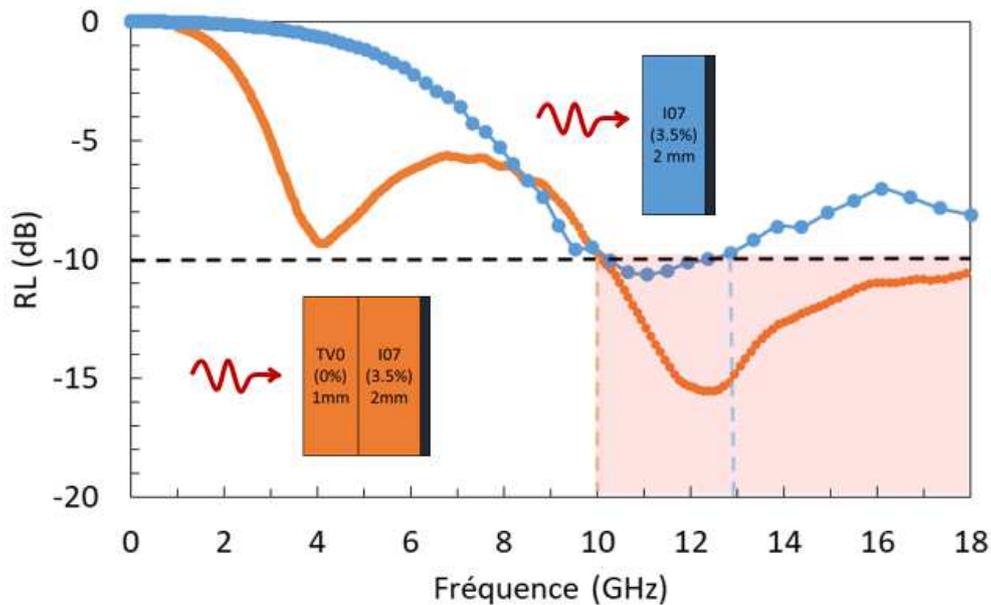


Figure IV.16 – Réflectivité d'un bicouche de 3 mm d'épaisseur totale, constitué de 2 mm du composite I07 (3,5%) sous 1 mm de composite non chargé TV0 (courbe orange). Comparaison avec les performances du composite monocouche I07 à 2 mm (courbe bleue).

Notons en outre que le bicouche I07/TV0 permet d'absorber (dans une moindre mesure certes) aux « basses fréquences » avant 8 GHz. Nous allons donc essayer d'optimiser cette structure pour qu'une contribution absorbante inférieure à -10 dB apparaisse dans la gamme 0 – 8 GHz, si possible sans dégrader les très bonnes performances entre 10 et 18 GHz. Le raisonnement emprunté pour le choix des matériaux à empiler est que pour élargir la bande d'absorption inférieure à -10 dB, il faut assembler des matériaux qui résonnent à des fréquences différentes. Plusieurs matériaux – dont le composite hybride B15 chargé à 1,2% qui illustrera la démarche – ont été testés comme couche intermédiaire entre I07 et TV0 à partir de l'analyse de la variation des courbes de RL des matériaux simulés individuellement (donc en monocouches) à différentes épaisseurs (Figure IV.17 a et b). Différents empilements ont ensuite été générés (c et d). Il s'avère que l'ajout de cette couche à de faibles épaisseurs réintroduit une résonance dans l'absorption et qu'il faut par conséquent augmenter l'épaisseur globale de la structure, ici 6 ou 7 mm, pour retrouver des performances large bande. Comme attendu, la position des pics d'absorption varie selon l'épaisseur des différentes couches. On peut ainsi discrétiser les bandes effectives d'absorption (figure c) ou bien les conserver sur une gamme continue (figure d) selon les applications visées. Les structures tri-couches proposées en c et d permettent d'absorber les ondes sur 7 GHz cumulés et 8,7 GHz respectivement. Notons par ailleurs que l'ajout de la couche de composite non chargé permet d'intensifier l'absorption de plusieurs dB. Cet effet

peut être attribué au fait que cette couche joue le rôle de couche d'adaptation, favorisant ainsi la pénétration des ondes et limitant leur réflexion à l'interface air / matériau. Notons néanmoins que cet effet amplificateur n'est pas toujours vérifié et dépend du nombre et des propriétés des autres couches.

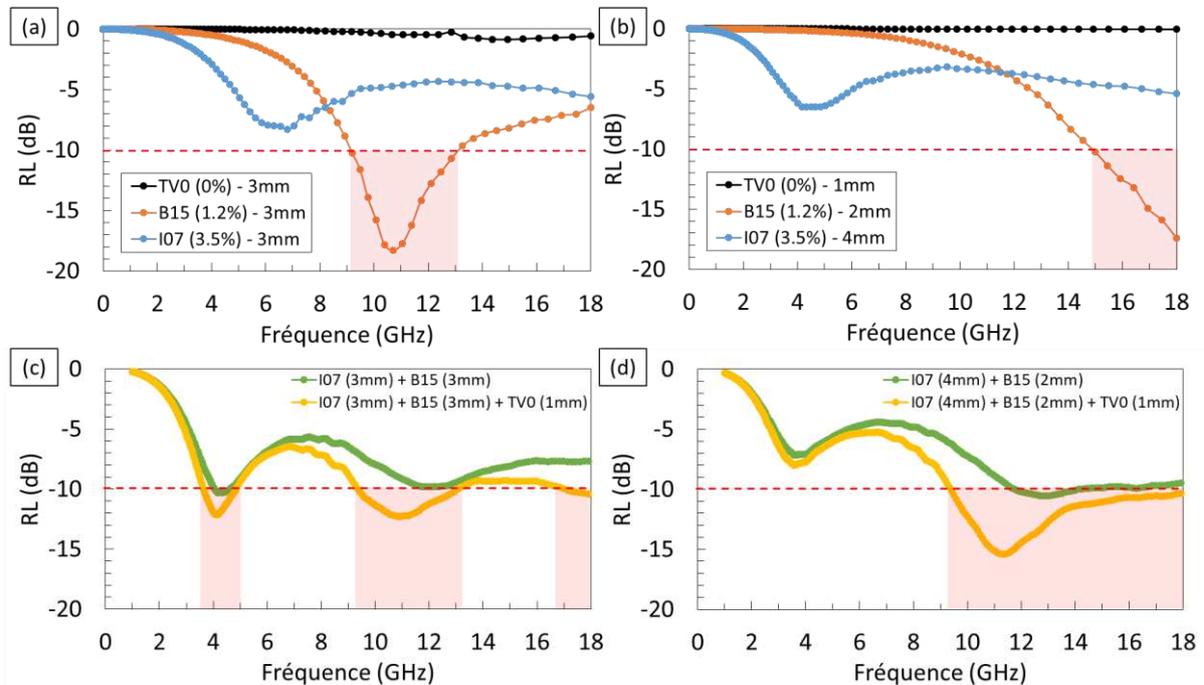


Figure IV.17 – (a-b) Réflectivité (RL) de composites hybrides simulés individuellement pour différentes épaisseurs avec l'équation I.8, et (c-d) réflectivités des multicouches générés par le programme à partir de ces matériaux, sans ou avec une couche supplémentaire de composite non chargé

Le programme peut également optimiser l'empilement en ajustant l'épaisseur de chaque couche tout en fixant l'épaisseur maximale de chaque couche, à partir d'un empilement prédéfini. Afin de rester dans des empilements d'épaisseurs raisonnables, on configure le logiciel de telle sorte que chacune des couches ne puisse dépasser les 4 mm. Pour optimiser le multicouche à partir des matériaux de l'exemple précédent, renseignés dans une configuration de départ (I07 1 mm – B15 1 mm – TV0 1 mm), deux empilements ont été proposés par le logiciel et sont présentés en Figure IV.18. Si l'on considère les portions de courbes comprises entre – 9 dB et – 10dB comme tolérables (absorption supérieure à 88%), alors les deux empilements suggérés permettent d'absorber les ondes EM sur plus de 11 GHz chacun, de 7 à 18 GHz pour l'empilement 4–2,24–2,47 (épaisseur totale de 8,71 mm), et de 2,7 à 3,4 GHz et de 5,5 à 16,5 GHz pour l'empilement 4–4–2,7 (épaisseur totale de 10,7 mm). Les épaisseurs des

multicouches associées à ces performances peuvent restreindre le spectre d'applicabilité de ces structures si elles sont employées telles quelles, sans pour autant être rédhitoires pour des applications terrestres par exemple. L'étude d'optimisation reste néanmoins à approfondir et de meilleurs compromis performances / épaisseur pourront être trouvés.

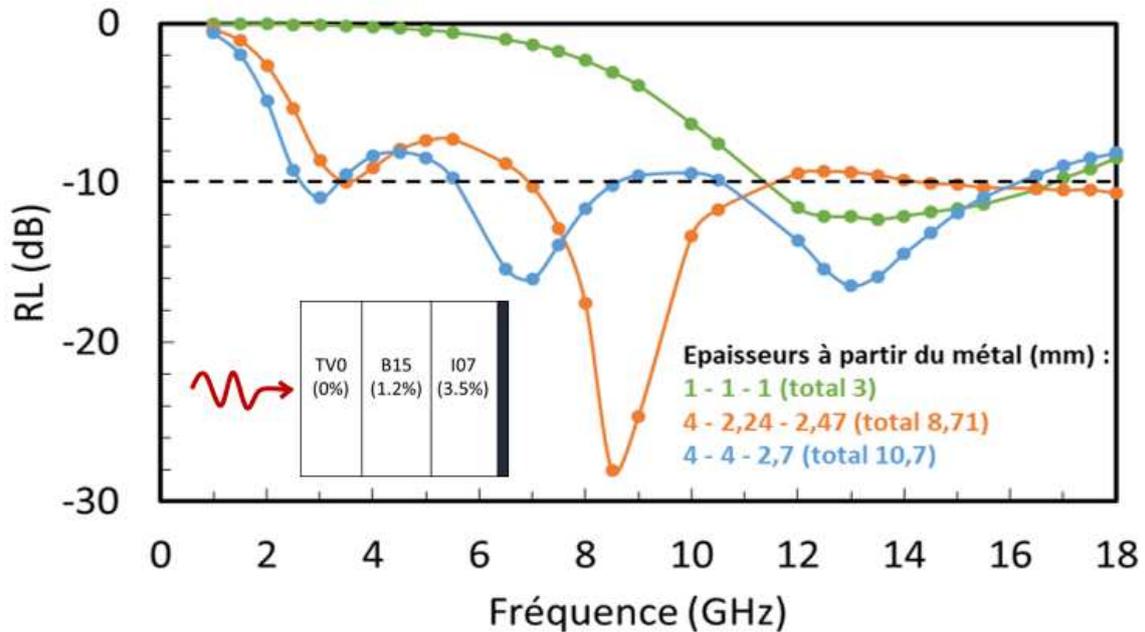


Figure IV.18 – Trois itérations d'optimisation d'empilement à partir de l'empilement initial I07 (3,5%) 1 mm – B15 (1,2%) 1 mm – TV0 (0%) 1 mm

5. Conclusion

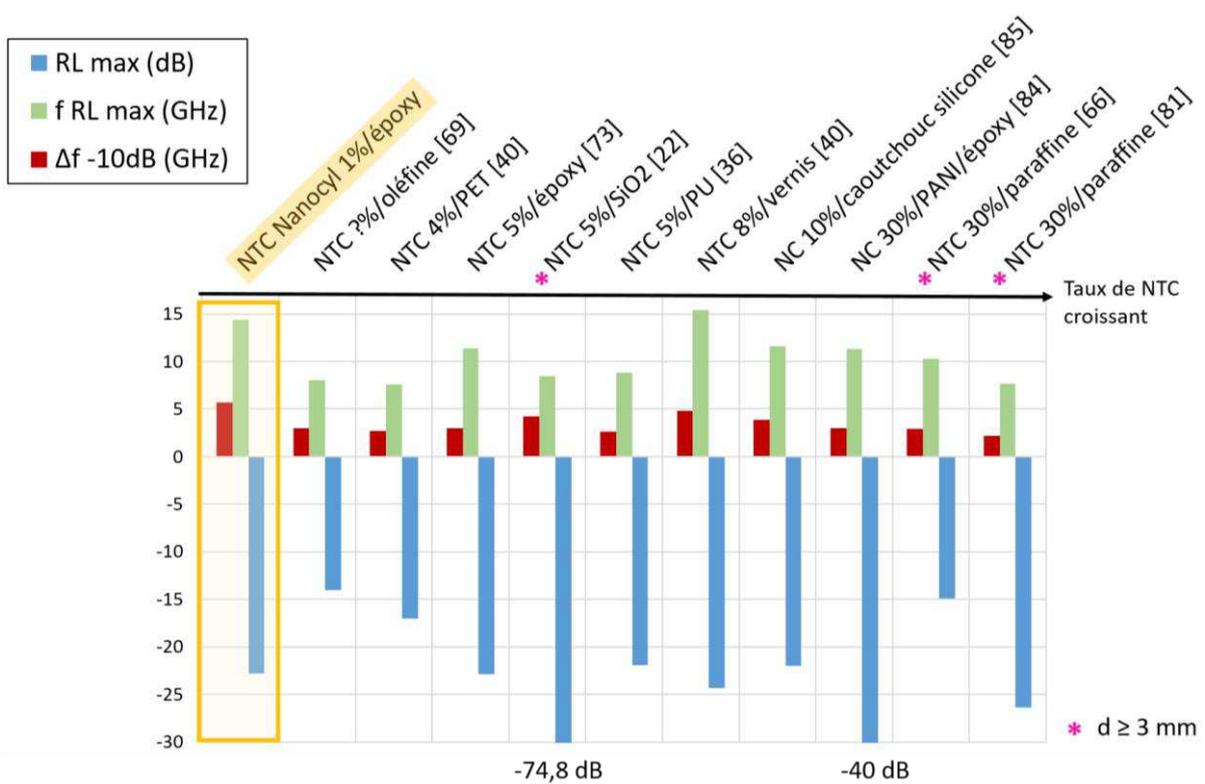
Dans ce chapitre, les performances en absorption des ondes électromagnétiques ont d'abord été évaluées pour les composites NTC/époxy et NTC-TV/époxy. Les composites NTC_{Timesnano}/époxy, n'ont pas démontré de propriétés diélectriques adéquates et ont conservé un comportement d'isolant. Ils n'ont donc pas pu être caractérisés en absorption EM. En revanche les composites NTC_{Nanocyl}/époxy ont révélé un fort potentiel d'absorption micro-ondes, ce que suggéraient les propriétés intrinsèques des NTC Nanocyl et les bonnes propriétés diélectriques des composites. Ainsi pour des matériaux d'épaisseur simulée entre 1,75 mm et 2 mm, les composites NTC_{Nanocyl}/époxy chargés à 1 %m et 2 %m présentent des pics d'absorption inférieurs à -10 dB, sur des largeurs de bandes pouvant dépasser les 5,7 GHz, avec un minimum de -34,1 dB (99,96% d'absorption). Ces deux composites sont donc performants pour absorber les ondes électromagnétiques efficacement. Les autres composites restent

relativement résonants pour être utilisés tels quels mais pourraient s'avérer plus efficaces en association avec d'autres matériaux pour former une structure absorbante complète (mousse / nid d'abeille + peau structurante). Les différences de comportement entre les composites $\text{NTC}_{\text{Timesnano}}/\text{époxy}$ et $\text{NTC}_{\text{Nanocyl}}/\text{époxy}$ proviennent notamment de la conductivité électrique 100 fois plus élevée des NTC Nanocyl, ainsi que de leur surface spécifique deux fois plus élevée par rapport aux NTC Timesnano. En effet, ces propriétés favorisent la polarisation interfaciale et la diffusion des ondes EM [113]. C'est pourquoi les performances des composites $\text{NTC}_{\text{Nanocyl}}/\text{époxy}$ se sont révélées bien supérieures à celles des composites $\text{NTC}_{\text{Timesnano}}/\text{époxy}$.

En ce qui concerne les composites hybrides $\text{NTC-TV}/\text{époxy}$, la corrélation de la morphologie avec les performances en absorption a permis de conclure que la croissance homogène des NTC sur le tissu n'est pas obligatoire pour obtenir une bonne absorption EM, car la couche de NTC s'apparente alors à une couche conductrice continue qui peut rendre le composite trop conducteur (donc réflecteur) si le taux de charge est trop élevé. En revanche si la densité et la longueur des NTC sont différentes d'une face du tissu à l'autre, la morphologie homogène permet d'obtenir des RL inférieurs à -10 dB pour des épaisseurs faibles de 2 et 3 mm. Deux autres agencements des NTC permettent d'obtenir de bonnes performances d'absorption : la morphologie inhomogène des deux faces et la morphologie mixte, à savoir une face dense et homogène et l'autre peu dense et hétérogène.

Les niveaux de performances obtenus par les matériaux fabriqués au cours de cette thèse sont comparés à ceux de la littérature dans la gamme 1 -18 GHz en Figure IV.19. Sont reportées la valeur du pic d'absorption (RL_{max}), sa fréquence ($f_{\text{RL}_{\text{max}}}$) et la largeur de la bande effective à -10 dB ($\Delta f_{-10\text{dB}}$), pour des matériaux classés par ordre croissant de charge. Ici, le taux de NTC dans les composites hybrides est le « taux global équivalent » de charge en tenant compte de la présence de la matrice. Ainsi, le composite I30 passe d'un taux de NTC sur tissu de 1,3%_m à un taux global équivalent de 0,6%_m, le composite A21 passe de 1,5%_m à 0,7%_m et le composite E11 passe de 1,6%_m à 0,8%_m. Il est en revanche difficile d'estimer ce taux équivalent pour les composites issus de la littérature ; les taux annoncés par les auteurs respectifs seront donc conservés tels quels. Nous constatons que les performances obtenues à la fois par nos composites $\text{NTC}_{\text{Nanocyl}}/\text{époxy}$ et nos composites hybrides $\text{NTC-TV}/\text{époxy}$ sont les meilleures selon le critère de la largeur de bande effective, et dans une bonne moyenne selon le critère d'intensité du pic d'absorption, et ce pour des taux de charge parmi les plus faibles comparés à la majorité des cas de la littérature.

Composites bi-composants carbone / matrice



Composites tri-composants à renfort en tissu de verre et charges carbonées

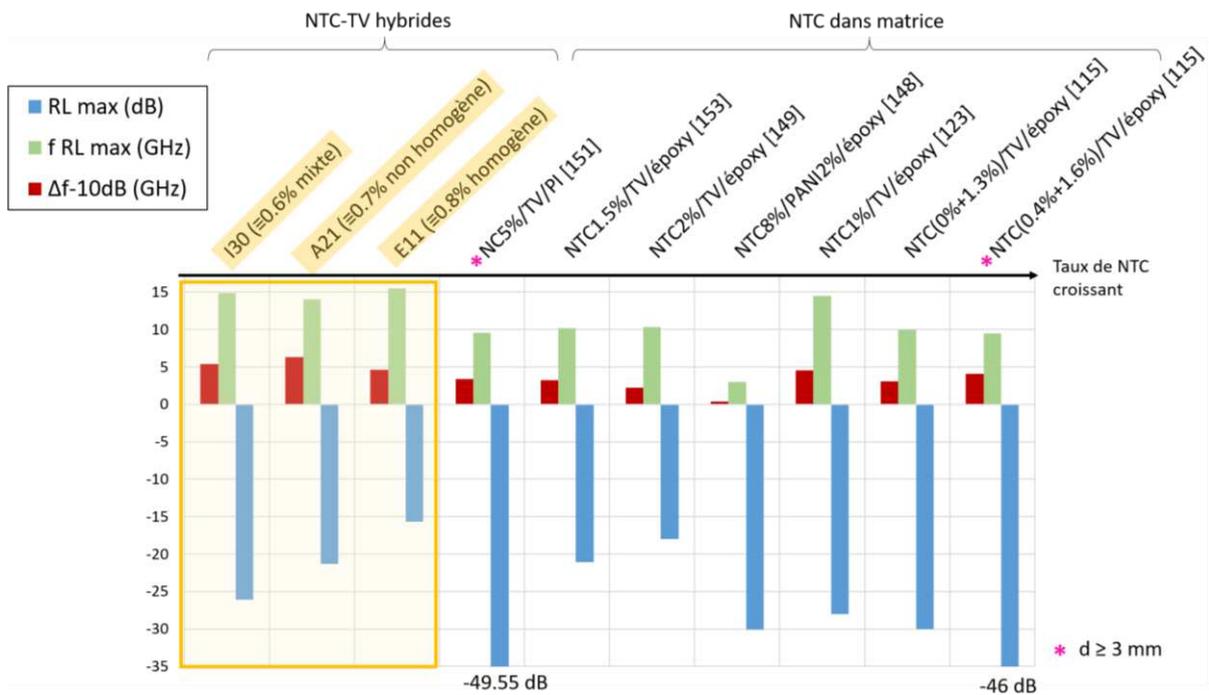


Figure IV.19 – Comparaison des performances atteintes par les composites modèles et hybrides réalisés lors de cette thèse avec celles de la bibliographie

Le même graphe de la Figure IV.19 en considérant uniquement le taux de NTC greffé sur le tissu (donc pas le taux global tenant compte de la matrice) est présenté en Annexe 5.

Des mesures complémentaires des paramètres S ont été réalisées pour évaluer l'influence de la prise en compte de l'anisotropie des composites NTC-TV/époxy, anisotropie résultant de l'empilement des tissus hybrides. Ainsi, des mesures en réflexion-transmission notamment ont permis de déterminer le tenseur de permittivité de quelques échantillons comprenant les composantes ϵ^\perp (contribution radiale) et $\epsilon//$ (contribution axiale), correspondant aux deux directions d'inspection des propriétés dues à la géométrie de la cellule. Si l'anisotropie est négligeable pour un empilement de tissu non chargé, les propriétés diélectriques se distinguent de plus en plus de celles mesurées en réflexion simple à mesure que le taux de NTC augmente, en particulier pour ϵ''^\perp . Il s'avère que la conductivité \perp (radiale, dans le plan x-y de l'échantillon) est légèrement plus élevée que dans l'axe z des échantillons ($//$), comme cela avait été montré dans le projet 3CAH. Si les écarts par rapport aux mesures en réflexion simple sont plus importants aux basses fréquences, ils restent faibles à partir des GHz, les conductivités restant alors toutes du même ordre de grandeur. Les différentes méthodes de mesures testées (réflexion, RT pastille pleine, RT pastille percée, guide rectangulaire) impliquent des géométries de cellule différentes, et donc des interactions de nature différente entre les échantillons et le champ appliqué. Cela peut expliquer les disparités des réponses diélectriques obtenues pour des mêmes matériaux testés dans plusieurs configurations.

Enfin, une approche en simulation a été abordée afin de générer des empilements multicouches favorables à l'absorption large bande. Choisie de façon adéquate, la combinaison de différents matériaux plus ou moins résonants à différentes fréquences permet d'élargir la bande effective d'absorption, soit par discrétisation des bandes, soit par élargissement de bandes existantes. En relevant le seuil d'efficacité à -9 dB, il est possible d'obtenir des empilements capables d'absorber sur 11 GHz sur la gamme 1 – 18 GHz. Ces résultats très encourageants devront être approfondis pour optimiser davantage l'absorption.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ces travaux de thèse, financés par la DGA, proposent une suite au projet ANR 3CAH en collaboration avec Airbus au cours duquel ont été développés des composites multi-échelles pour applications en furtivité radar. Ces composites multi-échelles sont à base d'un renfort tissé sur lequel des nanotubes de carbone ont été greffés par CVD, formant ainsi une structure hybride originale à conductivité réglée. Le projet ayant démontré la faisabilité de telles structures, les présents travaux de thèse ont été réalisés dans un triple objectif. Premièrement, mieux comprendre et stabiliser le procédé de synthèse des NTC sur le tissu de verre dans une configuration d'alimentation continue du substrat, qui permet de réaliser la synthèse des hybrides sur de grandes longueurs de tissu. Deuxièmement, corréler les propriétés diélectriques et les performances en absorption aux morphologies des composites NTC-TV/époxy, en tenant compte de leur structure multi-échelle. Et finalement, améliorer la performance en furtivité des composites en les rendant efficaces sur de larges bandes de fréquences.

- Compréhension, optimisation et stabilisation du procédé de synthèse des hybrides NTC sur tissu de verre

Des études paramétriques sur le procédé de CVD ont été réalisées pour investiguer l'influence de paramètres clés de synthèse, d'une part en configuration statique, et spécifiques au procédé continu d'autre part. Le principe de la synthèse CVD repose sur la décomposition thermique d'hydrocarbures en phase vapeur, l'acétylène et le xylène, en présence d'un catalyseur métallique à base de fer. Le gaz H_2 joue un rôle de régulateur et maintient l'activité des particules de catalyseur, tandis que l'acétylène C_2H_2 contribue à la croissance et à la densification des NTC. Des synthèses ont par ailleurs été réalisées pour tester l'influence de la température de dépôt sur la qualité de celui-ci ; il s'avère que travailler à $650^\circ C$ permet une meilleure réactivité des espèces chimiques qu'à $600^\circ C$. Ensuite, en configuration dynamique, nous avons cherché à optimiser le procédé afin qu'il soit reproductible et fiable sur de grandes longueurs de tissu. Ont été investigués : la localisation et la multiplication des sources d'injection catalytique, le temps de séjour du tissu dans le réacteur, et l'influence d'un traitement du tissu sur les morphologies de NTC obtenues. Ces études ont permis d'aboutir à la

synthèse de quatre types d'hybrides correspondant à quatre morphologies de NTC, qui sont contrôlables et reproductibles.

- **Corrélation entre les propriétés diélectriques et d'absorption EM des composites et leur morphologie**

Les NTC croissent de manière radiale autour des fibres, ce qui leur confère une architecture particulière. Nous avons donc investigué l'influence de la morphologie des NTC sur les propriétés diélectriques et d'absorption entre 1 et 18 GHz. Pour cela, des composites modèles NTC/époxy (sans renfort et donc non hybridés) ont été fabriqués à partir de NTC commerciaux aux propriétés intrinsèques différentes pour déceler dans un premier temps l'influence des NTC sur les propriétés des composites. Des NTC des fournisseurs Timesnano et Nanocyl ont donc été utilisés pour cette étude. L'investigation des propriétés diélectriques montre que la permittivité et la conductivité augmentent avec le taux de charge et un faible seuil de percolation de 0,35 %m a été trouvé pour les composites NTC_{Nanocyl}/époxy, tandis que les composites NTC_{Timesnano}/époxy ont conservé un comportement isolant aux taux testés. Les bonnes propriétés intrinsèques des NTC Nanocyl ont permis d'obtenir des composites nanochargés capables d'absorber les ondes EM, notamment à 1 et 2 %m de charge, pour de faibles épaisseurs (≤ 2 mm) et sur des bandes de fréquences de plus de 5,7 GHz. L'analyse des propriétés des composites hybrides NTC-TV/époxy a mis en lumière une non linéarité des propriétés avec le taux de NTC déposés sur le tissu, indiquant que la prise en compte de l'agencement des NTC est nécessaire pour comprendre les tendances observées. Une croissance parfaitement homogène des NTC autour des fibres et symétrique sur les deux côtés du tissu ne garantit pas les meilleures performances en absorption des ondes EM, car dans cette configuration les fibres peuvent devenir trop conductrices si le taux de charge est trop élevé. Des inhomogénéités et/ou dissymétries dans l'arrangement des NTC dans la structure donnent de meilleures performances en permettant les réflexions multiples au sein des différents plis des stratifiés hybrides. De bonnes performances ont été notamment obtenues pour le composite A21 à 1,5%_m et à morphologie inhomogène qui parvient à absorber les ondes à plus de 90% sur 6,3 GHz à 2 mm d'épaisseur. Enfin, l'anisotropie réelle des composites stratifiés a été évaluée grâce à plusieurs méthodes de mesures. Les propriétés des composites selon leur plan d'empilement (x-y) s'avèrent légèrement plus élevées que les propriétés dans l'axe z, comme cela avait été mis en évidence lors du projet 3CAH. Les écarts sont néanmoins de relativement faible ampleur.

- **Obtenir des composites performants en absorption micro-ondes**

Ces travaux ont été fructueux puisque nos composites s'avèrent être performants sur une plus large bande de fréquences que celles rapportées dans la littérature (à épaisseurs similaires), à faible taux de charge et peuvent absorber plus de 99% des ondes électromagnétiques. Un programme de simulation a permis de générer des structures multicouches à partir des données matériaux récoltées tout au long de cette thèse. Des empilements absorbants large bande couvrant jusqu'à 11 GHz ont été proposés et peuvent servir de référence à la fabrication d'un prototype absorbant.

Perspectives

A ce jour, l'utilisation des composites hybrides NTC-TV/époxy n'est pas encore extrêmement répandue, surtout dans un contexte électromagnétique. De nombreuses pistes restent à explorer concernant l'investigation des propriétés de ce type de structure multi-échelle complexe.

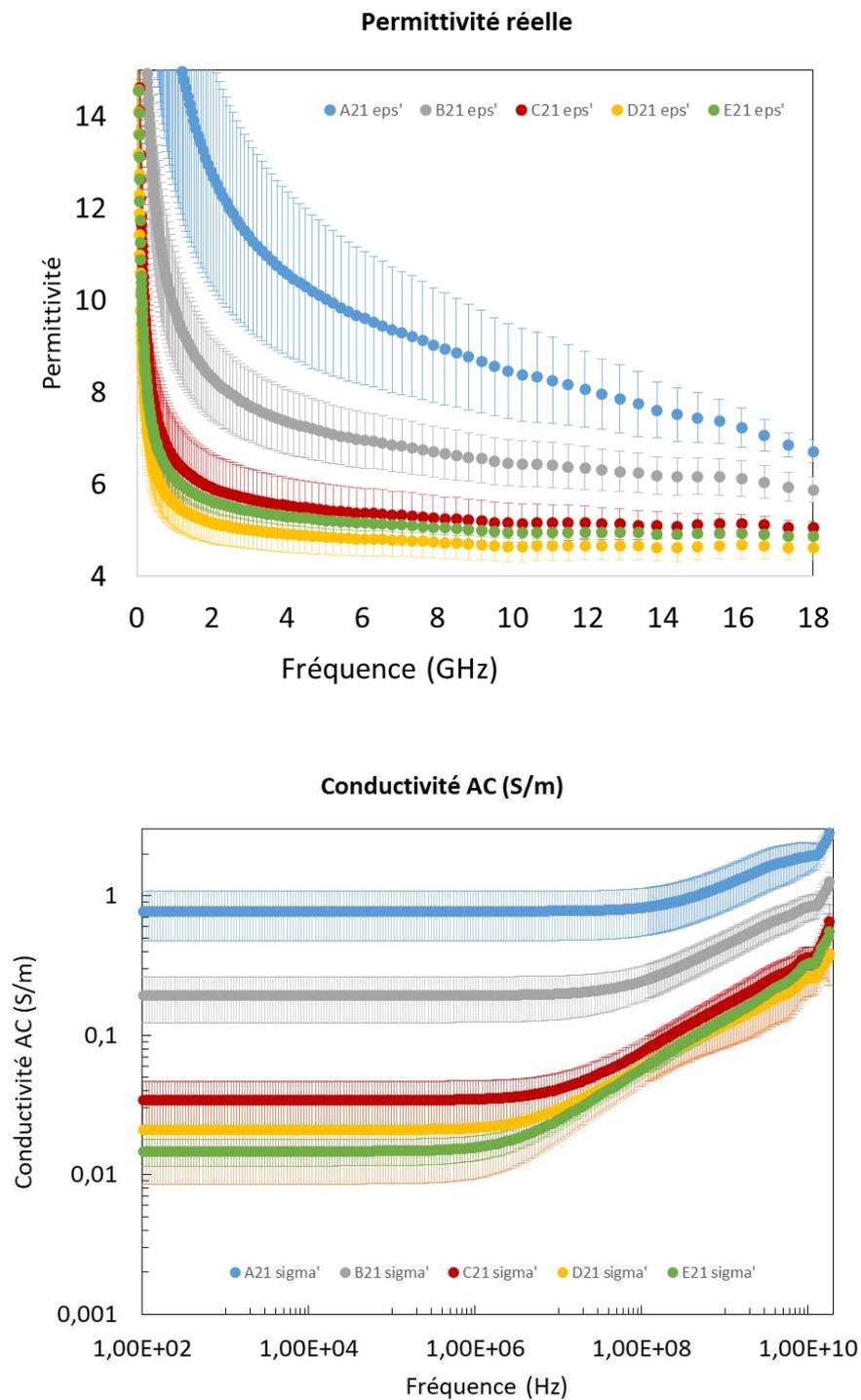
L'étude d'optimisation des empilements par simulation doit être approfondie pour élargir au maximum la bande effective d'absorption des structures tout en gardant des épaisseurs raisonnables. Des essais avec d'autres types de matériaux pourront être réalisés, et l'angle d'incidence des ondes pourra être varié pour mieux refléter les conditions réelles d'utilisation. Ensuite, un prototype pourra être fabriqué et testé en espace libre pour confirmer les prédictions données par simulation.

Pour renforcer l'étude de l'anisotropie des composites, l'influence de l'orientation des plis pourra être investiguée. Il sera également important de caractériser les propriétés mécaniques des composites.

Enfin, dans une optique de transfert technologique, notre procédé de synthèse CVD doit être adapté à des substrats plus larges pour pouvoir fabriquer des hybrides à une échelle semi-industrielle. Ce changement d'échelle impliquera une nouvelle étude paramétrique de la synthèse des NTC. L'analyse du mécanisme d'action du traitement du tissu pourra être approfondie pour une meilleure compréhension et un meilleur contrôle du procédé. Cette démarche pourra alors initier l'écriture et le dépôt d'un nouveau brevet.

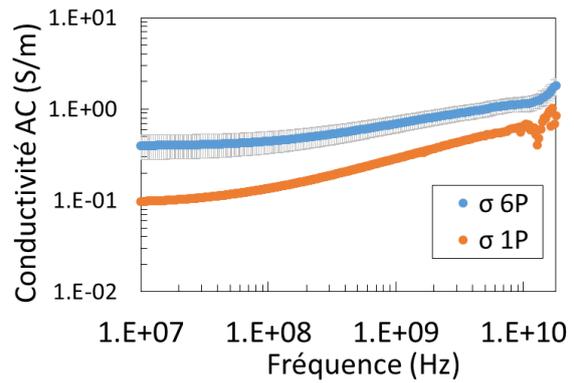
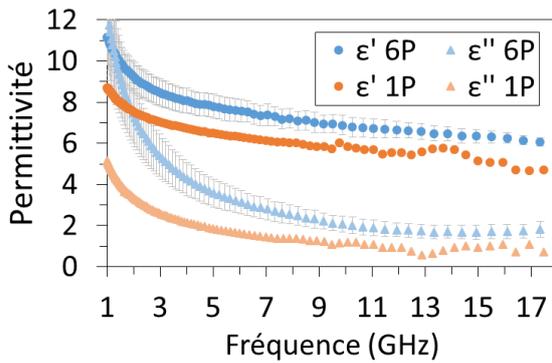
Annexes

Annexe 1 – Exemple de reproductibilité des mesures diélectriques des composites avec barres d'erreurs

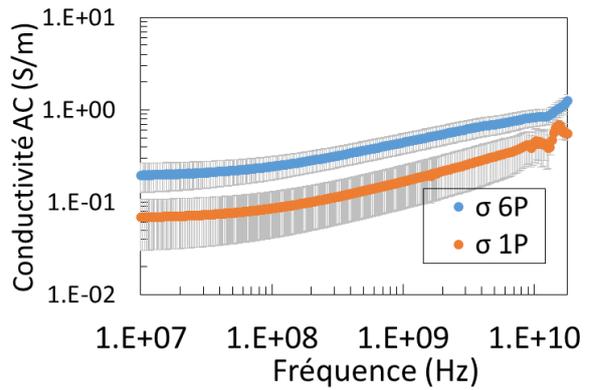
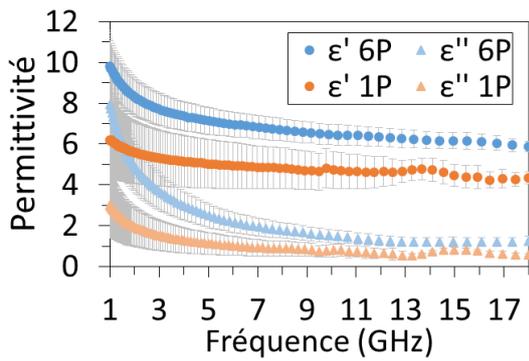


Annexe 2 – Comparaison des permittivités pour des composites stratifiés 6 plis (6P) et 1 pli (1P)

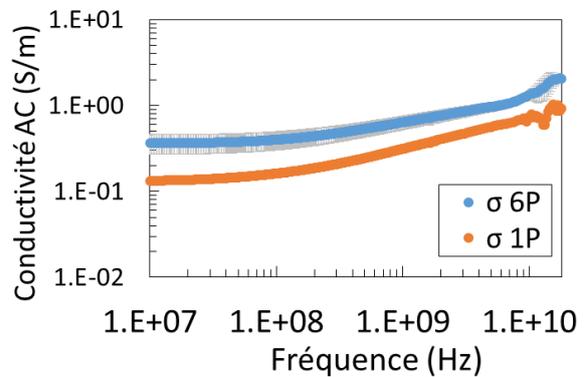
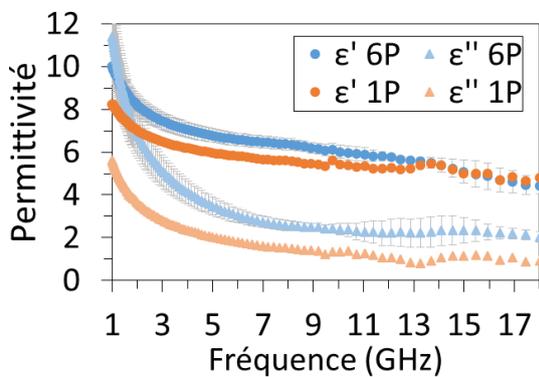
C11



B21



B15



Annexe 3 – Conversion des paramètres S en ϵ_r et μ_r selon la méthode de Nicholson-Ross-Weir

Schéma et calculs relevés de la note d’application Rohde & Schwarz

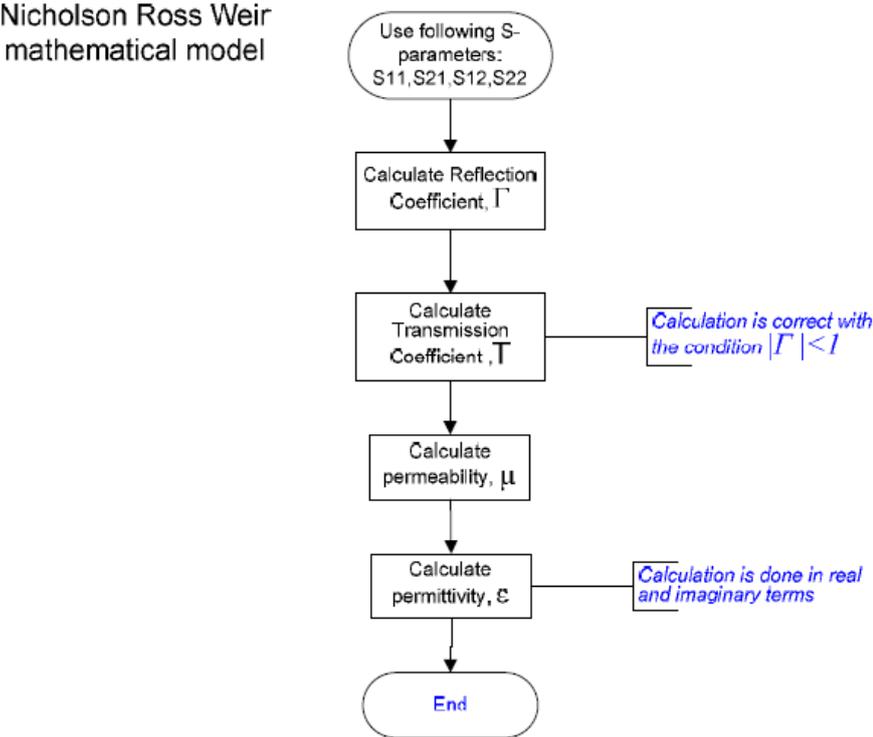


Figure 6 – The process for the NRW method.

The procedure proposed by NRW method is deduced from the following equations:

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-T^2)}{1-\Gamma^2T^2} \quad \text{and} \quad S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2T^2}$$

These parameters can be obtained directly from the network analyzer.

The reflection coefficient can be deduced as:

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad \text{----- (1.1)} \quad \text{where } |\Gamma_1| < 1 \text{ is required for finding}$$

the correct root and in terms of s-parameter.

$$X = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad \text{----- (1.2)}$$

The transmission coefficient can be written as:

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad \text{----- (1.3)}$$

The permeability is given as:

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma_1}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad \text{----- (1.4)}$$

where λ_0 is free space wavelength and λ_c is the cutoff wavelength and

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\epsilon_r * \mu_r}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right) = - \left(\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right)^2 \quad \text{----- (1.5)}$$

The permittivity can be defined as

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]^2 \right) \quad \text{----- (1.6)}$$

Annexe 4 – Equations de Maxwell dans un milieu isotrope

$$\text{div}(\vec{D}) = \rho$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{H}) = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

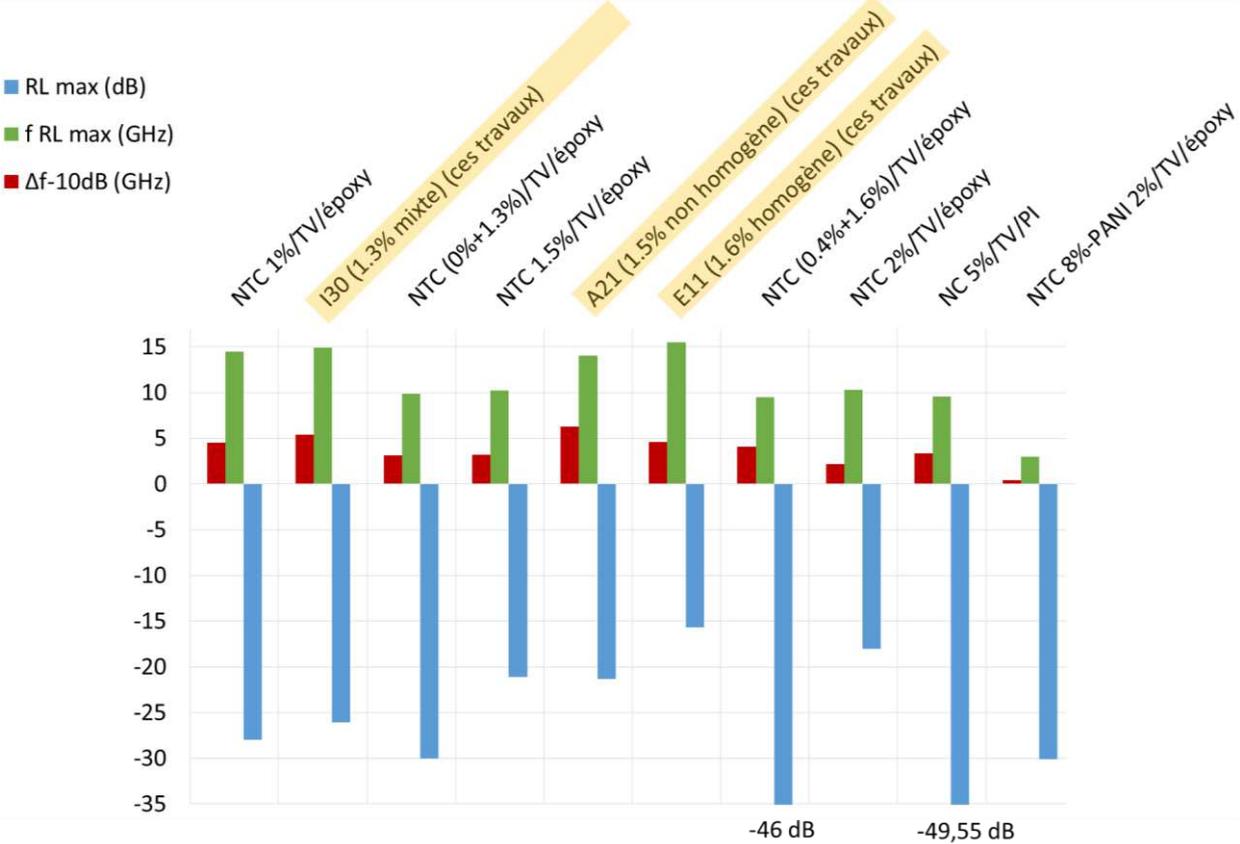
$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$$

Symbole	Quantité physique	Unité SI
E	Champ électrique	V/m
D	Déplacement électrique	C/m ²
H	Champ magnétique	A/m
J	Densité de courant électrique	A/m ²
B	Induction magnétique	T
ρ	Densité de charge électrique	C/m ³
σ	Conductivité électrique	S/m
μ	Perméabilité	H/m
ε	Permittivité	F/m

Annexe 5 – Comparaison des performances atteintes par les composites hybrides de cette thèse avec celles de la bibliographie

Le taux de NTC pour les hybrides est celui tel que déterminé par ATG sur le tissu (non prise en compte de la présence de la matrice dans le composite final).



Bibliographie

- [1] W. Emerson, « Electromagnetic wave absorbers and anechoic chambers through the years », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 21, n° 4, p. 484-490, juill. 1973, doi: 10.1109/TAP.1973.1140517.
- [2] NAAML0OZE VENNOOTSCHAP MACHINERIEEN, « Brevet FR802728 Dispositif et procédé pour l'amélioration de dispositifs de production et de réception d'ondes électriques ultra-courtes », FRD802728 19360219, 1936.
- [3] X. C. Tong, *Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding*, 0 éd. CRC Press, 2016.
- [4] M. Green et X. Chen, « Recent progress of nanomaterials for microwave absorption », *J. Materiomics*, vol. 5, n° 4, p. 503-541, déc. 2019, doi: 10.1016/j.jmat.2019.07.003.
- [5] F. Qin et C. Brosseau, « A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 6, p. 061301, mars 2012, doi: 10.1063/1.3688435.
- [6] K. C. Pitman, M. W. Lindley, D. Simkin, et J. F. Cooper, « Radar absorbers: better by design », *IEE Proc. F Radar Signal Process.*, vol. 138, n° 3, p. 223, 1991, doi: 10.1049/ip-f-2.1991.0029.
- [7] C. Wang *et al.*, « Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding », *Carbon*, vol. 140, p. 696-733, déc. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.006.
- [8] J. Huo, L. Wang, et H. Yu, « Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 15, p. 3917-3927, août 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3561-1.
- [9] Z. Li, A. Haigh, C. Soutis, A. Gibson, et P. Wang, « A review of microwave testing of glass fibre-reinforced polymer composites », *Nondestruct. Test. Eval.*, vol. 34, n° 4, p. 429-458, oct. 2019, doi: 10.1080/10589759.2019.1605603.
- [10] K. C. Yaw, « Measurement of Dielectric Material Properties », *Rohde Schwarz*, vol. Application note, p. 36, 2012.
- [11] O. V. Tereshchenko, F. J. K. Buesink, et F. B. J. Leferink, « An overview of the techniques for measuring the dielectric properties of materials », in *2011 XXXth URSI General Assembly and Scientific Symposium*, Istanbul, août 2011, p. 1-4, doi: 10.1109/URSIGASS.2011.6050287.
- [12] E. Ni, « An uncertainty analysis for the measurement of intrinsic properties of materials by the combined transmission-reflection method », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 41, n° 4, p. 495-499, août 1992, doi: 10.1109/19.155914.
- [13] A. M. Nicolson et G. F. Ross, « Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 19, n° 4, p. 377-382, nov. 1970, doi: 10.1109/TIM.1970.4313932.
- [14] W. B. Weir, « Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies », *Proc. IEEE*, vol. 62, n° 1, p. 33-36, 1974, doi: 10.1109/PROC.1974.9382.
- [15] L. P. Ligthart, « A Fast Computational Technique for Accurate Permittivity Determination Using Transmission Line Methods », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 31, n° 3, p. 249-254, 1983, doi: 10.1109/TMTT.1983.1131471.

- [16] J. C. Henaux et P. Crozat, « Dimensional correction of high dielectric and magnetic constants determined by S parameters measurements », *Electron. Lett.*, vol. 26, n° 15, p. 1151, 1990, doi: 10.1049/el:19900745.
- [17] A. López Dávalos et D. Zanette, *Fundamentals of electromagnetism: vacuum electrodynamics, media, and relativity*. Berlin: Springer, 1999.
- [18] J.-H. Oh, K.-S. Oh, C.-G. Kim, et C.-S. Hong, « Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges », *Compos. Part B Eng.*, vol. 35, n° 1, p. 49-56, janv. 2004, doi: 10.1016/j.compositesb.2003.08.011.
- [19] G. Shen, Z. Xu, et Y. Li, « Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on W-type La-doped ferrite and carbon fiber composites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, n° 2, p. 325-330, juin 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.07.007.
- [20] Y. Duan et H. Guan, *Microwave Absorbing Materials*. Pan Stanford Publishing, 2017.
- [21] B. Wang, J. Wei, Y. Yang, T. Wang, et F. Li, « Investigation on peak frequency of the microwave absorption for carbonyl iron/epoxy resin composite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, n° 8, p. 1101-1103, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.12.028.
- [22] B. Wen *et al.*, « Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites », *Carbon*, vol. 65, p. 124-139, déc. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.110.
- [23] A. Sellier, « Absorbants à métamatériaux: étude théorique et expérimentale », Thèse, 2014.
- [24] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, nov. 1991, doi: 10.1038/354056a0.
- [25] P. M. Ajayan et T. W. Ebbesen, « Nanometre-size tubes of carbon », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 60, n° 10, p. 1025-1062, oct. 1997, doi: 10.1088/0034-4885/60/10/001.
- [26] Y. Wang et G. J. Weng, « Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites », in *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids*, S. A. Meguid et G. J. Weng, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 123-156.
- [27] M. Hassar, B. Lascoup, Z. Aboura, et M. L. Benzeggagh, « Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l'efficacité de blindage électromagnétique des composites », p. 12, 2011.
- [28] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, et M. S. Fuhrer, « Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 1, p. 35-39, janv. 2004, doi: 10.1021/nl034841q.
- [29] C.-C. Liu, A. B. Walters, et M. A. Vannice, « Measurement of electrical properties of a carbon black », *Carbon*, vol. 33, n° 12, p. 1699-1708, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00125-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00125-4).
- [30] B. J.-P. Adohi, A. Mdarhri, C. Prunier, B. Haidar, et C. Brosseau, « A comparison between physical properties of carbon black-polymer and carbon nanotubes-polymer composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 7, p. 074108, oct. 2010, doi: 10.1063/1.3486491.
- [31] K. Ahmad, W. Pan, et S.-L. Shi, « Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 13, p. 133122, sept. 2006, doi: 10.1063/1.2357920.
- [32] Q. Li, Q. Xue, L. Hao, X. Gao, et Q. Zheng, « Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 10-11, p. 2290-2296, août 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.04.019.
- [33] W. Song, M. Cao, Z. Hou, J. Yuan, et X. Fang, « High-temperature microwave absorption and evolutionary behavior of multiwalled carbon nanotube nanocomposite », *Scr. Mater.*, vol. 61, n° 2, p. 201-204, juill. 2009, doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.03.048.

- [34] J.-K. Yuan, S.-H. Yao, A. Sylvestre, et J. Bai, « Biphasic Polymer Blends Containing Carbon Nanotubes: Heterogeneous Nanotube Distribution and Its Influence on the Dielectric Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 2, p. 2051-2058, janv. 2012, doi: 10.1021/jp210872w.
- [35] D. Micheli, R. Pastore, A. Vricella, M. Marhetti, et R. B. Morles, « SYNTHESIS OF RADAR ABSORBING MATERIALS FOR STEALTH AIRCRAFT BY USING NANOMATERIALS AND EVOLUTIONARY COMPUTATION », 2014, doi: 10.13140/2.1.3660.1920.
- [36] Z. Liu *et al.*, « Microwave Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes/Soluble Cross-Linked Polyurethane Composites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 37, p. 13696-13700, sept. 2007, doi: 10.1021/jp0731396.
- [37] B. Kim, J. Lee, et I. Yu, « Electrical properties of single-wall carbon nanotube and epoxy composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 10, p. 6724-6728, nov. 2003, doi: 10.1063/1.1622772.
- [38] L. Liu, S. Matitsine, Y. B. Gan, L. F. Chen, L. B. Kong, et K. N. Rozanov, « Frequency dependence of effective permittivity of carbon nanotube composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 9, p. 094106, mai 2007, doi: 10.1063/1.2728765.
- [39] J. Wu et L. Kong, « High microwave permittivity of multiwalled carbon nanotube composites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 24, p. 4956-4958, juin 2004, doi: 10.1063/1.1762693.
- [40] Z. Fan, G. Luo, Z. Zhang, L. Zhou, et F. Wei, « Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 132, n° 1-2, p. 85-89, juill. 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2006.02.045.
- [41] P. Musto, P. Russo, F. Cimino, D. Acierno, G. Lupò, et C. Petrarca, « Dielectric behavior of biopolymer based composites containing multi wall carbon nanotubes: Effect of filler content and aspect ratio », *Eur. Polym. J.*, vol. 64, p. 170-178, mars 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.010.
- [42] B. Che *et al.*, « The impact of different multi-walled carbon nanotubes on the X-band microwave absorption of their epoxy nanocomposites », *Chem. Cent. J.*, vol. 9, n° 1, p. 10, 2015, doi: 10.1186/s13065-015-0087-2.
- [43] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, et N. Wagner, « Excluded volume and its relation to the onset of percolation », *Phys. Rev. B*, vol. 30, n° 7, p. 3933-3943, oct. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.30.3933.
- [44] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, et J. F. Marêché, « Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler », *Phys. Rev. B*, vol. 53, n° 10, p. 6209-6214, mars 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.6209.
- [45] W. Bauhofer et J. Z. Kovacs, « A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, n° 10, p. 1486-1498, août 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [46] H. Cruz et Y. Son, « Effect of Aspect Ratio on Electrical, Rheological and Glass Transition Properties of PC/MWCNT Nanocomposites », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, n° 2, p. 943-950, févr. 2018, doi: 10.1166/jnn.2018.13950.
- [47] S. Bose, R. A. Khare, et P. Moldenaers, « Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review », *Polymer*, vol. 51, n° 5, p. 975-993, mars 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.01.044.
- [48] I. A. Kinloch, S. A. Roberts, et A. H. Windle, « A rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions », *Polymer*, vol. 43, n° 26, p. 7483-7491, déc. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00664-X.

- [49] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, et W. Bauhofer, « Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 5, p. 922-928, avr. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.02.037.
- [50] V. C. Moore *et al.*, « Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 10, p. 1379-1382, oct. 2003, doi: 10.1021/nl034524j.
- [51] X. Lou *et al.*, « Synthesis of Pyrene-Containing Polymers and Noncovalent Sidewall Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 21, p. 4005-4011, oct. 2004, doi: 10.1021/cm0492585.
- [52] Q. Li, I. A. Kinloch, et A. H. Windle, « Discrete dispersion of single-walled carbon nanotubes », *Chem. Commun.*, n° 26, p. 3283, 2005, doi: 10.1039/b419039d.
- [53] R. H. Schmidt, I. A. Kinloch, A. N. Burgess, et A. H. Windle, « The Effect of Aggregation on the Electrical Conductivity of Spin-Coated Polymer/Carbon Nanotube Composite Films », *Langmuir*, vol. 23, n° 10, p. 5707-5712, mai 2007, doi: 10.1021/la062794m.
- [54] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. 1. Cambridge University Press, 1873.
- [55] K. W. Wagner, « Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen », *Arch. Für Elektrotechnik*, vol. 2, p. 371-387, 1914, doi: 10.1007/BF01657322.
- [56] R. W. Sillars, « The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes », *J. Inst. Electr. Eng.*, vol. 80, n° 484, p. 378-394(16), avr. 1937.
- [57] G. Perrier et A. Bergeret, « Maxwell–Wagner–Sillars relaxations in polystyrene–glass-bead composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 6, p. 2651-2658, mars 1995, doi: 10.1063/1.358731.
- [58] C. Brosseau, A. Beroual, et A. Boudida, « How do shape anisotropy and spatial orientation of the constituents affect the permittivity of dielectric heterostructures? », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 12, p. 7278-7288, déc. 2000, doi: 10.1063/1.1321779.
- [59] L. Yu. Matzui, O. S. Yakovenko, L. L. Vovchenko, V. V. Oliynyk, V. V. Zagorodnii, et V. L. Launets, « Conductive and Shielding Properties of MWCNTs/Polymer Nanocomposites with Aligned Filler Distribution », in *Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics*, A. Maffucci et S. A. Maksimenko, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, p. 251-271.
- [60] A. B. Kaiser, « Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder », *Adv. Mater.*, vol. 13, n° 12-13, p. 15, 2001.
- [61] V. Skákalová, A. B. Kaiser, Y.-S. Woo, et S. Roth, « Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 8, p. 085403, août 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.085403.
- [62] P. C. P. Watts, W.-K. Hsu, A. Barnes, et B. Chambers, « High Permittivity from Defective Multiwalled Carbon Nanotubes in the X-Band », *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 78, p. 600-603, avr. 2003, doi: 10.1002/adma.200304485.
- [63] A. B. Kaiser et V. Skákalová, « Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 7, p. 3786, 2011, doi: 10.1039/c0cs00103a.
- [64] R. Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998.
- [65] « The sp² Nanocarbons: Prototypes for Nanoscience and Nanotechnology », in *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, p. 1-15.

- [66] X. Qi *et al.*, « Metal-free carbon nanotubes: synthesis, and enhanced intrinsic microwave absorption properties », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 28310, juin 2016, doi: 10.1038/srep28310.
- [67] D.-L. Zhao, J.-M. Zhang, X. Li, et Z.-M. Shen, « Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes », *J. Alloys Compd.*, vol. 505, n° 2, p. 712-716, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.122.
- [68] L. Kong, C. Wang, X. Yin, X. Fan, W. Wang, et J. Huang, « Electromagnetic wave absorption properties of a carbon nanotube modified by a tetrapyrroline interface layer », *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, n° 30, p. 7479-7488, 2017, doi: 10.1039/C7TC02701J.
- [69] Z. Zheng, B. Xu, L. Huang, L. He, et X. Ni, « Novel composite of Co/carbon nanotubes: Synthesis, magnetism and microwave absorption properties », *Solid State Sci.*, vol. 10, n° 3, p. 316-320, mars 2008, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.09.016.
- [70] R. C. Che, L.-M. Peng, X. F. Duan, Q. Chen, et X. L. Liang, « Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes », *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 5, p. 401-405, mars 2004, doi: 10.1002/adma.200306460.
- [71] R. Lv *et al.*, « Carbon nanotubes filled with ferromagnetic alloy nanowires: Lightweight and wide-band microwave absorber », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 22, p. 223105, déc. 2008, doi: 10.1063/1.3042099.
- [72] H. Lin, H. Zhu, H. Guo, et L. Yu, « Investigation of the microwave-absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes », *Mater. Lett.*, vol. 61, n° 16, p. 3547-3550, juin 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.01.077.
- [73] D.-L. Zhao, X. Li, et Z.-M. Shen, « Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes », *J. Alloys Compd.*, vol. 471, n° 1-2, p. 457-460, mars 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.03.127.
- [74] R. C. Che, C. Y. Zhi, C. Y. Liang, et X. G. Zhou, « Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ spinel nanocomposite », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 3, p. 033105, janv. 2006, doi: 10.1063/1.2165276.
- [75] D.-L. Zhao, X. Li, et Z.-M. Shen, « Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ag nanowires », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 150, n° 2, p. 105-110, mai 2008, doi: 10.1016/j.mseb.2008.04.004.
- [76] T. Zou, H. Li, N. Zhao, et C. Shi, « Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ni nanowire », *J. Alloys Compd.*, vol. 496, n° 1-2, p. L22-L24, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.103.
- [77] T. N. Narayanan, V. Sunny, M. M. Shaijumon, P. M. Ajayan, et M. R. Anantharaman, « Enhanced Microwave Absorption in Nickel-Filled Multiwall Carbon Nanotubes in the S Band », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, n° 4, p. K21, 2009, doi: 10.1149/1.3065992.
- [78] X. Shen, R. Z. Gong, Y. Nie, et J. H. Nie, « Preparation and electromagnetic performance of coating of multiwall carbon nanotubes with iron nanogranule », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 288, p. 397-402, mars 2005, doi: 10.1016/j.jmmm.2004.08.035.
- [79] H. M. Kim *et al.*, « Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 4, p. 589-591, janv. 2004, doi: 10.1063/1.1641167.
- [80] M.-M. Lu *et al.*, « Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 27, p. 10540, 2014, doi: 10.1039/c4ta01715c.
- [81] X. Qi, Y. Yang, W. Zhong, Y. Deng, C. Au, et Y. Du, « Large-scale synthesis, characterization and microwave absorption properties of carbon nanotubes of different

- helicities », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 10, p. 2691-2697, oct. 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.07.036.
- [82] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, et P. Sheng, « Electrical properties of carbon-polymer composites », *J. Electron. Mater.*, vol. 11, n° 4, p. 699-747, juill. 1982, doi: 10.1007/BF02672392.
- [83] A. Kausar, « Contemporary applications of carbon black-filled polymer composites: An overview of essential aspects », *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 34, n° 3, p. 256-299, juill. 2018, doi: 10.1177/8756087917725773.
- [84] K. H. Wu, T. H. Ting, G. P. Wang, W. D. Ho, et C. C. Shih, « Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 2, p. 483-488, févr. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.009.
- [85] S. K. Kwon, J. M. Ahn, G. H. Kim, C. H. Chun, J. S. Hwang, et J. H. Lee, « Microwave absorbing properties of carbon black/silicone rubber blend », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, n° 11, p. 2165-2171, 2002, doi: 10.1002/pen.11106.
- [86] B. Wen *et al.*, « Electromagnetic wave absorption properties of carbon powder from catalysed carbon black in X and Ku bands », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 9, p. 1960-1962, mai 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/9/036.
- [87] X.-Z. Shen, S.-M. Xie, J. Guo, et Z.-C. Liu, « Microwave absorbing properties of ternary linear low-density polyethylene/carbonyl iron powder/carbon black composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, n° 6, p. 3434-3439, 2009, doi: 10.1002/app.30666.
- [88] L. Liu, Y. Duan, L. Ma, S. Liu, et Z. Yu, « Microwave absorption properties of a wave-absorbing coating employing carbonyl-iron powder and carbon black », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 3, p. 842-846, nov. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.078.
- [89] K. Park, S. Lee, C. Kim, et J. Han, « Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, n° 3-4, p. 576-584, mars 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.05.034.
- [90] Z. Chu, H. Cheng, W. Xie, et L. Sun, « Effects of diameter and hollow structure on the microwave absorption properties of short carbon fibers », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 6, p. 4867-4873, août 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.02.077.
- [91] Q. Ling, J. Sun, Q. Zhao, et Q. Zhou, « Microwave absorbing properties of linear low density polyethylene/ethylene-octene copolymer composites filled with short carbon fiber », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 162, n° 3, p. 162-166, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.03.023.
- [92] H. Zhu, P. Chen, R. Wu, et H. Zhang, « Microwave absorption properties of carbon fibre containing nonwovens », *INDIAN J FIBRE TEXT RES*, p. 8, 2007.
- [93] T. Lee, C.-H. Ooi, R. Othman, et F.-Y. Yeoh, « ACTIVATED CARBON FIBER - THE HYBRID OF CARBON FIBER AND ACTIVATED CARBON », p. 19.
- [94] G. Shen, M. Xu, et Z. Xu, « Double-layer microwave absorber based on ferrite and short carbon fiber composites », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 105, n° 2, p. 268-272, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.056.
- [95] C. Wang *et al.*, « The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 7, p. 072906, févr. 2011, doi: 10.1063/1.3555436.
- [96] Z. Wang, J. Luo, et G. Zhao, « Dielectric and microwave attenuation properties of graphene nanoplatelet-epoxy composites », *AIP Adv.*, vol. 4, n° 1, p. 017139, janv. 2014, doi: 10.1063/1.4863687.
- [97] L. Kong *et al.*, « Electromagnetic Wave Absorption Properties of Reduced Graphene Oxide Modified by Maghemite Colloidal Nanoparticle Clusters », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 38, p. 19701-19711, sept. 2013, doi: 10.1021/jp4058498.

- [98] D. Sun, Q. Zou, G. Qian, C. Sun, W. Jiang, et F. Li, « Controlled synthesis of porous Fe₃O₄-decorated graphene with extraordinary electromagnetic wave absorption properties », *Acta Mater.*, vol. 61, n° 15, p. 5829-5834, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.030>.
- [99] C. Hu *et al.*, « 3D graphene–Fe₃O₄ nanocomposites with high-performance microwave absorption », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 31, p. 13038, 2013, doi: [10.1039/c3cp51253c](https://doi.org/10.1039/c3cp51253c).
- [100] C. Li, Y. Huang, et J. Chen, « Dopamine-assisted one-pot synthesis of graphene@Ni@C composites and their enhanced microwave absorption performance », *Mater. Lett.*, vol. 154, p. 136-139, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.076>.
- [101] H. Yu *et al.*, « Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 40, p. 21679, 2012, doi: [10.1039/c2jm34273a](https://doi.org/10.1039/c2jm34273a).
- [102] K. Rubrice, X. Castel, M. Himdi, et P. Parneix, « Dielectric Characteristics and Microwave Absorption of Graphene Composite Materials », *Materials*, vol. 9, n° 10, p. 825, oct. 2016, doi: [10.3390/ma9100825](https://doi.org/10.3390/ma9100825).
- [103] C.-Y. Chen *et al.*, « Remarkable microwave absorption performance of graphene at a very low loading ratio », *Compos. Part B Eng.*, vol. 114, p. 395-403, avr. 2017, doi: [10.1016/j.compositesb.2017.02.016](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.016).
- [104] Y. Zhang *et al.*, « Broadband and Tunable High-Performance Microwave Absorption of an Ultralight and Highly Compressible Graphene Foam », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 12, p. 2049-2053, 2015, doi: [10.1002/adma.201405788](https://doi.org/10.1002/adma.201405788).
- [105] Y. Zhang *et al.*, « Composition and structure control of ultralight graphene foam for high-performance microwave absorption », *Carbon*, vol. 105, p. 438-447, août 2016, doi: [10.1016/j.carbon.2016.04.070](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.070).
- [106] D. Micheli, A. Vricella, R. Pastore, et M. Marchetti, « Synthesis and electromagnetic characterization of frequency selective radar absorbing materials using carbon nanopowders », *Carbon*, vol. 77, p. 756-774, oct. 2014, doi: [10.1016/j.carbon.2014.05.080](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.080).
- [107] R. A. Tellakula, V. K. Varadan, T. C. Shami, et G. N. Mathur, « Carbon fiber and nanotube based composites with polypyrrole fabric as electromagnetic absorbers », *Smart Mater. Struct.*, vol. 13, n° 5, p. 1040-1044, oct. 2004, doi: [10.1088/0964-1726/13/5/009](https://doi.org/10.1088/0964-1726/13/5/009).
- [108] M. Chen, Y. Zhu, Y. Pan, H. Kou, H. Xu, et J. Guo, « Gradient multilayer structural design of CNTs/SiO₂ composites for improving microwave absorbing properties », *Mater. Des.*, vol. 32, n° 5, p. 3013-3016, mai 2011, doi: [10.1016/j.matdes.2010.12.043](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.12.043).
- [109] Y. Danlée, I. Huynen, et C. Bailly, « Thin smart multilayer microwave absorber based on hybrid structure of polymer and carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 21, p. 213105, mai 2012, doi: [10.1063/1.4717993](https://doi.org/10.1063/1.4717993).
- [110] J. Zhang, P. Xiao, W. Zhou, W. Hong, et H. Luo, « Preparation and microwave absorbing properties of carbon fibers/epoxy composites with grid structure », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, n° 2, p. 651-658, févr. 2015, doi: [10.1007/s10854-014-2445-6](https://doi.org/10.1007/s10854-014-2445-6).
- [111] L. Y. Seng *et al.*, « Design of multiple-layer microwave absorbing structure based on rice husk and carbon nanotubes », *Appl. Phys. A*, vol. 123, n° 1, p. 73, janv. 2017, doi: [10.1007/s00339-016-0618-2](https://doi.org/10.1007/s00339-016-0618-2).
- [112] F. Ye *et al.*, « Broadband Microwave Absorbing Composites with a Multi-Scale Layered Structure Based on Reduced Graphene Oxide Film as the Frequency Selective Surface », *Materials*, vol. 11, n° 9, p. 1771, sept. 2018, doi: [10.3390/ma11091771](https://doi.org/10.3390/ma11091771).
- [113] K. Zhao, S. Gupta, C. Chang, J. Wei, et N.-H. Tai, « Layered composites composed of multi-walled carbon nanotubes/manganese dioxide/carbon fiber cloth for microwave absorption in the X-band », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 33, p. 19217-19225, 2019, doi: [10.1039/C9RA02819F](https://doi.org/10.1039/C9RA02819F).

- [114] A. Ling *et al.*, « Broadband microwave absorbing materials based on MWCNTs' electromagnetic wave filtering effect », *Compos. Part B Eng.*, vol. 171, p. 214-221, août 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.04.034.
- [115] S.-E. Lee, J.-H. Kang, et C.-G. Kim, « Fabrication and design of multi-layered radar absorbing structures of MWNT-filled glass/epoxy plain-weave composites », *Compos. Struct.*, vol. 76, n° 4, p. 397-405, déc. 2006, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.11.036.
- [116] E. Bafekrpour, *Advanced Composite Materials: Properties and Applications*. Warsaw, Poland: De Gruyter Open, 2017.
- [117] S.-E. Lee, W.-J. Lee, K.-S. Oh, et C.-G. Kim, « Broadband all fiber-reinforced composite radar absorbing structure integrated by inductive frequency selective carbon fiber fabric and carbon-nanotube-loaded glass fabrics », *Carbon*, vol. 107, p. 564-572, oct. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.06.005.
- [118] V. C. S. Chandrasekaran, S. G. Advani, et M. H. Santare, « Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites », *Carbon*, vol. 48, n° 13, p. 3692-3699, nov. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.06.010.
- [119] J. Qiu, C. Zhang, B. Wang, et R. Liang, « Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 27, p. 275708, juill. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/27/275708.
- [120] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, et C. Lacabanne, « Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, n° 15, p. 1859-1862, août 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.038.
- [121] Z.-I. Lin *et al.*, « Conductive fabrics made of polypropylene/multi-walled carbon nanotube coated polyester yarns: Mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 141, p. 74-82, mars 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.01.013.
- [122] K.-Y. Park, S.-E. Lee, C.-G. Kim, et J.-H. Han, « Application of MWNT-added glass fabric/epoxy composites to electromagnetic wave shielding enclosures », *Compos. Struct.*, vol. 81, n° 3, p. 401-406, déc. 2007, doi: 10.1016/j.compstruct.2006.08.029.
- [123] S. A. Rakha *et al.*, « Preparation of Microwave Absorbing E-Glass/Epoxy Nanocomposites with Low Content of Binary Carbon Nanofillers », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 34, n° 4, p. n/a-n/a, déc. 2015, doi: 10.1002/adv.21527.
- [124] S. S. Wicks, R. G. de Villoria, et B. L. Wardle, « Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n° 1, p. 20-28, janv. 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.09.001.
- [125] H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, G. Kalinka, et M. S. P. Shaffer, « Hierarchical Composites Reinforced with Carbon Nanotube Grafted Fibers: The Potential Assessed at the Single Fiber Level », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 5, p. 1862-1869, mars 2008, doi: 10.1021/cm702782j.
- [126] H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, et M. S. P. Shaffer, « Synthesis and characterisation of carbon nanotubes grown on silica fibres by injection CVD », *Carbon*, vol. 48, n° 1, p. 277-286, janv. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.09.029.
- [127] H. C. Malecki et M. Zupan, « Scalable continuous growth of carbon nanotubes on moving fiber substrates », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, n° 11, p. 1914-1920, nov. 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.06.019.
- [128] S. Rahmanian, K. S. Thean, A. R. Suraya, M. A. Shazed, M. A. Mohd Salleh, et H. M. Yusoff, « Carbon and glass hierarchical fibers: Influence of carbon nanotubes on tensile, flexural and impact properties of short fiber reinforced composites », *Mater. Des.*, vol. 43, p. 10-16, janv. 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.06.025.

- [129] J. H. Park *et al.*, « Fabrication of a multi-walled carbon nanotube-deposited glass fiber air filter for the enhancement of nano and submicron aerosol particle filtration and additional antibacterial efficacy », *Sci. Total Environ.*, vol. 409, n° 19, p. 4132-4138, sept. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.060.
- [130] D. He *et al.*, « Design of Electrically Conductive Structural Composites by Modulating Aligned CVD-Grown Carbon Nanotube Length on Glass Fibers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 3, p. 2948-2958, janv. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b13397.
- [131] D. He, D. Salem, J. Cinquin, G.-P. Piau, et J. Bai, « Impact of the spatial distribution of high content of carbon nanotubes on the electrical conductivity of glass fiber fabrics/epoxy composites fabricated by RTM technique », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 147, p. 107-115, juill. 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.05.012.
- [132] D. B. Anthony *et al.*, « Continuous carbon nanotube synthesis on charged carbon fibers », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, p. 525-538, sept. 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.05.027.
- [133] L. Zheng *et al.*, « Scalable manufacturing of carbon nanotubes on continuous carbon fibers surface from chemical vapor deposition », *Vacuum*, vol. 152, p. 84-90, juin 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.011.
- [134] A. Rahaman et K. K. Kar, « Carbon nanomaterials grown on E-glass fibers and their application in composite », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 101, p. 1-10, sept. 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.06.019.
- [135] E. Garcia, B. Wardle, A. Johnhart, et N. Yamamoto, « Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 9, p. 2034-2041, juill. 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.02.028.
- [136] N. Yamamoto, R. Guzman de Villoria, et B. L. Wardle, « Electrical and thermal property enhancement of fiber-reinforced polymer laminate composites through controlled implementation of multi-walled carbon nanotubes », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, n° 16, p. 2009-2015, nov. 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.09.006.
- [137] E. Bekyarova *et al.*, « Multiscale Carbon Nanotube–Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites », *Langmuir*, vol. 23, n° 7, p. 3970-3974, mars 2007, doi: 10.1021/la062743p.
- [138] J. Zhang, R. Zhuang, J. Liu, E. Mäder, G. Heinrich, et S. Gao, « Functional interphases with multi-walled carbon nanotubes in glass fibre/epoxy composites », *Carbon*, vol. 48, n° 8, p. 2273-2281, juill. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.03.001.
- [139] Q. An, S. Tamrakar, J. W. Gillespie, A. N. Rider, et E. T. Thostenson, « Tailored glass fiber interphases via electrophoretic deposition of carbon nanotubes: Fiber and interphase characterization », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 166, p. 131-139, sept. 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.01.003.
- [140] S. Zhang, W. B. Liu, L. F. Hao, W. C. Jiao, F. Yang, et R. G. Wang, « Preparation of carbon nanotube/carbon fiber hybrid fiber by combining electrophoretic deposition and sizing process for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 88, p. 120-125, nov. 2013, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.08.035.
- [141] J. Zhu, A. Imam, R. Crane, K. Lozano, V. Khabashesku, et E. Barrera, « Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 7-8, p. 1509-1517, juin 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.07.018.
- [142] V. Eskizeybek, A. Avcı, et A. Gülce, « Preparation and mechanical properties of carbon nanotube grafted glass fabric/epoxy multi-scale composites », *Adv. Compos. Mater.*, vol. 26, n° 2, p. 169-180, mars 2017, doi: 10.1080/09243046.2015.1052188.

- [143] O. Demircan, A. Al-darkazali, İ. İnanç, et V. Eskizeybek, « Investigation of the effect of CNTs on the mechanical properties of LPET/glass fiber thermoplastic composites », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, p. 089270571983310, avr. 2019, doi: 10.1177/0892705719833105.
- [144] J. R. N. Gnidakoung *et al.*, « Electromagnetic interference shielding of composites consisting of a polyester matrix and carbon nanotube-coated fiber reinforcement », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 50, p. 73-80, juill. 2013, doi: 10.1016/j.compositesa.2013.03.007.
- [145] E. J. Garcia, B. L. Wardle, et A. John Hart, « Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, n° 6, p. 1065-1070, juin 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.03.011.
- [146] X. He, F. Zhang, R. Wang, et W. Liu, « Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers », *Carbon*, vol. 45, n° 13, p. 2559-2563, nov. 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.08.018.
- [147] L. Lavagna, D. Massella, et M. Pavese, « Preparation of hierarchical material by chemical grafting of carbon nanotubes onto carbon fibers », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 80, p. 118-124, nov. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2017.10.013.
- [148] E. J. Jelmy, M. Lakshmanan, et N. K. Kothurkar, « Microwave absorbing behavior of glass fiber reinforced MWCNT-PANi/epoxy composite laminates », *Mater. Today Proc.*, p. S2214785319313197, juill. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.203.
- [149] L. Vasconcelos da Silva, S. H. Pezzin, M. Cerqueira Rezende, et S. Campos Amico, « Glass fiber/carbon nanotubes/epoxy three-component composites as radar absorbing materials », *Polym. Compos.*, vol. 37, n° 8, p. 2277-2284, août 2016, doi: 10.1002/pc.23405.
- [150] L. C. Folgueras, M. A. Alves, et M. C. Rezende, « Evaluation of a nanostructured microwave absorbent coating applied to a glass fiber/polyphenylene sulfide laminated composite », *Mater. Res.*, vol. 17, n° suppl 1, p. 197-202, févr. 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000009.
- [151] J. Dong, W. Zhou, L. Gao, F. Luo, et D. Zhu, « Effect of curing pressure on mechanical, dielectric and microwave absorption properties of carbon black (CB)-incorporated quartz glass fiber-reinforced polyimide composites », *Appl. Phys. A*, vol. 124, n° 10, p. 693, oct. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2117-0.
- [152] J. Choi et H.-T. Jung, « A new triple-layered composite for high-performance broadband microwave absorption », *Compos. Struct.*, vol. 122, p. 166-171, avr. 2015, doi: 10.1016/j.compstruct.2014.11.020.
- [153] A. Khurram, M. A. Raza, P. Zhou, et T. Subhani, « A study of the nanocomposite sandwich structures for broadband microwave absorption and flexural strength », *J. Sandw. Struct. Mater.*, vol. 18, n° 6, p. 739-753, nov. 2016, doi: 10.1177/1099636216650837.
- [154] H. L. Fan, W. Yang, et Z. M. Chao, « Microwave absorbing composite lattice grids », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 15-16, p. 3472-3479, déc. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.03.002.
- [155] H. A. Elmobarak, S. K. A. Rahim, X. Castel, et M. Himdi, « Flexible conductive fabric/E-glass fibre composite ultra-wideband antenna for future wireless networks », *IET Microw. Antennas Propag.*, vol. 13, n° 4, p. 455-459, mars 2019, doi: 10.1049/iet-map.2018.5195.
- [156] C. D. Wood, M. J. Palmeri, K. W. Putz, G. Ho, R. Barto, et L. Catherine Brinson, « Nanoscale structure and local mechanical properties of fiber-reinforced composites containing MWCNT-grafted hybrid glass fibers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, n° 14, p. 1705-1710, sept. 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.06.008.
- [157] B. Dastorian Jamnani, S. Hosseini, S. Rahmanian, S. Abdul Rashid, S. b. Mustapha, et S. Keshan Balavandy, « Grafting Carbon Nanotubes on Glass Fiber by Dip Coating

- Technique to Enhance Tensile and Interfacial Shear Strength », *J. Nanomater.*, vol. 2015, p. 1-7, 2015, doi: 10.1155/2015/149736.
- [158] J. Fang, L. Zhang, et C. Li, « Polyamide 6 composite with highly improved mechanical properties by PEI-CNT grafted glass fibers through interface wetting, infiltration and crystallization », *Polymer*, vol. 172, p. 253-264, mai 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.013.
- [159] M. Reda Taha, M. Al-Haik, J. Dai, E. Soliman, et M. Safdari, « Effect of Carbon Nanotube Growth Conditions on Strength and Stiffness of Carbon and Glass Fiber Polymer Composites », présenté à 51st AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference
 18th AIAA/ASME/AHS Adaptive Structures Conference
 12th, Orlando, Florida, avr. 2010, doi: 10.2514/6.2010-3134.
- [160] H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, et M. S. P. Shaffer, « Carbon nanotube grafted silica fibres: Characterising the interface at the single fibre level », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n° 2, p. 393-399, févr. 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.11.014.
- [161] S. Rana, R. Alagirusamy, et M. Joshi, « Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, n° 5, p. 439-445, mai 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.12.018.
- [162] A. Haghbin, G. Liaghat, H. Hadavinia, A. Arabi, et M. Pol, « Enhancement of the Electrical Conductivity and Interlaminar Shear Strength of CNT/GFRP Hierarchical Composite Using an Electrophoretic Deposition Technique », *Materials*, vol. 10, n° 10, p. 1120, sept. 2017, doi: 10.3390/ma10101120.
- [163] H. Mahmood, S. Unterberger, et A. Pegoretti, « Tuning Electrical and Thermal Properties in Epoxy/Glass Composites by Graphene-Based Interphase », *J. Compos. Sci.*, vol. 1, n° 2, p. 12, oct. 2017, doi: 10.3390/jcs1020012.
- [164] N. Zhao, T. Zou, C. Shi, J. Li, et W. Guo, « Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt screens (vertical-arranged carbon fibers)/epoxy resin composites », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 127, n° 2-3, p. 207-211, févr. 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2005.10.026.
- [165] E. Sano et E. Akiba, « Electromagnetic absorbing materials using nonwoven fabrics coated with multi-walled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 78, p. 463-468, nov. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.07.027.
- [166] A. K. Jonscher, « The 'universal' dielectric response », *Nature*, vol. 267, n° 5613, p. 673-679, juin 1977, doi: 10.1038/267673a0.
- [167] A. K. Jonscher, « Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations », *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 6, p. 1618-1626, mars 1991, doi: 10.1007/BF00544672.
- [168] K. K. Chawla, « Glass Fibers », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016, p. B9780128035818023000.
- [169] S. L. Ogin et P. Potluri, « 1 - Textile-reinforced composite materials », in *Handbook of Technical Textiles (Second Edition)*, Second Edition., A. R. Horrocks et S. C. Anand, Éd. Woodhead Publishing, 2016, p. 1-26.
- [170] M. Kumar et Y. Ando, « Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, n° 6, p. 3739-3758, juin 2010, doi: 10.1166/jnn.2010.2939.
- [171] Q. Liu *et al.*, « Synthesis of different magnetic carbon nanostructures by the pyrolysis of ferrocene at different sublimation temperatures », *Carbon*, vol. 46, n° 14, p. 1892-1902, nov. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.07.038.
- [172] H. Li, D. He, T. Li, M. Genestoux, et J. Bai, « Chemical kinetics of catalytic chemical vapor deposition of an acetylene/xylene mixture for improved carbon nanotube production », *Carbon*, vol. 48, n° 15, p. 4330-4342, déc. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.07.046.

- [173] S. W. Benson et R. Shaw, « Kinetics and Mechanism of Hydrogenolyses. The Addition of Hydrogen Atoms to Propylene, Toluene, and Xylene », *J. Chem. Phys.*, vol. 47, n° 10, p. 4052-4055, nov. 1967, doi: 10.1063/1.1701575.
- [174] C. K. Westbrook et F. L. Dryer, « Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 10, n° 1, p. 1-57, janv. 1984, doi: 10.1016/0360-1285(84)90118-7.
- [175] K. Kuwana, T. Li, et K. Saito, « Gas-phase reactions during CVD synthesis of carbon nanotubes: Insights via numerical experiments », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, n° 20, p. 6718-6726, oct. 2006, doi: 10.1016/j.ces.2006.07.006.
- [176] F. Demarw, « THE CHEMISTRY OF SYLYLENES. S V . THE KINETICS OF FAST FLOW PYROLYSIS OF p-XYLENE », vol. 66, p. 9, 1962.
- [177] J. L. Emdee, K. Brezinsky, et I. Glassman, « High-temperature oxidation mechanisms of m- and p-xylene », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n° 4, p. 1626-1635, févr. 1991, doi: 10.1021/j100157a024.
- [178] H. Richter et J. B. Howard, « Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, n° 4-6, p. 565-608, août 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
- [179] S. Gail et P. Dagaut, « Experimental kinetic study of the oxidation of -xylene in a JSR and comprehensive detailed chemical kinetic modeling », *Combust. Flame*, vol. 141, n° 3, p. 281-297, mai 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.12.020.
- [180] D. He, « Formation of hybrid structures of carbon nanotubes and alumina microparticles by CVD method: mechanisms and chemical kinetics », Ecole Centrale Paris, 2010.
- [181] Y. Li, K. Ji, Y. Duan, G. Meng, et Z. Dai, « Effect of Hydrogen Concentration on the Growth of Carbon Nanotube Arrays for Gecko-Inspired Adhesive Applications », *Coatings*, vol. 7, n° 12, p. 221, déc. 2017, doi: 10.3390/coatings7120221.
- [182] L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu, et D. Wu, « Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method », *Carbon*, vol. 39, n° 3, p. 329-335, mars 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00126-3.
- [183] W. Wasel, K. Kuwana, P. T. A. Reilly, et K. Saito, « Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs », *Carbon*, vol. 45, n° 4, p. 833-838, avr. 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2006.11.013.
- [184] G. Y. Xiong, Y. Suda, D. Z. Wang, J. Y. Huang, et Z. F. Ren, « Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition », *Nanotechnology*, vol. 16, n° 4, p. 532-535, avr. 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/4/033.
- [185] K. Saito, A. S. Gordon, F. A. Williams, et W. F. Stickle, « A Study of the Early History of Soot Formation in Various Hydrocarbon Diffusion Flames », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 80, n° 1-3, p. 103-119, nov. 1991, doi: 10.1080/00102209108951779.
- [186] P. T. A. Reilly, R. A. Gieray, W. B. Whitten, et J. M. Ramsey, « Direct observation of the evolution of the soot carbonization process in an acetylene diffusion flame via real-time aerosol mass spectrometry », *Combust. Flame*, vol. 122, n° 1-2, p. 90-104, juill. 2000, doi: 10.1016/S0010-2180(00)00105-X.
- [187] R. A. Dobbins, « Hydrocarbon Nanoparticles Formed in Flames and Diesel Engines », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 41, n° 5, p. 485-496, avr. 2007, doi: 10.1080/02786820701225820.
- [188] F. Ohashi, G. Y. Chen, V. Stolojan, et S. R. P. Silva, « The role of the gas species on the formation of carbon nanotubes during thermal chemical vapour deposition », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 44, p. 445605, nov. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/44/445605.

- [189] J. B. In, C. P. Grigoropoulos, A. A. Chernov, et A. Noy, « Growth Kinetics of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays in Clean Oxygen-free Conditions », *ACS Nano*, vol. 5, n° 12, p. 9602-9610, déc. 2011, doi: 10.1021/nn2028715.
- [190] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, et J. Robertson, « Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 6, p. 3299-3303, sept. 2002, doi: 10.1063/1.1499746.
- [191] R. Andrews *et al.*, « Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 303, n° 5-6, p. 467-474, avr. 1999, doi: 10.1016/S0009-2614(99)00282-1.
- [192] X. Zhang *et al.*, « Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 362, n° 3-4, p. 285-290, août 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)01025-4.
- [193] N. Nagaraju, « Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 181, n° 1-2, p. 57-62, mars 2002, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00375-2.
- [194] S. Venkatesan, B. Visvalingam, G. Mannathusamy, V. Viswanathan, et A. G. Rao, « Effect of chemical vapor deposition parameters on the diameter of multi-walled carbon nanotubes », *Int. Nano Lett.*, vol. 8, n° 4, p. 297-308, déc. 2018, doi: 10.1007/s40089-018-0252-4.
- [195] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, et R. Saito, « Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 3, p. 751-758, mars 2010, doi: 10.1021/nl904286r.
- [196] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszy, A. Bachmatiuk, et R. J. Kale, « Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy », p. 9.
- [197] N.-E. Belhadj-Tahar et A. Fourier-Lamer, « Broad-Band Analysis of a Coaxial Discontinuity Used for Dielectric Measurements », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 34, n° 3, p. 346-350, mars 1986, doi: 10.1109/TMTT.1986.1133342.
- [198] N.-E. Belhadj-Tahar, A. Fourier-Lamer, et H. de Chanterac, « Broad-band simultaneous measurement of complex permittivity and permeability using a coaxial discontinuity », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 38, n° 1, p. 1-7, janv. 1990, doi: 10.1109/22.44149.
- [199] A. L. Efros et B. I. Shklovskii, « Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold », *Phys. Status Solidi B*, vol. 76, n° 2, p. 475-485, août 1976, doi: 10.1002/pssb.2220760205.
- [200] V. I. Sokolov, S. I. Shalgunov, I. G. Gurtovnik, L. G. Mikheeva, et I. D. Simonov-Emel'yanov, « Dielectric Characteristics of Glass Fibre Reinforced Plastics and Their Components », *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 7, p. 62-67, juill. 2005, doi: 10.1177/0307174X0503200715.
- [201] T. T. M. Phan *et al.*, « Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO₃ nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/BaTiO₃ nanocomposites », *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, n° 1, p. 90-97, mars 2016, doi: 10.1016/j.jsamd.2016.04.005.
- [202] M. Giorcelli, P. Savi, A. Delogu, M. Miscuglio, Y. M. H. Yahya, et A. Tagliaferro, « Microwave absorption properties in epoxy resin Multi Walled Carbon Nanotubes composites », in *2013 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA)*, Torino (Turin), Italy, sept. 2013, p. 1139-1141, doi: 10.1109/ICEAA.2013.6632420.
- [203] J. Groh, M. Lipka, J. Schur, et M. Vossiek, « Complex permittivity measurements of curing epoxy resin in glass-fibre reinforced composite », in *2017 47th European Microwave Conference (EuMC)*, Nuremberg, oct. 2017, p. 923-926, doi: 10.23919/EuMC.2017.8230996.

- [204] Jing Sun et Peihong Zhang, « Study on the effect of interface bonding strength on the dielectric properties of epoxy nanocomposites », in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, Montpellier, France, juill. 2016, p. 104-107, doi: 10.1109/ICD.2016.7547554.
- [205] M. Yasir, P. Savi, M. H. Yahya, M. Giorcelli, et A. Tagliaferro, « Wide band characterization of MWCNTs Composites based on epoxy resin: Complex permittivity and shielding effectiveness », in *Proceedings of 2014 Mediterranean Microwave Symposium (MMS2014)*, Marrakech, Morocco, déc. 2014, p. 1-3, doi: 10.1109/MMS.2014.7088981.
- [206] I. El Sawi, « Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux », Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2010.
- [207] A. Mdarhri, C. Brosseau, M. Zaghrioui, et I. El Aboudi, « Electronic conduction and microstructure in polymer composites filled with carbonaceous particles », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 3, p. 034118, août 2012, doi: 10.1063/1.4740239.
- [208] N.-E. Belhadj-Tahar et A. Fourier-Lamer, « Broad-band simultaneous measurement of the complex permittivity tensor for uniaxial materials using a coaxial discontinuity », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 39, n° 10, p. 1718-1724, oct. 1991, doi: 10.1109/22.88543.
- [209] K. Y. You, « Materials Characterization Using Microwave Waveguide System », in *Microwave Systems and Applications*, S. K. Goudos, Éd. InTech, 2017.
- [210] W. H. Press, Éd., *FORTTRAN numerical recipes*, 2nd ed. Cambridge [England] ; New York: Cambridge University Press, 1996.
- [211] A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, et G. W. DeBell, « Application of the needle optimization technique to the design of optical coatings », *Appl. Opt.*, vol. 35, n° 28, p. 5493, oct. 1996, doi: 10.1364/AO.35.005493.
- [212] O. Vasseur, M. Cathelinaud, M. Claeys-Bruno, et M. Sergent, « Global sensitivity analysis of bandpass and antireflection coating manufacturing by numerical space filling designs », *Appl. Opt.*, vol. 50, n° 9, p. C117, mars 2011, doi: 10.1364/AO.50.00C117.
- [213] F. Abelès, « Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés: Application aux couches minces », *Ann. Phys.*, vol. 12, n° 5, p. 596-640, 1950, doi: 10.1051/anphys/195012050596.

Titre : Corrélation entre la structure multi-échelle de composites à charges conductrices et leurs performances en furtivité multi-bande

Mots clés : Composites, Nanotubes de carbone (NTC), Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD), Propriétés diélectriques, Furtivité, Absorption micro-ondes

Résumé : Les matériaux absorbants radar ont fait leur apparition à l'époque de la Seconde Guerre Mondiale afin de rendre furtifs les équipements militaires. Depuis, et pour de nombreuses applications non seulement militaires mais également industrielles et civiles, le besoin de matériaux absorbants multifonctionnels ne cesse d'augmenter. Nous proposons dans cette thèse de développer un composite original à renfort tissé et à conductivité réglée pour application en absorption dans le domaine micro-ondes. Les charges conductrices, les nanotubes de carbone (NTC), sont greffées directement sur le tissu de verre (TV) servant de substrat, grâce à un procédé de synthèse continue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les structures hybrides NTC-TV en résultant présentent des morphologies particulières qui confèrent des propriétés intéressantes aux composites à matrice

époxyde auxquels ils sont intégrés, du fait de leur structure multi-échelle. Les objectifs de cette thèse sont les suivants : optimiser le procédé de synthèse CVD continu en maîtrisant les paramètres expérimentaux pour déposer des NTC sur de grandes longueurs de tissu de façon reproductible, corrélérer la morphologie multi-échelle particulière des composites hybrides NTC-TV/époxy à leurs propriétés diélectriques et leurs capacités d'absorption dans la gamme 1 – 18 GHz, et enfin obtenir des composites performants i.e. absorbant sur de larges bandes de fréquences. La compréhension des mécanismes d'absorption des composites hybrides s'appuie notamment sur l'étude de composites « modèles » NTC/époxy, fabriqués à partir de NTC commerciaux. Les deux types de composites ont permis d'obtenir de bonnes performances en absorption électromagnétique.

Title: Correlation between the multi-scale structure of composites with conductive fillers and their performances for stealth applications

Keywords: Composites, Carbon Nanotubes (CNT), Chemical Vapor Deposition (CVD), Dielectric properties, Stealth, Microwave absorption

Abstract: Radar absorbing materials appeared around Second World War to make military devices stealthy. Ever since, the demand for multifunctional microwave absorbing materials has continuously grown to meet not only military, but also industrial and civilian applications. In the present work, we propose a novel glass fabric (GF)-reinforced composite with tuned conductivity for microwave absorption applications. The chosen conductive fillers, carbon nanotubes (CNT), are directly grafted onto the glass fibers through a continuous chemical vapor deposition process (CVD). The resulting CNT-GF hybrid structures display intricate morphologies leading to interesting properties of the multi-scale composites fabricated by impregnating them into an

epoxy matrix. The goals of this thesis include: understanding and mastering the continuous CVD process in order to grow CNT on considerable lengths of glass fabric, correlating the multiscale morphology of the CNT-GF/epoxy hybrid composites and their dielectric properties and absorption abilities in the 1 – 18 GHz frequency range, and ultimately obtaining composites displaying good absorption performances over large frequency bands. The investigation of the absorption mechanisms of the hybrid composites relies on the study of "model" CNT/epoxy composites fabricated from commercial CNT. Both types of composites resulted in good electromagnetic absorption.