Étude des performances d'un composite carbone/époxy dopé par des nanocharges sous des sollicitations sévères

Manel Chihi

▶ **To cite this version:**

Manel Chihi. Étude des performances d'un composite carbone/époxy dopé par des nanocharges sous des sollicitations sévères. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. ENSTA Bretagne - École nationale supérieure de techniques avancées Bretagne; Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse (Tunisie), 2021. Français. NNT : 2021ENTA0017 . tel-04051170

HAL Id: tel-04051170
https://theses.hal.science/tel-04051170

Submitted on 29 Mar 2023

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.

UNIVERSITE BRETAGNE SCIENCES LOIRE POUR L'INGENIEUR

UBO Université de Bretagne Occidentale

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Ecole Doctorale n° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : « *Mécanique des Solides, des Matériaux des structures et des surfaces)* »

Par

« Manel CHIHI »

« Etude des performances d'un composite carbone/époxy dopé par des nanocharges sous des sollicitations sévères »

Thèse présentée et soutenue à «ENSTA Bretagne / ENISo », le « 06/09/2021 »
Unité de recherche :
Thèse N° :

Jury :

LAFDI Khalid, Professeur, University Dayton (USA) / Northumbria (UK)	Président
ERCHIQUI Fouad, Professeur, Université, Rouyn-Noranda, Canada	Rapporteur
HAMZA Samir, Professeur, INSAT, Tunisie	Rapporteur
CHATTI Sami, Professeur, ISSATs, Tunisie	Examinateur
LATRACHE Noureddine, Professeur, UBO, France	Examinateur
NACHTANE Mourad, MC, ENSAM, France	Examinateur
TARFAOUI Mostapha, Professeur, ENSTA Bretagne, Brest	Directeur de thèse
BOURAOUI Chokri, Professeur, ENISo, Tunisie	Directeur de thèse

Résumé

Ce travail de thèse a été réalisé dans un contexte de valorisation des matériaux composites à base de nanocharges. La connaissance du comportement mécanique des nanocomposites dopés par des nanocharges soumis à des sollicitations dynamiques sévères est une donnée importante pour les concepteurs des structures composites dédiées aux applications civiles et militaires. Ce comportement doit être caractérisé dans un large domaine de déformation ; pour des vitesses de déformation pouvant atteindre $10^5 s^{-1}$. Une attention particulière est portée au système des barres d'Hopkinson (SHPB) en raison de son utilisation fréquente dans une telle gamme de vitesses de déformation qui correspond à la gamme de vitesses de la plupart des applications industrielles.

Dans ce contexte, nous avons mené dans un premier temps une étude centrée sur l'effet des nanocharges sur le comportement dynamique et la cinétique de l'endommagement d'un composite de référence à base de fibres de carbone noyées dans une matrice époxy. Nous avons opté pour le choix de deux types de nanocharges présentant une compositions chimiques pareilles (basé sur le carbone pur) mais deux géométries différentes (quasi-1D pour les nanotubes de carbone (NTC) et 2D pour les nanofeuillets de graphène (GNP)). On a préparé les deux séries de nanocomposites NTC et GNP dans les mêmes conditions tout en utilisant des fractions massiques communes (0.5%, 1% et 2 %) pour pouvoir mener une étude comparative concernant les deux systèmes. Une campagne d'essais de compression dynamique, hors-plan (OP) et dans le plan (IP) et, ainsi qu'une étude numérique ont été menées. Il a été démontré que le comportement dynamique et la cinétique d'endommagement des matériaux sont très sensibles à la vitesse de déformation et à la direction de sollicitation. Les résultats de ces essais nous ont aussi permis d'appréhender l'influence de l'ajout des nanocharges sur la réponse des matériaux. Le pourcentage de 1% GNP montre des performances optimales en rigidité, contrainte maximale et résistance à l'endommagement.

Toutefois, les nanocomposites peuvent être très sensible aux conditions environnementales, en particulier au vieillissement hygrothermique qui peut réduire leurs performances mécaniques. De ce fait, l'effet du vieillissements hygrothermique (60°C/80%HR) sur la durée de vie des nanocomposites est alors étudié expérimentalement (chargement dans le plan). Des baisses de différentes propriétés mécaniques en fonction du temps (15, 40 et 100 jours) et de la teneur en eau absorbée sont mises en évidence pour chaque fraction massique. Cependant, il a été démontré que l'introduction de nanocharges, sauf dans le cas 0.5% NTC, entraine une dégradation plus importante du composite de référence.

Mots clés : barres d'Hopkinson (SHPB), nanotubes de carbone, nanofeuillets de graphène, comportement dynamique, cinétique d'endommagement, vieillissement hygrothermique.

Abstract

This thesis work was carried out in a context of valorization of composite materials based on nanofillers. The knowledge of the mechanical behavior of nanocomposites doped by nanofillers submitted to high dynamic loading is an important data for the designers of composite structures dedicated to civil and military applications. This behavior must be characterized in a wide range of deformation; for strain rates in the range of 10^2 to$10^5 s^{-1}$. Particular attention is devoted to the Hopkinson pressure bar system (SHPB) because of its frequent use in such a wide range of deformation which corresponds to the strain rate deformation range of most industrial applications.

In this context, we first conducted a study focused on the effect of nanofillers on the dynamic behavior and damage kinetics of a carbon/epoxy composite. We have chosen two types of nanofillers with similar chemical compositions (based on pure carbon) but two different geometries (quasi-1D for carbon nanotubes (CNT) and 2D for graphene nanoplatelets (GNP)). The two series of nanocomposites CNT and GNP were prepared under the same conditions while using common mass fractions (0.5%, 1% and 2%) in order to conduct a comparative study of the two nanocomposite systems. A dynamic compression test (in-plane (IP) and out-of-plane (OP)) and a numerical study were conducted. It has been shown that the dynamic behavior and damage kinetics of the materials are very sensitive to the strain rate and the direction of solicitation. The results of these tests also allowed us to understand the influence of the addition of nanofillers on the response of the materials. The percentage of 1% GNP shows optimal performances in stiffness, maximum stress and resistance to damage.

However, nanocomposites can be very sensitive to environmental conditions, in particular to hygrothermal aging that can reduce the mechanical performances. Therefore, the effect of hygrothermal aging (60°C/80%RH) on the lifetime of nanocomposites is studied experimentally (in-plane loading). Decreases of different mechanical properties as a function of time (15, 40 and 100 days) and absorbed water content are highlighted for each mass fraction. However, it was shown that the introduction of nanofillers, except in the case of 0.5% CNT, leads to a more significant degradation of the reference composite.

Keywords: Hopkinson pressure bars (SHPB), carbon nanotubes, graphene, dynamic behavior, damage kinetics, hygrothermal aging.

Table de matière

Introduction Générale ***1***

Etude Bibliographique ***1***

I. Introduction ***2***

II. Généralités sur les matériaux composites ***2***

II.1 Qu'appelle-t-on matériaux composites ? 2

II.2 Eléments constituants d'un composite 3

II.2.1 La matrice 3

II.2.1.1 Matrice Métallique 4

II.2.1.2 Matrice céramique 4

II.2.1.3 Matrice polymère 4

II.2.2 Les fibres de renfort 5

II.2.3 Les nanocharges 7

II.2.3.1 Nanocharges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillets) : Nanoparticules de Graphène 8

II.2.3.2 Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres) . 8

II.2.3.3 Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) : Noire de Carbone 8

II.3 Secteurs d'application des composites 8

II.3.1 Construction aéronautique 9

II.3.2 Construction automobile [13] 10

II.3.3 Autres secteurs d'utilisation des matériaux composite 11

II.4 Endommagement des matériaux composites 12

II.4.1 Micro fissuration 13

II.4.2 Décohésion fibre-matrice 13

II.4.3 Rupture des fibres 14

II.4.4 Délaminage 14

III. Nanotubes de carbone ***15***

III.1 Historique 15

III.2 Structure des nanotubes de carbone 17

III.2.1 Nanotubes de carbone mono-paroi, SWNT (Single Walled Nanotube) 18

III.2.2 Nanotubes de carbone multi-parois, MWNT (Multi Walled Nanotube) 20

III.3 Méthodes de synthèses des nanotubes de carbone NTC 21

III.3.1 Synthèse de NTC par arc électrique 21

III.3.2 Synthèse de NTC par ablation laser 22
III.3.3 Voie de synthèse à « moyenne température » : CVD 23
III.4 Propriétés des nanotubes de carbone (NTC) 24
III.4.1 Propriétés mécaniques 24
III.4.2 Propriétés électriques 26
III.4.3 Propriétés thermiques 27
III.5 Applications 28
III.5.1 Application à l'aéronautique 29
III.5.2 L'électronique 29
III.5.3 Le stockage d'énergie 30
III.5.4 Les capteurs 30
III.5.5 Matériaux composites : NTC/polymère 31
III.6 Voies de préparations des composites à base de CNT 32
III.6.1 Dispersion physique par voie solvant 32
III.6.2 Dispersion par voie fondue 32
III.6.3 Polymérisation in-situ 33
IV. Graphène : structure, propriétés et applications 33
IV.1 Histoire du graphène / Découverte du graphène 33
IV.2 Structure du graphène 34
IV.3 Méthodes de synthèses du graphène 37
IV.3.1 Exfoliation mécanique 38
IV.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur 38
IV.3.3 Croissance épitaxiale du graphène sur du carbure de silicium (SiC) 40
IV.3.4 L'exfoliation du graphite en solution 41
IV.4 Propriétés du graphène 42
IV.4.1 Propriétés mécaniques (aligner les sous-titres) 42
IV.4.2 Propriétés électroniques 43
IV.4.3 Propriétés thermiques 43
IV.5 Applications 44
IV.5.1 Le graphène pour l'électronique 44
IV.5.2 Biologie et médecine 45
IV.5.3 Membranes 45
IV.5.4 Matériaux composites 46
IV.6 Préparation de nanocomposites polymère-graphène 46
IV.6.1 La technique de mélange en solution 46
IV.6.2 La méthode de polymérisation in-situ 47
IV.6.3 La méthode de mélange à l'état fondu 48

V. Conclusion *48*
Procédure expérimentale *50*
I. Introduction *51*
II. Les barres d'Hopkinson *51*
II.1 Historique 51
II.2 Principe de fonctionnement d'un SHPB 55
II.3 La Théorie des barres de Hopkinson 56
II.3.1 Propagation unidirectionnelle d'ondes à travers une interface 56
II.3.2 Modèle théorique de la configuration des barres d'Hopkinson 58
II.3.3 La dispersion 62
II.3.4 Le calage temporel 63
II.4 Approches de validité de l'essai SHPB 64
II.5 Banc d'essais adopté 66
III. Analyse des signaux de jauges *69*
IV. Matériaux et procédés de fabrication *71*
IV.1 Matériaux 71
IV.2 Procédé d'élaboration 73
IV.3 Préparation des éprouvettes 76
V. Techniques de caractérisation *77*
V.1. Microscope électronique à balayage MEB 77
V.2. Microscope optique numérique : Keyence 79
VI. Conclusion *81*
I. Introduction *83*
II. Caractérisation du comportement mécanique des nanocomposites sous compression dynamique *83*
II.1 Essais Hors-plan 83
II.2 Réponse dynamique : cas 0% 84
II.2.1 Comportement mécanique 84
II.2.2 Cinétique de l'endommagement 90
II.3 Effets des NTC sur le comportement dynamique du composite carbone/Epoxy 92
II.4 Effets des GNP sur le comportement dynamique du composite carbone/Epoxy 97
III. Etude comparative *101*
III.1 Comportement dynamique 101
III.2 Cinétique de l`endommagement 105
IV. Modélisation numérique par éléments finis *114*
IV.1 Introduction 114
IV.2 Modèle complet des barres de Hopkinson 114

IV.3 Maillage de l'échantillon et des barres 116
IV.3.1 Choix du maillage des barres 116
IV.3.2 Choix du maillage de l'échantillon 118
IV.3.3 Conclusion sur la convergence au maillage 120
IV.3.4 Récupération des résultats 121
V. Conclusion 126
Effet des nanocharges sur le comportement dynamique d'un Composite Carbone/Epoxy : Essais dans le plan 128
I. Introduction 129
II. Caractérisation du comportement mécanique des nanocomposites sous compression dynamique 129
II.1 Essais dans le plan 129
II.2 Réponse dynamique : cas 0% 130
II.2.1 Comportement mécanique 130
II.2.2 Cinétique de l'endommagement 136
II.3 Effets des NTC sur le comportement dynamique du composite carbone/Epoxy 139
II.3.1 Comportement dynamique 139
II.3.2 Cinétique d'endommagement 145
II.4 Effets des nanocharges de Graphene (GNP) sur le comportement dynamique des nanocomposites 150
II.4.1 Comportement dynamique 150
II.4.2 Cinétique d'endommagement 156
III. Etude comparative : CNT vs. GNP 161
IV. Modèle numérique 168
V. Conclusion 171
Effet du Vieillissement Hygrothermique sur le comportement dynamique des nanocomposites : Essais dans le Plan 173
I. Introduction 174
II. Généralités sur les vieillissements 175
III. Mécanismes de vieillissement 177
III.1 Vieillissement de la matrice 177
III.1.1 Mécanismes d'absorption 177
III.1.2 Vieillissement physique 178
III.1.3 Vieillissement chimique 180
III.2 Vieillissement des fibres 181
III.3 L'interphase et l'interface résine/fibre 181
IV. Loi et modèles de diffusion 182
IV.1 Diffusion Fickienne 182

IV.2 Diffusion non Fickienne 184
V. Effet de Température de vieillissement 186
VI. Protocole expérimental 186
VI.1. Veillissemet hygrothermique 186
VI.2. Suivi gravimétrique 188
VII. Essais dynamiques 188
VIII. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique 189
VIII.1. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy 189
VIII.1.1 Evaluation de l'absorption d'humidité 189
VIII.1.2 Évolution des propriétés mécaniques 191
VIII.2. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 0.5% de NTC 194
VIII.2.1 Evaluation de l'absorption d'humidité 194
VIII.2.2 Évolution des propriétés mécaniques 195
VIII.3. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 1% de NTC 198
VIII.3.1 Evaluation de l'absorption d'humidité 198
VIII.3.2 Évolution des propriétés mécaniques 198
VIII.4. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 2% de NTC 202
VIII.4.1 Evaluation de l'absorption d'humidité 202
VIII.4.2 Évolution des propriétés mécaniques 203
VIII.5. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 0.5% de GNP 205
VIII.5.1 Evaluation de l'absorption d'humidité 205
VIII.5.2 Évolution des propriétés mécaniques 206
VIII.6. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 1% de GNP 208
VIII.6.1 Evaluation de l'absorption d'humidité 208
VIII.6.2 Évolution des propriétés mécaniques 209
IX. Etude comparative 211
XI.1. Evaluation de l'absorption d'humidité 211
XI.2. Évolution des propriétés mécaniques 213
X. Conclusion 217
Conclusion Générale 219
Références 227
Annexe 253

Table des Figures

Fig.I. 1: Les structures géométriques des composites (a) à fibres longues, (b) à fibres courtes, (c) à particules. 3
Fig.I. 2 : Les trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions [11]. 7
Fig.I. 3 : Les domaines d'utilisation des matériaux composites dans l'aéronautique 10
Fig.I. 4 :la Place des matériaux composites dans une voiture 11
Fig.I. 5 : Différents modes d'endommagements dans un matériau composite. 12
Fig.I. 6 : Rupture longitudinale et transversale de la matrice. 13
Fig.I. 7: Endommagement dû à une décohésion fibre-matrice. 14
Fig.I. 8: Rupture des fibres. 14
Fig.I. 9: Micrographie d'une section d'un stratifié carbone-époxy [21]. 15
Fig.I. 10: (a) fullerène C60, (b) Nanotube de carbone multicouches (MWNT). 16
Fig.I. 11 : Structures à base de carbone. 17
Fig.I. 12 : Présentation schématique de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un NTC. 18
Fig.I. 13: Schéma représentant l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un nanotube de carbone (SWNT) [40]. 19
Fig.I. 14: Différentes configurations des nanotubes de carbone [41]. 19
Fig.I. 15: Structure des nanotubes de carbone. 20
Fig.I. 16: Techniques de synthèse de NTC par arc électrique[47]. 22
Fig.I. 17: Technique de synthèse de NTC par ablation laser [50]. 22
Fig.I. 18: Schéma de Voie de synthèse CVD en recourant à des particules métalliques déposées sur un substrat comme catalyseur [53]. 23
Fig.I. 19: structure cristalline de graphène. 35
Fig.I. 20: Défaut de Stone-Wales dans un plan de graphène [125]. 35
Fig.I. 21: les différentes structures du plan de graphène. 37
Fig.I. 22: Les étapes de synthèse du graphène par exfoliation mécanique. 38
Fig.I. 23: Croissance du graphène (a) sur du nickel à partir du méthane[140] (b) à partir du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [137]. 39
Fig.I. 24: synthèse du graphène par décomposition thermique du SiC[151]. 41
Fig.I. 25: Méthode d'exfoliation du graphite en solution en présence ou non de surfactants [156]. 42
Fig.I. 26: Téléphones intelligents à écran (a) tactile [183] et (b) flexible [184] à base de graphène, (c) Capteur transparent représentant une rétine artificielle [185]. 45
Fig.II. 1: Appareil développé par John Hopkinson de la première barre de pression [3] 52
Fig.II. 2: Barre de pression développée par Hopkinson avec une seule barre et un projectile [5] 53
Fig.II. 3: Dispositif expérimental développé par Davies [6] 53
Fig.II. 4: SHPB adaptée par Kolsky (1949) [7] 54
Fig.II. 5 : Système de barre de Hopkinson 55
Fig.II. 6: Principe de fonctionnement d'un SHPB 56
Fig.II. 7: L'impulsion à travers une interface dans un milieu élastique unidirectionnel 57
Fig.II. 8: Théorie des barres de Hopkinson [20] 59
Fig.II. 9: Dispersion d'une impulsion trapézoïdale [17] 63
Fig.II. 10: Calage des ondes par la simulation élastique [15] 64
Fig.II. 11: Système des barres de Hopkinson au LBMS. 67

Fig.II. 12 : Fixation du pont de jauges extensiométriques sur barre. 67
Fig.II. 13 : Baie d'acquisition GENISIS. 67
Fig.II. 14: Système hydraulique pour alimenter le dispositif SHPB 68
Fig.II. 15: Caméra FASTCAM SA-X2 et source de lumière DEDOLIGHT. 69
Fig.II. 16: Conversion des signaux bruts en déformations 70
Fig.II. 17: les trois pulses séparées par les algorithmes développés et décalées vers les interfaces barre/échantillon avec correction de la dispersion 70
Fig.II. 18: Les formules moléculaires des deux composés 71
Fig.II. 19: Morphologie des NTC multi-parois à l'échelle micro et nanométrique 72
Fig.II. 20: Micrographie MEB du graphène. 73
Fig.II. 21: Mélangeur à trois rouleaux 'Lehman Mills' 74
Fig.II. 22: Procédé d'élaboration. 76
Fig.II. 23: Machine de découpage. 77
Fig.II. 24: Echantillons découpés. 77
Fig.II. 25: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage 78
Fig.II. 26: Signaux principaux en microscopie électronique à balayage et leur provenance[260] 79
Fig.II. 27 : avec un microscope électronique à balayage JOEL JSM-IT300 79
Fig.II. 28 : Microscope optique numérique : Keyence 80
Fig.III. 1: Echantillon testé Hors-plan. 84
Fig.III. 2: Signaux typiques obtenues à partir des jauges placées sur la barre Incidente et transmise, 0% 85
Fig.III. 3: Paramètres dynamiques pour deux pressions d'impact différentes, 0% NTC 86
Fig.III. 4: Différentes paramètres dynamiques, cas 0%. 89
Fig.III. 5: Evolution de la contrainte et la vitesse de déformation en fonction du temps 91
Fig.III. 6 : Suivi in-situ par caméra rapide de l'essai de compression à 4 bars 91
Fig.III. 7: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes % de CNT. 93
Fig.III. 8: Contrainte en fonction de la déformation pour différentes % de NTC 95
Fig.III. 9: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes % de GNP 97
Fig.III. 10: Contrainte vs. déformation pour différents % de GNP 99
Fig.III. 11: Vitesse de déformation vs. Pression d'impact pour différentes fractions massiques. 103
Fig.III. 12: Module dynamique en fonction de la vitesse de déformation pour différentes fractions massiques. 104
Fig.III. 13: Contrainte maximale vs. Vitesse de déformation pour différentes fractions massiques. 105
Fig.III. 14 Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement , cas 0% 107
Fig.III. 15: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 0.5% NTC 108
Fig.III. 16: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 1% NTC 109
Fig.III. 17: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 2% NTC 110
Fig.III. 18: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement, cas 0.5%GNP 111
Fig.III. 19: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 1%GNP 112
Fig.III. 20: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement, cas 2%GNP 113

Fig.III. 21: Schéma du modèle complet des barres d'Hopkinson. 114
Fig.III. 22:Variation du maillage des barres. 116
Fig.III. 23: Influence du maillage (variation de la taille des mailles des barres) 118
Fig.III. 24: Variation du maillage de l'échantillon. 119
Fig.III. 25: Influence du maillage (variation de tailles des mailles de l'échantillon) 120
Fig.III. 26: Maillage final du modèle. 121
Fig.III. 27: Paramètres de corrélation du modèle. 121
Fig.III. 28: propagation de l'onde, S33. 122
Fig.III. 29 : Compression de l'éprouvette, LE33. 123
Fig.III. 30: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité hors-plan, P = 2 bar. 124
Fig.III. 31: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité hors-plan, P = 4 bar. 125
Fig.IV. 1: Echantillon testé dans le plan (unité en mm). 130
Fig.IV. 2: Signaux typiques obtenues à partir des jauges placées sur la barre incidente et transmise, 0% NTC 131
Fig.IV. 3: Paramètres dynamiques pour deux pressions d'impact différentes, 0% NTC. 133
Fig.IV. 4: Evolution de différentes paramètres dynamiques, cas 0%. 135
Fig.IV. 5: Evolution des courbes de contrainte et de vitesse de déformation en fonction du temps, P=1.45 bar. 137
Fig.IV. 6: Evolution des courbes de contrainte et de vitesse de déformation en fonction du temps, P=2 bar. 138
Fig.IV. 7: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes fractions massiques de NTC. 140
Fig.IV. 8: Contrainte en fonction de la déformation pour différentes % de NTC. 143
Fig.IV. 9 : Faciès de rupture après essais de compression dynamique pour des composites à base de NTC sollicités dans le plan, P=2bar 147
Fig.IV. 10: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan , P=1.8 bar. 148
Fig.IV. 11: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan , P=2bar 149
Fig.IV. 12: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes fractions massiques de GNP 152
Fig.IV. 13: Courbes Contrainte-Déformation pour différentes % de GNP. 154
Fig.IV. 14 : Faciès de rupture après essais de compression dynamique pour des composites à base de GNP sollicités dans le plan, P=2 bar 158
Fig.IV. 15: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan , P=1.8bar. 159
Fig.IV. 16: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan, P=2bar. 160
Fig.IV. 17: Vitesse de déformation en fonction de la pression d'impact. 163
Fig.IV. 18: Module dynamique en fonction de la vitesse de déformation pour différentes fractions massiques. 164
Fig.IV. 19: Evolution du module dynamique pour différents types de renforts. 165
Fig.IV. 20: Contrainte maximale en fonction de la vitesse de déformation pour différentes fractions massiques. 167
Fig. IV. 21: Evolution de la contrainte maximale pour différents types de renforts. 168
Fig. IV. 22: Modèle dans le plan 168
Fig.IV. 23: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité dans le plan à une pression de 1.4 bar. 169

Fig.IV. 24 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité dans le plan à une pression de 1.6 bar. 170

Table des Tableaux

Tab.I. 1: Caractéristiques de quelques résines [4]. 5
Tab.II. 1: Propriétés de la Résine Epoxy 71
Tab.II. 2: Propriétés des NTC 72
Tab.II. 3: Propriétés Graphène. 73
Tab.II. 4: Propriétés fibre de carbone. 73
Tab.II. 5: Vitesse de rouleaux de tète. 75
Tab.III. 1: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un composite carbone/époxy sollicité hors-plan. 88
Tab.III. 2: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0% CNT. 96
Tab.III. 3Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0.5% CNT. 96
Tab.III. 4: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 1% CNT£. 96
Tab.III. 5: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 2% CNT. 96
Tab.III. 6: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0% GNP. 100
Tab.III. 7: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0.5% GNP. 100
Tab.III. 8: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 1% GNP. 100
Tab.III. 9: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 2% GNP. 100
Tab.III. 10: Propriétés mécaniques et géométriques des barres. 115
Tab.III. 11: Propriétés du composite pour différentes fractions massiques de NTC. 115
Tab.IV. 1: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un composite carbone/époxy sollicité dans le plan, cas 0% CNT. 134
Tab.IV. 2: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0%. 144
Tab.IV. 3 : Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0.5% CNT. 144
Tab.IV. 4: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 1% CNT. 145
Tab.IV. 5: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 2% CNT. 145
Tab.IV. 6: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0%. 155
Tab.IV. 7: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0.5%. 156
Tab.IV. 8: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 1%. 156
Tab.IV. 9: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 2%. 156
Tab.V. 1 : Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 1% NTC. 200
Tab.V. 2: Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 2% NTC. 203

Tab.V. 3: Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 0.5% GNP. 206
Tab.V. 4: Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 1% GNP 209

Introduction Générale

Introduction Générale

Motivation et contexte

Les matériaux composites suscitent un intérêt de plus en plus considérable de la part de nombreuses applications industrielles, ce qui fait que leur emploi a tendance à se généraliser davantage. On les retrouve surtout dans des secteurs d'activités qui sont dans la nécessité absolue des hautes performances telles que l'aéronautique, l'aérospatiale, l'automobile ou encore le navale, Fig. 1. L'évolution fulgurante de ces matériaux dans le monde industriel a pour principale origine la disposition de plusieurs atouts importants que l'on ne retrouve point dans les matériaux traditionnels comme la résistance mécanique et chimique, la maintenance réduite, la légèreté... Les composites ont démontré de très bonnes performances mécaniques telle que la résistance à la fatigue ; ils permettent d'augmenter la durée de vie de certaines structures. Ils participent à renforcer la sécurité grâce à une meilleure et excellente tenue face aux chocs et au feu. De fait, la présence des matériaux composites dans le domaine industriel devient une réalité grâce à leur potentiel considérable ainsi que leurs gains certains.

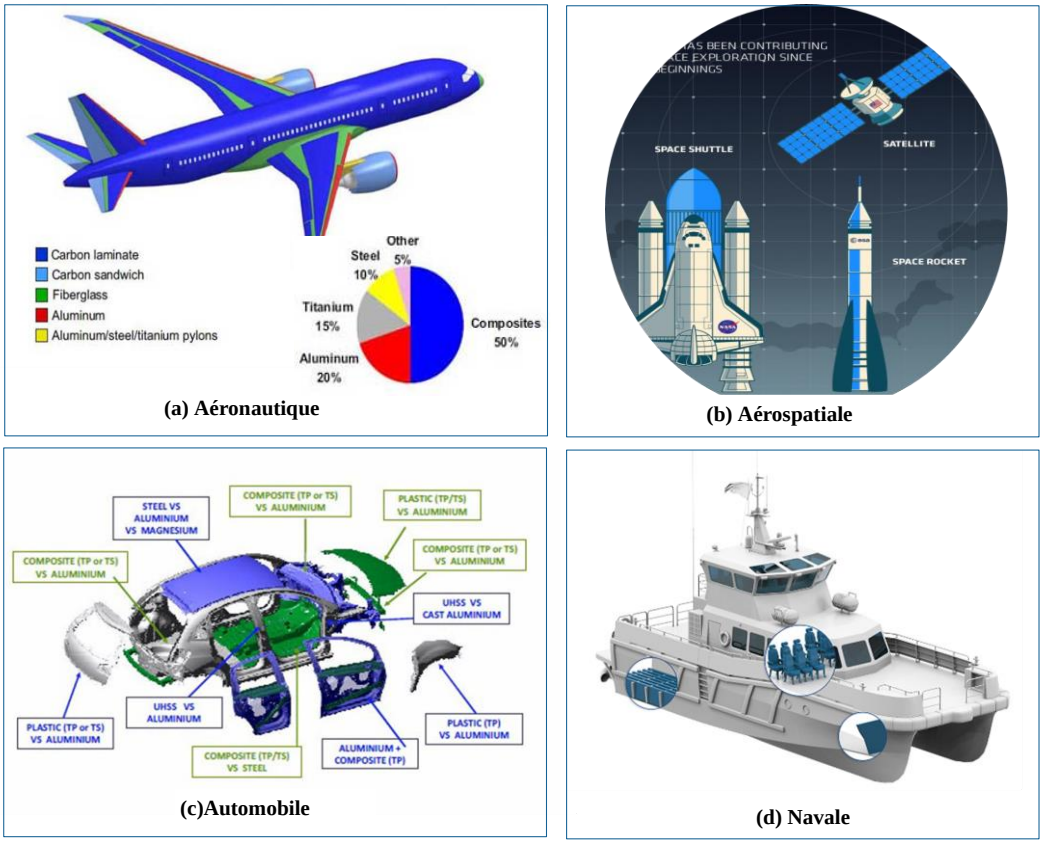


Fig. 1: Exemples d'applications des matériaux composite.

Actuellement, tous les efforts déployés visent essentiellement à améliorer leurs fonctionnalités dans le but d'ouvrir des horizons à d'autres domaines d'application. Ces caractéristiques exceptionnelles sont susceptibles d'être améliorées par l'incorporation de nanocharges au sein des matériaux composites à renforts fibreux. Ces nanoparticules incorporées sont en mesure de renforcer la structure des composites. Cela est considéré, dans certains travaux, comme un renfort mécanique supplémentaire et les travaux de recherche sur ce sujet se sont par conséquent fortement multipliés durant les dernières décennies ce qui a donné naissance à une nouvelle génération de matériaux composites plus performants, on parle dès lors de nanocomposites.

Les nanocomposites sont des matériaux composés d'une matrice polymère au niveau de laquelle on trouve dispersées des particules inorganiques dont la taille est nanométrique que l'on appelle charges. Ces dernières, ayant une nature et une forme variées, joueront un rôle important de renfort et permettront des améliorations très significatives des propriétés mécaniques de la matrice au sein de laquelle elles se trouvent incorporées. Depuis plusieurs années, les méthodes de synthèse de nanoparticules sont devenues multiples et variées. Leur intégration au niveau des matrices polymères s'est, de ce fait, développée, ce qui en fait des matériaux intéressants dont quelques-uns ont déjà fait l'objet d'études montrant leur utilité pour diverses applications industrielles comme l'aéronautique, l'aérospatiale, l'automobile et dont l'amélioration des propriétés mécaniques est certainement capitale : module d'Young, limite élastique et résistance à la rupture. Ce qui est le plus important dans les nanocomposites c'est leurs multifonctionnalités ainsi que la possibilité de réaliser des combinaisons particulières et uniques de propriétés généralement impossibles avec des matériaux traditionnels. L'intégration des nanoobjets dans des structures polymères offre la possibilité de modifier profondément leurs caractéristiques mécaniques, thermiques et électriques ; permettant donc d'étendre leurs champs d'applications. De plus, des nanocharges tels que les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène ont été très utilisés sous forme de renforts pour donner naissance à une nouvelle génération de matériaux hautes performances.

De nos jours, les nanocomposites à matrice polymère qui se basent sur les dérivées de carbone comme charges se trouvent dominés par les nanotubes de carbone que l'on nomme (NTC). Toutefois, le cout partiellement élevé des NTC, leur dispersion avérée difficile et l'orientation au niveau des matrices polymères limitaient la réalisation des matériaux nanocomposites comprenant des NTC bien dispersés avec des orientations contrôlées. De nouvelles matrices et de toutes nouvelles charges sont en cours de développement. Au lieu de tenter d'élaborer de nouveaux procédés de coût qui sont plus faible pour préparer des NTC, les chercheurs

travaillaient avec diligence afin d'élaborer des nanomatériaux de carbone présentant des propriétés que l'on peut comparer à celles des NTC, avec un coût de fabrication proportionnellement plus faible. Ce développement a permis la découverte de procédés utiles pour la production des nano plans de graphite individuels que l'on appelle actuellement « nanofeuillets de graphène individuels ». Il s'agit d'un nanomatériau de carbone ayant une structure 2D sous forme de feuillets, on la trouve composée d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure sous forme de nid d'abeilles. On le considère comme le "matériau le plus mince dans l'univers" qui a un potentiel d'application tellement énorme. Quelques études expérimentales révèlent que le graphène dispose d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. En effet, En effet, les propriétés intrinsèques du graphène suscitent un grand intérêt pour le développement de l'industrie du futur, allant des composants microélectroniques aux grandes structures de blindage. Une application tellement importante pouvant exploiter les propriétés relatives au graphène, c'est son incorporation au sein des matrices polymères dans le but de fabriquer des nanocomposites multifonctionnels à très de faible taux de chargement massique. En plus, la production de nanocomposites à base de GNP exige la production des feuillets de graphène en grandes quantités et une bonne dispersion / distribution dans des matrices polymères.

Objectifs du travail

L'introduction des nanocharges à l'échelle industriel présente plusieurs contraintes et plusieurs limites que l'on doit, impérativement, relever. Une connaissance plus approfondie et détaillée et un contrôle plus rigoureux des caractéristiques relatives aux nanocomposites finissent par s'imposer afin d'optimiser leurs performances. Plusieurs études ont été réalisées dans le dessein d'étudier les performances mécaniques et la cinétique d'endommagement relatives aux nanocomposites sous des chargements statiques et quasi-statiques[1]–[4], mais très peu de travaux de recherche ont été rapportés dans la littérature concernant leur comportement dynamique. De fait, la caractérisation des propriétés dynamiques des matériaux fait preuve d'intérêts considérables pour l'industrie. A titre d'exemple, elle s'avère inéluctable dans le domaine de la défense en étudiant la vulnérabilité d'un système face à une agression extérieure. La présente thématique est aussi tellement trouvée dans plusieurs domaines comme celui du transport, de l'aéronautique (réponse aux collisions : grêlons oiseaux … etc..), de l'aérospatial (impact de débris spatiaux sur les satellites) et du transport terrestre (crash-test de véhicules automobiles),

Fig. 2. Certes, la compréhension ainsi que la prédiction de tous ces phénomènes présument une meilleure connaissance des effets provoqués par un choc, tel que l'endommagement de type dynamique. Assurément, il faudrait caractériser ce comportement dans un domaine de déformation large et ce pour des vitesses de déformation qui peuvent atteindre presque $10^4 s^{-1}$. De ce fait, une attention particulière sera portée au système des barres d'Hopkinson (SHPB) pour son utilisation courante dans une telle gamme de vitesses de déformation correspondante à celle de la plupart des applications industrielles [5]–[9]. Pour ce faire, on a déployé des études en laboratoire tout en menant de front des moyens expérimentaux dans le but de reproduire le phénomène à une échelle du matériau et dans des conditions bien contrôlées, et par la suite, il a été essentiel d'user des outils de simulation numérique qui permettent de valider les modèles qui sont révélateurs du problème posé.

(a) Collision

(b) Grêlons oiseaux

(c) Impact de débris spatiaux sur les satellites

(d) Crash-test

Fig. 2 : Exemple d`agression extérieure.

Cependant, pour un développement meilleur de ces nanocomposites, il est fondamental d'avoir plus d'informations quant à leur durabilité. En effet, l'exploitation des composites renforcés par de nanocharges fait face à un problème de plus. Il consiste au phénomène du vieillissement, puisque les structures composites sont généralement invitées à fonctionner dans des

environnements de nature agressive et hostile. La température aussi bien que l'humidité agissent comme agent vieillissant tout en donnant lieu à la dégradation des pièces et la perte partielle ou totale de leurs propriétés mécaniques. Ainsi la maîtrise du comportement mécanique des nanocomposites sous sollicitations dynamiques rapides, tout en tenant compte des conditions de dégradation d'origine environnementale, sont nécessaires pour améliorer leur durabilité et favoriser leur utilisation dans l'industrie. Il serait donc incontournable de simuler un tel environnement hostile et d'étudier le comportement des nanocomposites dans des conditions néfastes.

C'est dans cette problématique que s'inscrit le présent projet de recherche qui vise à apporter une contribution aux travaux de recherche effectués dans le but de mieux comprendre et développer le comportement dynamique des matériaux composites dopés par des nanocharges sous différents conditions environnementales. De ce fait ce travail de thèse présente un double objectif :

- L'étude et la modélisation du comportement mécanique en dynamique rapide du composite carbone/époxy de référence (0%) renforcé par différents types (nanotubes de carbone (CNT) et graphène (GNP)) et taux (0.5%, 1% et 2%) de nanocharges sous différents types de chargement ; hors-plan (OP) et dans le plan (IP)
- L'étude de l'influence de la température et de l'humidité sur l'ensemble des propriétés mécaniques des différents nanocomposites sollicités dans leurs plans. Nous nous pencherons sur la caractérisation de l'absorption d'humidité par les différents matériaux étudiées durant le vieillissement et son impact sur les différentes caractéristiques mécaniques.

Plan de la thèse

Pour répondre aux différents défis scientifiques énoncés précédemment, ce rapport de thèse est structuré en cinq chapitres, Fig. 3 :

Dans le Chapitre 1, une étude bibliographique est proposée. On commence par une présentation des matériaux composites, des secteurs d'applications et des modes d'endommagement. Ensuite, nous décrivons en détail les nanocharges initialement utilisés (NTC et GNP), leurs caractéristiques principales, leurs critères de choix ainsi que leurs domaines d'application. A la fin de ce chapitre, les techniques de synthèse des nanocharges ainsi que la mise en œuvre des nanocomposites polymères sont présentées.

Chapitre 2 : Les travaux de notre projet de thèse portent essentiellement sur la caractérisation dynamique d'un composite carbone/époxy renforcé par des nanocharges. De ce fait, la première partie de ce chapitre est dédiée à une description détaillée des moyens d'essais utilisés pour la caractérisation de nos matériaux ; en particulier les barres de Hopkinson. Dans la deuxième partie, les matériaux étudiés sont présentés : les constituants de base, le procédé de fabrication ainsi que la préparation et la mise en forme des échantillons.

Le **Chapitre 3** est consacré à la caractérisation du comportement dynamique du matériau composite carbone/époxy de référence (0%) renforcé par différents types (nanotubes de carbone (CNT) et graphène (GNP)) et taux (0 ;0.5% ; 1% et 2%) de nanocharges lors d'un chargement hors-plan (perpendiculaire aux plis). Pour ce faire, une campagne expérimentale et une étude numérique ont été menées. L'objectif de ce chapitre est de mettre en relief l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement dynamique des nanocomposites étudiés ainsi que de quantifier l'influence de l'introduction des nanocharges sur les paramètres dynamiques et sur le phénomène d'endommagement et de rupture. La comparaison des résultats obtenus par l'étude numérique et par les essais de compression dans le plan a montré une bonne corrélation et donc nous avons pu valider l'approche numérique.

Chapitre 4 : Dans ce chapitre on s'intéressera à l'étude expérimentale et la modélisation numérique de l'effet de la vitesse de déformation sur les mêmes types des matériaux testés mais en changeant la direction du chargement, c'est-à-dire on va passer d'un chargement hors plan à un chargement dans le plan (parallèle aux plis). Cela permettra d'authentifier l'effet de la direction de sollicitation sur le comportement dynamique ainsi que la cinétique d'endommagement des matériaux dopés de nanocharges. Les résultats obtenus en termes d'amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance à l'impact sont présentés et discutés.

Le **Chapitre 5** est consacré à la compréhension de l'effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique des nanocomposites. Les éprouvettes ont été soumises à un vieillissement hygrothermique avec les conditions suivantes : une température 60°C avec 80% d'humidité relative pour différents intervalles de temps (0, 15, 40 et 100 jours). Les éprouvettes sont ensuite retirées de l'enceinte climatique puis testées avec les barres de Hopkinson sous les mêmes conditions de chargement que les éprouvettes non vieillies. Une étude comparative et des recommandations ont été établies pour guider les scientifiques et les bureaux d'études dans

le choix du taux optimal de nanocharge qui présente un compromis entre les propriétés mécaniques et la bonne résistance vis-à-vis du vieillissement hygrothermique.

Dans le dernier chapitre, les principales conclusions du présent travail de recherche sont synthétisées et des perspectives sont énumérées.

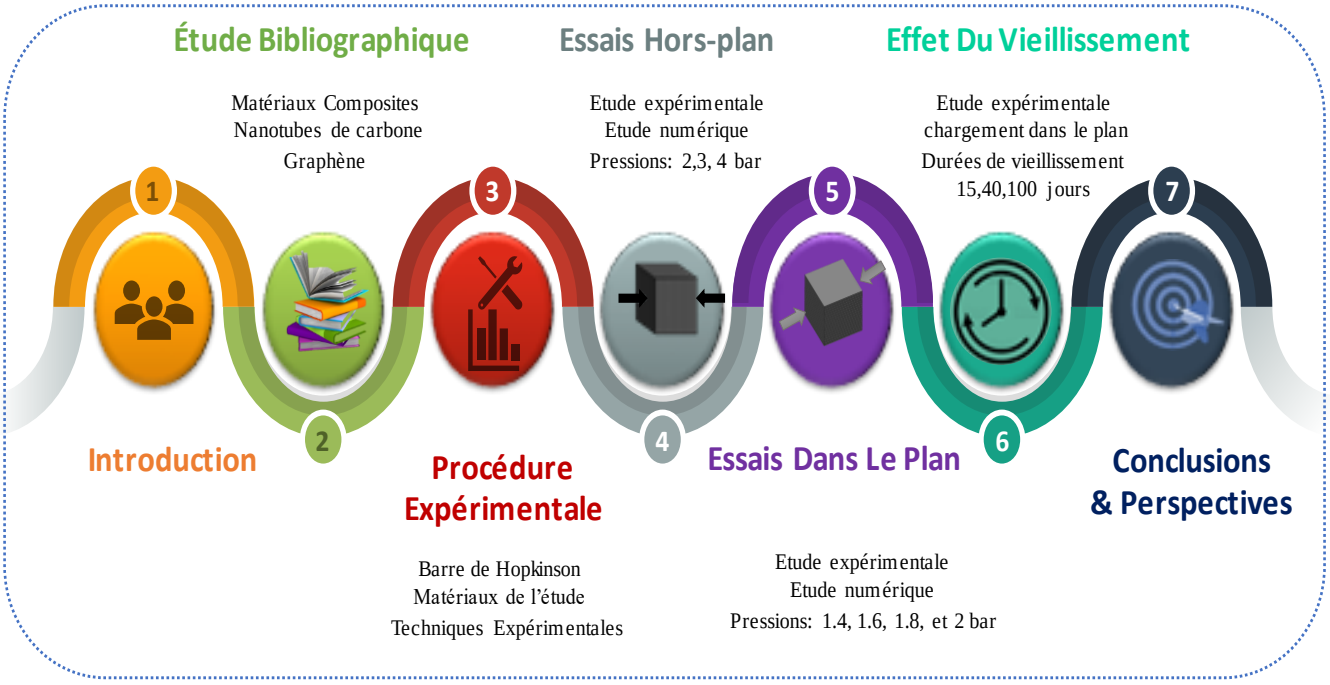


Fig. 3 : Plan de la thèse.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. Introduction

A la base, ce sont essentiellement les besoins de l'industrie aérospatiale en termes de matériaux combinant des caractéristiques mécaniques très élevées et un faible poids qui ont mené aux tout premiers développements des matériaux composites. Actuellement, il semble que ces derniers ont pu envahir la totalité des secteurs industriels. En fait, l'avancement que l'on est arrivé à enregistrer quant aux matériaux peut être expliqué par le développement récent d'une famille de composites dopée par des nanocharges, appelée nanocomposites. Un nombre important de nanoparticules ont fait l'objet de plusieurs analyses évaluatrices tandis que les nanotubes de carbone (NTC) le graphène (GNP) ont été les plus étudiés et cela a pour principale raison leurs caractéristiques tellement encourageantes ainsi que leurs propriétés très spécifiques. Dans ce contexte, ce présent chapitre aura pour principal objectif de présenter, de prime abord, les matériaux composites, leurs secteurs d'applications aussi bien que leurs modes d'endommagement. Dans un deuxième temps, nous tâcherons également de passer en revue, de manière succincte, les nanotubes de carbone et les nanoparticules de graphène : cela révèle un bref historique de leur découverte, leurs techniques de préparation, leurs différentes propriétés et leurs applications. Nous n'avons pas manqué de faire une présentation générale sur les composites à base des nanocharges ainsi que leurs techniques de mise en œuvre.

II. Généralités sur les matériaux composites

II.1 Qu'appelle-t-on matériaux composites ?

Nous appelons matériau composite un matériau associant une ou plusieurs phases discontinues incluses dans une même phase continue. L'assemblage obtenu au final fait émerger un nouveau matériau susceptible de présenter des propriétés supérieures à celles qui pourraient être relevées dans les constituants élémentaires cernés séparément. Si l'on se penche sur le champ lexical relatif à la résistance des matériaux, les différents constituants qui composent la phase discontinue sont appelés de manière générale : «renforts». Soulignons que les renforts servent essentiellement à maintenir la tenue mécanique du composite. La «matrice», représente de fait la phase continue, son rôle initial est d'assurer d'une part la cohésion de la structure et d'autre part la transmission des efforts mécaniques aux renforts. Par ailleurs, la matrice veille à la protection de ceux-ci des éventuelles agressions chimiques, notamment celles que pourrait exercer l'environnement extérieur. Généralement, la matrice est constituée de matériaux qui varient entre les métaux, les céramiques ou les polymères.

Compte tenu de la forme du renfort, il existe deux classes de composites, à savoir les composites à fibres et les composites à particules, le choix de l'une ou l'autre classe est déterminé par les caractéristiques requises, Fig.I. 1. Pour les composites à fibres, nous pouvons relever des fibres longues ainsi que des fibres courtes. Les fibres courtes mesurent entre 100 µm et 1 mm de long, quant aux longues, elles sont évaluées à au-delà de 1 mm [1]. La particularité des fibres est qu'elles assurent aux composites leurs propriétés mécaniques ce qui n'est pas le cas des particules qui ne présentent pas de dimension spécifique. Outre le fait qu'elles sont utilisées pour l'amélioration de certaines propriétés caractérisant les matériaux ou les matrices, comme la rigidité et la tenue à la température, elles sont également utilisées comme charges susceptibles de rendre le matériau économiquement plus avantageux tout en conservant ses propriétés [2].

Il est parfois impératif de rajouter une phase supplémentaire, à savoir, les charges et les additifs [2], ils permettront ainsi l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques du composite final ou la simplification de sa mise en œuvre.

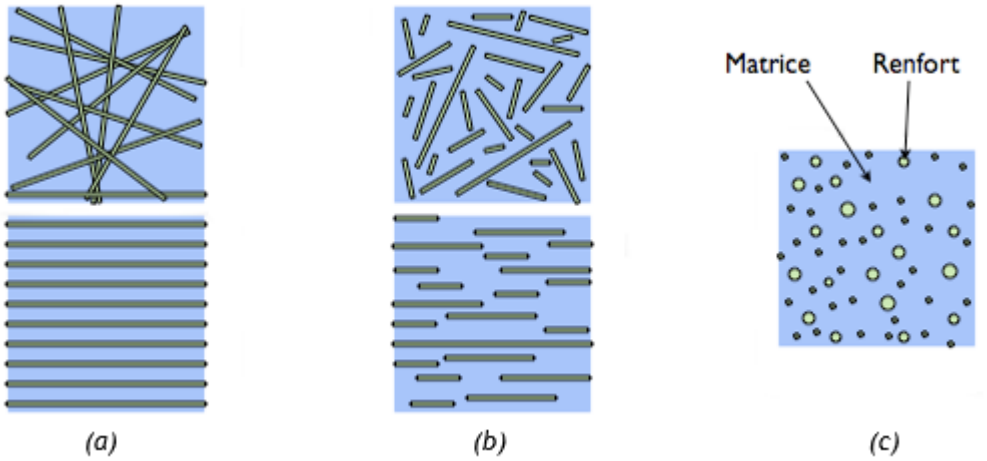


Fig.I. 1: Les structures géométriques des composites (a) à fibres longues, (b) à fibres courtes, (c) à particules.

II.2 Eléments constituants d'un composite

II.2.1 La matrice

La matrice est un liant. Sa particularité est d'assurer la dispersion des fibres, leur protection physique et chimique. Elle assure également la liaison mécanique entre les éléments de renfort. Elle se présente sous plusieurs formes : Métallique, minérale et organique.

II.2.1.1 Matrice Métallique

Il faut noter que les matrices métalliques ne sont pas encore industrialisées de façon développée. Plusieurs matrices métalliques tels que l'Aluminium et ses alliages, le Titane et le Nickel, se caractérisent par une conductibilité électrique et thermique optimale ainsi qu'une bonne tenue même à de hautes températures. Ils ont également l'atout de présenter de bonnes caractéristiques mécaniques transverses, néanmoins, l'inconvénient est le coût élevé de leur fabrication.

II.2.1.2 Matrice céramique

Les matériaux mis en œuvre sont du carbure de silicium (SiC), de l'alumine (Al_2O_3) ou du carbone (C). Bien que n'étant pas une céramique, celui-ci réagit comme tel dans ce cas précis. L'utilisation de ces matériaux se fait notamment pour la fabrication des pièces soumises à des contraintes de type thermique dont le coût est très élevé.

II.2.1.3 Matrice polymère

Dans l'industrie on trouve deux classes de résines : les thermoplastiques (TP) et les thermodurcissables (TD). Nous précisons que les deux types de résines actuellement, étudiées se caractérisent par une très grande différence de leurs propriétés [3].

a) Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent comme des chaînes polymères que relient de faibles liaisons. Ils peuvent être recyclés et possèdent au moins un solvant. Sur le plan de la production, les thermoplastiques se distinguent par le plus grand tonnage vu leur facilité de mise en œuvre et leur coût assez minime. Ils correspondent aux plastiques traditionnels connus comme le polyéthylène PE, le polychlorure de vinyl PVC, le polyamide PA, le polypropylène PP, etc.

Incontestablement, l'avantage des thermoplastiques est leur capacité à être recyclés et à être thermoréversibles. Il existe aussi des types de thermoplastiques destinés à un usage spécifique dont la particularité est leur résistance à une haute température (200° et plus).

b) Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères n'acceptant qu'une fois leur mise en forme. Ils diffèrent des thermoplastiques du fait qu'ils intègrent des propriétés mécaniques et thermomécaniques plus élevées. Cette famille intègre les polyesters insaturés (vinylester, les polyesters condensés, les dérivés allyliques, etc.), les résines époxydes et les résines de condensation (les phénoliques, les furaniques, les aminoplastes, etc.).

De façon générale, les résines admettent l'incorporation des charges et des additifs. Ces substances ajoutées permettent l'amélioration des caractéristiques mécaniques et physiques, la réduction des coûts et la facilitation de leur mise en œuvre ou en forme. Les taux de charges que l'on retrouve dans les résines sont de quelques dizaines de pourcentage et les taux des additifs sont de quelques pourcents.

Parmi les charges utilisées, nous retrouvons le noir de carbone, les nanoparticles de graphène, les nanotubes de carbones ; pour les additifs on peut citer les agents de démoulage et lubrifiants, les agents anti UV et antiretrait, les colorants et pigments.

Le Tableau (Tab.I. 1) permet de résumer les caractéristiques mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables :

Tab.I. 1: Caractéristiques de quelques résines [4].

	ρ (Kg/$\boldsymbol{m^3}$)	E (GPa)*	σ (MPa)*
Polypropylène	900	1,1 - 1,4	20 - 35
Polyamides	1140	1,2 - 2,5	60 - 85
Résines polyesters	1200	2,8 - 3,5	50 - 80
Résines époxydes	1100 - 1500	3 - 5	60 - 80
Résines de condensation	1200	3	40

* Grandeur obtenue en essai traction

II.2.2 Les fibres de renfort

Les fibres se caractérisent par le fait de supporter de nombreuses contraintes mécaniques et donc assurer la résistance et la rigidité du composite. Les fibres de renforts les plus utilisées sont le verre, le carbone et l'aramide vu leur résistance mécanique élevée et/ou leur module d'élasticité très important.

II.2.2.1 Fibres de verre

Les fibres de verre sont fabriquées à partir d'un verre filable, appelé verre textile. Celui-ci intègre dans sa composition la silice, l'alumine, la chaux et la magnésie. On peut obtenir différents types de verre filables selon leur composition. Le procédé d'élaboration de fibres de verre se déroule en cinq étapes : (1) la mixture est chauffée à 1500°C jusqu'à devenir liquide homogène ; (2) le verre en fusion est filé par étirement ; (3) les fibres sont ensimées d'un revêtement protecteur afin de rassembler durablement les centaines de filaments en un fil, (4) l'on bobine ou l'on coupe les fils selon les finalités ; (5) séchage des fils à des températures de

700 à 800 °C. Concrètement, le verre E constitue environ 99% de la production et les autres verres sont utilisés pour d'autres applications spécifiques.

II.2.2.2 Fibres d'Aramide

Les fibres aramides, plus connues sous le nom de «Kevlar» et qui possèdent des caractéristiques élevées, se fabriquent à partir de polyamides aromatisés. Ce type de fibres s'obtient par filage (étirage au travers d'une filière) à partir d'une dissolution. Les chaînes moléculaires sont fortement orientées dans le sens de l'axe de la fibre, ce qui permet au final aux forces des interactions moléculaires d'être exploitées vu leur résistance thermique et mécanique. Il est à noter que les fibres aramides jouissent d'une grande ténacité c'est pourquoi elles sont très prisées dans le domaine du génie civil dans des câbles, haubans et autres applications qui nécessitent une bonne tenue aux chocs.

II.2.2.3 Les fibres de carbone

Les informations les plus importantes fournies dans ce paragraphe sont extraites de publications produites par Dupupet [4] et Morgan [5]. Aujourd'hui, le recours aux fibres de carbone comme renfort assiste à une grande diffusion, spécialement pour l'élaboration de matériaux composites possédant de fortes performances mécaniques, permettant l'allégement des structures dans le domaine des transports.

Il faut préciser que ces fibres avaient été déjà été utilisées, jadis. En effet, en 1877 , T. A. Edison s'était penché sur le développement de nouveaux filaments incandescents pour les ampoules électriques et en collaboration avec son équipe de recherche à Menle Park (New Jersey – USA), il a réussi à déposer un brevet [6] se rapportant à un filament pour ampoule constitué de carbone, ce qui a incité plusieurs équipes à se focaliser sur la production de filaments de carbone, pouvant être utilisés dans plusieurs applications. De nombreuses voies ont été expérimentées. A titre d'exemple, des américains comme Houtz et al. [7] se sont basées sur une fibre de PolyAcrylonitrile (PAN) et l'ont dégradée lentement en atmosphère inerte durant de nombreuses heures à 200 °C. Les propriétés du PAN ont montré une nette amélioration mais les recherche se sont arrêtées à ce stade. En 1959, des tissus carbonisés à partir de rayonne viscose (soie synthétique obtenue à partir de cellulose), sont introduits par la National Carbon Company division d'union Carbide. Cependant, les propriétés mécaniques sont encore assez faibles. Plus tard, d'autres travaux sont lancés, ciblant essentiellement la conversion thermique de la cellulose, du coton, du lin et du chanvre [8] et en 1964 les premières fibres de carbone font leur apparition. Elles se caractérisent principalement par de hautes propriétés mécaniques

avec les fibres « Thornel » (Union Carbide). La technique de fabrication se fait par la conversion thermique de rayons hautement orientés (allant jusqu'à 2500 °C sous atmosphère inerte). Il faut remarquer que cette technique d'étirage et de conversion thermique est assez coûteuse.

De leur côté, les japonais, nous citons Shindo [9] procèdent à la synthèse des fibres de carbone en recourant à un précurseur à base de PAN préalablement oxydé dans l'air à 170 – 200 °C avant de procéder à sa carbonisation à une très haute température, jusqu'à 2000 °C, sous atmosphères inertes. On peut ici souligner que les propriétés de ces fibres s'apparentent à celles des fibres Thornel. En adoptant d'autres techniques, il est possible d'obtenir des fibres de carbone, comme par exemple procéder à un traitement thermique de brai du pétrole. C'est un mélange complexe intégrant au-delà d'une centaine d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques d'une masse moléculaire en poids de 300 à 400 $g/mole$. Les fibres auxquelles donne lieu ce procédé se caractérisent par leur grande rigidité avec une contrainte et un allongement à la rupture plus faible, comparé aux fibres synthétisées à partir de PAN.
Aujourd'hui encore, des techniques de fabrication continuent de voir le jour et la plus répandue est celle qui permet la production de ces fibres à partir du précurseur PAN, l'autre utilise le brai comme précurseur. Comparé à d'autres précurseurs, le poly acrylonitrile reste le plus privilégié car le polymère contient 68 % de carbone et admet aisément le procédé de conversion thermique.

II.2.3 Les nanocharges

Les nanocharges sont des particules dont certaines peuvent avoir des dimensions inférieures à 100 nm. Elles sont réparties en trois catégories selon leur géométrie, Fig.I. 2.

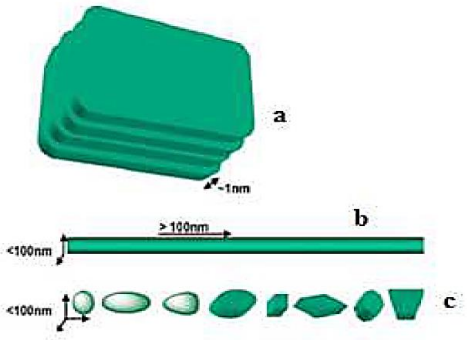


Fig.I. 2 : Les trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions [11].

II.2.3.1 Nanocharges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillets) : Nanoparticules de Graphène

Dans ce cas, une des dimensions se mesure au nanomètre. Ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur évalué au nanomètre, de dimensions latérales situées entre quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et un facteur de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25, Fig.I. 2 (a). Ces charges lamellaires se présentent aussi bien en argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) qu'en phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Pour les argiles, elles s'utilisent généralement à des taux inférieurs à 10% en masse vu la grande augmentation de la viscosité en cas de taux de charge élevé.

II.2.3.2 Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres)

Les deux dimensions de la nanocharge se mesure au nanomètre et la troisième est largement plus grande (> 100 nm), Fig.I. 2 (b). Elle forme ainsi une structure fibrillaire s'apparentant à celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. Ces nanocharges donnent lieu à des matériaux qui possèdent des propriétés particulières, notamment en termes de rigidité.

II.2.3.3 Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) : Noire de Carbone

Les trois dimensions de la nanocharge se mesurent au nanomètre, Fig.I. 2(c). Ce sont des nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice) [10]. L'amélioration des propriétés mécaniques et barrière peut être réalisée par le choix de nanocharges fortement anisotropes (structures lamellaires). Cependant, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Vu leur taille négligeable, certaines nanocharges sphériques sont susceptibles de d'augmenter la rigidité du composite en gardant le caractère transparent de la matrice [11].

II.3 Secteurs d'application des composites

Vu leurs bonnes caractéristiques telles que la rigidité, légèreté et la résistance à des contraintes d'origine mécanique ainsi qu'à celles d'origine thermique nombreuses, les composites sont largement utilisés dans l'industrie. Par ailleurs, dans certains domaines d'activité comme l'industrie aéronautique, aérospatiale, ferroviaire, automobile, bâtiment, génie civil, sports et

loisirs, le choix des matériaux demeure un problème complexe puisqu'il faut à la fois concilier les facteurs coût et performance.

II.3.1 Construction aéronautique

Certes, personne ne peut nier que l'industrie aéronautique ne peut se dérober à toutes les formes d'innovation vu que l'utilisation de ses appareils, déjà, ne cesse d'évoluer, même si elle semble très conservatrice par plusieurs aspects [12]. Cela dit, accueillir de nouvelles technologies ou de nouveaux polymères qui entrent dans la fabrication de nouveaux matériaux composites, impose le déploiement d'efforts considérables que ce soit pour la conception, le développement, les tests et les vérifications. De plus, le choix des nouveaux matériaux qu'impliquent les nouvelles utilisations, ne peut se faire indépendamment de ces besoins, l'objectif étant d'en diminuer au maximum les difficultés. A ce propos, Les avions de nouvelle génération accordent une place de choix aux matériaux composites compte tenu de leur légèreté et leur résistance contrairement aux matériaux classiques comme l'aluminium, Fig.I. 3.

Il faut souligner qu'en utilisant des matériaux composites dans les constructions aéronautiques, il est possible de réaliser un gain de poids substantiel, à plus forte raison, des gains de masse variant de 10% à 20%. A titre d'exemple, l'utilisation des composites a entraîné une réduction du poids de l'avion moyen-courrier Boeing 767 de 921 kilogrammes comparés à la solution conventionnelle. Dans ce contexte, les deux grands noms du transport civil long courrier, à savoir l'Airbus A350 et le Boeing 787 des aéronefs en nette concurrence se retrouvent dans un point commun. En effet, une partie considérable de leur structure (53 % pour l'A350) est en matériaux composites. Par ailleurs, 23 % de la structure du fameux Airbus A380, était déjà en matériaux composites, comparé au Boeing 777, de conception plus ancienne, de 12 %.

Hexcel, leader mondial dans le domaine de la fibre de carbone et des matériaux composites, dont un important site de production se trouve près de Nantes déclare que « Les matériaux composites sont très légers, très résistants et ne sont pas sensibles à la corrosion. Nous avons la solidité de l'acier mais en six fois moins lourd. Ils demandent également beaucoup moins d'entretien que les matériaux classiques utilisés dans l'aéronautique, tel l'aluminium ».

Par exemple, sur l'*A350,* l'utilisation de matériaux composites lui permet de consommer 25 % en moins de kérosène. Certes, ce seul argument commercial suscite l'engouement des compagnies aériennes, avec des millions d'euros d'économie sur le prix total annuelle de carburant.

Là ne réside pas le seul avantage puisque, en effet, les matériaux composites ont eu pour effet d'envisager et de mettre en œuvre de nouvelles conceptions des avions et de dépasser les techniques traditionnelles pour fixer le fuselage en aluminium sur la structure. Les pièces en matériaux composites subissent un moulage puis sont imprimées en 3D, et donnent des carlingues plus résistantes. « Ce qui a notamment permis au B787 et à l'A350 de proposer une pression plus agréable en cabine et un air moins asséché. »

Fig.I. 3 : Les domaines d'utilisation des matériaux composites dans l'aéronautique

II.3.2 Construction automobile [13]

La raison pour laquelle l'emploi des matériaux composites - notamment ceux chargés en fibres- se développe de plus en plus, est qu'ils sont principalement utilisés dans l'aérospatiale. Aujourd'hui, d'autres secteurs comme l'industrie de l'automobile objectivant la réduction de la masse de ses véhicules afin de se conformer au respect des obligations réglementaires concernant la réduction des émissions de CO_2 a aussi fait le choix d'utiliser ces matériaux. Tout bien considéré, des voitures plus légères sont de faible consommation d'énergie et donc de carburant et les constructeurs qui se sont fixés d'atteindre leurs objectifs de 2030, veillent à élever la part d'emploi des matériaux composites dans leur véhicule de 30 à 70%. Les véhicules à moteur électrique bénéficieront également de l'emploi des matériaux composites. Cela permettra une compensation de l'excès de masse des trains roulants à moteur intégré ainsi que la masse des batteries embarquées.

Dans ce cadre, une étude menée au sein du cabinet de consultants McKinsey & Company estiment que les fournisseurs de l'automobile assisteront à une augmentation de leurs revenus

qu'entraînera la fabrication de pièces en matériaux composites légers. Ce sont essentiellement des pièces fabriquées par le passé en aluminium, en aciers à haut module, voire en thermoplastiques chargés en fibres de carbone. Selon la tendance des prix des matières premières, ces revenus passeront probablement de 70 à 300 milliards d'Euros d'ici 2030.

Les pièces (ou les fonctions) concernées par les composites, que ce soit à courts ou à moyens termes, sont la planche de coffre, le toit, le hayon, la traverse de planche de bord, l'habitacle, les absorbeurs de choc avant, les suspensions, les éléments de sièges ou la face avant et à plus long terme, le châssis du véhicule, Fig.I. 4.

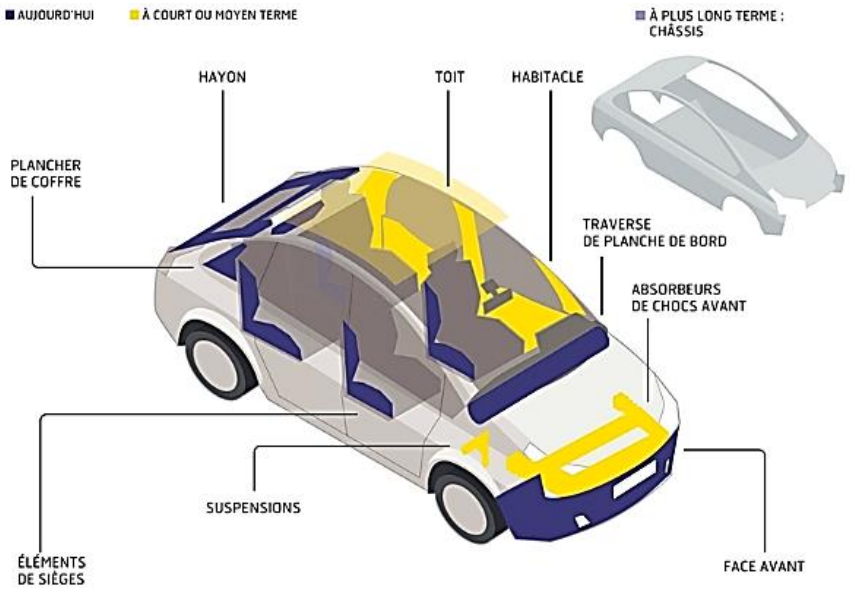


Fig.I. 4 :la Place des matériaux composites dans une voiture

II.3.3 Autres secteurs d'utilisation des matériaux composite

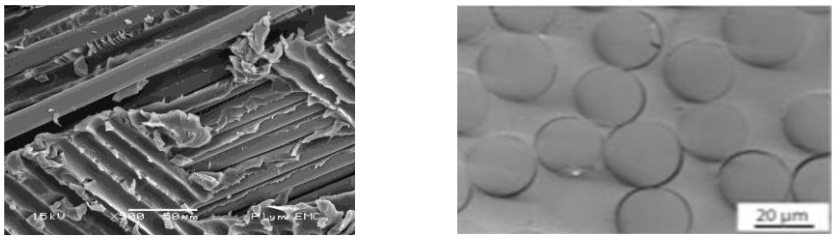
Force est d'admettre que l'introduction des composites, dans l'industrie maritime aura pour impact la diminution du poids des structures de bateaux rapides (patrouilleurs, bateaux d'intervention ou de service) avec une résistance optimale qui garantira une augmentation de la vitesse en rapport avec une puissance donnée, une meilleure rentabilité pour la même vitesse ou encore l'utilisation d'une motrice mais moins puissante et surtout moins coûteuse [14].

Le marché des composites à matrice organique a déjà intégré, à raison de 26% les secteurs de l'équipement industriel (boîtes de stockage, isolation) et l'équipement électronique et c'est en grande partie grâce au potentiel plurifonctionnel des composites (Par exemple combinant

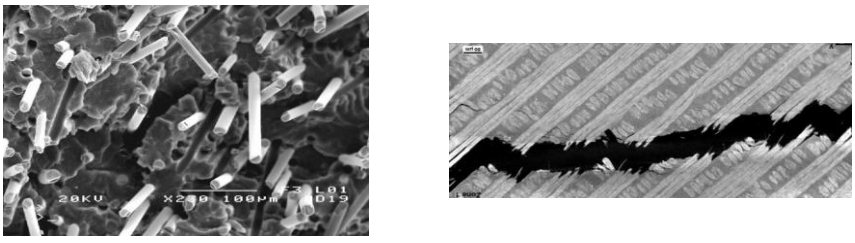
étanchéité et propriétés électriques). Dans le domaine de l'électronique, les boîtiers céramiques pour microprocesseurs d'Egide, qui viennent tout juste de faire leur entrée au Nouveau Marché, ont déjà été diffusés et employés dans le monde entier [15].

II.4 Endommagement des matériaux composites

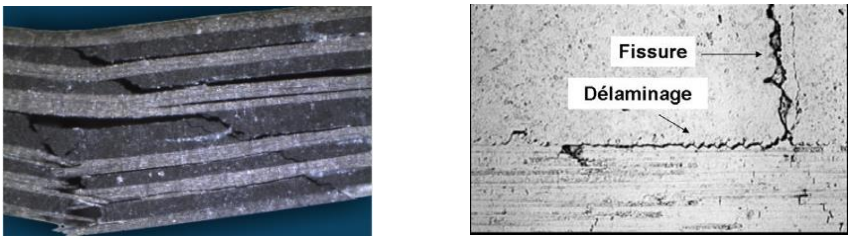
Malheureusement, l'endommagement d'un matériau est un processus qui ne peut être écarté et qui entraîne toujours l'apparition de défauts locaux. Ce qui est spécifiques aux composites c'est qu'ils montrent toujours les mêmes endommagements, ce qui n'est pas le cas des matériaux métalliques où l'endommagement est généré par le chargement imposé. Notons que leur structure hétérogène donne lieu à plusieurs types de dégradations différentes selon leur nature et leur mode de développement. Il faut souligner que la dégradation des matériaux composites est un phénomène assez alambiqué où différents mécanismes d'endommagement se manifestent et interagissent. Ces dégradations peuvent être identifiées à différentes échelles, Fig.I. 5. En effet, ils apparaissent initialement à l'échelle microscopique (microfissuration matricielle, apparition de micro-vides) et entraînent des mécanismes macroscopiques (délaminage, macro fissures matricielles, rupture des fibres, décohésion fibre matrice).



(a) Décohésion fibre/matrice



(b) Rupture des fibres



(c) Délaminage

Fig.I. 5 : Différents modes d'endommagements dans un matériau composite.

II.4.1 Micro fissuration

Le caractère complexe des matériaux composites peut entraîner plusieurs types de dégradations à l'échelle microscopique. Cela dit, la matrice peut montrer des microfissures identifiées au niveau des porosités et des inclusions lorsqu'on procède à une fissuration transversale quand la contrainte en traction dans la matrice atteint la contrainte à la rupture ou bien ou en subissant une fissuration longitudinale quand la contrainte de cisaillement au sein de la matrice est de même valeur que la contrainte à la rupture en cisaillement [16], Fig.I. 6. Certes, ce mécanisme d'endommagement est une conséquence principale de la faible rigidité de la matrice lorsqu'elle subit un chargement important. La propagation de la fissure se fait essentiellement suivant la direction perpendiculaire à la sollicitation et peut entraîner une décohésion fibre-matrice.

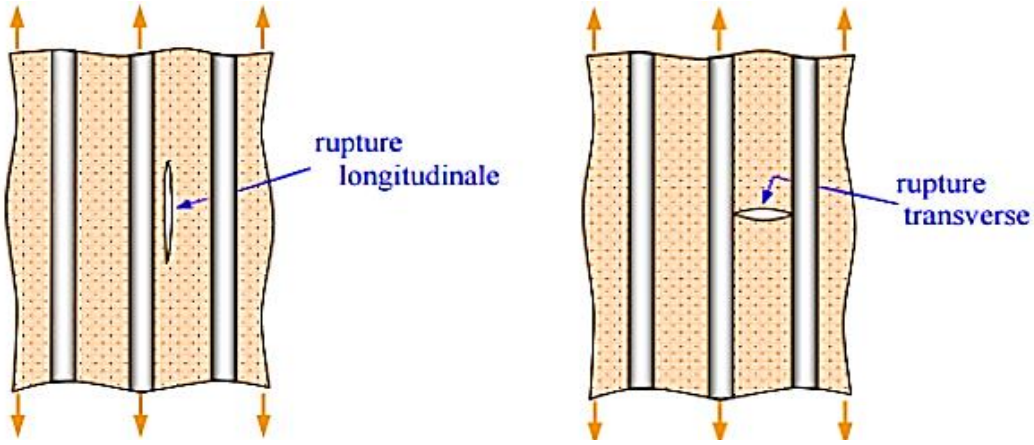


Fig.I. 6 : Rupture longitudinale et transversale de la matrice.

Une observation microscopique montre que ces défauts sont inéluctablement suivis par des endommagements à l'échelle supérieure, notamment des macro fissures [17].

II.4.2 Décohésion fibre-matrice

Au cas où les résines montrent une grande déformation à la rupture, l'interface fibres-matrice forme une zone extrêmement vulnérable à l'intérieur des plis. Il est possible de relever l'initiation d'un endommagent au niveau de l'interface fibre-matrice où une décohésion peut se propager selon l'orientation de la fibre, comme le montre la Fig.I. 7. Deux facteurs déterminent ce phénomène, à savoir, la nature et la qualité de l'ensimage appliqué à la fibre et la compatibilité de la fibre par rapport à la matrice.

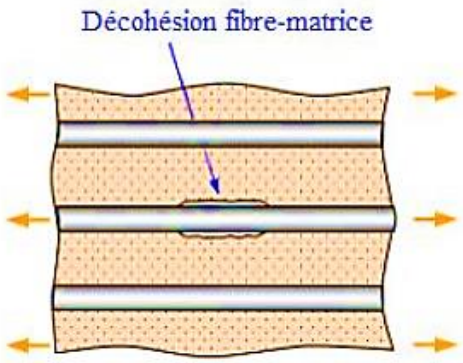


Fig.I. 7: Endommagement dû à une décohésion fibre-matrice.

II.4.3 Rupture des fibres

La rupture des fibres prend naissance quand la contrainte de traction dans une fibre atteint la contrainte à la rupture de la fibre. La rupture des fibres intervient généralement, par définition du renfort, à une étape importante de l'endommagement et souvent d'une manière brutale (Fig.I. 8). Dans de nombreux cas, la rupture a lieu souvent au niveau des plis les moins désorientés par rapport à la direction de sollicitation. Lorsque la fibre à la résistance la plus faible se rompt, les efforts seront transférés sur les fibres voisines qui, surchargées, vont se casser à leur tour jusqu'à la ruine du volume sollicité [18], [19].

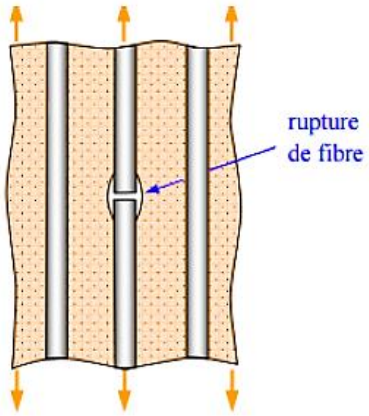


Fig.I. 8: Rupture des fibres.

II.4.4 Délaminage

L'anisotropie peut entraîner des concentrations de contrainte, particulièrement au niveau de l'interface entre deux plis d'orientations différentes. Celles-ci provoquent ainsi des décohésions entre les plis. Le délaminage ou la décohésion inter-plis diffère des trois mécanismes présentés précédemment en ce qu'il correspond à une dégradation d'ordre macroscopique puisque cette dernière peut être constatée à l'œil nu. Les porosités que l'on peut généralement relever au

niveau de la préforme dues à l'empilement des couches demeurent, en effet, un des facteurs qui peuvent faire aggraver ce phénomène. Le délaminage commence initialement dans les zones de fort gradient de contraintes, telles que les bords libres d'une structure ou au voisinage des défauts macroscopiques, pour se développer ensuite et séparer les couches (Fig.I. 9). Ce mécanisme d'endommagement entraîne à son tour la dégradation des propriétés mécaniques des structures composites. Pour les structures composites impactées, le délaminage est inhérent à la fissuration matricielle [20].

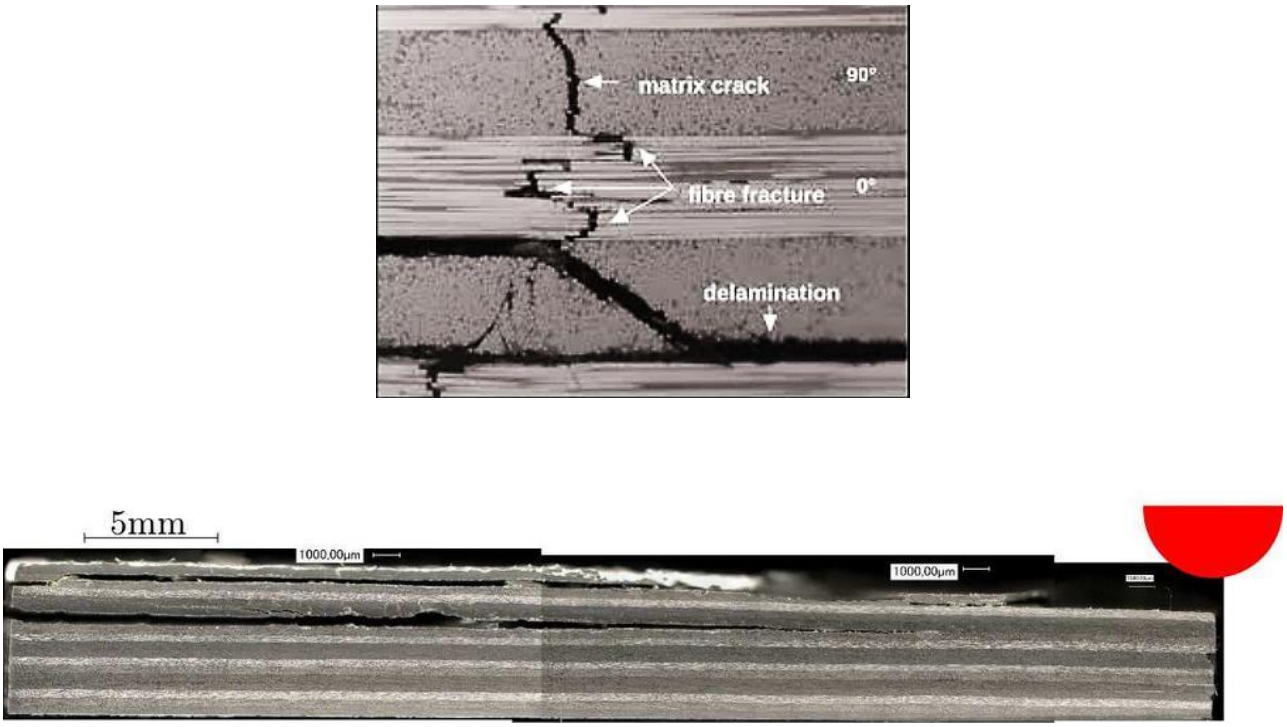


Fig.I. 9: Micrographie d'une section d'un stratifié carbone-époxy [21].

III. Nanotubes de carbone

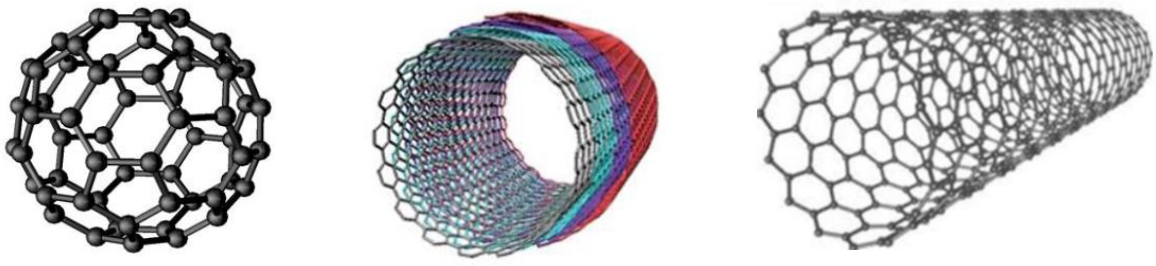
III.1 Historique

Présentés pour la première fois dans la revue scientifique "Journal of Physical Chemistry of Russia" comme étant de longs filaments carbonés, possédant une structure tubulaire interne [21], [22], les nanotubes de carbone ont été mis en évidence par TEM en 1952. Il faut cependant préciser que l'article n'a pas rapidement été diffusé dans le monde occidental vu la langue de rédaction de la revue et le contexte historique de l'époque. L'étude des nanotubes de carbone

s'est donc poursuivie dans les années 1960. Au début, les nanotubes de carbone étaient considérés comme un dérivé d'un procédé chimique industriel pour la production de fullerènes par Bacon [23] et étaient appelés filaments ou fibres de carbone. Dans les années 1970, et surtout grâce aux progrès réalisés dans le développement des techniques de microscopie, et plus précisément grâce au microscope électronique à transmission (Transition Electron Microscopy TEM), Oberlin et al. [24] ont pu estimer que leur diamètre était moins que 100 nm. Notons que les études effectuées n'ont, certes, pas suscité beaucoup d'attention. En effet, les raisons étaient principalement techniques puisque les scientifiques n'avaient pas d'outils expérimentaux qui leur permettaient l'étude et la manipulation d'objets à dimension minime.

En 1985, Kroto et al. [25] avaient procédé à la synthèse d'une autre variété de carbone, notamment les fullerènes. Celle-ci possède une forme à structure fermée de 60 carbones (C_{60}) qui rappelle la forme d'un ballon de football (Fig.I. 10(a)).

En 1991, Iijima [26] avait fait une autre découverte, celle des nanotubes de carbone de type multicouches (ou MWNTC : multi-walled carbon nanotube) (Fig.I. 10 (b)) et deux ans après, Iijima et Ichihashi. [27] et Bethune et al. [28], avaient réussi à réaliser la synthèse d'une nouvelle structure de nanotube de carbone comportant un seul feuillet : SWNTC (Single Walled carbon nanotube) (Fig.I. 10(c)) ce qui a d'ailleurs ouvert la voie à la mise en place de nombreuses et nouvelles méthodes de synthèse de ces variétés allotropiques du carbone.



(a) *(b)* *(c)*

Fig.I. 10: (a) fullerène C60, (b) Nanotube de carbone multicouches (MWNT).

Cela a été un facteur boostant la recherche sur les nanotubes de carbone. En effet, les chercheurs ont pu par des moyens expérimentaux et de simulation mettre en relief les propriétés physiques [29]–[31], électroniques et électriques [32],[33] ainsi que leurs particularités géométriques [34],

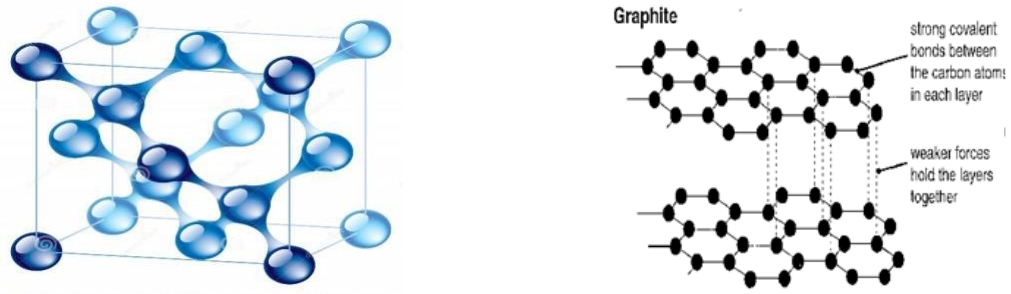
[35]. Ils se sont également penchés dans beaucoup d'articles sur l'amélioration de la qualité des NTC et le développement du rendement de leur production [36].

Actuellement, plusieurs entreprises européennes se focalisent sur la production et la commercialisation des NTC : ARKEMA, NANOCYL, BAYER, FUTURE CARBON, avec des capacités de production qui n'ont rien à voir celles qui sont à la disposition de plusieurs équipes strictement universitaires.

III.2 Structure des nanotubes de carbone

Il est indéniable que le carbone est l'élément le plus répandu dans notre univers et dans notre système solaire. Son importance réside aussi dans le fait qu'avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, il est l'élément de base de toute matière organique qui constitue les êtres vivants. Les formes cristallographiques ou allotropiques sont en fait ses formes les plus répandues et jusqu'à la fin des années quatre-vingt (1985), les chercheurs n'avaient connaissance que de deux formes allotropiques de carbone : le diamant et le graphite.

Le diamant (Fig.I. 11(a)) est composé d'atomes de carbone. Ceux-ci sont disposés en réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés ce qui fait qu'ils présentent une hybridation sp^3. Les atomes de carbone ont ainsi des liaisons chimiques avec quatre carbones voisins les rendant extrêmement solides. En ce qui concerne le graphite (Fig.I. 11(b)), il est composé de plans d'atomes de carbone disposés en réseaux hexagonaux, ce qui confère aux atomes de carbone une hybridation sp^2, c'est-à-dire qu'ils forment une liaison chimique de type σ avec trois atomes de carbone voisins. Appelés aussi feuillets de graphène, ces plans sont très faiblement liés entre eux et donne au graphite une texture friable ainsi que les propriétés de lubrification. Il faut savoir que le feuillet de graphène correspond à la forme allotropique du carbone pur stable à température ambiante et à pression atmosphérique.



(a) Structure du diamant *(b) structure du graphite*

Fig.I. 11 : Structures à base de carbone.

Les nanotubes de carbone sont comparables à une feuille de graphène enroulée sur elle-même de façon qu'elle génère une forme cylindrique et tubulaire,Fig.I. 12. Ce repliement a pour conséquence de déterminer la structure atomique qui conduira à son tour aux propriétés du nanotube formé. La structure atomique des nanotubes répond à des critères de chiralité, ou d'hélicité de tube. Elle est déterminée par le vecteur chiral $\vec{C}_h$ ainsi que par l'angle chiral θ.

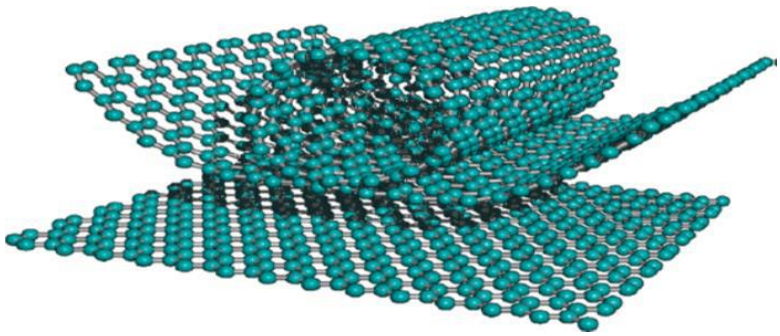


Fig.I. 12 : Présentation schématique de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un NTC.

L'appellation nanotubes de carbone accordée ensuite à ces structures est en fait relative à deux sous-catégories avec les nanotubes constitués d'une seule paroi (SWNT) et ceux comportant un nombre supérieur de parois (MWNT).

III.2.1 Nanotubes de carbone mono-paroi, SWNT (Single Walled Nanotube)

Précisons que le diamètre des nanotubes de carbones monocouches varie entre 0.7 et 10 nm [37] même si la plupart des SWNT observés possèdent un diamètre inférieur à 2nm. En ce qui concerne leur longueur, elle est généralement de l'ordre du micron, cependant elle peut arriver à plusieurs dizaines de microns, et ce, en fonction des conditions de synthèse. Ces nanotubes ont donc un rapport d'aspect (rapport longueur sur diamètre), très important situé entre 10^3 et 10^5. Ils se distinguent par trois paramètres : leur rayon r, leur longueur L et leur angle chiral θ. l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du tube peut fortement affecter la structure atomique d'un SWNT (hélicité).

La Fig.I. 13, présente la « découpe » et « l'enroulement » d'un feuillet de graphène selon un vecteur chiral conduisant à un tube de structure bien déterminée, à savoir, 'un nanotube de carbone monofeuillet'. Le vecteur chiral, ou encore vecteur d'enroulement correspond à une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène ($\vec{a}_1 et \vec{a}_2$) :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Les entiers (n, m) correspondent aux nombres de pas selon les vecteurs unitaires ($\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$) du réseau hexagonal. Ce couple (n, m) rend compte de façon intégrale de la structure du nanotube. Ces indices, explicités dans la Fig.I. 13, sont connus sous l'appellation indices de Hamada en référence au nom du chercheur du même nom [38] et dans ceux de Dresselhaus et al. [34].

L'angle chiral θ est l'angle entre le vecteur chiral $\vec{C}_h$ et le vecteur de base $\vec{a}_1$, Fig.I. 13. Il varie entre les deux valeurs limites 0° et 30°.

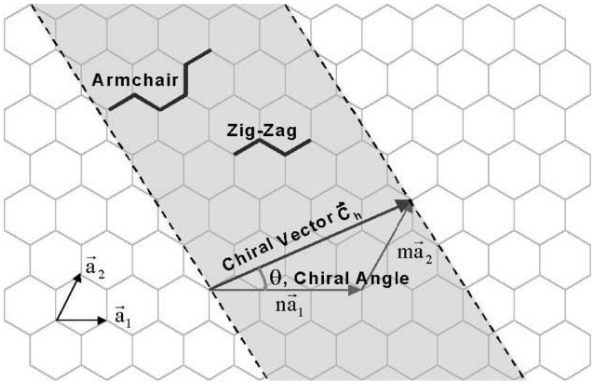


Fig.I. 13: Schéma représentant l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un nanotube de carbone (SWNT) [40].

Il existe deux familles de nanotubes : les nanotubes chiraux et les nanotubes non chiraux. Ils peuvent être classés selon leur hélicité. Il existe trois hélicités différentes Fig.I. 14:

- θ = 0° (n=0 ou m=0) : le nanotube est non chiral, de type zigzag.
- θ = 30° (n=m) : le nanotube est non chiral, de type chaise (armchair).
- Toutes les autres configurations sont dites chirales.

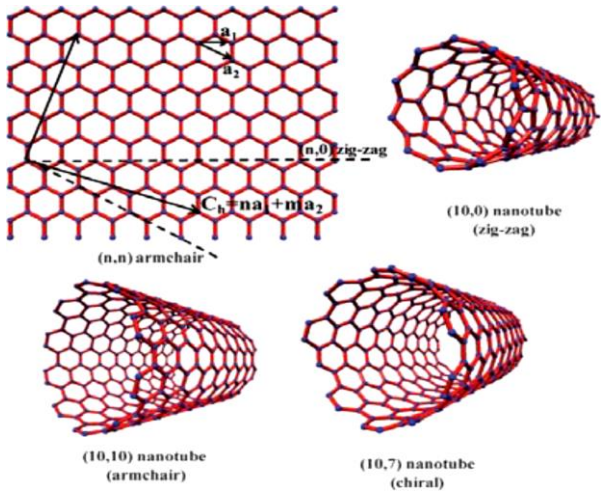


Fig.I. 14: Différentes configurations des nanotubes de carbone [41].

Il faut souligner que la chiralité des nanotubes de carbone exerce une grande influence sur leurs propriétés. En effet, elle est connue pour avoir une incidence considérable sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Le graphite est considéré comme un semi-métal, mais cela n'infirme pas le fait que les nanotubes peuvent être soit métalliques, soit semi-conducteurs, selon la chiralité du tube [37], [38].

Les SWNTs avec n-m=3q (q est un entier ≠ 0) sont semi métalliques et comportent une bande interdite de quelques meV. Les nanotubes mono-paroi « arm chair » (n-m=0) sont tous métalliques avec une bande interdite de 0eV. Tous les autres nanotubes (n-m ≠3q) sont semi-conducteurs avec une bande interdite de 0.5 à 1 eV [39].

III.2.2 Nanotubes de carbone multi-parois, MWNT (Multi Walled Nanotube)

Les MWNT sont le produit de l'intronisation de plusieurs nanotubes structurés en forme concentrique. Le diamètre interne du MWNT est assez réduit (généralement d'environ 2nm), par ailleurs, quant au diamètre externe, il mesure une vingtaine de nanomètres alors que les diamètres des nanotubes multicouches peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres (100nm). Il semblerait que les différentes couches graphitiques des nanotubes multicouches sont agencées de façon aléatoire. En effet, l'on ne peut relever un empilement qui répondrait à des règles préférentielles entre les différents feuillets et la distance moyenne inter-feuillets est de l'ordre de 0,35 nm [26]. Un MWNT à deux parois diffère des autres MWNT par son appellation DWNT (double walled). Dans la Fig.I. 15, nous pouvons identifier ces deux structures.

(a) Nanotube de carbone monocouche (SWNT) *(b) Nanotube de carbone multicouches (MWNT)*

Fig.I. 15: Structure des nanotubes de carbone.

III.3 Méthodes de synthèses des nanotubes de carbone NTC

Certes, la découverte des nanotubes de carbone depuis une dizaine d'années a été le déclic qui a entraîné la mise en place de plusieurs techniques permettant de les produire.

Actuellement, les méthodes les plus prisées pour la synthèse des NTC sont l'arc électrique, l'ablation laser et la décomposition chimique en phase vapeur (CVD) [40]. Elles sont divisées en deux types spécifiques déterminés par le niveau des températures utilisé : la méthode dite « haute température » (ablation laser, arc électrique) et la méthode « moyenne température » (CVD « Chemical Vapor Deposition » (ou CCVD pour « Catalytic Chemical Vapor Deposition ») et ses dérivés).

Nous tâcherons dans ce qui suit de passer en revue ces différentes méthodes.

III.3.1 Synthèse de NTC par arc électrique

Cette méthode a l'avantage de permettre aux fullerènes d'être synthétisés en grande quantité [41]. S. Iijima. [26] est le pionnier dans l'identification des nanotubes multicouches dont la composition est fondée essentiellement sur l'évaporation du graphite en utilisant la technique de l'arc électrique. Celui-ci était placé entre deux électrodes en graphite dont la pureté est élevée en présence d'un gaz inerte (argon ou hélium), Fig.I. 16 . On applique une différence de potentiel (fort courant) entre les électrodes, ce qui produit un arc électrique stable. Un plasma se forme à partir du graphite de l'anode consumé. Dans ce cas, la température peut aller jusqu'à 6000 °C. Le plasma produit se condense sur l'autre électrode, la cathode, et forme un dépôt caoutchouteux et filamenteux semblable à une toile d'araignée. L'extérieur se caractérise par une certaine densité et s'apparente à une écorce renfermant à l'intérieur un cœur mou comportant les NTC ainsi que d'autres nanoparticules de carbone [42].

Bref, c'est de cette manière que se fait la synthèse de nanotubes multicouches, en ajoutant certains catalyseurs métalliques, on obtient des nanotubes monocouches. En ce qui concerne les catalyseurs, ils peuvent être ou bien des métaux de transition tels que Co , Fe ou Ni, des terres rares telles que Y ou Gd ou des métaux du groupe du platine tels que Ru ,Rh et Pt [27], [43]–[47].

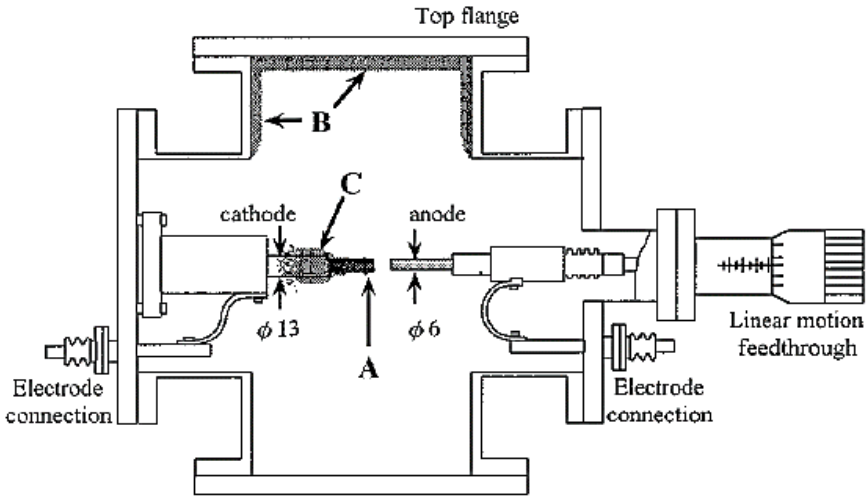


Fig.I. 16: Techniques de synthèse de NTC par arc électrique[47].

III.3.2 Synthèse de NTC par ablation laser

C'est en 1985 que cette technique a été utilisée par Kroto et al. suite à leur découverte des fullerènes [25]. L'ablation laser s'appuie essentiellement sur la condensation d'atomes de carbone gazeux résultant de l'évaporation d'une cible de graphite disposée au sein d'un four à atmosphère contrôlée et à des températures de l'ordre de 1200 ° C, Fig.I. 17.

Cette méthode, à l'instar de celle la précédant a entraîné principalement la formation de MWNT. Au fil du temps, la technique s'est perfectionnée, cela a permis alors la production de SWNT grâce à l'utilisation d'une cible de graphite dopée au nickel ou au cobalt faisant office de catalyseurs [48], [49].

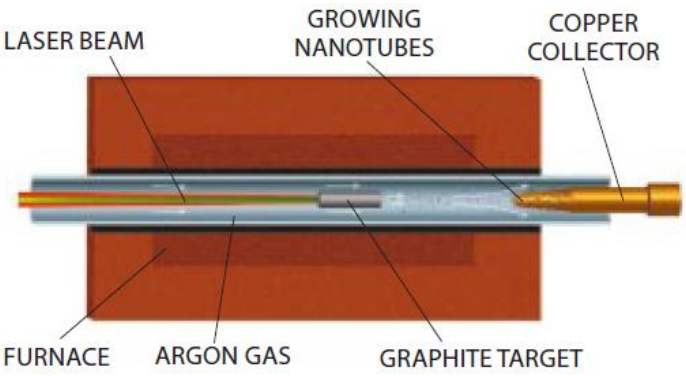


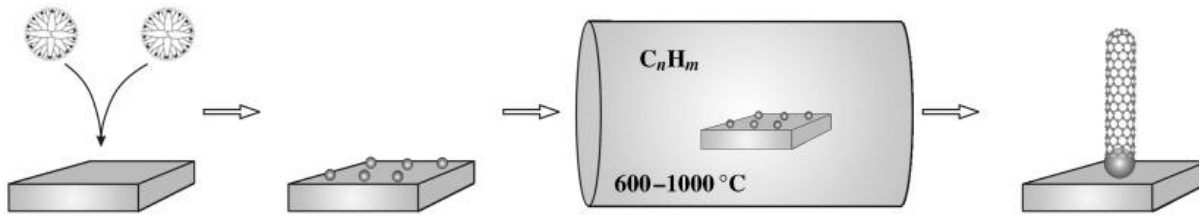
Fig.I. 17: Technique de synthèse de NTC par ablation laser [50].

Les méthodes de l'arc électrique et de l'ablation laser sont limitées par le volume d'échantillon pouvant être produit par rapport à la taille de la source de carbone [40]. Cela dit, plusieurs étapes de purification sont essentielles à la séparation des tubes des produits indésirables secondaires. Par ailleurs, il s'avère impossible d'avoir des synthèses contrôlées sur substrats avec des structures de nanotubes ordonnées par arc électrique ou ablation laser. Aussi, l'équipement nécessaire et la quantité d'énergie considérable nécessaire pour ces techniques entravent à la production industrielle de nanotubes de carbone. Ces contraintes ont donc joué un grand rôle dans le développement de méthodes en phase gazeuse, telle que la CVD, où les NTC sont produits par la décomposition d'un gaz carboné.

III.3.3 Voie de synthèse à « moyenne température » : CVD

Endo et al. [51] sont les premiers à avoir réalisé la synthèse de nanotubes de carbone par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition). Cette technique met en présence des gaz carbonés (CO, CH4, C2H2, C2H4) ainsi que des gaz diluants (H2, NH3,) avec des catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni), dans un four qui compte une température moyenne supérieure à 700°C. La décomposition du gaz dégage un carbone qui remonte ensuite à la surface de la particule et mène alors à la croissance de structures tubulaires graphitisées, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

La synthèse par CVD peut aboutir à des MWNT tout comme des SWNT et de nombreux procédés ont été développés. ils se distinguent les uns des autres par le moyen dont les réactions chimiques sont initiées ainsi que par les conditions du procédé. On peut en relever 3 principales : la CVD thermique connue sous le nom de décomposition catalytique à haute pression de monoxyde de carbone ou HiPco, la CVD assistée par plasma (PECVD) et la CVD assistée par laser (LCVD).



.

Fig.I. 18: Schéma de Voie de synthèse CVD en recourant à des particules métalliques déposées sur un substrat comme catalyseur [53]

Plusieurs industries commercialisent des MWNT produits par CVD comme Hyperion Catalysis International, Future Carbon, Arkema, Nanocyl. Carbon Nano technology met en vente également des SWNT réalisés par la méthode CVD thermique [52].

III.4 Propriétés des nanotubes de carbone (NTC)

Incontestablement, les NTC ont pu attirer beaucoup d'intérêt dans le monde de la recherche, cela s'explique avant tout par leurs propriétés exceptionnelles. En effet, les nanotubes de carbone se distinguent par leurs dimensions parce qu'avec un diamètre (d) de l'ordre du nanomètre et une longueur (L) de plusieurs microns, ils ont un facteur de forme a = L/d compris entre 100 et 1000. Par ailleurs, les nanotubes sont pourvus de propriétés électriques, thermiques, mécaniques remarquables. Il faut souligner leur particularité sur le plan mécanique puisqu'ils montrent une rigidité remarquable comparable à celle de l'acier, étant néanmoins extrêmement légers. L'autre particularité thermique et électrique des NTC est d'être de très bons conducteurs, mais il faut mentionner toutefois le cas de la conduction électrique où ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre de tube / angle d'enroulement de feuillet de graphène). Dans ce qui suit, nous tâcherons de lister les nombreuses propriétés dont jouissent les NTC.

III.4.1 Propriétés mécaniques

Depuis leur découverte, les NTC relèvent des matériaux dotés d'un potentiel exceptionnel. Les propriétés mécaniques des NTC est en fait la conséquence de leur filiation structurale avec le graphite. Cela dit, la liaison sp^2 carbone-carbone est l'une des liaisons les plus résistantes dans les matériaux solides. Par ailleurs, l'enroulement des NTC les rend susceptibles à la courbure près, d'être entièrement sp^2 et ainsi de bénéficier de l'avantage de cette solidité. Pour ce qui est des NTC, ils seraient en charge de propriétés mécaniques extraordinaires. De nombreux calculs théoriques et mesures expérimentales ont montré l'extrême résistance et rigidité des nanotubes de carbone.

Les premiers résultats estimés par simulations en ce qui concerne les propriétés mécaniques des NTC, révèlent un module de Young élevé comparable à celui du graphite

En recourant à un modèle empirique, Lu. [54] envisage un modèle de Young d'environ 1TPa pour les nanotubes. Il montre ainsi l'indépendance du module de Young par rapport aux caractéristiques géométriques spécifiques et types de nanotubes.

Soulignons que d'autres essais ont mis en relief l'influence qu'exerce le diamètre et la structure sur le module de Young des nanotubes de carbone. Dans un article, Sears et Batra [55] ont présenté un récapitulatif de ces simulations sur les propriétés mécaniques des NTC. Cette synthèse montre des valeurs relevées pour le module de Young situées entre 0,5 et 5,5 TPa. Cette dispersion a été expliqué par les différentes valeurs d'épaisseur des feuillets des nanotubes utilisées dans ces simulations.

Certes, la dimension nanométrique des NTC entrave l'étude de leurs propriétés mécaniques vu les importants moyens techniques de microscopie nécessaires pour leurs caractérisations.

Les premières expérimentations ont été menées sur des nanotubes multi-parois (MWNT) élaborés par arc électrique. Etant donné qu'il n'y avait que de petites quantités disponibles, prendre des mesures précoces à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) était inéluctable. La première expérience sur la mesure du module de Young a été dirigée par l'équipe Treacy et al. [56] en 1996. L'observation des vibrations thermiques en fonction de la température, en utilisant un MET a révélé des valeurs du module de Young comprises entre 0.41 et 4.15 TPa. En 1999, Poncheral [57] a induit des vibrations électromécaniques résonantes, le résultat étant des valeurs de modules entre 0,7 et 1,3 TPa. Falvo et al. [58] quant à eux, ont mis en exergue la grande flexibilité de ces tubes en observant le pliage réversible des nanotubes ayant un rayon de courbure d'environ 25 nm. Précisons que la première mesure directe a été prise par Wong et al. [59] en 1997. En effet, ces derniers ont fait recours à un microscope à force atomique (AFM) afin d'évaluer la rigidité d'un MWNT synthétisé par arc électrique fixé à la pointe. Ils ont pu faire une estimation du module de Young moyen de 1.28 TPa ainsi qu'une contrainte de courbure de 14 GPa. Le recours au microscope à force atomique (AFM), a permis à Salvetat et al. [60] aussi de mesurer un module de Young moyen de 810 GPa pour un nanotube multicouche (MWNT) synthétisé par arc électrique. Cependant, Yu et al. [61] ont effectué les mesures finales. En 2000, après avoir pu réaliser des mesures contrainte-déformation pour des MWNTs individualisés en recourant à un microscope électronique pour une variété de tubes, les valeurs obtenues ont été de l'ordre de 0,27-0,95 TPa. Les nanotubes de carbone présentent par ailleurs une grande résistance à la traction. La même équipe a fait une évaluation de cette résistance en sollicitant un MWNT entre deux pointes d'un AFM [61]. La force par unité de surface nécessaire pour induire la rupture en traction des nanotubes connue par la contrainte à la rupture est située entre 11 et 63 GPa.

En raison des difficultés que présentent les manipulations, les mesures sur SWNTs ont nécessité plus de temps. La première mesure AFM sur des SWNTs a été réalisée par Salvetat et al. [62],

ils ont observé un module d'Young d'environ 1TPa pour de petits diamètres, néanmoins, les propriétés qui ont été relevées sont celles de faisceaux de SWNTs (difficile à prendre à titre individuel) ce qui a pour conséquence une chute des caractéristiques mécaniques. Yu et al. [61] ont mesuré les propriétés de traction des faisceaux par la même méthode que celle employée pour leur étude des MWNTs. Le résultat était des modules entre 0,32 et 1,47 TPa et des contraintes à la rupture comprise entre 10 et 52 GPa.

A la lumière de ces valeurs, il est clair que les valeurs les plus pertinentes du module d'Young ont été obtenues pour des SWNTs de haute qualité et sur des MWNTs produits par arc électrique. En nous référant à ce qui a été vu précédemment, la méthode CVD donne des MWNTs avec plus de défauts, par conséquent, les valeurs de module d'Young sont plus faibles [63]. On peut donc déduire que les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone peuvent être influencées par les types de défauts existant sur le nanotube et à leur concentration.

III.4.2 Propriétés électriques

Outre leurs propriétés mécaniques considérables, les nanotubes de carbone révèlent aussi des propriétés de conduction électrique particulières. Tel qu'évoqué précédemment, leur structure leur attribue la qualité de bons conducteurs électriques. Les performances électriques des nanotubes de carbone sont fortement dépendantes de leur chiralité et potentiellement de leur densité de défauts. Cela dit, selon leur chiralité, les SWNTs peuvent être métalliques, semi-métalliques ou semi-conducteurs [37], [38].

Soumis à différentes études, les nanotubes de carbone ont pu révéler un comportement métallique, cela est vérifiable à condition que n- m soit un multiple de 3 (0 inclus) [34]. Ainsi, les nanotubes de type armchair sont exclusivement métalliques, pour ce qui est des nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag, ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement de leur feuillet de graphène.

Plusieurs équipes de recherche ont entrepris la mesure de la conductivité électrique des MWNT. Ces initiatives se sont révélées assez ardues et ne s'effectuent généralement qu'en recourant à un microscope à force atomique et de deux ou quatre pointes permettant l'injection du courant ainsi que la mesure de la tension. Les conductivités électriques notées dans la littérature varient entre 10^4 et 10^7 S/m [32], [64]–[69].

Sur un plan totalement expérimental, les MWNT sont capables de conduire une très forte densité de courant de 10^7 à 10^{10} A.cm^{-2} [70], [71]. A température ambiante, La résistivité

mesurée d'un MWNT, est comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} Ω.cm [32]. En ce qui concerne des SWNT à comportement métallique, des approches théoriques trouvent une densité de courant électrique de 4. 10^{9} A.cm^{-2} [72]. Aussi Yao et al. [73] ont de leur côté prédis une densité de courant qui peut dépasser les 10^{9} A.cm^{-2} pour des SWNT métalliques d'environ 1nm de diamètre. Sa résistivité est de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm [74].

La variété des valeurs résulte dans un certain sens de la complexité et des incertitudes que peuvent entraîner de telles manipulations mais aussi, tel qu'évoqué précédemment, de la versatilité conséquente des propriétés électriques des nanotubes de carbone étant donné leur géométrie.

Les nanotubes se distinguent donc par leur faible densité associée à leur grande anisométrie. L'intérêt réside dans la diminution de la quantité de charge à incorporer afin de rendre le matériau conducteur. Le seuil de percolation devient ainsi très faible [75]. Bref, l'avantage visé des nanotubes de carbone est l'apport de la conduction électrique dans les polymères en n'utilisant qu'une très faible quantité de nanotubes en gardant initialement les propriétés de la matrice polymère.

III.4.3 Propriétés thermiques

Ce sont les structures cristallines du carbone qui détiennent les plus fortes conductivités thermiques de tous les matériaux. En effet, à température ambiante, le graphite montre des conductivités thermiques se situant entre 2000 et 4000 $Wm^{-1}K^{-1}$ pour des échantillons librement suspendus [76]–[78]. Cette conductivité assez importante a principalement pour facteur la rigidité de ces structures composées de liaisons covalentes de type sp^2 et sp^3 entre atomes de carbone ce qui facilite incontestablement la transmission de la chaleur par vibration des réseaux cristallins (phonons) [79].

Dans beaucoup de publications, des conductivités thermiques sont mises en exergue pour les nanotubes de carbone. En se référant à plusieurs publications relatives à ce sujet assez sensible, il est possible de relever des valeurs variées selon le type de nanotube, la méthode de mesure ou de modélisation.

Dans le cas d'un SWNT armchair, la conductivité thermique théorique a été calculée dans le sens longitudinal par Berber et al. [79] à température ambiante. Il a été observé une valeur voisine de 6600 $Wm^{-1}K^{-1}$ bien que la structure des nanotubes ait été considérée sans défaut. Cette donnée apparaît nettement supérieure à celle du graphite ou du diamant surtout si l'on sait

que ce dernier est connu pour être un excellent conducteur thermique (de 1000 à 2600 $Wm^{-1}K^{-1}$). D'autre part, Che et al. [80] de leur côté ont calculé une conductivité thermique longitudinale de l'ordre de 2980 $Wm^{-1}K^{-1}$ pour un SWNT isolé d'indices de chiralité (10,10) à température ambiante, en considérant les défauts structurels. Pour eux, les défauts exerçaient une grande influence sur cette grandeur qui est exposée à une chute de plus de 50 % si les calculs les prennent alors en considération. Ces valeurs théoriques « corrigées » confèrent plus de cohérence à des valeurs expérimentales.

Kim et al. [81] ont procédé à la mesure d'une conductivité thermique de l'ordre de 3000 $Wm^{-1}K^{-1}$ pour un MWNT isolé de 14nm de diamètre. Pop et al. [82] et Fujii et al. [83] quant à eux, ont mesuré des valeurs de 3600 $Wm^{-1}K^{-1}$ et 2000 $Wm^{-1}K^{-1}$pour un nanotube SWCNT isolé de 2,4nm et 9,8nm de diamètre, respectivement.

Il faut souligner que les nanotubes de carbone ne se trouvent jamais isolés mais regroupés en faisceaux par des interactions faibles de type Van der Waals de manière à former des pelotes ou des fagots. En se penchant sur ce regroupement de nanotubes, plusieurs expériences ont pu montrer une chute brutale de la conductivité thermique. Pour cela, des conductivités thermiques d'environ 200 $Wm^{-1}K^{-1}$et de 35 $Wm^{-1}K^{-1}$ont été respectivement mesurées pour des films composés de SWCNT alignés et non alignés par Hone et al [84]. Yi et al. [85] et Yang et al. [86] ont de leur côté rapporté des valeurs de 25 $Wm^{-1}K^{-1}$et 15 $Wm^{-1}K^{-1}$ pour des films massifs de MWCNT.

III.5 Applications

Bref, il apparaît donc que les caractéristiques remarquables des nanotubes de carbone leur confèrent une certaine attractivité, en ce qui concerne les applications de renfort mécanique et de conductivité électrique ainsi que thermique. Les caractéristiques se présentent comme telles: leur rapport d'aspect considérable, leur résistivité très négligeable, leur faible densité, leur conductivité thermique très élevée et leur module d'Young important. Cependant, elles restent à l'échelle individuelle et ne sont pas à l'abri des contraintes techniques qu'on se doit de dépasser pour être exploitables.

Par ailleurs, il est possible de les exploiter en tant qu'« additifs » à d'autres matériaux ce qui permettra assurément d'en améliorer les propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Cela dit, d'un point de vue mécanique, les NTC ont l'avantage de montrer très bonne rigidité outre leur extrême légèreté. En ajoutant des NTC dans des matrices polymères ou métalliques, on

peut obtenir des matériaux composites encore plus résistants tout en gagnant un poids considérable. Ces matériaux peuvent être par conséquent exploités dans les domaines de l'automobile ou de l'aéronautique.

Cette alliance entre ce qui relève du mécanique et la conductivité électrique des NTC ouvre la voie à la perspective de nouveaux matériaux aux propriétés combinées [87]. Par ailleurs, la conductivité électrique peut jouer un rôle de choix pour des matrices peu conductrices comme les matrices céramiques.

Enfin, ces différentes propriétés de conduction thermique font ainsi des NTC des facteurs très pertinents pour une application dans des matrices thermoélectriques et seraient exploitables dans des drains thermiques.

III.5.1 Application à l'aéronautique

Force est d'admettre que les constructeurs et les ingénieurs en aéronautique se sont penchés particulièrement sur les nanotubes de carbone plus particulièrement dans l'objectif de réduire le poids de matériaux, ce qui entraînera par conséquent la réduction de la consommation de carburant. Cela permettra également l'augmentation de la durée de vie du matériel et la résistance mécanique (moteurs, roues, essieu), la réduction du risque de décollement, l'empêchement de la corrosion. Par-là, il sera possible de réduire l'entretien, d'augmenter la résistance aux chocs et au feu et de réduire la corrosion

III.5.2 L'électronique

Aujourd'hui, la microélectronique compte parmi les domaines d'applications potentielles des nanotubes de carbone qui assistent à une nette progression vu la course perpétuelle vers la miniaturisation. L'on a pu, par conséquent, fabriquer des diodes de dimensions nanométriques en utilisant la propriété remarquable de semi conductivité des NTC. Par le dopage de la moitié d'un SWNT semi-conducteur de type p par du potassium, Zhou et al. [88] sont arrivés à la création d'une jonction p-n sur un seul nanotube.

Seidel et al. [89] ont été les premiers à exploiter la propriété remarquable des NTC de supporter de forts courants puis sont parvenus, en recourant à des SWNT alignés de mettre en place un transistor à effet de champ capable de délivrer un courant de l'ordre du mA. Celui-ci est en effet susceptible de commander des électromoteurs ou des LED. D'autres auteurs ont également réussi à réaliser des circuits logiques et des oscillateurs à base de transistors à effet de champ fabriqués par des NTC [90], [91].

Une autre propriété réellement bénéfique a suscité l'engouement mais aussi l'intérêt de beaucoup de chercheurs et est relative précisément à l'utilisation des NTC comme sources émettrices par effet de champ [92].

Compte tenu de leur structure nanométrique, leur conductivité électrique assez importante, leur stabilité chimique, les NTC s'avèrent être le meilleur substitut aux matériaux présents actuellement dans la construction de canons à électrons relatives à différentes applications, source de lumière pour écrans plat, les microscopes électroniques, source de rayons X, etc.

III.5.3 Le stockage d'énergie

De nombreux facteurs comme une géométrie creuse, un grand rapport d'aspect et de bonnes propriétés mécaniques ont incité à l'étude de l'utilisation de ces nanotubes de carbone dans le stockage des gaz et en particulier l'hydrogène. De surcroît, cette initiative a été boostée notamment suite aux déclarations du laboratoire national des énergies renouvelables américain (NREL) qui précisaient que les NTC pourraient stocker jusqu'à 8% de leur masse en hydrogène [93], [94], alors que le département d'énergie américain a fixé une limite de 6,5 % pour une éventuelle utilisation dans le domaine automobile. Il faut reconnaître que le stockage d'hydrogène part du fait d'être conscient que cela présente un grand enjeu économique étant donné qu'il reste le problème majeur, véritable écueil devant le développement des nouveaux véhicules qui utilisent les piles à combustible. L'emploi des NTC permet désormais de fabriquer des conteneurs de petites dimensions (faible poids) mais se caractérisant par de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, la capacité réelle du stockage d'hydrogène avec les NTC reste un sujet à controverses puisque des pourcentages massiques variant entre 1,5 et 67% ont été rapportés [94]–[96].

Ajoutons aussi que les batteries à base d'ions de lithium semblent se faire une place de privilégiée puisqu'elles détiennent les meilleures performances (légèreté, capacité de stockage) et les recherches se poursuivent pour les développer et les perfectionner. Plusieurs recherches effectuées ont souligné qu'il était possible d'améliorer la capacité de ces batteries en utilisant des anodes à base de nanotubes de carbone [97], [98].

III.5.4 Les capteurs

Aujourd'hui, les NTC et grâce à leurs propriétés exceptionnelles, déploient un potentiel de développement de nouvelles techniques d'imagerie, de mesure et de détection mises en œuvre dans la recherche moderne. Leur grande rigidité mécanique et leur dimension nanométrique ont

permis la réalisation de pointes de microscope à force atomique à base de NTC pouvant se substituer aux pointes pyramidales à base de silicium utilisées actuellement.

Des caractéristiques comme la longueur des NTC et leur faible diamètre facilite le sondage des fissures plus étroites sur les surfaces et d'aboutir alors à une meilleure résolution que les pointes actuelles. L'utilisation des pointes en NTC a aidé l'équipe de Cheung et al. [99], pionnière dans ce domaine, à sonder avec une bonne résolution la structure des protéines tandis que les autres types de pointes ne pouvaient pas distinguer ces structures.

Grâce à l'utilisation des NTC pour la détection des espèces chimiques ou biologiques, il est possible d'obtenir un grand nombre d'applications potentielles. De nombreuses réalisations pratiques dans la détection des gaz, à l'instar d'un détecteur de NO pouvant contrôler l'asthme, construit à base d'un transistor à effet de champ utilisant un canal à base de SWNT [100]. Il est également à mentionner d'autres applications similaires dans le domaine biologique. Toujours dans le cadre de changement de conductivité électrique, Besteman et al. [101], sont parvenus à mettre en place, à l'aide d'un SWNT semiconducteur fonctionnalisé placé entre deux électrodes, un détecteur de glucose.

III.5.5 Matériaux composites : NTC/polymère

Un rapide retour à la littérature publique montrera que les nanotubes de carbone ont été intégrés dans plusieurs types de polymères aussi bien thermoplastiques, que thermodurcissable ou encore mixtes. Ces travaux ont mis en exergue l'amélioration des propriétés mécaniques des matrices polymères par l'incorporation des nanotubes de carbone. Dans ce contexte, Cadek et al. [102] ont relevé une augmentation du module de Young et de la dureté par des facteurs respectifs de 1,8 et 1,6 en introduisant 1% en masse de MWNT dans un polymère de type PVA (alcool polyvinylique) par la technique de la voie fondue. Cette même équipe a enregistré, quatre ans après, une amélioration d'un facteur 5 du module de Young avec ce même nanocomposite et a souligné l'effet de la dispersion et de la cristallisation du polymère sur l'amélioration des propriétés mécaniques [103]. Plusieurs chercheurs se sont également penchés sur l'étude d'autres composites à base de polymère comme, le polyéthylène, le polystyrène et le nylon. Qian et al. [104], de leur côté, ont également rapporté une amélioration de la dureté de 42% et de la résistance à la traction de 25% pour un composite polymère à base de polystyrène intégrant 1% en masse de MWNT. Quant à Haggenmueller et al. [105], ils ont aussi observé une amélioration du module de Young (environ 450%) d'un composite à base de polyéthylène pour une inclusion de 20% en masse de SWNT [105] ainsi qu'une augmentation

du module d'élasticité d'environ 162% pour 2% en masse de SWNT, pour ce qui est d'un composite à base de nylon.

Il serait judicieux de souligner que pour les NTC mono paroi (SWNT), ils présentent une surface spécifique supérieure à celles des NTC multi paroi (MWNT). Cela dit, ils ne sont pas faciles à disperser dans les polymères et notamment les thermodurcissables [106], [107]. Les NTC double paroi (DWNT) sont en fait une sorte de compromis entre ces deux types de nanotubes de carbone. La problématique qui se pose est la mise en place de nanocomposites tel qu'existant dans la littérature. Cela correspond, en fait, à la dispersion homogène et l'amélioration de l'interface entre les NTC et la matrice, ce qui concerne éventuellement l'orientation de ces derniers.

III.6 Voies de préparations des composites à base de CNT

Il est certain que la méthode d'élaboration est déterminante si on objective des matériaux performants jouissant de propriétés mécaniques, électriques et thermiques considérables. Pour cela, plusieurs stratégies d'élaboration ont été développées et perfectionnées parmi les quelles, les plus prisées sont aujourd'hui la dispersion physique par voie solvant [108], la dispersion par voie fondue [109] et la polymérisation in situ en présence des NTC [110].

III.6.1 Dispersion physique par voie solvant

Grâce à ses caractéristiques en termes d'efficacité et de capacité, la voie solvant est incontestablement la plus utilisée pour obtenir des composites. Celle-ci passe par trois étapes : dans un premier temps, disperser les NTC en solution, après les mélanger avec le polymère souhaité et enfin précipiter le polymère ou évaporer le solvant et obtenir le composite final [111]. Il est possible pour les nanotubes de s'agglomérer entre eux. L'intérêt réside ici en ce que l'agitation des nanotubes dans un solvant concourt à rendre plus facile leur désagrégation ainsi que leur dispersion [111]. Seulement, l'inconvénient est la difficulté de cette méthode à s'adapter à une production industrielle. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le solvant utilisé peut agir sur les propriétés mécaniques du nanocomposite tel que l'on montré Khan et al. [112].

III.6.2 Dispersion par voie fondue

Cette méthode apparaît plus directe et moins contraignante, elle ne nécessite ni solvant ni à priori d'agent dispersant. L'obtention de composites nécessite simplement d'introduire les nanotubes de carbone dans une matrice polymère à état fondu. Cette méthode s'accommode à tous les polymères thermoplastiques, ce qui n'est pas le cas de la voie solvant où le polymère

doit être soluble. Il est par là possible de mettre en forme directement des composites en recourant à des méthodes industrielles comme le moulage, l'extrusion ou la compression. Soulignons que l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'ajouter des nanotubes peut causer une forte augmentation de la viscosité du polymère, l'on se trouve alors obligé d'appliquer des taux de cisaillement plus importants pour la mise en forme et cela entraînera inévitablement la dégradation du polymère.

III.6.3 Polymérisation in-situ

Les récentes études se sont intéressées principalement à la polymérisation in situ par le recours de nanotubes pour la préparation de matériaux composites. L'objectif est de procéder à une polymérisation du polymère étant la matrice en présence des nanotubes de carbone. Généralement, la polymérisation in situ peut être utilisée pour la préparation de presque tous les composites polymères contenant des nanotubes de carbone pouvant être liés de manière covalente ou non covalente à la matrice polymère [111]. Le côté avantageux est que cette technique permet la préparation de composites à des concentrations supérieures de NTC. De plus, son efficacité est prouvée dans la préparation de polymères insolubles et thermiquement instables, généralement difficilement soumis aux modes de fabrication de composites NTC/polymère par mélange mécanique. Par ailleurs, selon la manière dont se déroule la réaction, le risque d'un lien covalent d'une partie du polymère aux nanotubes reste possible tout comme le transfert de contrainte important dû aux interactions fortes, voire covalentes entre le polymère et les nanotubes.

Bref, il apparaît donc, à la lumière de ces résultats de la littérature que ce dernier procédé est le plus adéquat à la dispersion de NTC dans des résines époxydes.

IV. Graphène : structure, propriétés et applications

IV.1 Histoire du graphène / Découverte du graphène

C'est en 1947 que la première étude théorique relative au graphène a été menée. En effet, Wallace avait procédé au calcul de la structure de bande [113], plus tard, en 1956, un modèle est mis en place par McClure relatif à la fonction d'onde des électrons dans le graphène [114]. Dans les années 80, Semenoff réussit à démontrer théoriquement la soumission des électrons du graphène à une équation de Dirac pour des fermions de masse nulle [115]. Sur le plan expérimental, Boehm effectue en 1962 la première synthèse de graphène. Cela dit, il entreprend une réduction chimique et thermique d'oxyde de graphite [116]. En 1968 Morgan et Somorjai

dissocient de l'hydrocarbures sur du platine et remarquent alors la formation de plans de graphène par dissociation d'hydrocarbures sur du platine, c'est alors la première synthèse de graphène par croissance supportée [117]. En procédant à une ségrégation d'atomes de carbone implantés dans des métaux tels que le nickel, le cobalt ou le palladium [118], [119], il a pu être relevé des plans de graphène. Par ailleurs, le chauffage de substrat métallique entraîne la précipitation de carbone à la surface et la formation de graphène. Il faut préciser que son épaisseur varie selon la température. Aussi, le chauffage de cristal de carbure de silicium , en 1975, a permis l'apparition d'une autre grande technique de fabrication de graphène par croissance supportée [120].

Néanmoins, 2004 a été marquée par un événement marquant de l'histoire du graphène suite à la publication des travaux de Novoselov et al. [121]. Ces derniers réussissent à obtenir du graphène en recourant à l'exfoliation mécanique qui consiste à isoler des feuillets de graphène recueillis à partir du graphite massif en utilisant un ruban adhésif. Ils répètent alors l'opération jusqu'à obtention de graphite de plus en plus fin et finalement de graphène monocouche. Ils identifient ensuite le graphène par microscopie à force atomique et par microscopie optique et en se basant sur ces échantillons, ils remarquent que le graphène possèdent des propriétés exceptionnelles. Le graphène est doté de la particularité de transporter des électrons, même à forte mobilité, dans le plan. Cette potentialité du graphène, reconnue dans de nombreux travaux a été saluée et récompensée par le prix Nobel de physique en 2010 et lui confèrera une grande valorisation de la part des chercheurs. Il est important de souligner que le graphène donne lieu à un travail de recherche de grande envergure, tant fondamental qu'appliqué notamment quand il s'agit de cerner ses propriétés particulières mais aussi afin de développer les méthodes de synthèse classiques, en mettre en place de plus récentes et développer des applications.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'énoncer les propriétés du graphène, puis de passer en revue les nombreuses applications qui lui en sont conséquentes. Nous tâcherons également de nous pencher sur les principales méthodes de synthèse du graphène et d'expliciter puis comparer les structures qui lui sont reliées.

IV.2 Structure du graphène

Le graphène se présente comme un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone dont l'épaisseur est monoatomique. Les atomes suivent un agencement réseau en nid d'abeilles, Fig.I. 19. C'est en 2004 qu'a été entreprise l'isolation de ce matériau bidimensionnel. Novoselov en collaboration avec Geim [121] ont en effet recouru à la technique d'exfoliation

mécanique par l'utilisation d'un ruban adhésif à partir d'un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG).

Le réseau cristallin de graphène se définit comme un réseau hexagonal comportant un motif de deux atomes (A et B) par maille élémentaire ou encore comme deux sous-réseaux hexagonaux, l'un d'atomes A et l'autre d'atomes B. Une distance de a_{c-c}~ 1,42 sépare les deux atomes de carbone A et B. C'est la distance carbone-carbone qu'on retrouve dans les structures hybridées sp^2, et la norme des vecteurs de base ($\overrightarrow{a_G}$ et $\overrightarrow{b_G}$) du réseau sont exprimées par $\overrightarrow{a_G}$= $\overrightarrow{b_G}$= 2.46 Å [122].

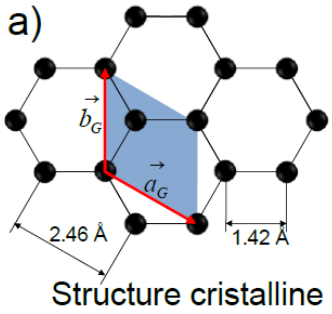


Fig.I. 19: structure cristalline de graphène.

Il serait judicieux de souligner que le graphène n'est pas exempt de défauts structuraux même si sa basse dimensionnalité a tendance à diminuer le nombre d'imperfections qui pourraient apparaître. On peut à titre d'exemple affirmer que le plan de graphène n'obéit pas systématiquement à la structure où les atomes sont regroupés en hexagones pour en faire des défauts de Stone-Wales, Fig.I. 20. Il est question des défauts de Stone-Wales lorsque quatre hexagones sont remplacés par deux pentagones et deux heptagones à cause de la rotation d'une des liaisons.

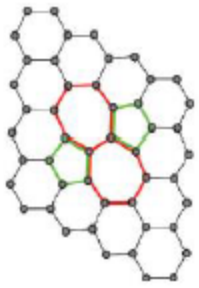


Fig.I. 20: Défaut de Stone-Wales dans un plan de graphène [125].

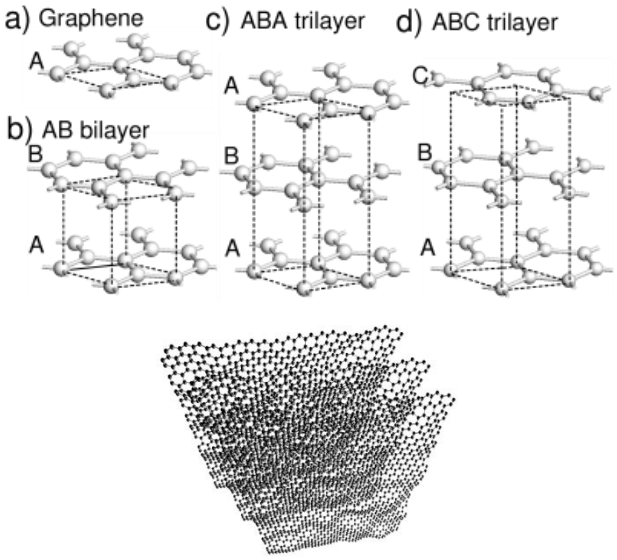
Il nous est possible de relever des lacunes de différents types (simples et doubles) qui peuvent varier entre les dislocations, les adatomes et les impuretés de substitution qui ne sont pas sans modifier les propriétés physiques du graphène. Il est nécessaire de rappeler que la réactivité

chimique du graphène est en phase d'augmenter lors des liaisons pendantes venant de quelques lacunes [123].

Obtenir un plan de graphène s'avère donc une tâche peu aisée, par ailleurs, dans la littérature, les méthodes de synthèse ne conduisent qu'à plusieurs plans empilés nommés graphène. Cela expliquerait dans un certain sens que les matériaux carbonés à caractère bidimensionnel comportent une terminologie spécifique[124]. Nous présentons dans ce qui suit les différentes structures du plan de graphène unique :

- Graphène bilayer ou trilayer : se dit de toute structure en suspension libre ou reposée sur un substrat. Celle-ci présente un empilement de deux ou trois plans de graphène dont la dimension latérale est assez large.
- Few-layer graphene (FLG) : même définition mais pour un empilement de deux à cinq plans
- Multi-layer graphene (MLG) : même définition mais pour un empilement de six à dix plans

Initialement, le graphène consiste en un plan d'atomes de carbone, soit une structure en 2D. En contrepartie, l'empilement de plusieurs couches de graphène allant jusqu'à 10 couches constituant la notion de graphène multicouche est choisie dans la littérature. Lorsque l'empilement dépasse 10 feuillets, il est appelé graphite, Fig.I. 21.



(FLG)

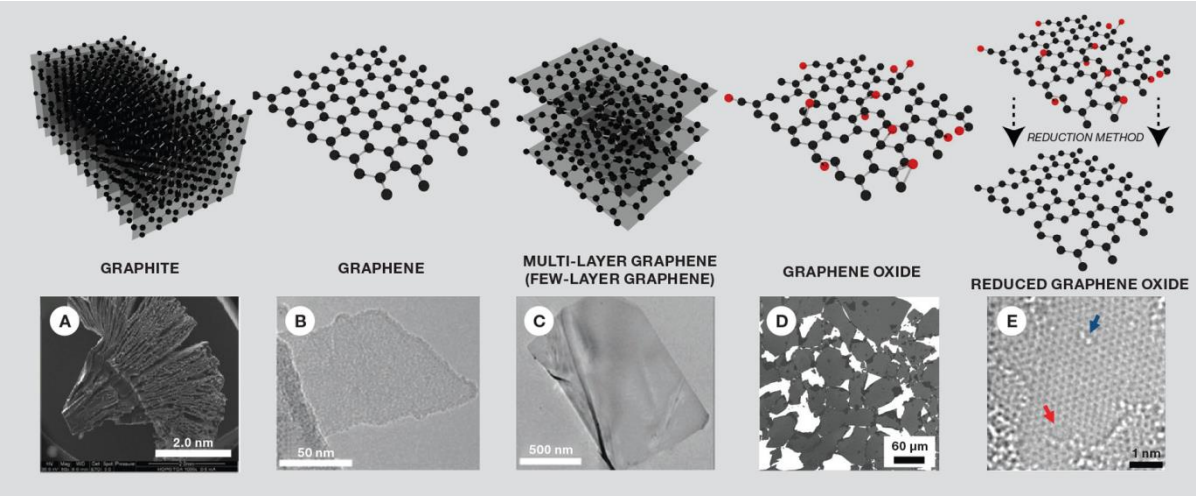


Fig.I. 21: les différentes structures du plan de graphène.

IV.3 Méthodes de synthèses du graphène

Depuis quelques temps, beaucoup d'études ont été déclenchées suite à la découverte des propriétés du graphène, l'objectif étant principalement le perfectionnement de nouvelles méthodes de production du graphène. Compte tenu de ses nombreux avantages, le graphène reste difficile à exploiter vu les défaillances pouvant être occasionnés par sa fabrication. Il semblerait qu'aujourd'hui, la priorité est la mise en place d'une méthode de production à l'échelle industrielle mais en maintenant les propriétés intrinsèques du graphène. La partie suivante de notre travail sera une description des quatre principales techniques d'obtention du graphène présentes dans la littérature.

IV.3.1 Exfoliation mécanique

Dans cette technique, connue aussi par l'appellation exfoliation mécanique ou clivage micromécanique, le principe consiste en la séparation de façon mécanique d'un feuillet de graphène, l'origine étant un graphite pyrolytique massif hautement orienté (HOPG). Vu qu'il y existe une faible interaction de type Van der Waals entre les feuillets de graphène, il est possible, grâce à un ruban adhésif, d'isoler une monocouche de graphène,Fig.I. 22. Novoselov et al. [121] ont pu banaliser et diffuser cette méthode de collage puis décollage d'un ruban adhésif sur du graphite pour obtenir au final quelques couches de graphène. Répéter successivement cette opération permet d'obtenir finalement du graphène monocouche.

La particularité principale de ce graphène obtenu est sa grande qualité car présentant peu de défauts et cela n'est pas sans générer des propriétés électroniques extrêmement louables pour la recherche. D'autre part, l'exfoliation mécanique se caractérise par son faible coût d'autant plus qu'elle ne nécessite pas d'équipement, tandis que l'obtention d'une série de films de graphène identiques s'avère difficile, d'où cette méthode reste très limitée pour la production à grande échelle. Ajoutons aussi que dans les laboratoires, l'exfoliation mécanique reste très utilisée que ce soit en ce qui concerne l'étude des propriétés fondamentales du graphène ou la réalisation des dispositifs optiques et électroniques où le graphène de qualité est impératif.

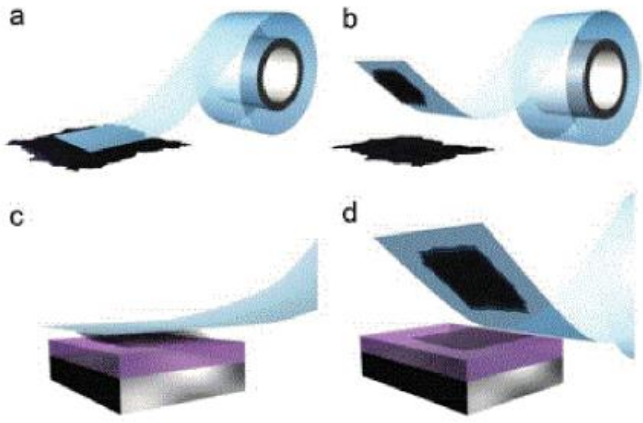


Fig.I. 22: Les étapes de synthèse du graphène par exfoliation mécanique.

IV.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Il est possible, à partir de dépôt par CVD d'hydrocarbures sur des substrats métalliques de booster la croissance de graphène. Il faut préciser que cette méthode était adoptée avant même l'intérêt suscité par le graphène cependant son utilisation pour ce but n'était pas diffusée. Par

ailleurs, d'autres types de substrats métalliques ont eu un réel succès tels que : le nickel (Ni) [125]–[127], le cobalt (Co) [128],[129], le platine (Pt) [130], et le cuivre (Cu) [131]. Aujourd'hui, du fait de la qualité du graphène produit, le coût financier et les propriétés mécaniques, le cuivre reste le métal le plus sollicité.

L'on cherche par cette technique à obtenir un film de graphène en utilisant comme source une source gazeuse (méthane, éthane, propane) (Fig.I. 23 (a)) [132][133], liquide (l'éthanol, le méthanol, le propanol) [134] ou d'un précurseur solide qui contient le carbone telle est le cas du polyméthacrylate de méthyle (Fig.I. 23 (b)) [135], [136].

La croissance en phase vapeur correspond généralement à l'introduction des sources de carbone couplées à l'hydrogène dans un four dont la température s'élève à peu près à 1000 °C. Pendant la réaction, la source hydrocarbonée observe une décomposition qui entraîne la production des espèces de carbone actif (Fig.I. 23 (a)) sur un substrat métallique (ex. Cu, Ni) ou semi-conducteur (ex. Ge/Si)[133], [137].

Les espèces obtenues observent alors une nucléation et recouvrent la surface du substrat avec ou sans catalyseur pour former le graphène. Des études ont montré qu'à une température environnant les 800 °C, les précurseurs liquides sur des substrats de Cu, peuvent donner de larges films uniformes de graphène présentant une très haute qualité [134].

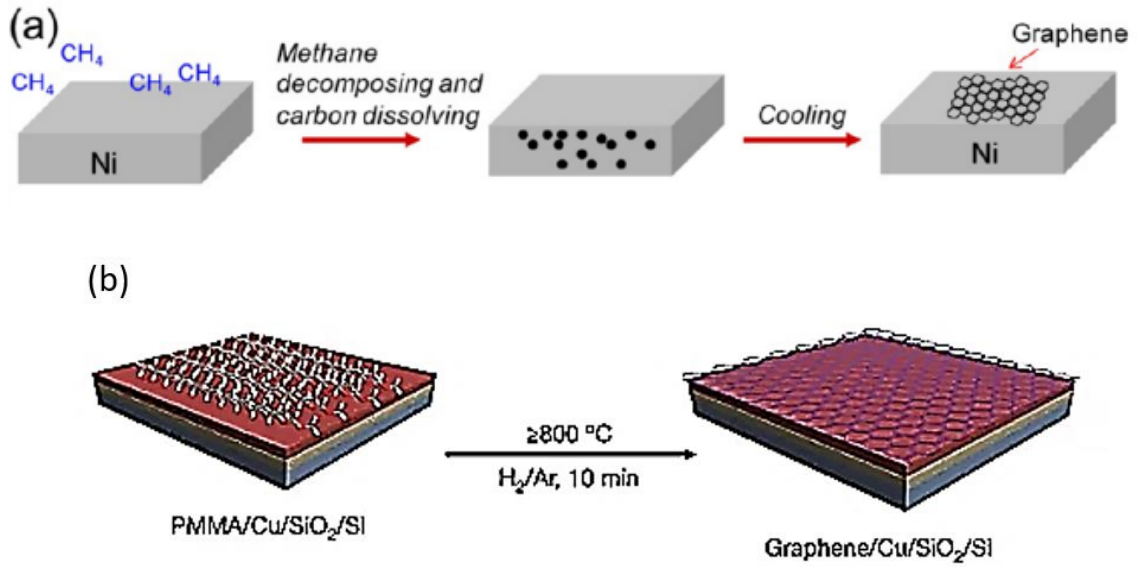


Fig.I. 23: Croissance du graphène (a) sur du nickel à partir du méthane[140] (b) à partir du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [137]

Le côté avantageux de cette technique est son coût raisonnable et son caractère reproductible. De plus, en termes de quantité la surface de graphène réalisée est plus importante car supérieure de plusieurs dizaines de centimètres carrés si on la compare à la méthode de l'exfoliation

mécanique. Tout bien considéré, la taille de la feuille métallique peut entraver son introduction dans l'enceinte sous vide et peut donc présenter un facteur limitant pour cette méthode.

Il serait judicieux de préciser qu'autant de facteurs comme la température, la pression, la source de carbone, le gaz tampon et le substrat sont capables d'influencer la qualité de la formation du graphène [138]–[142].

Certes, cette méthode n'est pas exempte de gênes surtout lorsqu'on sait que tous les métaux acceptant le dépôt par CVD ne sont pas rentables pour l'industrie et il est donc impératif d'effectuer un transfert.

Il est à souligner que le transfert modifie les propriétés du graphène et n'est pas sans entraîner plusieurs défauts dans sa structure et diminuer ses propriétés de conduction. De plus, cela implique l'utilisation de solvants et ainsi, une augmentation du coût de production de ce graphène. En dépit de ce fait, l'équipe de Bae et al. [143] a pu en 2010 réaliser des progrès technologiques considérables par le transfert de graphène à partir d'un dépôt de CVD avec le maintien des mêmes propriétés électriques actuelles.

IV.3.3 Croissance épitaxiale du graphène sur du carbure de silicium (SiC)

La croissance épitaxiale sur carbure de silicium, aussi connue sous le nom de décomposition thermique de SiC [144], est une méthode s'apparentant à la CVD. La technique est d'obtenir du graphène par décomposition thermique d'un cristal de SiC (très pur) à plus de 1000°C [145]. Sous l'effet de la chaleur du four, il y a évaporation des atomes de silicium, ce qui produit un réarrangement des atomes de carbone à la surface pour former au final une ou plusieurs couches de graphène épitaxié,Fig.I. 24. Les films obtenus se caractérisent par leur bonne qualité et une taille supérieure à 50 µm [146].

Contrairement à la méthode CVD, grâce à ce procédé, les films sont directement disponibles sur substrat isolant (SiC) ce qui permet de ne plus passer par l'étape de transfert. Il faut cependant remarquer que bien que les coûts de production ne soient pas négligeables, les rendements ne sont pas satisfaisants et ce, en raison du prix des substrats SiC. Il apparaît donc que cette technique n'est pas efficace pour la préparation de graphène en termes de quantité même si le matériau formé obtient des applications dans l'élaboration de transistors, semi-conducteurs et autres systèmes électroniques de haute fréquence [147].

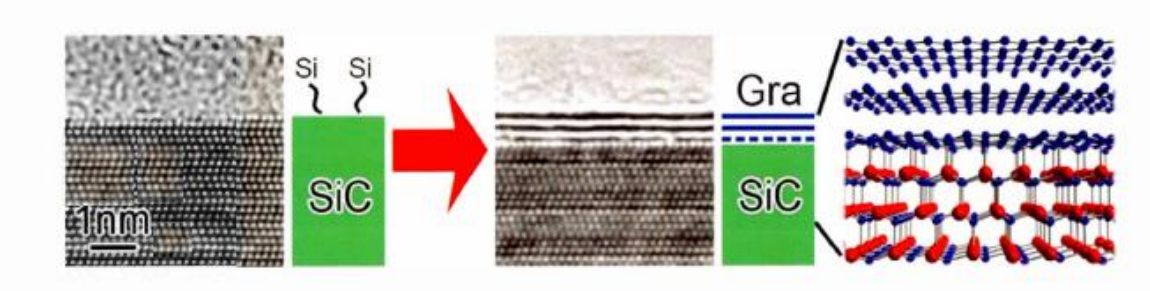


Fig.I. 24: synthèse du graphène par décomposition thermique du SiC[151].

IV.3.4 L'exfoliation du graphite en solution

Tout bien considéré, il s'avère que par les multiples avantages qu'elle englobe, l'exfoliation du graphite en solution ne cesse de susciter les travaux et recherches [148]–[151]. Par une production considérable de graphène, son coût réduit, la facilité de stockage mais aussi d'intégration dans une chaîne en réalisant des dépôts part la méthode d'impression, spray ou autres, elle a en effet tous les atouts lui permettant de se prêter à l'utilisation du graphène dans l'industrie. Cette technique se résume dans la dispersion du graphite dans un solvant et la séparation des feuillets en recourant à une assistance énergétique, généralement par l'emploi d'ultrasons. Il faut noter que, comparé à l'oxyde de graphite, les espaces inter-feuillets sont quasiment négligeables dans le graphite, ce qui n'est pas sans rendre l'exfoliation plus difficile. Par ailleurs, l'utilisation d'agents d'intercalation et de surfactants entraîne l'augmentation de l'espace entre les couches dans le graphite. Il est à souligner l'importance du rôle des surfactants pour l'exfoliation et la stabilisation du graphène dans les solvants polaires, notamment dans l'eau (Fig.I. 25).

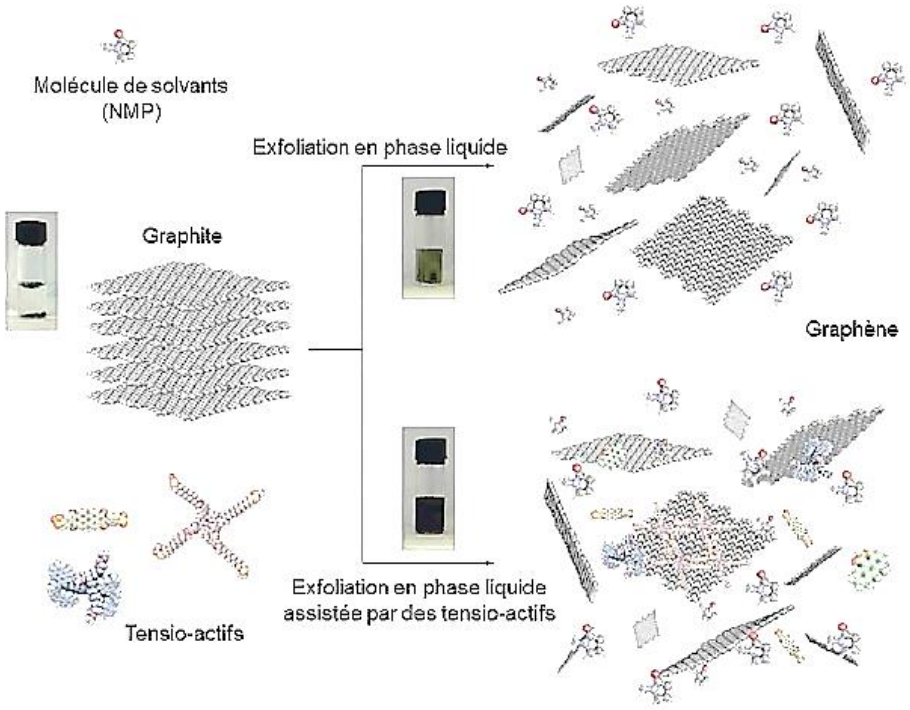


Fig.I. 25: Méthode d'exfoliation du graphite en solution en présence ou non de surfactants [156].

IV.4 Propriétés du graphène

IV.4.1 Propriétés mécaniques (aligner les sous-titres)

Certes, initialement les chercheurs ont opté pour des méthodes de simulation numériques telles que les techniques de simulation atomistique. L'objectif était principalement de cerner les propriétés mécaniques du graphène monocouche entraînant une prédiction du module de Young supérieur à 1 TPa. Cela dit, des calculs ab initio recourant à la méthode DFT ("Density Functional Theory") conduisent à des valeurs de module d'Young E situées entre 1.029 et1.24 TPa [152]–[158].

Sans doute à cause de ses dimensions assez minimes, il n'existe que très peu de données expérimentales sur la mécanique du graphène. Ainsi, ce n'est que grâce à une technique de nano-indentation par microscopie à force atomique (AFM) que l'on a pu mesurer les propriétés d'élasticité et de résistance à la rupture d'une monocouche de graphène [159]. Un monofeuillet de graphène d'épaisseur 0.335 nm sans défaut présente alors un module d'Young de 1 TPa, une contrainte intrinsèque de 130 GPa et une résistance intrinsèque de 42 N.m^{-1} [160], 100 fois supérieure à celle de l'acier [161]. L'on peut considérer la résistance intrinsèque comme la contrainte maximale susceptible d'être supportée par un matériau tiré ou étiré avant de se

rompre. Du fait qu'il est un matériau fin et résistant, le graphène est très utilisé car viable pour la fabrication de matériaux composites les plus résistants.

IV.4.2 Propriétés électroniques

Grâce à sa bande interdite énergétique nulle [162]–[164], le graphène est considéré comme un matériau semi-conducteur. Cette propriété fait de lui un conducteur transparent idéal puisque la transparence et la faible résistance sont nécessaires [165]–[167].

En effet, vu la structure électronique spécifique au graphène, il jouit de propriétés électroniques exceptionnels, plus particulièrement sa très grande mobilité électronique. Dans le cas de graphène monocouche obtenu par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes [61], A température ambiante, celle-ci peut atteindre les $\mu \approx 230\ 000\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, ce qui correspondrait à environ 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium, s'agissant du graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes[168]. La valeur de la mobilité peut être fortement influencée des propriétés structurales du graphène (présence de ridules ainsi que de défauts, nombre de couches obtenues) et son environnement (nature du substrat utilisé). Par ailleurs, si l'on veut établir une comparaison, pour du graphène monocouche qui a subi une exfoliation par méthode mécanique déposé par la suite sur un substrat de silicium, on peut noter que la mobilité électronique à température ambiante est de l'ordre de $\mu \approx 15\ 000\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [169]. Déposé sur un substrat de nitrure de bore hexagonal (hBN), la mobilité électronique est d'environ $\mu \approx 100\ 000\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [170]. Par ailleurs, l'ordre de grandeur de la mobilité électronique d'un film de graphène majoritairement monocouche et déposé sur un substrat de silicium à température ambiante se situe entre $\mu \approx 5\ 000$ et $15\ 000\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [131], [171] en ce qui concerne le graphène obtenu par CVD sur métal. Dans le cas d'un film multicouches, produit par la méthode CVD sur nickel, les valeurs se situent entre $\mu \approx 200\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $\mu \approx 3500\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [127], [142].

Le graphène a de surcroît la particularité de montrer des phénomènes quantiques aux propriétés spécifiques, nous citons l'effet Hall quantique anormal, pouvant être perçu même à température ambiante [172], [173] ou l'effet tunnel de Klein [174], [175].

IV.4.3 Propriétés thermiques

Chronologiquement, Balandin et al. [176] sont les premiers à avoir expérimenté la conductivité thermique du graphène monocouche. Au moyen d'un dispositif qui utilise la spectroscopie Raman, l'on a pu cerner les propriétés thermiques du graphène suspendu. Par ailleurs, la position de la bande G du graphène a pu être mesurée en procédant à la variation de la puissance

du laser. La position de cette bande subirait une variation linéaire selon la température. Signalons aussi que la valeur de la conductivité thermique est obtenue par l'évolution de la température du graphène, elle-même déterminée par la puissance apportée par le laser. Il est important de préciser, à ce stade, que la conductivité thermique du graphène est élevée, aussi, une feuille de graphène en suspension obtenue par exfoliation mécanique présente des valeurs de conductivité thermique extrêmement élevées, allant de de (4840±440) à (5300±480) W/mK, alors que la prévision théorique de la conductivité thermique à la température ambiante du graphène est supérieure à 6 000 W/mK [79]. En effet, il est indéniable que les conductivités thermiques des formes allotropiques du carbone sont toutes très élevées, cependant, celle du graphène reste la plus élevée des matériaux connus jusqu'à présent. Cela pourrait donc expliquer que les propriétés thermiques remarquables du graphène est un facteur avantageux en ce qui concerne les applications électroniques étant donné qu'il établit le graphène comme un excellent matériau pour l'évacuation thermique.

IV.5 Applications

A ce stade de notre étude, nous nous contenterons d'un bref exposé portant sur les domaines d'applications, avouons-le, assez variés. Aussi, les alternatives d'applications du graphène sont nombreuses, surtout dans le domaine de l'électronique, du stockage d'énergie et des matériaux composites. Nous tâcherons d'expliciter dans ce qui suit quelques domaines applicatifs porteurs à ce jour.

IV.5.1 Le graphène pour l'électronique

La particularité du graphène réside en ce qu'outre sa conductivité, il intègre à la fois plusieurs qualités puisqu'il est flexible, résistant transparent et par là ambitionne à réellement impacter l'industrie de l'électronique. En effet, ce simple nanofeuillet d'atomes de carbone en nid d'abeilles permet la conception de différents dispositifs comme les transistors fabriqués à partir du silicium, les téléphones intelligents souples et très résistants ainsi que des fenêtres intelligentes [177]. La conception de nouveaux appareils électroniques avec des écrans tactiles (Fig.I. 26 (a)) [178], des écrans flexibles à circuits souples (Fig.I. 26 (b)) [179], résistants et transparents et des diodes électroluminescentes organiques (OLED) se développe de plus en plus [167].

Par ailleurs, plusieurs travaux ont abouti à la mise en place d'une rétine artificielle basée sur le graphène (Fig.I. 26 (c)) pour être exploitée en tant que prothèse optique pour les personnes

présentant un handicap à l'œil [180]. Des chercheurs ont également montré le rôle considérable du graphène dans la nanoélectronique et ses apports dans ce domaine [181]–[184].

Fig.I. 26: Téléphones intelligents à écran (a) tactile [183] et (b) flexible [184] à base de graphène, (c) Capteur transparent représentant une rétine artificielle [185].

IV.5.2 Biologie et médecine

L'oxyde de graphène se présente comme un matériau hydrophile, il diffère du graphène «pur» en ce qu'il est susceptible de se disperser en milieu biologique. De plus, les fonctions qu'ils intègre à sa surface offrent l'opportunité de greffer différentes espèces chimiques. Il permet également la préparation de médicaments contre le cancer [185], ou l'introduction de matériel génétique dans des cellules défectueuses [186] en tant que matériau de base. Son autre atout est aussi ses propriétés antibactériennes qui ont fait leurs preuves par les recherches faites par E. Coli [187]. L'oxyde de graphène se distingue aussi dans d'autres domaines d'application tels que celui de la croissance cellulaire [188] et des traitements de cancers par photothermie [189]. En outre, grâce à ses propriétés fluorescentes [185], il est utilisé dans l'imagerie cellulaire. Les composites graphène/nanoparticules métalliques sont elles aussi utiles pour la réalisation de l'imagerie par résonance magnétique [190]. Certes, la généralisation de ces applications biomédicales implique au préalable de se pencher sur l'impact éventuel des nanoparticules carbonées sur les organismes vivants vu les résultats controversés relevés, notamment concernant la toxicité du graphène et des matériaux associés dans de nombreuses études [191].

IV.5.3 Membranes

Il est indéniable que le graphène se caractérise par sa grande imperméabilité et cette spécificité associée à d'autres, fait de lui un matériau de choix notamment dans le domaine des membranes. En effet, il a été démontré qu'une membrane de graphène pouvait parer à toute forme de corrosion, cela étant expérimenté sur différents métaux, à titre d'exemple l'aluminium [192], le cuivre ou le nickel [193]. Ces applications appellent pour ainsi dire à une grande qualité

structurale qu'il est possible d'obtenir par croissance sur surfaces métalliques. Cette propriété permet également d'isoler des produits qui peuvent être très dangereux comme le mercure [194], et contribue à la stabilisation d'autres structures bidimensionnelles, tel est l'exemple une monocouche de molécules d'eau [195]. Ajoutons également qu'en créant des pores artificiels dans un plan de graphène, il est possible de constituer une membrane sélective qui permet de séparer les différentes espèces chimiques [196], et cela sera d'un grand apport dans le domaine du traitement des eaux usées.

IV.5.4 Matériaux composites

Pour améliorer les propriétés de certaines matrices, il est possible de recourir au graphène. Cela dit, beaucoup de travaux relatifs aux composites graphène/polymère ont prouvé qu'en effectuant une bonne dispersion des feuillets de graphène dans la matrice, l'on augmente de façon très importante le module de Young et la résistance à la rupture [197], [198] aussi la conductivité électrique [199] et thermique [200]. En ajoutant du graphène au polymère, la stabilité thermique de ce dernier augmente [197]. Il faut ici remarquer que cette amélioration des diverses propriétés des polymères est relevée même pour des faibles fractions volumiques du graphène (de l'ordre de quelque %).

D'autre part, les matériaux réfractaires, tel est le cas des céramiques, ont le principal défaut de révéler une fragilité très élevée. De ce fait, et pour remédier, à ce désagrément on utilise les composites graphène/céramique [201]. Il est possible aussi de pallier au problème des céramiques isolantes et les rendre conductrices en ajoutant des feuillets de graphène [202].

La dispersion de graphène, en utilisant la méthode d'exfoliation en phase liquide, est bien adaptée pour la préparation des matériaux composites vu leur incorporation directe dans les différentes matrices.

IV.6 Préparation de nanocomposites polymère-graphène

Il sera question dans cette partie de passer en revue la littérature concernant les méthodes performantes mises en pratique pour la fabrication des nanocomposites polymères avec les dérivés du graphène.

IV.6.1 La technique de mélange en solution

La particularité de l'oxyde de graphène est la facilité de son exfoliation ou dispersion dans l'eau ou dans des solvants organiques, via des liaisons d'hydrogène. Il faut souligner que l'oxyde de graphène a permis le développement de systèmes nanocomposites polymères variés et ce, en

recourant à la méthode de mélange en solution. Des nanocomposites ont été soumis à une synthèse avec l'oxyde de graphène et les polymères solubles dans l'eau, nous évoquons particulièrement le poly (alcool de vinyle) (PVA) [197] et le chitosan [203]. Après avoir chimiquement modifié l'oxyde de graphène avec l'isocyanate ainsi que des molécules d'amine et d'autres agents de modifications, des nanocomposites ont été préparés dans des solvants aprotiques avec des polymères hydrophobes [199], [204]. La méthode concernant la préparation des nanocomposites polymère/oxyde de graphène, par le mélange en solution, s'avère d'une grande efficacité pour la préparation des nanocomposites polymères avec le graphène chimiquement réduit.

Une solution aqueuse ou organique permet la réduction chimique de l'oxyde de graphène en présence du polymère. La découverte expérimentale du graphène, a permis à Stankovith et al. le développement des nanocomposites polymère/graphène par un mélange en solution de l'oxyde de graphène avec le polystyrène (PS) suivi ensuite par une réduction chimique, in-situ, d'oxyde de graphène en graphène par le recours à l'hydrate d'hydrazine [199]. Cette étude a été fructueuse puisque en recourant à des matrices polymères une variété de systèmes nanocomposites, ont été développées grâce à la méthode de réduction chimique *in-situ* [205]–[207].

Notons que le graphène thermiquement réduit a été aussi largement incorporé dans une variété de matrice polymères par l'utilisation de la technique de mélange dans les solvants organiques [204], [208]–[213]. La possibilité de cette alternative s'explique essentiellement par le fait que le graphène thermiquement réduit peut être dispersé dans plusieurs solvants organiques et ainsi son mélange avec les polymères qui sont solubles dans tels solvants est plus facile.

IV.6.2 La méthode de polymérisation in-situ

Il est possible de fabriquer les nanocomposites à base du graphène ou l'un de ses dérivés en recourant à la méthode de polymérisation in-situ. Cela dit, l'on procède initialement à l'ajout du graphène ou l'un de ses dérivés à une solution du monomère. S'ensuit alors la diffusion d'un initiateur adéquat et l'initiation de la polymérisation par le biais de la chaleur ou le rayonnement [214], [215].

La particularité de cette technique est de permettre la préparation de plusieurs types de nanocomposites polymères par le recours à différentes variétés de nanocharges à base de graphène [204]. Si beaucoup de tests ont prouvé l'efficacité des techniques de mélange en solution pour disperser des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères, dans la

fabrication de nouveaux systèmes nanocomposites de hautes performances, il n'en reste pas moins que ces méthodes présentent des limites économiques et environnementales [204].

IV.6.3 La méthode de mélange à l'état fondu

Il est certain que pour la dispersion des nanoparticules dans des polymères, la technique la plus satisfaisante et la plus rentable est celle du mélange à l'état fondu. En effet, l'on peut recourir à cette technique pour d'autres utilisations comme l'introduction des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères d'autant plus que l'on peut maintenant obtenir de grandes quantités de graphène en poudre. Il faut souligner que Kim et al. ont réussi à mettre en place des techniques innovantes pour la fabrication de nouveaux systèmes nanocomposites et ce, en recourant à une micro-extrudeuse bi-vis. Cela dit, des nanofeuillets de graphène thermiquement réduit ont été introduit dans une variété de matrices polymères tels que le poly (naphtalate d'éthylène) (PEN) [211], le polycarbonate (PC) [212], le polyuréthane (PU) [204] et le polyéthylène (PE) [213]. Ils ont pu vérifier qu'en ajoutant de faibles fractions du graphène les propriétés de ces nanocomposites se sont remarquablement améliorées. Par ailleurs, grâce à l'utilisation de graphène thermiquement réduit [206], [216], [217], cette technique a également contribué au perfectionnement d'autres systèmes nanocomposites. Ajoutons aussi que l'exfoliation du graphite naturel a pu être réalisé directement dans une matrice polypropylène (PP) par le recours à la technique d'extrusion par l'intermédiaire d'un processus de pulvérisation sous cisaillement à l'état solide [218].

V. Conclusion

Cette première partie très générale, basée sur des illustrations et des études et des exemples tirés de la littérature, n'a pour objectif que de présenter dans un premier temps les matériaux composites, leurs propriétés et les applications éventuelles qui en découlent et leurs différents modes d'endommagement. La deuxième partie a été consacré généralement à l'état de l'art sur les études fondamentales concernant les nanotubes de carbone et les nanoparticules de graphène et leur utilisation dans la synthèse des nanocomposites polymères.

Dans les nanocomposites, les études révèlent qu'une concentration très faible de nanocharges peut changer d'une manière considérable les propriétés mécaniques du matériau composite sous chargement statique ou quasi statique. Toutefois, La connaissance du comportement mécanique des nanocomposites dopés par des nanocharges soumis à des chargements sévères (dynamiques et environnementaux) est aussi une donnée importante pour les concepteurs des structures

composites dédiées aux applications civiles et militaires. Le nombre des études et des groupes de recherche travaillant sur ce sujet restent limités comparant à d'autres thématiques de recherche dans la littérature. Les sollicitations mécaniques dynamiques associées se situent dans le domaine de la dynamique rapide dont les vitesses de déformation appliquée varient entre 10^2 s^{-1} à 10^5 s^{-1}. Une attention particulière est portée au système des barres d'Hopkinson (SHPB) en raison de son utilisation fréquente dans une telle gamme de vitesses de déformation qui correspond à la gamme de vitesses de la plupart des applications industrielles.

Dans ce contexte, le chapitre suivant sera consacré à la présentation des divers moyens expérimentaux employés pour conduire ce travail de recherche. Dans la première partie, nous présenterons d'une manière détaillée les barres de Hopkinson. Ensuite, nous exposerons les matériaux sélectionnés qui ont fait l'objet de cette étude ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des différents nanocomposites.

Chapitre II

Procédure expérimentale

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation mécanique d'un composite carbone/époxy renforcé par différentes nanocharges sous l'action d'un chargement dynamique.

Les barres de Hopkinson (SHPB), ou appareil de Kolsky, a été largement utilisée pour étudier le comportement dynamique des matériaux à des vitesses de déformation élevées ($10^2 - 10^4 s^{-1}$). De fait, la première partie inaugurale de ce chapitre se voit descriptive dans la mesure où elle est hautement représentative des barres de Hopkinson. Ainsi, nous étudierons la carte chronologique du développement du système des barres de Hopkinson, le principe de fonctionnement, la théorie développée autour de ce système, les approches de validité de l'essai SHPB et pour clore cette partie, nous aborderons l'étude du banc choisi pour la réalisation de notre campagne d'essais. Dans la deuxième partie, consacrée aux matériaux supports de notre étude, nous étudierons les constituants de base du nanocomposite final, le processus de fabrication ainsi que l'élaboration et la mise en forme des échantillons. Pour conclure ce chapitre, nous nous pencherons sur la description des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation du matériau.

II. Les barres d'Hopkinson

II.1 Historique

La particularité des barres d'Hopkinson est de permettre de préciser, et ce de façon expérimentale, les caractéristiques dynamiques des matériaux. Le concept des barres d'Hopkinson implique ainsi l'identification des champs de contraintes, de déformations et/ou de déplacements dynamiques, qui pourraient être relevés à l'extrémité de la barre si le phénomène est observé à partir d'une certaine distance.

La mise en place de théorie qui détermine l'essai en recourant aux barres d'Hopkinson a nécessité plusieurs années, voire des décennies [219] mais c'est surtout le développement de l'informatique ainsi que la performance des ordinateurs qui a concouru aux avancées significatives au cours de la dernière décennie [220].

En 1872, John Hopkinson a réalisé les premiers essais d'impact en recourant à une barre longue en acier [221]. Son but était principalement d'évaluer la réponse dynamique des fils de fer par le transfert de l'énergie d'un poids tombant dans un fil et la mesure de son degré de déformation

avant la rupture. Le dispositif utilisé est constitué d'une barre (B) et une boîte (D) alignées et suspendues par deux ensembles de fils. La section de la tige courte (C), maintenue par une faible force magnétique, a été placée à l'extrémité de la barre principale. On tire ensuite une balle sur l'extrémité (A) de la longue barre et une onde de pression se propage alors et parcourt la tige. Dès qu'elle est en contact avec la tige courte, elle l'envoie dans la boîte. Avec un dispositif simple de déplacement, on mesure les déplacements de la boîte ainsi que de la tige, Fig.II. 1. Assez rudimentaires dans sa conception, les appareils de mesure utilisables à l'époque ne pouvaient pas donner des résultats exacts des expériences. Il était possible de mesurer uniquement l'énergie totale transmise à la barre impactée.

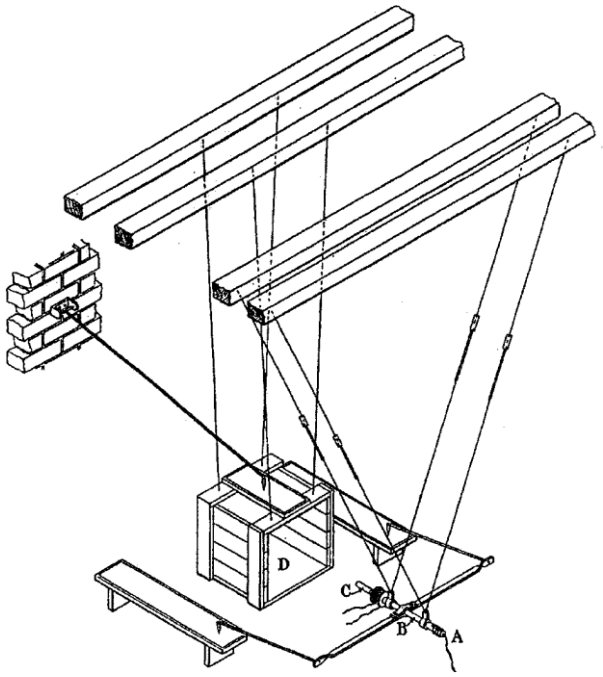


Fig.II. 1: Appareil développé par John Hopkinson de la première barre de pression [3]

Plus tard, en 1905, Bertram Hopkinson [222] a poursuivi le travail de son père et a élaboré des expressions analytiques dans le but d'augmenter la longueur d'un fil sous chargement impulsif, qui est fixé à une extrémité. Il a alors mis en place un dispositif expérimental afin de mesurer la prolongation momentanée à l'aide d'un dispositif de contact et d'un galvanomètre balistique.

En 1914 [223], Bertram Hopkinson a cependant poursuivi son travail et a développé sa barre de pression, Fig.II. 2. Il a introduit une technique pour déterminer les relations pression-temps dues à un impact produit pendant des événements fortement dynamiques comme le cas de la détonation explosive ou l'impact des balles. Les principaux composants de l'appareil de Bertram

Hopkinson étaient une longue tige d'acier, une courte billette d'acier, un pendule balistique et un dispositif permettant de générer une pression d'impulsion. Cet appareil utilise la propagation des ondes élastiques de contrainte afin d'anticiper les contraintes et les déformations dans un échantillon.

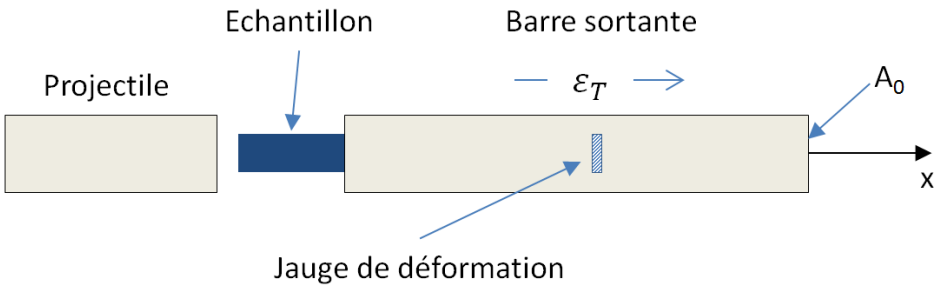


Fig.II. 2: Barre de pression développée par Hopkinson avec une seule barre et un projectile [5]

En 1948, le travail de Hopkinson a été affiné par Davies [224]. Il a eu recours pour cela à un montage présentant des condenseurs liés à un oscillographe à rayons cathodiques, Fig.II. 3. Il est le premier à prouver la possibilité de mesurer l'onde de contrainte (axiale et radiale) engendrée au niveau d'une barre instrumentée et soumise à un impact.

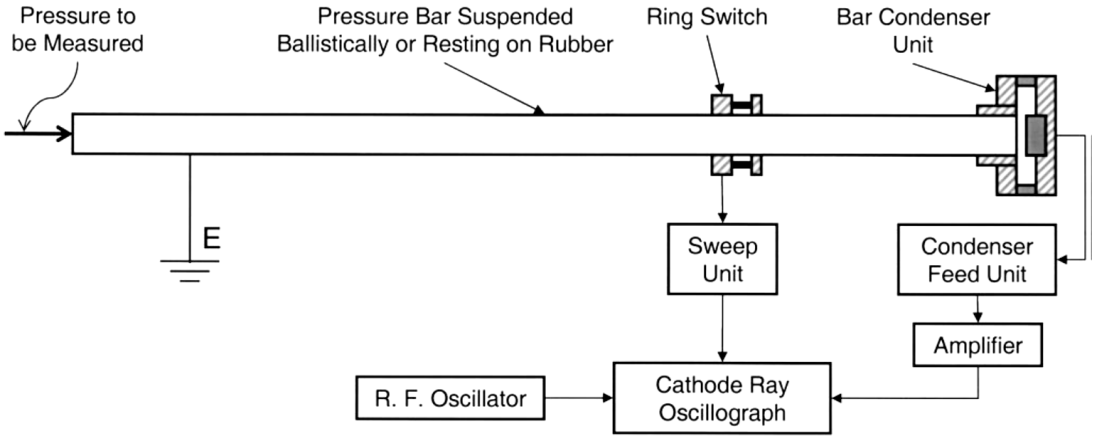


Fig.II. 3: Dispositif expérimental développé par Davies [6]

En 1949, Kolsky [225] a apporté des modifications dans la barre de pression d'Hopkinson en introduisant le montage SHPB (Split Hopkinson Pressure Bar). Il a affiné la technique des

barres et a recouru pour cela à deux barres en série : une barre incidente, une barre transmise et un projectile. L'éprouvette (mince) a été montée entre les deux barres de pression, Fig.II. 4.

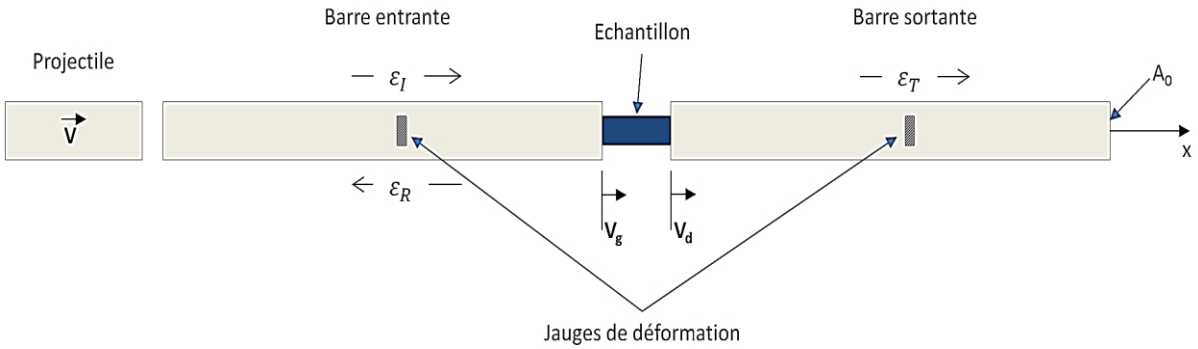


Fig.II. 4: SHPB adaptée par Kolsky (1949) [7]

Kolsky a pu également s'assurer que dans un échantillon, la contrainte et la déformation peuvent être la conséquence directe des déplacements des barres incidente et transmise. La particularité de l'impacteur dans l'appareil SHPB est de ne pas percuter le spécimen d'une manière directe contrairement à la barre de pression d'Hopkinson. De surcroît, la barre incidente est celle qui reçoit l'impact. Il s'y propage alors une onde de contrainte, nettement plus marquée que la vitesse d'impact est élevée et qui dure plus longtemps que le projectile est long. Cette onde est réfléchie en partie sur l'échantillon, une partie le traverse et est transmise dans la barre. Il a présenté l'expression permettant de calculer les propriétés des spécimens à partir de l'historique des contraintes dans les barres. Les contraintes ont été mesurées en utilisant un condensateur similaire à celui utilisé par Davies. La nouvelle technique à deux barres est devenue la procédure d'essai la plus utilisée aujourd'hui, étant appelée soit la barre de pression d'Hopkinson en introduisant le montage SHPB (Split Hopkinson Pressure Bar), soit, de manière plus appropriée, la barre de Kolsky.

Plusieurs modifications par rapport à l'appareil d'Hopkinson original ont été opérées, l'objectif était principalement de tester les matériaux sous tension, cisaillement, torsion, flexion trois ou quatre points, indentation dynamique et aussi sous combinaison de conditions de chargement [8–12].

Notons également que certains auteurs ont porté leur attention sur les secteurs de traitement des données, les problèmes d'ordre expérimental et l'utilisation de différents capteurs pour récupérer les données des barres : des jauges extensométriques ou semi-conductrices, des

accéléromètres, des capteurs optiques ou d'autres dispositifs. Plusieurs programmes de traitement des données ainsi que de correction de la dispersion et de l'atténuation ont été aussi développés [13,14].

II.2 Principe de fonctionnement d'un SHPB

Le principe des barres d'Hopkinson est basé principalement sur la propagation d'une onde unidimensionnelle dans une barre.

En ce qui concerne les essais de compression, l'échantillon à expérimenter se trouve entre deux barres appelées barre incidente (entrante) et barre transmise (sortante) ; une troisième barre qui est l'impacteur est propulsée vers la barre incidente avec une vitesse mesurée entraînant ainsi le chargement dynamique, Fig.II. 5.

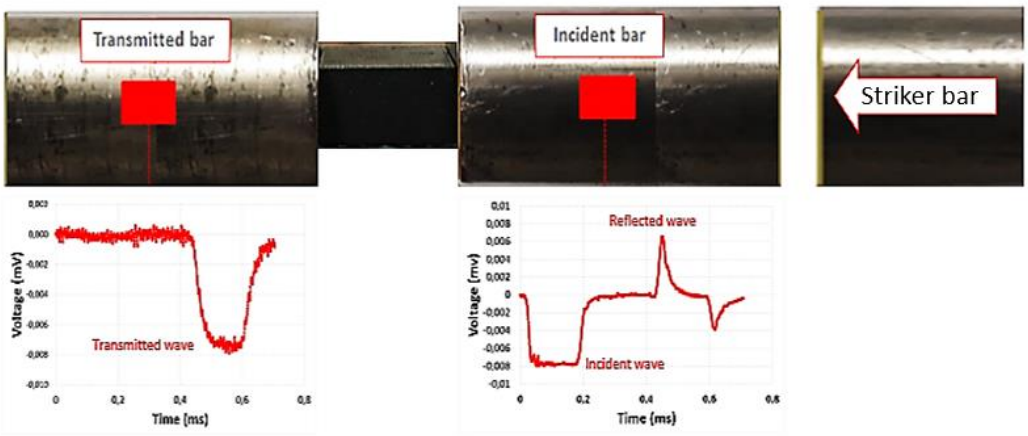


Fig.II. 5 : Système de barre de Hopkinson

Une onde incidente $\varepsilon_I(t)$ de compression résulte de l'impact du projectile dans la barre entrante pour se propager jusqu'à son extrémité. En arrivant à l'éprouvette, une partie de cette onde traverse l'échantillon pour être diffusée dans la barre transmise en tant qu'onde de compression : onde transmise $\varepsilon_T(t)$ et une autre est réfléchie dans la barre incidente sous forme d'onde de traction : onde réfléchie $\varepsilon_R(t)$, Fig.II. 6. Le traitement des ondes incidentes, réfléchies et transmises mesurées par des jauges de déformation placées aux points A et B des barres respectives a l'avantage d'évaluer le comportement dynamique de l'échantillon.

De surcroît, et pour parer à la superposition des signaux incident et réfléchi, c'est au milieu de la barre entrante que se situe le point de mesure A, par ailleurs, il est impératif que l'impacteur ait une longueur inférieure à la moitié de celle de la barre. La jauge collée sue la barre transmise doit être placée à une distance de l'éprouvette, généralement dix fois le diamètre de la barre pour éviter l'effet local tridimensionnel (Saint Venant) [233].

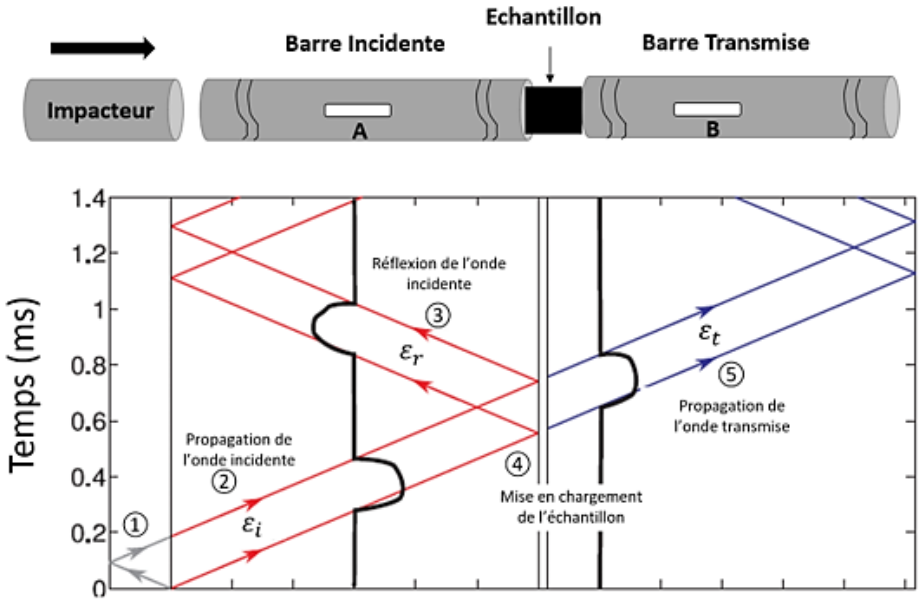


Fig.II. 6: Principe de fonctionnement d'un SHPB

II.3 La Théorie des barres de Hopkinson

II.3.1 Propagation unidirectionnelle d'ondes à travers une interface

Les tests mécaniques qui recourent aux barres de Hopkinson se réfèrent essentiellement à la théorie simplifiée de propagation d'ondes dans un milieu unidimensionnel. Le modèle mathématique se distingue par sa simplicité. Il est primordial à ce niveau de passer en revue l'impédance mécanique d'un milieu élastique unidirectionnel, selon la vitesse de propagation d'ondes dans ce milieu :

$$C_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad (1)$$

Avec E est ρ sont respectivement le module de Young et la densité du milieu.

Le produit de la vitesse de propagation d'ondes et la densité du milieu, ρ résultent l'impédance mécanique (Z) :

$$Z = C_0\rho = \sqrt{E\rho} \qquad (2)$$

L'impulsion élastique est propagée dans les barres, à une vitesse C_0. Les particules se déplacent toutes à une vitesse de particule V_p (différente de C_0) et sont soumises à une contrainte de traction. Les équations (3) et (4) illustrent les expressions de contrainte et de déformation.

$$\sigma = Z * V_p \qquad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{V_p}{C_0} \qquad (4)$$

Soulignons que la contrainte et la vitesse des particules sont directement proportionnelles. Pour ce qui est de la déformation, elle est inversement proportionnelle à la vitesse de propagation de l'onde.

Dans Fig.II. 7, les milieux A et B forment le système unidirectionnel avec des impédances différentes. A l'arrivée d'une impulsion, à l'interface des deux, elle est séparée en deux impulsions : l'une transmise, et l'autre réfléchie.

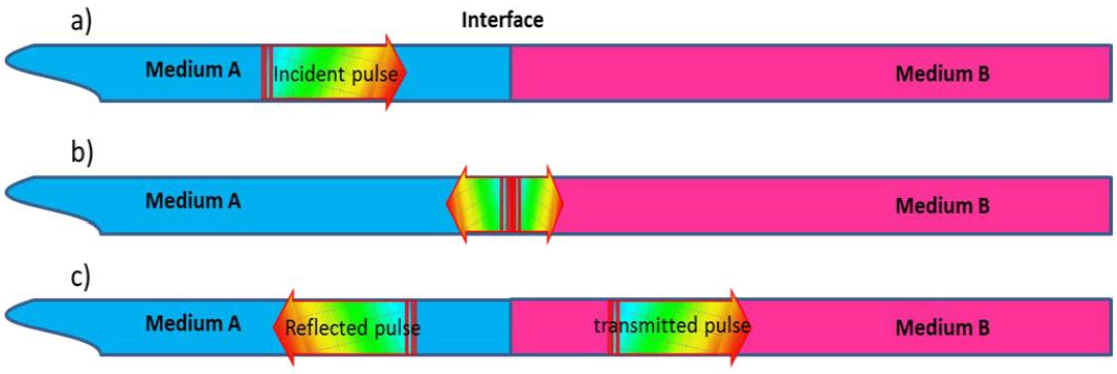


Fig.II. 7: L'impulsion à travers une interface dans un milieu élastique unidirectionnel

Des analyses classiques [234] nous permettrons de confirmer l'idée que connaitre la contrainte ou bien la vitesse de particule (ou la déformation associée) de l'impulsion incidente peut nous permettre de déterminer l'impulsion transmise ainsi que l'impulsion réfléchie étant donné qu'elles sont déterminées par le rapport d'impédance des deux milieux considérés :

$$\sigma_t = \left(\frac{2ImpB}{ImpA + ImpB}\right)\sigma_i \quad (5)$$

$$\sigma_r = \left(\frac{Z_B - Z_A}{Z_B + Z_A}\right)\sigma_i \quad (6)$$

Les barres de Hopkinson servent initialement à caractériser les matériaux à grandes vitesses de déformation. Les déformations élastiques sont mesurées sur la barre incidente et sur la barre de transmise, celles-ci étant en contact de part et d'autre avec l'éprouvette à déformer. Ces ondes déterminent donc les caractéristiques du matériau de l'éprouvette. Par ailleurs, le comportement contrainte-déformation d'un matériau testé avec les barres d'Hopkinson, qu'elle que soit en compression, en traction ou en torsion, peut être identifié en se basant sur le même principe de propagation d'une onde unidimensionnelle [235].

II.3.2 Modèle théorique de la configuration des barres d'Hopkinson

Comme on l'a vu précédemment, le fonctionnement des barres de Hopkinson (Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB)) repose sur la propagation d'ondes élastiques. L'hypothèse d'onde unidimensionnelle permet de relier simplement les déformations mesurées aux contraintes et aux vitesses particulaires associées.

Il est impératif de cerner les propriétés des barres : longueur, diamètre, célérité de l'onde et module de Young (L_B, D_B , C_{0B}, E_B) et les dimensions des échantillons (H_S, A_S) préalablement à l'analyse des données d'un test SHPB.

Les signaux relevés par les jauges de déformation (Volt vs Time) peuvent être convertis en contrainte/déformation dans la barre. Il est donc essentiel de procéder à un modèle analytique pour pouvoir dégager le lien entre les grandeurs mesurées à l'aide des essais expérimentaux ($\varepsilon_I(t), \varepsilon_R(t), \varepsilon_T(t)$) et les propriétés mécaniques des matériaux. Il faut souligner qu'à partir de la dérivation de Kolsky [225], la contrainte moyenne ainsi que la déformation de l'échantillon en fonction du temps peuvent être calculées à partir des grandeurs mesurées. Par ailleurs, le modèle analytique au quel on recourt, généralement utilisé dans les tests SHPB modernes, peut être trouvé dans les manuels [236]–[238]

Pour ce qui est des notations utilisées par Gray [238], elles se présentent comme suit : 1 pour l'interface barre incidente-spécimen (IB-S), 2 pour l'interface spécimen-barre transmise (S-TB).

U désigne le déplacement, ε représente la déformation mesurée dans les barres, en ce qui concerne les indices I, R, T, ils correspondent respectivement aux ondes incidente, réfléchie et transmise. Les flèches indiquent la direction de propagation de l'onde, Fig.II. 8.

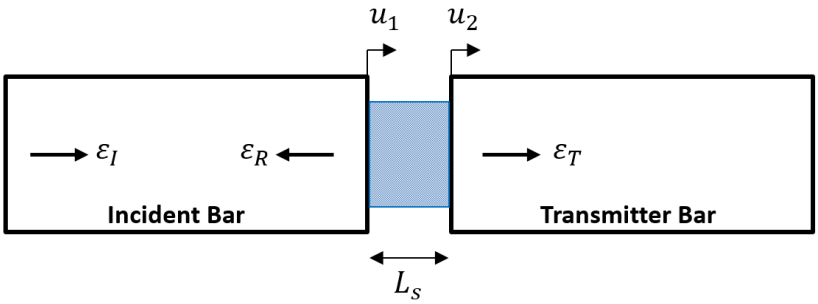


Fig.II. 8: Théorie des barres de Hopkinson [20]

Pour ce qui est des barres, l'expression unidimensionnelle de la propagation des ondes dans une barre est donnée par :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{C^2{}_{0B}} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \tag{7}$$

La solution de cette équation en utilisant la méthode d'Alembert est :

$$u = f(x - C_{0B}t) + g(x + C_{0B}t) = u_I + u_R \tag{8}$$

Avec f et g deux fonctions arbitraires. La déformation est définie par :

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x} \tag{9}$$

Par conséquent, la dérivation partielle de l'équation (8) par rapport à x donne :

$$\varepsilon = f' + g' = \varepsilon_I + \varepsilon_R \tag{10}$$

Une fois que l'impulsion incidente arrive à l'interface 1, une impulsion réfléchie est en train de se créer. La vitesse V_1 de l'interface 1 (barre incidente) peut alors être obtenue par la dérivation partielle de l'équation (8) par rapport au temps :

$$V_1 = C_{0B}(-f' + g') = C_{0B}(-\varepsilon_I + \varepsilon_R) \tag{11}$$

D'autre part, la dérivation partielle par rapport au temps t de l'équation de déplacement dans la barre de transmission $u = h(x - C_{0B}t)$ nous permet d'obtenir la vitesse V_2 de l'interface 2 :

$$V_2 = -C_{0B}\varepsilon_T \quad (12)$$

Equations (11) et (12) sont vraies partout, y compris aux extrémités des barres de pression [238]. En négligeant l'effet de la propagation de l'onde de contrainte dans l'échantillon, la vitesse de déformation moyenne de l'échantillon est :

$$\dot{\varepsilon} = (V_1 - V_2)/L_S \quad (13)$$

Avec H_S est la longueur de l'échantillon, V_1 et V_2sont respectivement les vitesses dans les interfaces (IB-S) et (S-TB).

La substitution des équations (11) et (12) dans (13) donne :

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{C_{0B}}{L_S}\right).(-\varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_I) \quad (14)$$

Par définition, les efforts aux extrémités de spécimen sont donnés par :

$$F_1 = A_B E_B.(\varepsilon_I + \varepsilon_R) \quad (15)$$

$$F_2 = A_B E_B \varepsilon_T \quad (16)$$

Où A_B et E_B représente la section transversale et le module d'Young des barres de Hopkinson (1 : entrante et 2 : sortante). Nous avançons par ailleurs que les deux barres possèdent les mêmes propriétés de matériau et de sections transversales identiques.

Etant donné que les mesures des forces et vitesses sont établies à l'emplacement des jauges, il est impératif de les transférer dans l'espace et dans le temps aux faces de l'échantillon.

En se basant sur les forces et les vitesses $F_{1,}$ F_2, V_1 et V_2 transportées aux faces de l'éprouvette et calées temporellement, rendre compte des valeurs moyennes des déformations, et des contraintes dans l'éprouvette s'avère possible. Au cas où les barres incidentes et transmises ont des diamètres et matériaux identiques :

$$\varepsilon(\mathrm{t}) = \int_0^t \dot{\varepsilon}\ \mathrm{dt} \quad (17)$$

$$\sigma(t) = \frac{F_1(t) + F_2(t)}{2A_S(t)} \quad (18)$$

En supposant l'uniformité des déformations le long de l'éprouvette, il est possible d'exprimer les contraintes et les déformations en fonction des trois ondes :

$$\sigma(t) = \frac{A_B E_B}{2A_s}(\varepsilon_I(t) + \varepsilon_R(t) + \varepsilon_T(t)) \quad (19)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{c_{0B}}{L_S}\int_0^t (\varepsilon_I - \varepsilon_R - \varepsilon_T) \quad (20)$$

Où A_s et L_S représentent respectivement la surface et la longueur de l'éprouvette.

Le chargement commence sur une face bien que l'autre soit encore au repos, cela nous installe de façon temporaire dans le régime transitoire. Plusieurs allers-retours concernant les ondes dans l'éprouvette sont de mise afin d'établir un état des lieux des contraintes et déformations dans celle-ci que l'on considère uniforme. Il apparaît que le comportement du matériau ainsi que la longueur de l'éprouvette expliquent le non équilibre des forces mesurées.
Après ces allers- retours, on suppose un équilibre des efforts ($F_1 = F_2$), et que le spécimen se déforme d'une manière uniforme (les effets de friction et d'inertie sont négligeables). Si ces hypothèses sont validées, les équations (15) et (16) donnent lieu à une égalité de l'onde transmise et de la somme des ondes incidente et réfléchie :

$$\varepsilon_I + \varepsilon_R = \varepsilon_T \quad (21)$$

Les équations typiques que Mayers [237] s'est chargé de simplifier et présenter sont fondées sur l'hypothèse de l'équilibre dynamique, cela implique donc que ($F_1 = F_2$) et aussi que ($\varepsilon_I + \varepsilon_R = \varepsilon_T$). Ainsi on a alors :

$$\sigma(t) = \frac{A_B E_B}{A_s}\varepsilon_T(t) \quad (22)$$

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{2c_{0B}}{L_S}\right)\varepsilon_R \quad (23)$$

$$\varepsilon(t) = \left(\frac{2c_{0B}}{L_S}\right)\int_0^t \varepsilon_R(t)\,dt \quad (24)$$

Soulignons que le facteur contraignant, à savoir la vitesse de déformation et la déformation sont des valeurs moyennes et qu'elles sont calculées à partir d'un état de contrainte plane.

II.3.3 La dispersion

Certes, prendre en considération l'effet de la dispersion est indispensable pour le transfert dans l'espace. Sur le plan théorique, ce phénomène fait que les ondes, ayant des longueurs différentes, se répandent et se propagent dans un milieu à des vitesses disparates. Dans le cas des barres de Hopkinson, nous avons un effet observable situé sur deux niveaux. En fait, ces derniers résultent de la nature tridimensionnelle de la barre a rayon non nul. Le premier est qualifié de radial où l'on trouve que dû à la non-planéité des ondes, la valeur moyenne de toute grandeur à savoir la déformation, le déplacement, la contrainte… à travers une section de la barre Hopkinson, n'est pas la même sur sa face extérieure [224].

Par ailleurs, le second niveau est qualifié de longitudinal. Il est possible de l'observer sur la longueur de la barre si l'on suit le signal tout au long de sa propagation, pendant laquelle il subit des déformations à la suite de l'effet inertiel radial. Ceci est montré par la modification de son amplitude, Fig.II. 9.

En effet, maints auteurs ont essayé de traiter le problème de l'impact sur les barres en prenant en considération sa géométrie ainsi que son premier mode longitudinal de vibration [21,22]. Il en résulte que ces tentatives ont abouti à des formulations explicites permettant la représentation optimale de l'effet dispersif en donnant à voir l'explication du phénomène de point de vue expérimental.

Les contraintes, dans le cas des barres de Hopkinson, sont enregistrées au moyen des jauges de déformation qui se situent à leurs centres. Avant leur enregistrement, elles subissent une dispersion dont il est fondamental de la corriger afin de prévoir l'impulsion de déformation au niveau de l'interface barre-échantillon. De fait, le processus de correction se fait en transformant les signaux de contrainte du domaine temporel en domaine fréquentiel. Ensuite, l'application des déphasages appropriés à chacune des composantes spectrales est d'un intérêt majeur dans la mesure où elle compense la dispersion des barres. Subséquemment, on applique la transformation des impulsions de contrainte corrigées par la réversion du domaine fréquentiel dans le domaine temporel de nouveau. Pour ce faire, on a recourt à la transformée de Fourier Rapide (FFT) qui nécessite l'emploi du premier mode de vibration des équations fondamentales de Pochhammer-Chree [241].

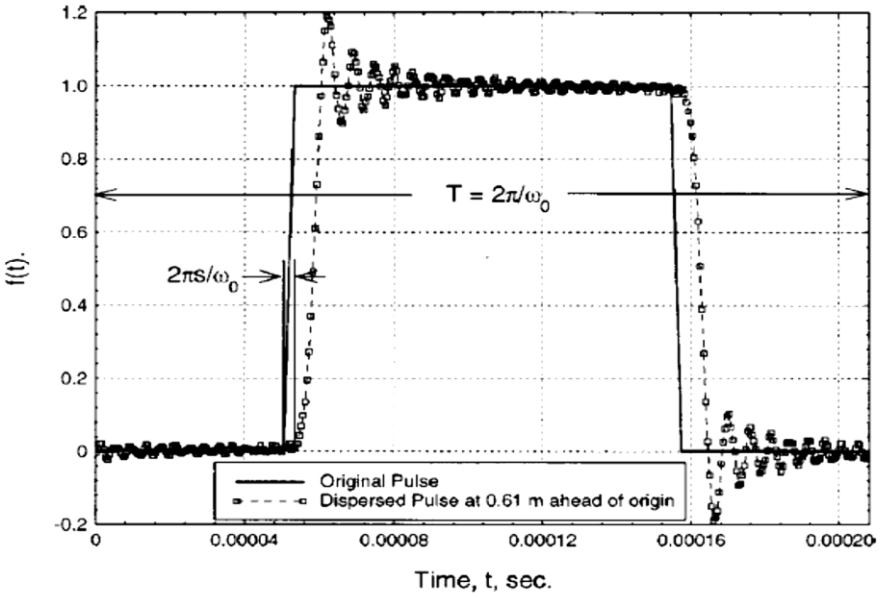


Fig.II. 9: Dispersion d'une impulsion trapézoïdale [17]

II.3.4 Le calage temporel

La connaissance des ondes incidente, réfléchie et transmise aux interfaces barre-échantillon est nécessaire pour réaliser les essais aux barres de Hopkinson. Cependant, l'effectuation de la mesure se fait loin des interfaces dont on vient d'évoquer. En d'autres termes, il est obligatoire de réaliser le transport fictif des ondes mesurées à une distance bien déterminée, on peut dès lors parler de calage temporel des trois ondes. Assurément, il s'agit de fixer une origine coïncidant avec l'arrivée de l'onde incidente au niveau de l'interface barre-éprouvette. Cette étape est d'un si grand intérêt dû à l'influence directe qu'elle a sur le comportement du matériau par-dessus tout son commencement. De point de vue théorique, on aurait à estimer le délai de calage tout en s'appuyant sur les distances entre les jauges et le bout des barres, connaissant la vitesse de propagation des ondes dans celles-ci. Cependant, il est difficile de déterminer exactement la vitesse de propagation des ondes [242] et aussi l'imperfection du contact géométrique barre-éprouvette donne naissance à un délai additionnel impossible à mesurer. Pour ce faire, Gary et al. [243] ont proposé une méthode itérative basée sur deux hypothèses. Certes, la première fait que la forme de l'onde soit plus crédible plutôt que sa position dans le temps. Tandis que la seconde hypothèse admet que le comportement de l'échantillon soumis aux tests est linéaire et élastique puisque la majorité des matériaux présentent une zone élastique lors du commencement du chargement. L'on suppose que le module d'élasticité du matériau est connu, il est possible de simuler les ondes réfléchies ainsi que transmises d'une éprouvette

fictive à comportement élastique uniquement. Dès lors, lorsqu'on compare les ondes simulées à celles mesurées, on se rend compte que ces dernières peuvent être déplacées jusqu'à superposer les parties élastiques des courbes, Fig.II. 10. De fait, l'exactitude du calage dépend de celle du module de Young supposé; si ce dernier est trop grand ou trop petit, il est impossible que la superposition ait lieu [244]. Ainsi, il faut mentionner qu'au cas où la dispersion n'est pas prise en compte, la simulation ne peut en aucun cas coexister ou coïncider avec les ondes mesurées quel que soit le module considéré.

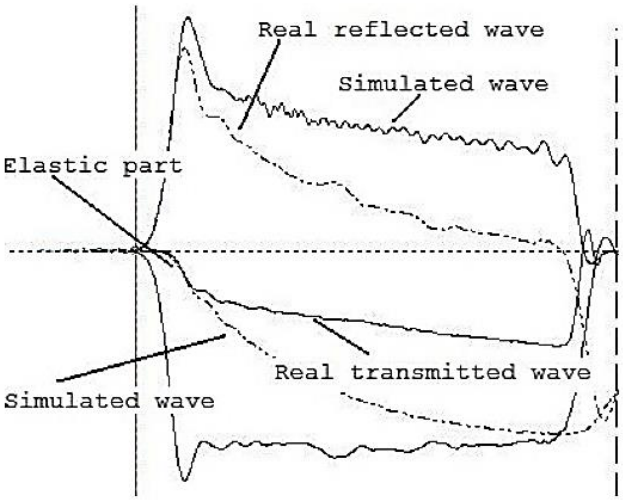


Fig.II. 10: Calage des ondes par la simulation élastique [15]

II.4 Approches de validité de l'essai SHPB

Afin de réaliser des essais aux barres de Hopkinson et utiliser une méthodologie relativement simple à mettre en œuvre, on procède généralement au montage des barres de Hopkinson de manière à valider les hypothèses suivantes :

- Les barres doivent être homogènes et isotropes : Il faut bien choisir le matériau et les barres. Elles doivent aussi présenter un comportement élastique linéaire et les ondes de contraintes produites dans celle-ci restent élastiques en tout point des barres. Cette hypothèse est satisfaite en utilisant un acier à haute résistance comme l'acier maraging, support de notre étude, qui a une limite d'élasticité σ_e de 2300 MPa. De plus, en appliquant un contrôle de la vitesse d'impact, les contraintes associées sont maintenues inférieures à la limite élastique du matériau des barres (intégrité du banc d'essai).

- Les barres sont supposées suffisamment longues par rapport à leur rayon (barres élancées) pour que la propagation de l'onde de contrainte dans la barre soit modélisée de manière unidimensionnelle. Il est nécessaire de chercher la solution exacte pour les propagations des ondes afin de s'assurer que cette hypothèse soit valable [245]. Pour vérifier celle-ci , les barres élastiques doivent avoir un rapport entre la longueur de la barre (L_B) et son diamètre (D_B) (L_B/D_B>20) [246], [247]. Selon Follansbee [248], il peut être nécessaire, , que les barres aient un rapport (L_B/D_B) de 100 ou plus. Dans notre étude, nous utilisons un L_B/D_B de plus de 100. Malgré cela, l'hypothèse que les barres soient exemptes des effets de dispersion ne peut être vérifiée pour les barres métalliques qui comportent un grand diamètre (diamètres supérieurs à 12 mm) ou les barres viscoélastiques[249]. Les effets de dispersion nécessitent une révision, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.
- Les interfaces barre entrante-spécimen et barre sortante-spécimen restent planes à n'importe quel moment. Cette hypothèse est vraie alors que le diamètre de l'échantillon est égal à celui des barres (ou bien légèrement inférieur à celui de la barre comme mentionné par Kolsky [225]), et dans le cas d'échantillons acoustiquement ductiles, par rapport au matériau des barres. Un échantillon acoustiquement ductile, signifie une faible impédance acoustique ($Z = C_0\rho$) où ρ est la densité de l'échantillon. Dans notre cas, le composite carbone/époxy a une faible impédance acoustique par rapport à l'acier maraging. Dans ce contexte, Safa et al. [247] proposent une méthode de correction du poinçonnement pour les échantillons durs.
- Les effets d'inertie et de frottement sur les spécimens sont négligeables. En effet, Gray [238] a souligné que les effets d'inertie et de frottement radiaux et longitudinaux pouvaient être réduits en minimisant le décalage de surface entre la barre et l'échantillon ($D_S \approx 0.8 D_B$) ; et en choisissant 0,5<L_S/D_S<1. Pour les échantillons non circulaires, Srinivasan et al. [250] ont proposé un rapport d'élancement valable pour toute section transversale. Ce rapport, qui permet de réduire correctement le frottement interfacial, est donné comme suit : 1,4<$L_S/\sqrt{(J/A_S)}$<2,8, où J est le moment d'inertie et A_S est la section de l'échantillon.
- Le spécimen doit être dans un état d'équilibre de contrainte et constance de la vitesse de déformation [238]. L'hypothèse d'un équilibre des contraintes dans l'échantillon pendant les essais a été examinée par plusieurs chercheurs [242] [33–36]. L'équilibre et l'uniformité axiale de la contrainte dans un échantillon pour les barres de Kolsky sont

évalués en comparant les contraintes à l'aide des analyses des ondes 1D et 2D [238] ou les forces appliquées par les barres sur les interfaces barre incidente-échantillon et échantillon-barre transmise. L'équilibre des contraintes est atteint après une période initiale de "Ringing-up" correspondant à quelques réverbérations des ondes de contraintes (3-4, exactement π) [252]. Le temps " Ringing-up " peut être minimalisé par une éventuelle épaisseur minimale (elle est déterminée essentiellement par la vitesse du son dans le spécimen), mais il est impossible de la supprimer. Cependant, si le spécimen subit une initiation et une évolution des dommages, l'atténuation des ondes de contrainte aura lieu dans le spécimen pendant les essais et l'hypothèse d'un équilibre des contraintes ne sera pas valable [255]. Une vitesse de déformation uniforme tout au long de l'expérience pourrait être obtenue en utilisant la technique de mise en forme des impulsions [241], [244], [256], [257].

- Le spécimen n'est pas compressible. Comme le souligne Gary [238], l'importance de cette exigence pour tous les types de tests de barres de Hopkinson basés sur les hypothèses d'ondes unidimensionnelles est que la contrainte réelle dans l'échantillon ne peut être extraite pour les matériaux ayant un volume non conservé. Cette approche spécifique est généralement réalisable. Notons que pour les mousses et les matériaux non linéaires, il est possible de recourir à des techniques d'analyse spéciales.

II.5 Banc d'essais adopté

Le banc d'essais auquel nous avons recouru est celui appelé des « grosses barres » fabriquées en acier Marging (des alliages, outre leur bonne ductilité, se caractérisant par une grande résistance et dureté) de diamètre 20 mm et de limite élastique 183.9 GPa. La longueur de l'impacteur est de 500 mm, la barre entrante de 1.985 m et la barre sortante de 1.845 m, Fig.II. 11. Des jauges de déformation de type « KFGS –2-1K-C1-11 L1M2R 2mm » montées en pont de Wheatstone, situées au milieu de chaque barre permettent de mesurer les ondes incidentes, réfléchies et transmises, Fig.II. 12. Ces mesures sont transportées dans l'espace et le temps aux faces de l'échantillon, et on en déduit les efforts et déplacements au niveau des faces. Afin d'acquérir les données et enregistrer les signaux, l'on a recouru à une baie d'acquisition GENISIS. Un logiciel d'acquisition mis en place au laboratoire, permet la gestion du déclenchement du chargement ainsi que la sauvegarde des signaux des barres et ceux de la cellule dans un même fichier texte, Fig.II. 13.

Au cours des essais de compression dynamique, l'on a procédé à une modification de la pression, le but étant l'ajustement de la vitesse de l'impacteur et atteindre, par conséquent, les diverses amplitudes de charge incidente. Par ailleurs, un dispositif hydraulique (Fig.II. 14) détermine le choix de la vitesse de l'impacteur qui contrôle l'amplitude du chargement.

Fig.II. 11: Système des barres de Hopkinson au LBMS.

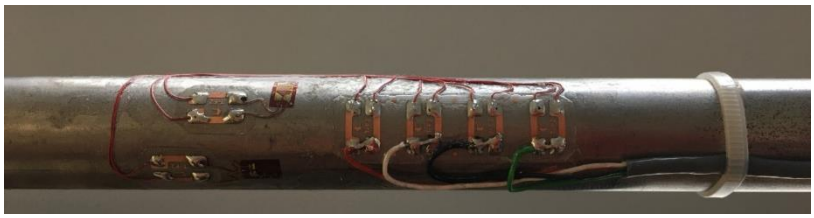


Fig.II. 12 : Fixation du pont de jauges extensiométriques sur barre.

Fig.II. 13 : Baie d'acquisition GENISIS.

Le choix de la vitesse de l'impacteur est déterminé par le système hydraulique (Fig.II. 14) qui contrôle l'amplitude du chargement. Un réservoir d'air comprimé à une pression P est connecté à un canon par une Vanne à ouverture rapide qui convertit la pression en une énergie cinétique du projectile. La pression est limitée à 4 bars par le compresseur. La vitesse d'impact théorique peut être calculée en appliquant le théorème :

$$V_p = \frac{2\sigma_i}{\rho_B C_{0B}} \qquad (25)$$

Avec, la célérité de l'onde dans les barres C_{0B}=4849.7m/s, la densité des barres ρ_B= 7819kg/m^3 et l'amplitude de la contrainte incidente est donné par la relation σ_i =E.ε_i.

Fig.II. 14: Système hydraulique pour alimenter le dispositif SHPB

Pour caractériser le comportement dynamique des éprouvettes, on a également recouru à un dispositif expérimental constitué d'une caméra rapide (100000 Images /s). Celle-ci permet de suivre la déformation et la cinétique d'endommagement du matériau. Il faut signaler que lors de ces essais, un projecteur (hot spot) est mis en place comme source de rayonnement pour améliorer la qualité des images prises par la caméra rapide, Fig.II. 15.

Fig.II. 15: Caméra FASTCAM SA-X2 et source de lumière DEDOLIGHT.

III. Analyse des signaux de jauges

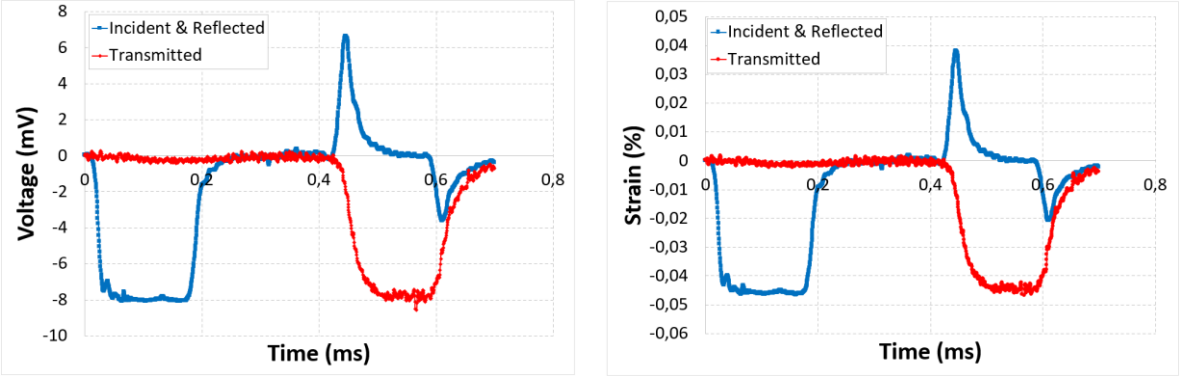
Certes, il est nécessaire d'exécuter des opérations pour le dépouillement des essais dynamiques, particulièrement pour les barres de Hopkinson. Cette démarche, parfois complexe et difficile à automatiser, permet le traitement et la transposition des signaux avant de pouvoir, finalement, estimer un comportement macroscopique.

Les différentes ondes incidente, réfléchie et transmise sont transformées en des signaux de nature électrique au moyen des jauges extensiométriques de références KFGS –2-1K-C1-11 L1M2R 2mm et dont la résistance vaut 1 kOhms liés par des câbles en pont de Wheatstone. Au moment du déclenchement de l'essai, les signaux sont enregistrés par une carte d'acquisition haute fréquence à 2 MHz. Ensuite, on a une identification immédiate des trois créneaux utiles (Fig.II. 16 (a)). Ainsi, on a un bruit de mesure nécessaire présenté par les signaux numériques « bruts ».

Les données obtenues au cours de l'essai sont tous en mV en fonction du temps et doivent aussi l'être en déformation (Fig.II. 16 (b)), c'est pour cela que l'on parle d'une relation fondamentale entre la déformation et la tension. Cette relation est élaborée comme suit :

$$\varepsilon(t) = \frac{2.\Delta Em(t)}{k.(U_0 - 2\Delta Em(t))} = \frac{1}{\frac{k.U_0}{2\Delta Em(t)} - k} \qquad (26)$$

Avec : $\varepsilon(t)$, $\Delta Em(t)$, k et U_0 sont respectivement la déformation, la tension de sortie du pont, le facteur de jauges ($k = k_{inc} = k_{trans}$=2.212) et la tension d'alimentation du pont.



(a) Signaux bruts *(b) Déformation vs time*

Fig.II. 16: Conversion des signaux bruts en déformations

Pour cerner les propriétés dynamiques telles que la vitesse de déformation en fonction du temps, la contrainte en fonction de la déformation, l'on s'est reporté au traitement des données enregistrées à l'aide d'un algorithme Maple qui se base sur la transformation de Fourier (FFT)[258]. Les impulsions séparées à l'aide de l'algorithmes développé, puis décalées vers les interfaces barre/échantillon avec correction de la dispersion, sont présentées à la Fig.II. 17. Le retard du temps de commencement de la déformation transmise correspond au temps nécessaire à l'onde pour parcourir la longueur de l'échantillon.

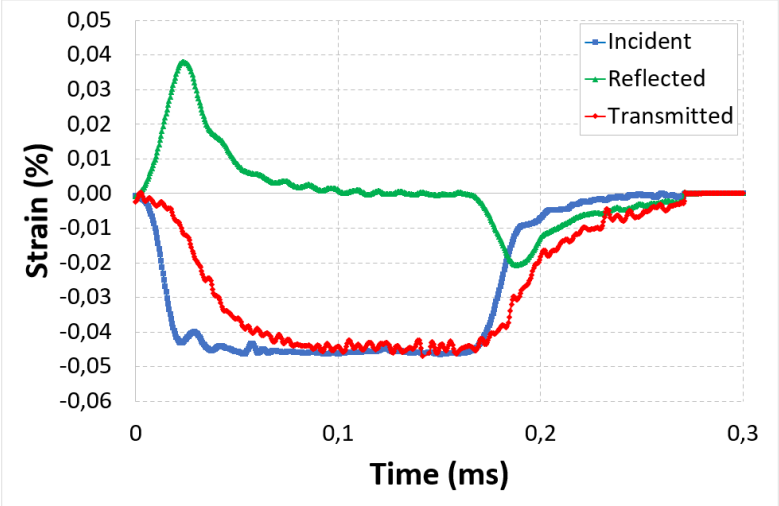


Fig.II. 17: les trois pulses séparées par les algorithmes développés et décalées vers les interfaces barre/échantillon avec correction de la dispersion

IV. Matériaux et procédés de fabrication

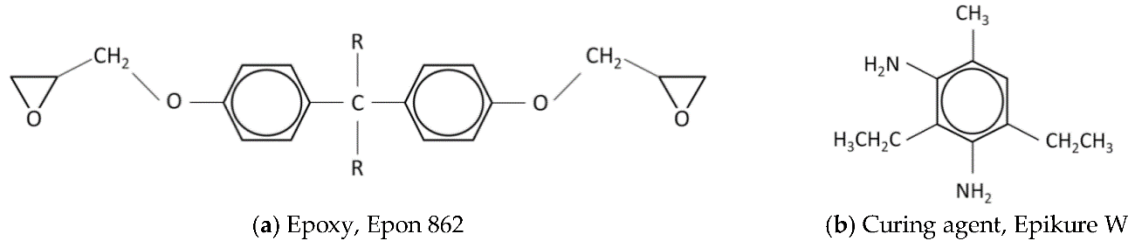
IV.1 Matériaux

Cette étude s'est portée sur les matériaux composites qui sont essentiellement des matériaux triphasés constitués d'une résine époxy (phase 1). La fraction massique de NTC/graphène qui y est ajoutée varie entre 0 et 2% (phase 2). Le polymère chargé est renforcé ensuite par des fibres de carbone (phase 3).

Les principaux supports de notre étude, à savoir, la résine époxy Epon 862 (Diglycidyl Ether of Bisphenol F) ainsi que le durcisseur Epikure W (diethyl toluenediamine, or DETDA), étaient tous deux approvisionnés auprès de Momentive Specialty Chemicals Inc. (Cleveland, OH, USA). Le choix privilégié du système Epon 862 pour le processus de fusion s'explique par la faible viscosité stable par rapport à la température. Ajoutons aussi que grâce à ses propriétés exceptionnelles, il lui est possible de s'adapter à la fabrication de structures et de pièces composites. Dans le Tab.II. 1, nous avons reporté les propriétés mécaniques de cette résine. La particularité de l'agent de durcissement à base d'amines aromatiques est de montrer de très bonnes performances ainsi qu'une résistance chimique à des températures élevées. La Fig.II. 18 présente les formules moléculaires des deux composés.

Tab.II. 1: Propriétés de la Résine Epoxy

$\boldsymbol{E}$ $(\boldsymbol{GPa})$	$\boldsymbol{\nu}$
2.72	0.3

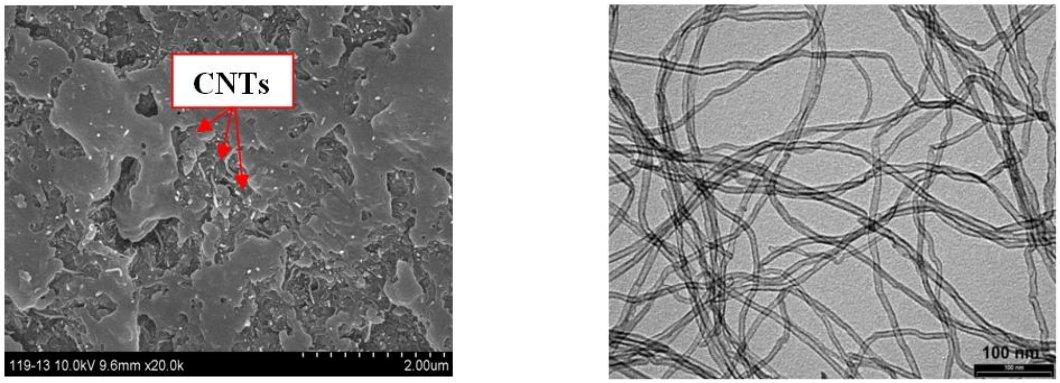


(**a**) Epoxy, Epon 862 (**b**) Curing agent, Epikure W

Fig.II. 18: Les formules moléculaires des deux composés

Pour l'ensemble des essais, les nanotubes de carbone auxquels l'on a recouru sont des nanotubes multicouches (MWNTC). Ils ont été produits par la société Nanocyl Belgium laquelle met en œuvre une méthode catalytique, le procédé CCVD (Catalytic chemical Vapor

Deposition). Grâce à cette méthode, il est possible de produire des NTC multi parois (MWNTC) en grande quantité, et ainsi de réaliser des gains avec un coût de production et un prix de vente réduits. Sachant que le système catalytique CCVD a pour effet la production d'un taux important d'impureté (pureté de 90%), les NTCs sont ici utilisés tels quels sans être purifiés ou fonctionnalisés, ce qui conduira également à une diminution du coût de notre nanocomposite. Leur diamètre moyen était de l'ordre de 10 nm et d'une longueur de 1,5 µm. Nous avons reporté les propriétés mécaniques de MWNTC dans le Tab.II. 2. Par ailleurs, la Fig.II. 19 met en relief la caractérisation des nanoparticules dans la résine époxy à des micro- et nano-échelles par MEB et AFM. Concernant les nanotubes multi-parois, ce sont des matériaux en forme de tube, se présentant comme de longues fibres cylindriques courbées (en forme de serpent), répartis de façon aléatoire dans la matrice, Fig.II. 19 (a). La microscopie à force atomique (AFM) des NTC a laissé percevoir la forme de la fibre, Fig.II. 19 (b).



(a) SEM morphology of CNTs into Epoxy (b) AFM morphology of CNTs into Epoxy

Fig.II. 19: Morphologie des NTC multi-parois à l'échelle micro et nanométrique

Tab.II. 2: Propriétés des NTC

$\boldsymbol{E}$ $(\boldsymbol{GPa})$	$\boldsymbol{\nu}$
500	0.261

Le graphène utilisé dans cette étude a été obtenu en procédant à l'exfoliation et la réduction du graphite auprès de Momentive Specialty Chemicals Inc. (Cleveland, OH, USA). La Fig.II. 20 présente un exemple d'une micrographie MEB qui met en relief la morphologie du graphène. Les propriétés mécaniques sont à leurs tour classées dans le Tab.II. 3.

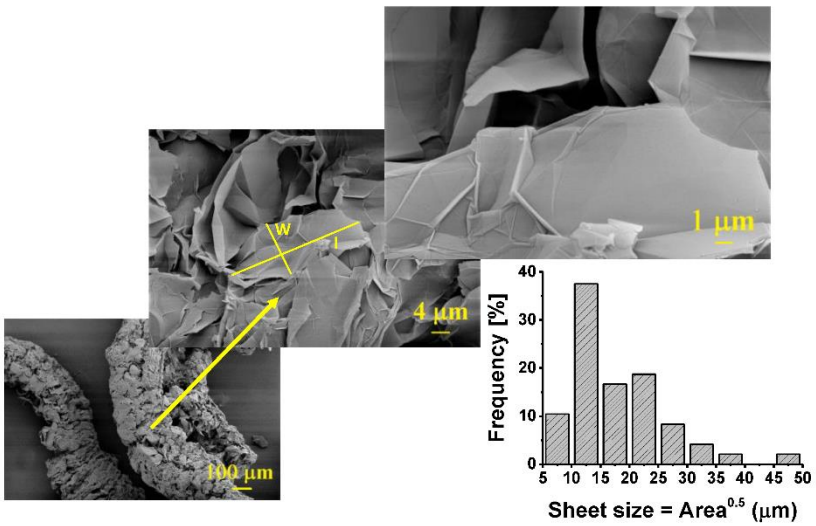


Fig.II. 20: Micrographie MEB du graphène.

Tab.II. 3: Propriétés Graphène.

$\boldsymbol{E}$ $(\boldsymbol{GPa})$	$\boldsymbol{\nu}$
1030	0.19

Les fibres de carbone (fibres haute résistance) jouant le rôle de renfort employé dans ces travaux de thèse sont de type 5 HS (satin) T300 6k et commercialisées par la société Hexcel (France), Le tableau Tab.II. 4 dresse leurs propriétés mécaniques.

Tab.II. 4: Propriétés fibre de carbone.

$\boldsymbol{E_{11}(GPa)}$	$\boldsymbol{E_{22}}$=$\boldsymbol{E_{33}(GPa)}$	$\boldsymbol{\nu_{12}}$ = $\boldsymbol{\nu_{13}}$= $\boldsymbol{\nu_{23}}$	$\boldsymbol{G_{12}}$=$\boldsymbol{G_{13}}$= $\boldsymbol{G_{23}}$**(GPa)**
230	15	0.2	15

IV.2 Procédé d'élaboration

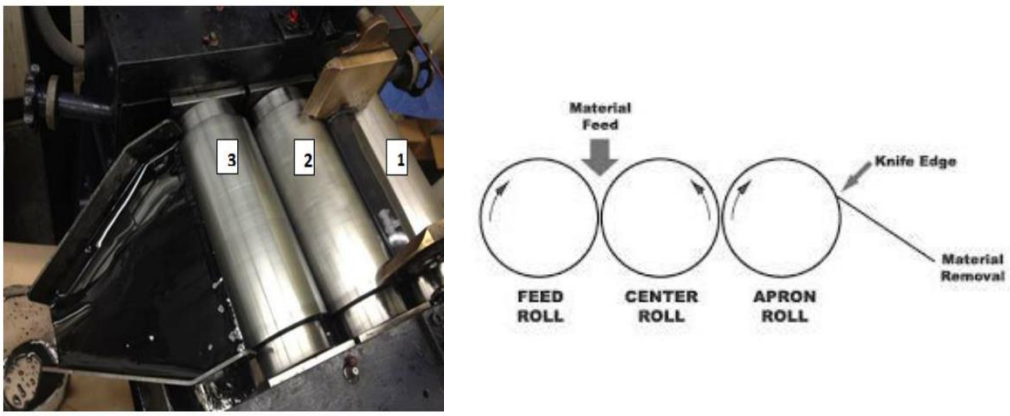
Le mélange résine époxy et agent de durcissement s'est fait à la main dans un récipient en plastique pendant 5 minutes avec un rapport 100/26.4 (époxy/ durcisseur).

La fabrication des nanocomposites consiste tout d'abord à disperser les nanocharges (CNT ou graphène) dans la matrice polymère, en faisant varier leurs fractions massiques entre 0 et 2%.

La dispersion des NTC se fait en utilisant un mélangeur à trois rouleaux (Fig.II. 21(a)) de marque Lehmann Mills (Lehmann Mills three-roll mixer). La spécificité de cette machine est

sa précision et son contrôle de la façon dont sont dispersées les particules dans la matrice polymérique afin d'obtenir un mélange uniforme. Gojny et al. [259], considèrent qu'un mélangeur de laboratoire à trois rouleaux est le meilleur outil permettant de mélanger uniformément les nanocharges dans les polymères. Un ensemble moteur d'entraînement électrique et boîte de vitesses fait tourner les trois rouleaux horizontaux en sens inverse à des vitesses différentes les uns par rapport aux autres. Afin d'appliquer une forte contrainte de cisaillement sur le mélange et améliorer la distribution des nanocharges, on procède à l'augmentation de la vitesse de rotation des rouleaux central (center roll) et arrière (apron roll), Fig.II. 21(b). Les vitesses standard des rouleaux 1, 2 et 3 étaient respectivement de 21, 64 et 200 tr/min. L'espace existant entre trois rouleaux peut être réglé manuellement selon la demande de production. En ce qui concerne notre cas, l'espace en question a été maintenu aussi petit que possible afin d'obtenir des contraintes de cisaillement élevées. Nous avons recouru ici à une jauge d'épaisseur (cale) pour régler un espace entre les rouleaux de 25 µm.

Nous avons opté pour l'alternative - pour ce qui est de toutes les compositions- que le mélange passerait cinq fois dans le broyeur à rouleaux et que la vitesse de rouleau de tête serait augmentée en fonction de la fraction massique des nanoparticules, Tab.II. 5. Nous avons procédé au contrôle de la température des rouleaux au moyen d'un système de refroidissement, à une température de 21°C de l'eau réfrigérée.



(**a**) Lehman Mills three roll mixer (**b**) Schematic of the rolls

Fig.II. 21: Mélangeur à trois rouleaux 'Lehman Mills'

Après avoir fabriqué des films de 120µm d'épaisseur contenant des nanocharges (Fig.II. 22 (a)), nous entamons la fabrication des composites finals. Tous les panneaux sont fabriqués en utilisant des tissus carbone satins (5-Harness satin weave fabric).

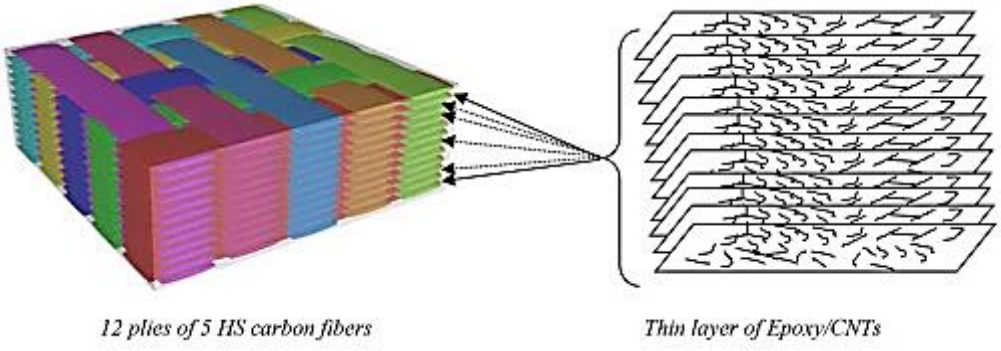
Tab.II. 5: Vitesse de rouleaux de tète.

Fraction massique (wt.%)	**V(rpm)**
0	333
0.5 et 1	400
2	480

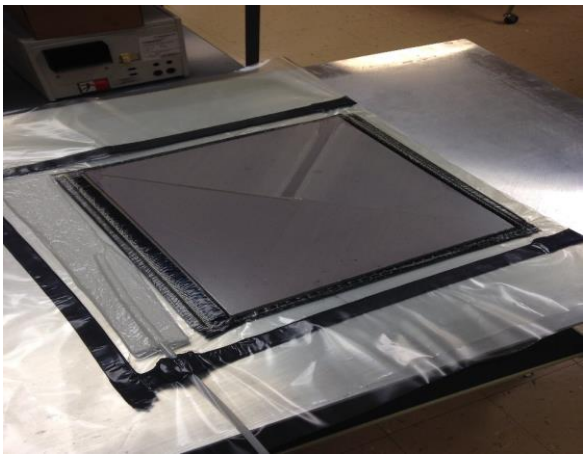
Notre choix a porté sur la production par procédé d'infusion. Dans ce cadre et pour éviter toute filtration des nanoparticules, nous avons décidé de recourir à une imprégnation plis après plis. Plus simplement, on intercale le premier film nanocomposite entre les plis de tissus satinés, successivement le premier pli puis le second et ainsi de suite jusqu'au dernier pli. Cette méthode est illustrée sur la Fig.II. 22 (b). Lors du processus de fabrication la résine chargée placée entre les plis s'écoule alors dans le pli. Chaque panneau comprenait 12 couches de tissu en fibre de carbone (satin) intercalées avec 12 couches de film époxy-nanocharges, L'on obtient une fraction volumique de fibres au minimum de 50% après avoir calculé les masses de résine chargée par pli (Fig.II. 22 (c)). Lorsque le dernier pli est imprégné, les plaques composites sont cuites en autoclave sous pression de 200 MPa et sous vide respectivement au cycle présenté sur la Fig.II. 22 (d-e). Au final, après avoir été refroidis, les panneaux, dont l'épaisseur finale est de 7 mm, ont été préparés pour des essais dynamiques.

(a) Fabrication des films nanocomposite

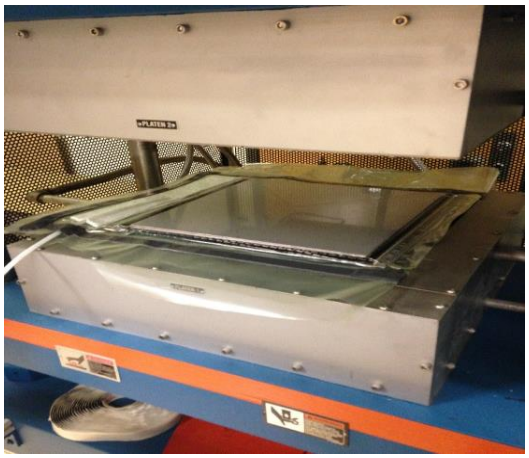
(b) Imprégnation plis après plis



(c) Illustration de la technique d'intercalation de résine chargée entre des fibres tissées



(d) Préparation du procédé d'infusion



(e) Plaques composites cuites en autoclave

Fig.II. 22: Procédé d'élaboration.

IV.3 Préparation des éprouvettes

Il est à souligner que l'étape la plus importante dans le protocole expérimental est la préparation des échantillons. Cela dit, on commence par des découpes des éprouvettes au moyen d'une scie diamantée à basse vitesse refroidie par eau, Fig.II. 23.

Fig.II. 23: Machine de découpage.

Les éprouvettes préparées pour les tests ont des dimensions comme suit : L=13mm, W= 13mm, E=8mm où L est la longueur, W est la largeur et E est l'épaisseur des éprouvettes testées, Fig.II. 24.

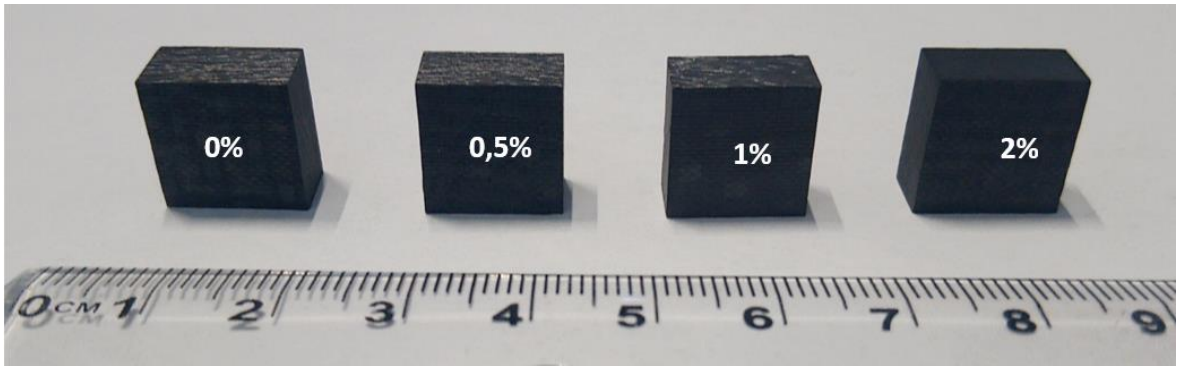


Fig.II. 24: Echantillons découpés.

V. Techniques de caractérisation

V.1. Microscope électronique à balayage MEB

L'analyse de tout type de matériau se fait au moyen de ce qu'on appelle le microscope électronique par l'interaction d'un faisceau électronique d'énergie avoisinant les 40 KeV. Généralement, la surface ou les couches subsurfaciques sont caractérisées en MEB, des images

décrivent l'aspect de la surface explorée. Il faut préciser que le MEB fonctionne en se basant principalement sur l'irradiation du matériau sous vide (10^{-7} Torr) par un faisceau électronique très fin et très énergétique de l'ordre de 30 à 40 keV délivré par un canon à électrons. Ce faisceau établit un balayage point par point de la surface du matériau. Nous présentons ci-dessous son schéma de principe, Fig.II. 25.

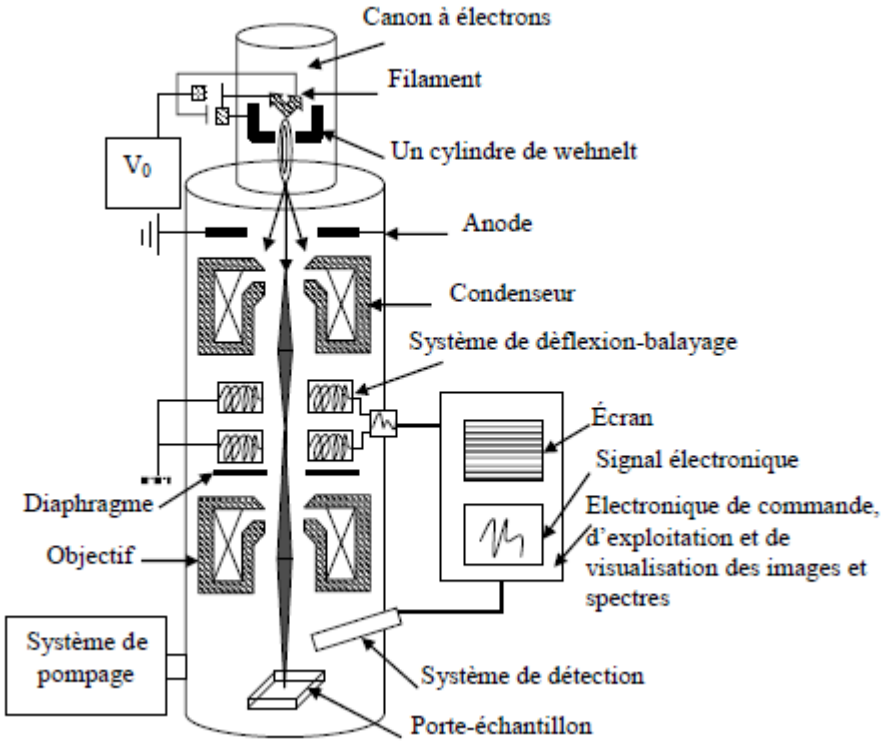


Fig.II. 25: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Pour simplifier, en microscopie électronique à balayage, nous focalisons un fin faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier de quelques centaines d'eV à 40 keV à la surface de l'échantillon, qu'il balaye suivant une trame de lignes parallèles. Par ailleurs, ce faisceau d'électrons entraîne des interactions électrons-matière variées résultant l'émission de différents signaux lesquels après avoir été collectés formeront une image de la surface de l'objet à observer, ou établiront une analyse chimique de cette même surface. Dans la Fig.II. 26, nous présentons les principaux signaux émis en SEM avec leur zone de provenance dans le volume d'interaction électrons-matière. Les trois signaux généralement collectés sont les électrons secondaires (SE : Secondary Electrons) dont l'énergie varie de 0 à 50 eV (contraste essentiellement topographique), les électrons rétrodiffusés (BSE : Backscatterd Electrons) dont

l'énergie élevée est proche de l'énergie du faisceau incident (contraste topographique et/ou chimique), et les photons X spécifiques à la chimie de l'échantillon (analyse chimique).

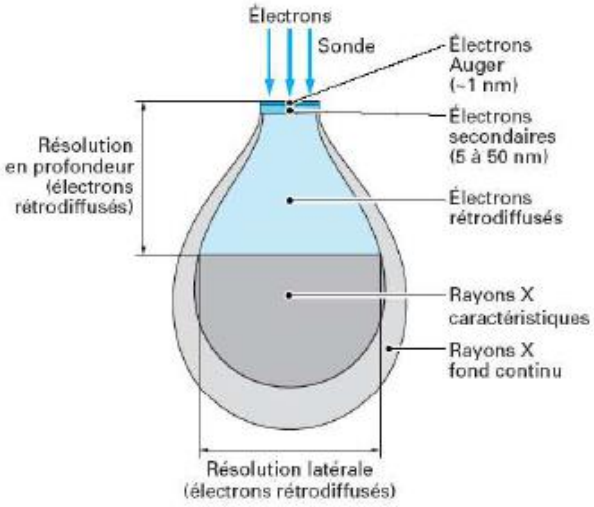


Fig.II. 26: Signaux principaux en microscopie électronique à balayage et leur provenance[260]

Dans notre cas, Les surfaces de rupture des échantillons ont été analysées avec un microscope électronique à balayage JOEL JSM-IT300, Fig.II. 27.

Fig.II. 27 : Microscope électronique à balayage JOEL JSM-IT300.

V.2. Microscope optique numérique : Keyence

Le microscope optique numérique (Fig.II. 28) permet d'inspecter les matériaux tout en intégrant des fonctions d'observation, de capture d'image et de mesure. Ils offrent également une interface sur écran qui facilite la visualisation pour obtenir instantanément des images avec une

grande netteté et qualité. Ainsi, le temps consacré au contrôle de matériaux est clairement réduit. Notons que les microscopes optiques numériques confèrent une profondeur de champ 20 fois supérieure à celle des microscopes optiques classiques. En outre, grâce à la technologie HDR, il est possible de faire des captures d'images haute résolution et que juste en affichant la zone souhaitée, on peut capturer une image entièrement nette de l'ensemble du champ de vision.

Un autre avantage des microscopes optiques numériques est la quantité d'informations qu'ils fournissent ainsi que la facilité de leur manipulation, comparé à des systèmes de mesure et de capture d'image classiques. Ils permettent ainsi de prendre plus rapidement et de façon plus appliquée des décisions. Des mesures 2D peuvent être réalisées en temps réel et ainsi avoir des données de profil, de hauteur et de volume en se basant sur des images 3D.

Il est judicieux de cerner et examiner les défauts qui peuvent apparaître pendant un essai dynamique. Le dispositif comporte principalement une caméra de type KAYENCE dotée d'un zoom optique. Celui-ci permet un agrandissement de 12 fois la cible à observer. Cette caméra est ajustée sur une colonne et son réglage peut se faire suivant les trois directions pour la positionner sur la cible de l'éprouvette à analyser. L'on soumet au test 7 types d'éprouvettes, notamment celles présentant différentes fractions massiques. En effet, grâce à celles-ci, l'observation de l'ensemble des potentiels modes de dégradation est plus facile.

Fig.II. 28 : Microscope optique numérique : Keyence

VI. Conclusion

Ce chapitre présente une description détaillée des moyens d'essais utilisés pour la caractérisation des matériaux tel que le dispositif des barres de Hopkinson. La théorie des barres a été rappelée et les principales caractéristiques des matériaux de base employés pour élaborer des éprouvettes nanocomposites ont été présentées. D'autant plus, les techniques ainsi que les conditions de la mise en œuvre des échantillons nanocomposites sont également décrites dans les détails. Finalement, nous avons exposé les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Chapitre III

Effet des nanocharges sur le comportement dynamique d'un Composite Carbone/Epoxy : Essais Hors-plan

I. Introduction

L'intérêt majeur de ce travail de thèse consiste à mettre en valeur l'importance ultime des matériaux composites à base de nanocharges. Dans le présent chapitre, on s'intéresse à la caractérisation du comportement dynamique d'un matériaux composites carbone/époxy renforcé par différents types de nanocharges (nanotubes de carbone (CNT) et graphène (GNP)) en termes de réponse dynamique et cinétique d'endommagement lors d'un chargement hors-plan. Pour ce faire, nous avons mené une campagne expérimentale et une étude numérique qui se focalisent, principalement, sur la compréhension de l'effet des nanocharges et leur impact sur la réponse du matériau.

Dans un premier temps, le comportement mécanique a été étudié à travers des essais mécaniques à différentes vitesses de déformation en utilisant les barres de Hopkinson. Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes composites à de différentes fractions massiques, à savoir 0 % comme référence, 0,5 %, 1% et 2 %. Sur la base de ces résultats on a raisonnablement été en mesure de décrire les mécanismes de déformations et de proposer des lois de comportement.

Dans un second temps, nous avons proposé d'adopter une méthodologie numérique visant à optimiser les essais dynamiques d'une manière détaillée et expérimentalement validée. Pour ce faire, le logiciel Abaqus a été utilisé. Les résultats obtenus par l'étude numérique ont été comparés aux essais de compression hors-plan et une bonne corrélation a été notée, ce qui nous permet de valider l'approche numérique.

Cette étude nous a permis, non seulement, de mettre en évidence l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique global des composites étudiés, mais aussi elle nous a aidé à mettre en exergue l'influence de l'introduction des nanocharges sur la rigidité et sur le phénomène d'endommagement et de rupture du composite de base.

II. Caractérisation du comportement mécanique des nanocomposites sous compression dynamique

II.1 Essais Hors-plan

Dans le cas du chargement hors-plan, les éprouvettes sont sollicitées suivant leur épaisseur, Fig.III. 1 . Une série de tests a été effectuée, allant d'une pression faible à une pression élevée.

Pour plus de précision, par souci d'exactitude et pour mener une étude comparative, nous avons utilisée trois pressions d'impact communes pour chaque pourcentage qui sont respectivement de 2, 3 et 4 bars. Cela a été réalisé dans une plage de vitesse de déformation qui varie entre $782s^{-1}$ et $1544s^{-1}$. Il serait ainsi important de noter que la valeur du premier pic de la courbe « *Vitesse de déformation vs. Temps* » est prise en compte pour l'analyse des résultats expérimentaux. De manière à pouvoir rendre compte de l'impact des renforts sur les propriétés du composite carbone/époxy, sept classes d'échantillons ont fait l'objet de différents tests. Généralement, nous avons affaire à un composite carbone/époxy dopé par différentes nanocharges avec différents pourcentages massiques : 0%, 0.5% NTC, 1% NTC et 2% NTC, 0.5% GNP, 1% GNP et 2% GNP.

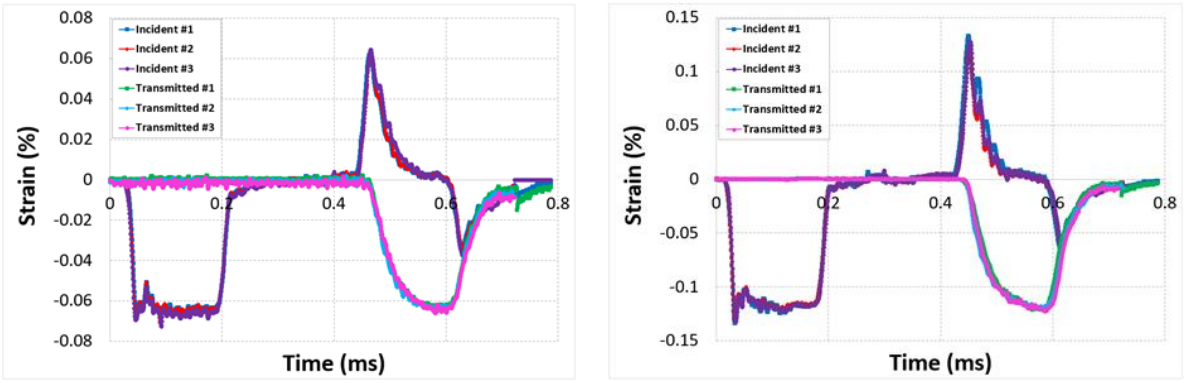
Fig.III. 1: Echantillon testé Hors-plan.

II.2 Réponse dynamique : cas 0%

II.2.1 Comportement mécanique

Le comportement mécanique du composite carbone/époxy a été évalué en dynamique à l'aide des essais de compression réalisés avec les barres de Hopkinson. Ces essais ont été effectués à température ambiante tout en appliquant trois pressions d'impact : 2 ; 3 et 4 bar correspondant respectivement aux vitesses de déformation : 830, 1240, et $1544s^{-1}$. En effet, en réalisant l'essai de compression dynamique, nous parvenons à analyser le comportement d'un échantillon en partant de la mesure de trois ondes de base qui sont respectivement, l'onde incidente, l'onde réfléchie et l'onde transmise. Dans la Fig.III. 2, nous avons tracé un exemple de signaux typiques issus de la baie d'acquisition en appliquant la FFT pour les deux pressions d'impact 2 et 4 bar. Dans le dessein d'estimer la dispersion expérimentale et de s'assurer de la reproductibilité des essais, chacun des tests fut réalisé trois fois au moins pour chaque vitesse

de déformation. Par ailleurs, les résultats des tests nous ont permis de démontrer la faible dispersion entre les différentes courbes pour chaque pression appliquée. Les résultats montrent aussi que les ondes incidente et transmise se donnent compressives tandis que l'onde réfléchie se donne pour une onde de traction. En plus, nous constatons à cet égard que la valeur maximale de chaque signal est sous une dépendance importante de la vitesse de déformation à la pression respective.



(a) P=2 bar *(b) P=4 bar*

Fig.III. 2: Signaux typiques obtenues à partir des jauges placées sur la barre Incidente et transmise, 0%

Par la suite, à partir des signaux bruts que l'on venait d'évoquer (incident, réfléchi et transmis), nous remontons aux efforts et vitesses au niveau des interfaces (incident et transmis) ainsi que la vitesse de déformation et la contrainte moyenne dans l'éprouvette. Ainsi, la Fig.III. 3 est révélatrice de l'évolution des différents paramètres dynamiques quant aux différentes pressions d'impact qui ont pour valeurs 2 et 4 bars.

Avant d'aborder les différents résultats de la campagne d'essais, il est important de s'assurer que la théorie des barres est valable dans notre cas. Il est indispensable de veiller à ce que toutes les hypothèses de validation soient vérifiées. Ces dernières ont été évaluées, dans ce sens, lors de la comparaison des efforts appliqués par les barres sur les interfaces barre incidente-échantillon et échantillon-barre transmise. Les variations temporelles typiques des efforts incidents et transmis en fonction du temps de chargement sont parfaitement perceptibles dans les Fig.III. 3a-b.

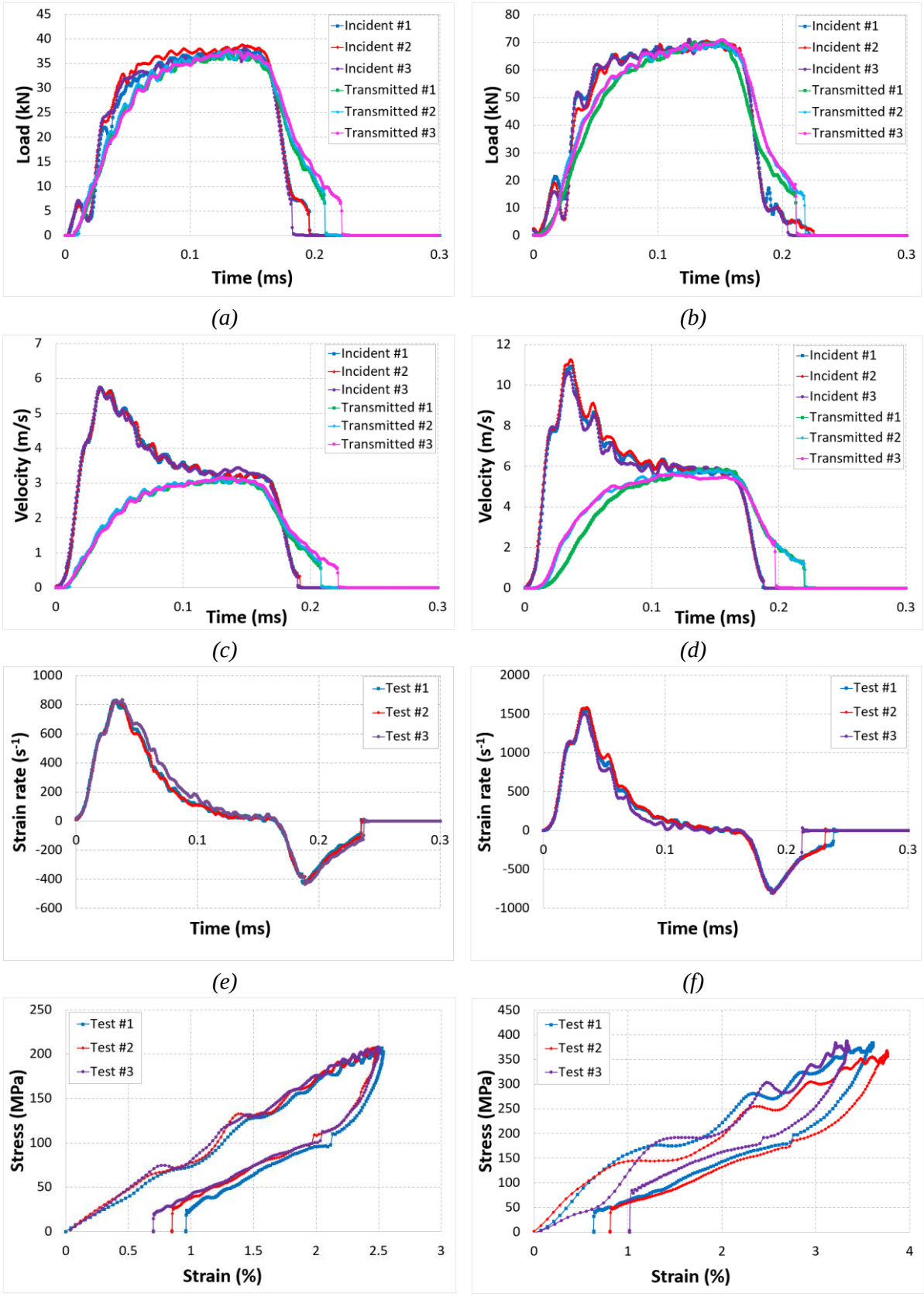


Fig.III. 3: Paramètres dynamiques pour deux pressions d'impact différentes, 0% NTC

On peut noter que les hypothèses d'équilibre sont raisonnablement respectées puisqu'on constate que les efforts calculés aux interfaces entrante et sortante évoluent sensiblement de la même façon et sont de même amplitude (palier). Cela met en exergue le fait que l'échantillon s'approche presque de l'équilibre durant le chargement sous les différentes pressions appliquées. Cependant, pour chaque vitesse de déformation, une légère différence entre les efforts incidents et transmis est marquée. Maintes raisons peuvent être à l'origine de ce fait. Certes, on l'explique par l'auto installation de l'échantillon entre les barres ainsi que le parallélisme des facettes des échantillons qui sont en contact avec les barres qui n'est pas garanti à 100% [254], [261], [262]. En revanche, les vitesses aux deux interfaces sont décalées, ce qui traduit l'effet de l'écrasement de l'échantillon, Fig.III. 3c-Fig.III. 3d.

Les figures Fig.III. 3e-Fig.III. 3f présentent les résultats des courbes de la vitesse de déformation par rapport au temps. On peut souligner que l'évolution de la vitesse de déformation peut-être décomposée en plusieurs zones. La première est qualifiée par une élévation brusque et rapide qui peut atteindre la valeur maximale proportionnelle à la pression d'impact. Par la suite, elle commence à chuter pour atteindre la valeur zéro. La chute du taux de déformation passe ensuite par des valeurs négatives ce qui explique parfaitement le retour élastique du matériau. Le composite carbone/époxy est sollicité à une pression élevée de l'ordre de 4 bar, mais il n'y a pas eu d'apparition d'un 2éme pic, ce qui montre bien que le matériau n'a pas été le siège d'endommagements macroscopiques [261], [262]. Néanmoins cela n'empêche pas la présence de dommages à l'échelle microscopique et de phénomène de plasticité.

Les figures Fig.III. 3g-Fig.III. 3h donnent les lois de comportement des différents matériaux (la courbe contrainte-déformation). On enregistre, à cet égard, un écart de presque 150 MPa entre les différents niveaux de contrainte maximale en passant de 830 à 1544 s^{-1}. Ce cas de figure particulier permet de montrer l'évolution du comportement du composite carbone/époxy qui se décline en plusieurs étapes. De prime abord, nous pouvons observer qu'avant d'atteindre la contrainte maximale, le comportement montre une partie linéaire suivie d'une partie non-linéaire. Puis, l'échantillon tend à reprendre progressivement son état initial en enregistrant une certaine déformation plastique. Plus la vitesse de déformation augmente plus la partie non-linéaire est amplifiée comme le révèle les figures Fig.III. 3g-Fig.III. 3h. Cette non-linéarité fait preuve de l'augmentation de la densité d'endommagement microscopique et de la présence de plasticité. Toutefois, on peut noter aussi que les courbes contrainte-déformation en compression

dynamique présentent des oscillations. Cette observation s'explique par le caractère oscillant du chargement avec les barres de Hopkinson.

Par la suite, une analyse détaillée des données expérimentales a été faite dans le but de mieux saisir la réponse dynamique du composite carbone/époxy au cours du déroulement des essais de compression hors-plan. Pour l'analyse et l'exploitation des résultats, nous nous sommes intéressés, à l'évolution du module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$). En fait, c'est par le biais de trois essais réalisés à la même pression d'impact que l'on a pu déterminer ces paramètres. Quant au module dynamique, il a été évalué en utilisant la partie linéaire des courbes contrainte-déformation. Le Tab.III. 1 met en relief les valeurs moyennes des caractéristiques mécaniques déduites de ces essais expérimentaux.

Tab.III. 1: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un composite carbone/époxy sollicité hors-plan.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$(%)**
2	6.61±0.04	830.60±3.4	8.45±0.01	207.06±0.08	2.51±0.01
3	10.48±0.16	1240.52±11.64	12.88±0.4	305.5±5.4	3.24±0.03
4	13.15±0.11	1544.82±23.99	16.88±0.1	366.86±1.5	3.68±0.11

Une fois les résultats évalués, on remarque que les propriétés dynamiques du composite sont très affectées par la vitesse de déformation. Dès lors, nous nous proposerons d'utiliser des lois empiriques qui nous aideront à décrire, minutieusement, la dépendance des différents paramètres dynamiques du composite carbone/époxy en fonction de la pression d'impact ainsi que la vitesse de déformation. Dans le dessein de simplifier davantage les représentations graphiques, la vitesse de déformation appliquée ($\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$) sera exprimée en fonction de la pression d'impact. A leur tour, le module dynamique, la contrainte maximale et la déformation à la contrainte maximale seront représentés en fonction de la vitesse de déformation.

Après avoir consulté des études faites dans le domaine, référencées dans la littérature, il s'est avéré que les modèles phénoménologiques non-linéaires étaient, généralement, utilisés afin de relier, finement, les paramètres dynamiques observés, lors des processus expérimentaux, à la

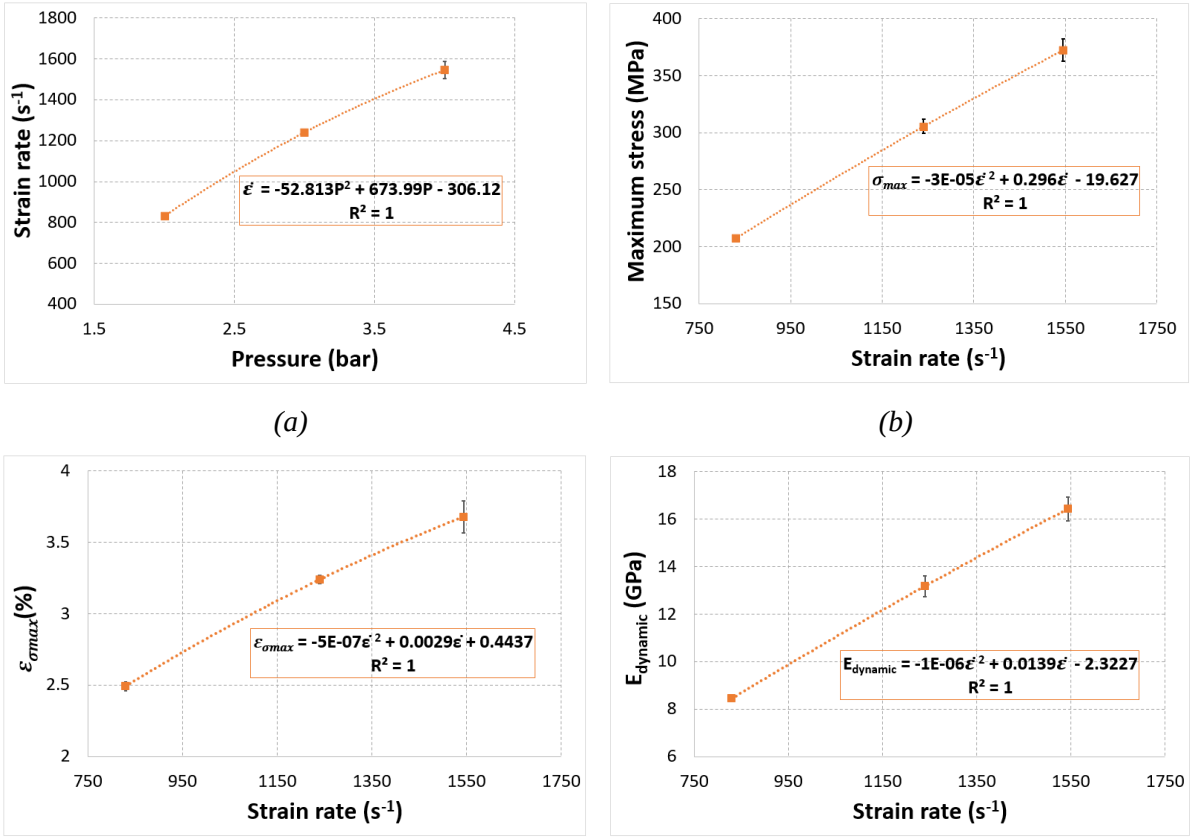
vitesse de déformation [263]. Dans le présent cas et afin de décrire la sensibilité des caractéristiques dynamiques, avec exactitude, les formulations non linéaires sont également nécessaires. Les courbes de la vitesse de déformation donné en s^{-1}, du module dynamique en GPa, de la contrainte maximale en MPa et de la déformation à la contrainte maximale en pourcentage ont été représentées avec leurs courbes de tendance dans les figures Fig.III. 4a-Fig.III. 4d. L'ajustement a été effectué à l'aide des expressions suivantes :

$$\dot{\varepsilon} = -52.813P^2 + 673.99P - 306.12 \qquad R^2=1 \qquad (1)$$

$$E_d = -1E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.0139\dot{\varepsilon} - 2.3227 \qquad R^2=1 \qquad (2)$$

$$\sigma_{max} = -3E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.296\dot{\varepsilon} - 19.627 \qquad R^2=1 \qquad (3)$$

$$\varepsilon_{\sigma max} = -5E-07\dot{\varepsilon}^2 + 0.0029\dot{\varepsilon} + 0.4437 \qquad R^2=1 \qquad (4)$$



(a) *(b)*

(c) *(d)*

Fig.III. 4: Différentes paramètres dynamiques, cas 0%.

Comme cela était attendu, la vitesse de déformation est sensible à la pression d'entrée, c'est-à-dire à la vitesse du projectile (V_s). L'évolution du comportement des taux de sollicitation

calculés en fonction de la pression d'impact a été approximée par une relation polynomiale avec une précision d'ajustement de la courbe de 100%, comme l'illustre la Fig.III. 4a. L'augmentation de la vitesse de déformation favorise une augmentation des différents paramètres dynamiques. On note qu'il existe deux phases représentatives de l'évolution de la contrainte maximale et de la déformation. La première (2 bar ≤ Pression d'impact ≤ 3 bar) est révélatrice d'une augmentation rapide, tandis que la seconde (3 bar ≤ Pression d'impact ≤ 4 bar) fait preuve d'une augmentation moins marquée, telle que le montrent les figures 4b et 4c. Cependant, le module dynamique augmente de la même façon durant ces deux phases confirmant que la rigidité du matériau est, certes, sensible à la vitesse de déformation, Fig.III. 4d.

II.2.2 Cinétique de l'endommagement

Dans les secteurs technologiquement avancés et plus particulièrement ceux réservés aux applications aéronotiques et aérospatiale, la tolérance aux dommages représente un paramètre fondamental voire essentiel quant à l'utilisation des matériaux adéquats en particlulier les composites. Dans cette section, nous allons étudier les différents mécanismes d'endommagement présentés lors des essais de compression dynamique hors-plan pour les composites carbone/époxy. Cette caractérisation se base sur l'établissement de l'historique d'endommagement du matériau de l'initiation à la rupture finale. On reconnait maintes techniques utiles quant à l'examination de la propagation des fissures survenues. Il faut noter que dans notre cas, nous avons utilisé un système de caméra FASTCAM à grande vitesse (capacité 100000 images/seconde), nous permettant de suivre la cinétique de l'endommagement dans les échantillons. Cet endommagement peut également être détecté par la présence d'un deuxième pic sur les courbes temporelles de la vitesse de déformation dont l'apparition provoque la chute de contrainte dans l'échantillon.

De ce fait, et pour mieux illustrer l'évolution des dommages, il a été nécessaire de superposer les différentes courbes de la vitesse de déformation et la contrainte moyenne par rapport au temps, ainsi que les images prises en temps réel, Fig.III. 5 , Fig.III. 6. Cela a pour intérêt de saisir les différentes zones caractéristique de la cinétique de l'endommagement. Ces zones caractéristiques peuvent être résumer par :

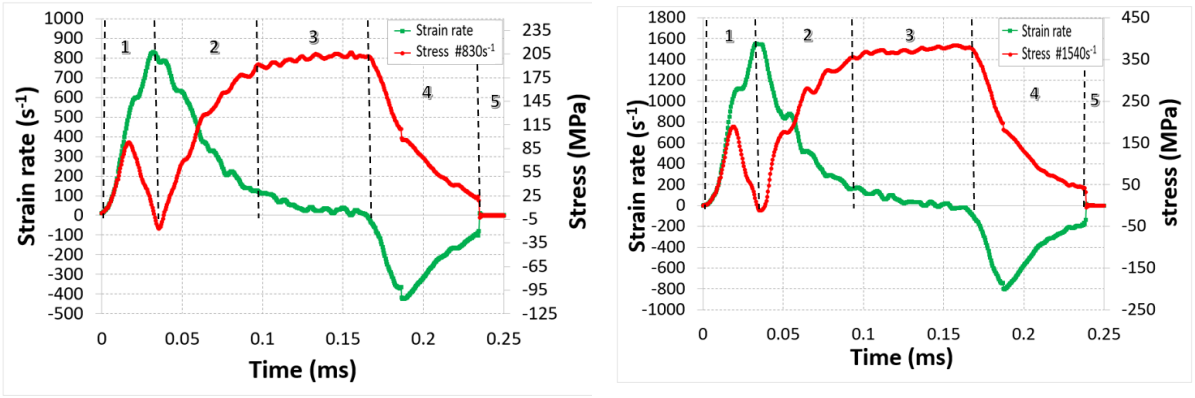
- **Zone 1** : Les évolutions rapides de la vitesse de déformation, observées ici, peuvent être expliquées par l'auto-installation de l'échantillon entre les barres. Certainement, la contrainte nulle dans cette zone a pour origine le parallélisme non-garanti des facettes de l'échantillon mis en contact avec les barres.

- **Zone 2** : Quand le contact est parfait, la résistance du matériau l'emporte sur la vitesse de déformation, elle chute. Cependant, cette chute est accompagnée d'une augmentation de la contrainte. Plus la chute de $\dot{\varepsilon}$ est importante, plus l'augmentation de σ est importante.

- **Zone 3** : Une fois la valeur maximale de la contrainte atteinte, on peut noter que les différents paramètres représentant la compression dynamique ($\dot{\varepsilon}$ et σ) évoluent autour d'une valeur moyenne constante. De fait, cela donne à l'échantillon la possibilité d'atteindre une déformation de compression maximale sous une contrainte maximale.

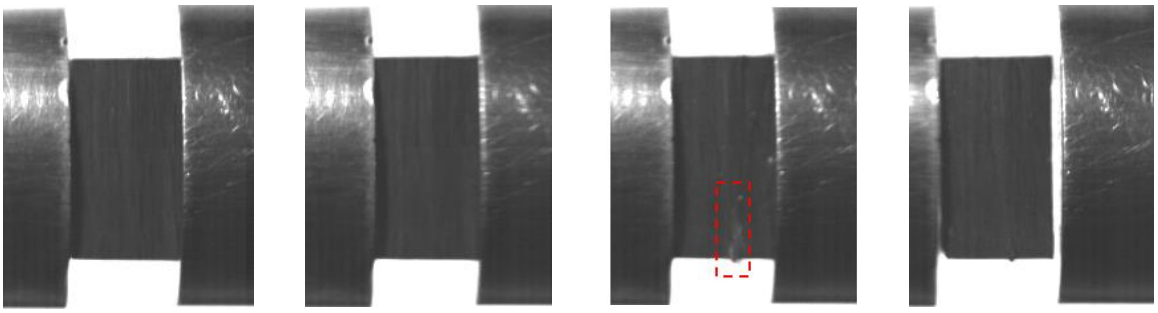
- **Zone 4** : Ici, on souligne que le signe de la vitesse de déformation change. Il devient l'objet d'une chute négative, tandis que le stress maximum commence à diminuer. Dès los, nous pouvons interpréter ce comportement par le retour élastique et par le fait que le spécimen commence à se détendre.

- **Zone 5** : Dans cette zone, l'ensemble des paramètres dynamique reviennent progressivement à l'état initial jusqu'à atteindre une valeur nulle.



(a) P= 2 bar (b) P=4 bar

Fig.III. 5: Evolution de la contrainte et la vitesse de déformation en fonction du temps



(a) t=0ms *(b) t=0.03ms* *(c) t=0.12ms* *(d) t=0.18ms*

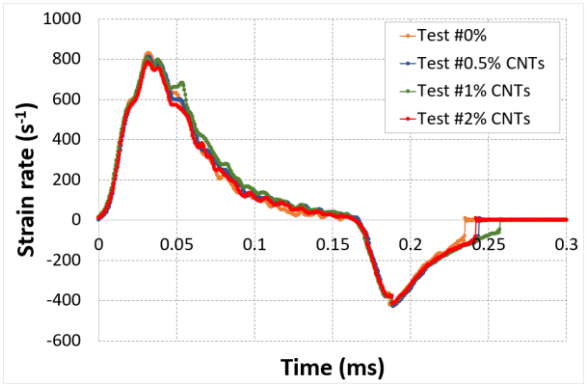
Fig.III. 6 : Suivi in-situ par caméra rapide de l'essai de compression à 4 bars

Après une caractérisation préliminaire du comportement mécanique global du composite carbone/époxy sous chargement dynamique, il est question dans cette seconde partie de nous pencher sur l'étude et l'analyse de l'effet de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques des différents nanocomposites ainsi que l'impact de l'introduction des nanocharges dans le matériau de base.

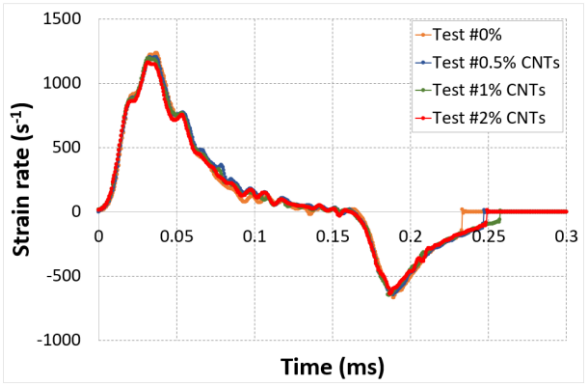
II.3 Effets des NTC sur le comportement dynamique du composite carbone/Epoxy

Dans le but de quantifier l'influence de l'introduction des nanotubes de carbone dans la matrice époxy, une étude comparative a été menée avec des essais de compression dynamique réalisés à la température ambiante sur les différents types d'éprouvettes : le composite carbone/époxy de référence (0%) et celles dopées par des nanotubes de carbone (0.5% NTC, 1% NTC et 2% NTC). Pour faciliter la comparaison entre les matériaux, différents graphes de l'évolution temporelle de la vitesse de déformation ont été tracés, Fig.III. 7. L'analyse des courbes de la vitesse de déformation vs. temps des composites chargés avec différentes fractions massiques montre qu'elles sont presque pareilles, voire sensiblement identiques à celles du composite carbone/époxy. Certes, durant la phase linéaire élastique du comportement, on note que la vitesse de déformation augmente d'une façon rapide. Par la suite, elle diminue jusqu'à atteindre zéro avec toutes les valeurs des pressions d'impact. Finalement, on constate que la chute du taux de déformation atteint des valeurs négatives, ce qui montre bien le retour élastique de l'échantillon. Assurément, on note que cette tendance est commune pour toutes les éprouvettes mises à test pour les différentes pressions d'impact à savoir 2, 3 et 4 bar. Cela nous mène à supposer que l'introduction des nanocharges n'a pas un effet considérable sur la vitesse de déformation du composite carbone/époxy au cours d'un chargement hors-plan. Si nous partons de cette supposition, nous pouvons, dans ce cas, nous contenter de décrire uniquement la sensibilité des différents matériaux à la vitesse de déformation tout en combinant leurs courbes pour différentes pressions.

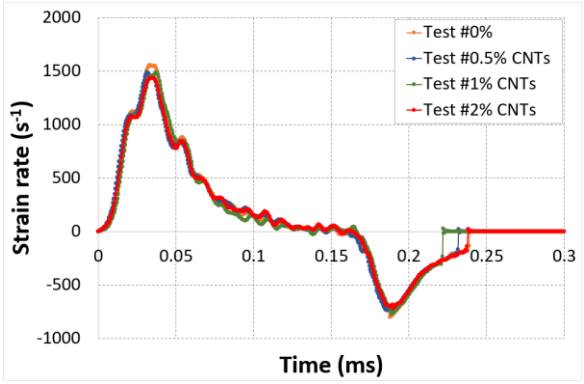
Dans le but d'une analyse plus approfondie du comportement dynamique des nanocomposites, et comme le montre bien la Fig.III. 8, les courbes contrainte-déformation obtenues à 2, 3 et 4 bars sont quasiment superposées pour les différents matériaux testés.



(a) 2 bar



(b) 3 bar



(c) 4 bar

Fig.III. 7: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes % de CNT.

Avant de nous intéresser à l'étude de l'influence de l'incorporation des nanoparticules sur le comportement dynamique de composite de référence, il est fondamental de nous focaliser, de prime abord, sur l'évolution du comportement des différents matériaux testés en fonction de la vitesse de déformation (A.III. 1). En effet, une évaluation détaillée des différentes courbes obtenues révèle que les quatre matériaux font preuve de presque la même tendance. Nous relevons pour chaque courbe deux phases différentes : une phase croissante jusqu'à atteindre une contrainte seuil et une phase décroissante. Dans la première phase, nous pouvons relever une partie linéaire suivie d'une autre non-linéaire atteignant la contrainte maximale. La partie linéaire renvoie à la variation du module dynamique pour les différents matériaux impactés, quant à la non-linéarité observée, elle traduit la déformation de la structure en compression et l'apparition des dommages microscopiques. Après atteindre la contrainte seuil, on peut noter que les échantillons ont tendance à revenir à leur état d'équilibre mais il est nécessaire de souligner que l'échantillon ne retrouve pas sa forme initiale, du fait des déformations plastiques et dommages microscopiques. Il serait important de noter également que ces résultats nous montrent que les sensibilités à la vitesse de sollicitation des quatre matériaux sont presque les

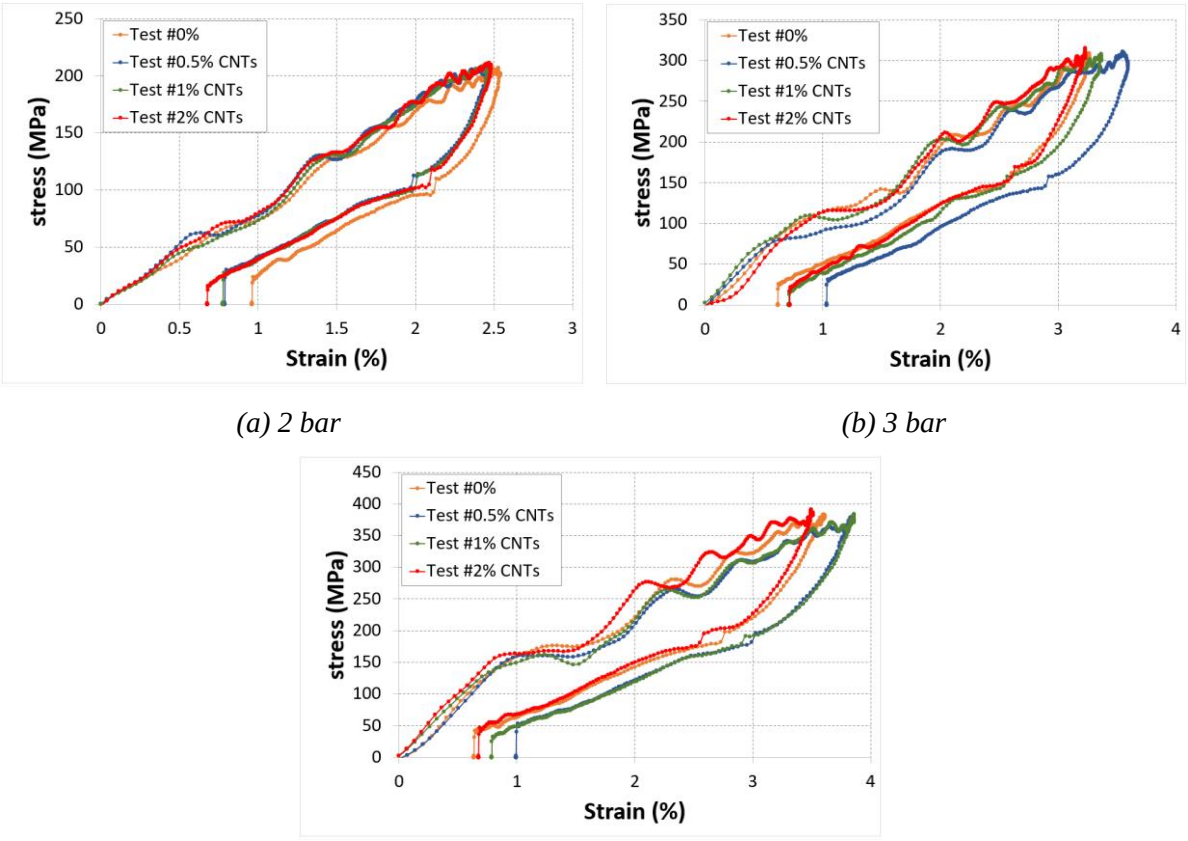
mêmes. On peut noter que l'augmentation de la vitesse de déformation entraine l'augmentation du module dynamique et de la contrainte maximale pour les différents composites testés.

Il ressort de ce qui précède que les courbes contrainte/déformation se distingue généralement par deux parties : une première strictement linéaire et une seconde qui ne l'est pas. Après l'introduction des nanotubes de carbone, nous constatons une modification au niveau de la réponse du composite carbone/époxy, sur la partie élastique linéaire, la contrainte seuil et la partie non linéaire. Assurément, suite à l'ajout des NTC, la rigidité initiale du composite augmente considérablement . L'aspect différent de la pente de la partie élastique du composite est porteur de sens ; elle est légèrement plus prononcée par rapport à celle du carbone/époxy ce qui montre que son module dynamique est, lui aussi, légèrement plus important. Effectivement, ce phénomène est commun pour toutes les valeurs de pression d'impact appliquées. Également, la limite entre les deux zones linéaires et non-linéaire est progressivement moins précoce en fonction du taux de NTC. Après la réalisation des tests sous différentes pressions, les résultats confirment qu'il y a, effectivement, une amélioration remarquable quant à la rigidité et la tenue à l'impact du composite de base par l'introduction de renforts.

La campagne expérimentale, menée sur une large plage de vitesse de déformation, a permis de réaliser une base de données de plus de 80 essais sur quatre nuances du composite différentes. Ce nombre important d'essais permet d'analyser légitimement le comportement de ces matériaux et de mettre en évidence leur sensibilité vis-à-vis de la fraction massique ajoutée. Pour ce faire, les différents paramètres dynamiques utilisés pour décrire le comportement des matériaux sont : le module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$). Ces derniers sont identifiés grâce aux relations contrainte/déformation de chacun des essais réalisés. Le module dynamique E_d est défini par la pente de la phase linéaire élastique. La contrainte seuil σ_{max} est définie comme le pic maximal de la courbe contrainte-déformation et $\varepsilon_{\sigma max}$ est définie comme la déformation associée à cette contrainte. Les propriétés dynamiques calculées ont été énumérées dans les tableaux Tab.III. 2-5.

Après avoir analysé ces résultats, on observe tout d'abord que le module dynamique augmente significativement avec la fraction massique des NTC, l'amélioration atteint jusqu'à 9% par rapport à celle du composite de base (0%) en incorporant seulement 0.5% de NTC. Cette hausse importante montre clairement que la modification de la matrice époxy par l'ajout de NTC améliore le comportement élastique ainsi que la rigidité du composite.

Par contre, Il semble que l'ajout de NTC n'ait aucune influence sur la contrainte maximale, pour des pressions d'impact de 2 et 3 bar, mais ce n'est pas le cas avec 2% NTC où le gain en contrainte par rapport au composite carbone/époxy est de 5% pour une pression d'impact de 3 bar. Par ailleurs, après avoir augmenté la pression d'impact à une valeur de 4 bars, nous nous rendons compte d'une légère différence. En effet, la contrainte seuil est élevée par rapport à celle du composite de référence , cette consolidation est due à la résistance du matériau à la rupture. Cependant, l'évolution de la contrainte maximale n'est pas significative (un gain de prseque 3%). Quant à la déformation à la contrainte maximale, elle n'a pas une tendance claire mais on peut dire qu'elle est presque constante avec 0.5%, 1% et 2% de nanotubes de carbone pour la pression d'impact la plus faible et qu'elle augmente légèrement pour les pressions les plus élevées en ajoutant 0.5% et 1% NTC.



(a) 2 bar *(b) 3 bar*

Fig.III. 8: Contrainte en fonction de la déformation pour différentes % de NTC

Tab.III. 2: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0% CNT.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$** (%)
2	6.61±0.04	830.60±3.4	8.45±0.01	207.06±0.08	2.51±0.01
3	10.48±0.16	1240.52±11.64	12.88±0.4	305.5±5.4	3.24±0.03
4	13.15±0.11	1544.82±23.99	16.88±0.1	366.86±1.5	3.68±0.11

Tab.III. 3 :Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0.5% CNT

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$** (%)
2	6.66±0.15	814.47±4.72	9.09±0.05	208.36±3.4	2.43±0.03
3	10.39±0.07	1209.67±23.21	13.94±0.06	309.99±0.9	3.43±0.09
4	13.01±0.09	1492.45±14.16	18.5±0.08	380.62±1.7	3.86±0.02

Tab.III. 4: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 1% CNT

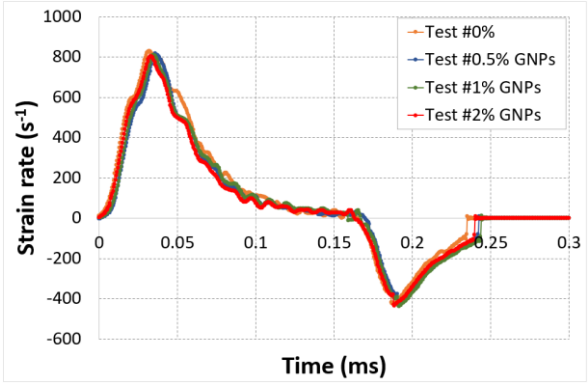
P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$ (%)**
2	6.59±0.07	803.03±7.10	9.22±0.4	210.74±2.01	2.53±0.08
3	10.32±0.19	1196.8±8.43	14.51±0.3	309.83±2.7	3.18±0.08
4	13.12±0.09	1485.27±3.3	19.060.03	382.1±2.6	3.88±0.03

Tab.III. 5: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 2% CNT

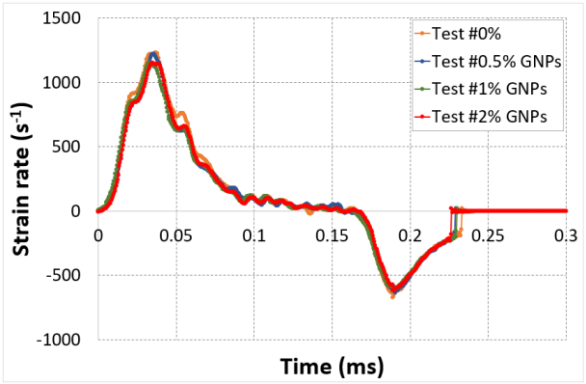
P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$ (%)**
2	6.78±0.05	782.99±4.39	9.490±0.2	212.64±1.9	2.45±0.03
3	10.42±0.13	1166.64±17.74	14.66±0.4	320.05±6.6	3.17±0.08
4	13.15±0.06	1431.37±11.82	19.26±0.2	385.91±7.4	3.56±0.08

II.4 Effets des GNP sur le comportement dynamique du composite carbone/Epoxy

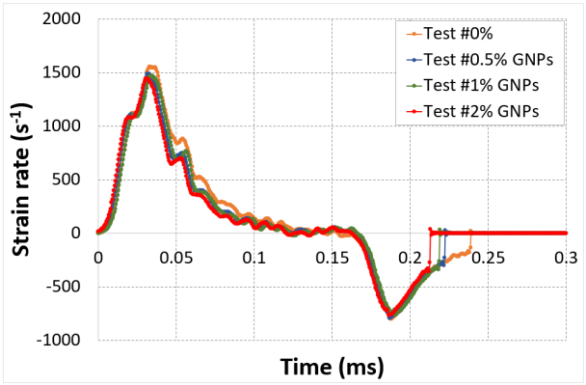
A cette étape de notre travail, nous avons procédé au renforcement du matériau composite de référence par un autre type de nanocharge : les nanofeuillets de graphène (GNP). Nous avons également étudié l'effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique global du composite carbone/époxy ainsi que ceux renforcés par les différents pourcentages de graphène (0.5% GNP, 1% GNP et 2%GNP) en reconduisant le même type d'essai de compression dynamique sur la même gamme de pression d'impact que les NTC. L'objectif étant de faciliter la comparaison entre les différents matériaux. Par ailleurs, différents graphes de l'évolution temporelle de la vitesse de déformation ont été tracés. On remarque sur la Fig.III. 9 que la réponse du matériau varie très peu avec la fraction massique ajoutée et que les vitesses de déformation des éprouvettes chargées sont presque analogues à celles du composite de référence. En outre, on relève qu'après avoir atteint un maximum, la vitesse de déformation décroît avec une pente plus douce pour atteindre ensuite des valeurs négatives. On peut noter que cette chute brusque est caractéristique le retour élastique de l'échantillon et l'absence d'un endommagement macroscopique pour les différents matériaux testés.



(a) 2 bar



(b) 3 bar



(c) 4 bar

Fig.III. 9: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes % de GNP

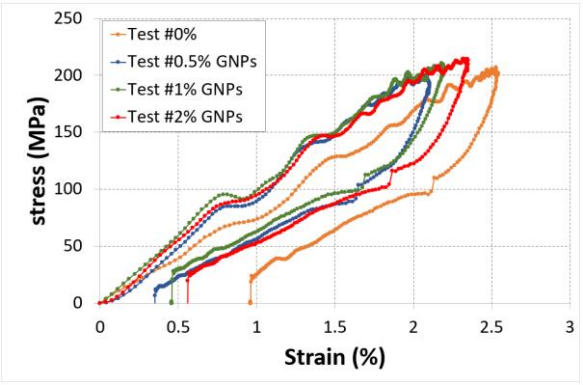
Dans la section suivante, nous proposons une comparaison entre les courbes contrainte-déformation des différentes nuances de nanocomposites testés. Les courbes obtenues pour les trois gammes de pression 2, 3 et 4 bar sont représentées sur la Fig.III. 10. En analysant l'évolution des différentes courbes, nous pouvons constater que les tendances sont presque identiques et que le comportement de chaque matériau est très sensible à la vitesse de sollicitation (A.III. 2). En effet, en augmentant la vitesse de déformation, il s'ensuit une augmentation du module dynamique et de la contrainte maximale pour les différents composites testés. Tel est le cas du composite renforcé par des nanotubes de carbone, tous les spécimens ont montré une partie linéaire permettant d'évaluer les caractéristiques élastiques du chaque matériau suivie d'une partie non-linéaire jusqu'à atteindre la contrainte maximale. Certes, la caractéristique fondamentale des courbes contrainte/déformation consiste à ce qu'elles mettent en exergue le retour élastique des échantillons lors de la phase de décharge ; juste après le pic maximum. Néanmoins, nous constatons que à cause de déformations plastiques et dommages microscopiques, il n'y a pas le retour à l'état initial.

Nous pouvons également noter dans la Fig.III. 10 que la pente des courbes, c'est-à-dire la partie élastique, est plus faible pour les échantillons non chargés que pour les échantillons contenant du graphène. Généralement, dans le cas des échantillons chargés la rigidité est plus importante et elle augmente lorsque le pourcentage de GNPs augmente, d'où une amélioration des performances mécaniques.

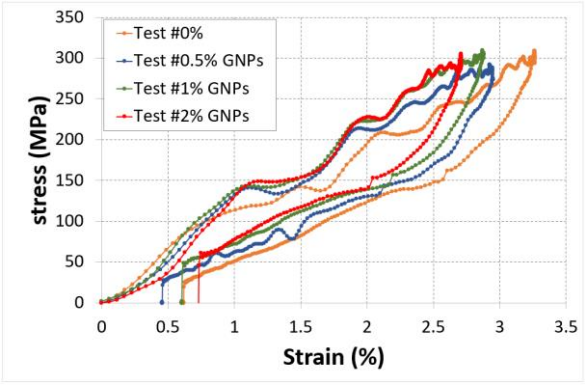
Dans la suite, notre souci principal a été d'obtenir une vue plus optimale de l'impact produit par l'ajout des graphènes au composite. En se penchant sur les résultats expérimentaux obtenus, nous avons relevé dans les tableaux (Tab.III. 6-9) les différents paramètres dynamiques qui soulignent le module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$) selon les différentes compositions des éprouvettes.

Il faut signaler que l'ajout de graphène a pour effet d'augmenter la rigidité initiale des composites. Cela dit, la variation du module dynamique du matériau testé en fonction de la fraction massique de GNP rend compte d'un effet de renforcement significatif des nanoparticules clairement observable. Par ailleurs, même pour des fractions massiques de GNP très faibles (environ 0.5%), il est possible d'observer un module supérieur à celui du composite de base pour toutes les pressions d'impact. Comme il est question de la contrainte seuil, il est clair que l'influence de l'introduction de graphène sur celle-ci n'est pas très importante. Il est à préciser que pour les différentes pressions d'impact, nous n'avons relevé aucune amélioration

de la contrainte exceptée dans le cas de 1%GNP et pour une pression de 4 bar, où l'on peut constater une légère augmentation de la contrainte seuil qui passe de 366.86 MPa pour le matériau de référence à presque 380 MPa pour le cas d'un composite renforcé. Cette consolidation de la contrainte s'explique, en fait, par la résistance du matériau à la rupture. Il est donc clair que le 1% GNP dispersé dans la matrice époxy a pour effet de retarder les phénomènes de propagation des fissures dans le composite de base pour la pression la plus élevée. Concernant la déformation à la contrainte maximale, on peut noter une diminution outre l'augmentation de la fraction massique de renforts, ce qui traduit l'obtention d'un matériau plus ductile en incorporant les graphènes. Il se pourrait que cette tendance soit la conséquence des modifications microstructurales (ou éventuellement à l´échelle nanoscopique) vu que ces phénomènes sont à priori plus importants pour 2% de renforts. Pour vérifier cette constatation, l'idéal serait d'effectuer, à l'avenir, des analyses de la structure du matériau en fonction du taux de renforts. Il serait ainsi possible d'avoir une meilleure explication des phénomènes pouvant affecter les propriétés mécaniques de cette classe de nanocomposites.



(a) 2 bar



(b) 3 bar

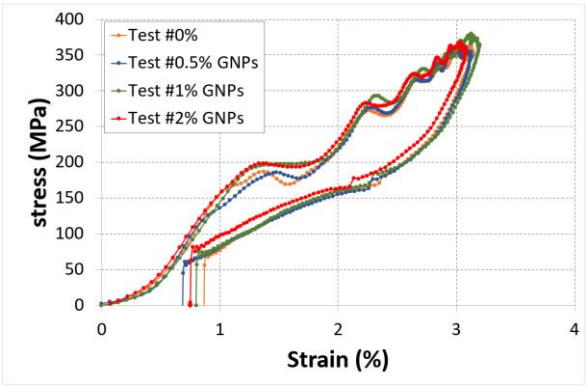


Fig.III. 10: Contrainte vs. déformation pour différents % de GNP

Tab.III. 6: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0%

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$(%)
2	6.61±0.04	830.60±3.4	8.45±0.01	207.06±0.08	2.51±0.01
3	10.48±0.16	1240.52±11.64	12.88±0.4	305.5±5.4	3.24±0.03
4	13.15±0.11	1544.82±23.99	16.88±0.1	366.86±1.5	3.68±0.11

Tab.III. 7: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 0.5% GNP.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$**(%)**
2	6.55±0.06	819.71±3.77	10.27±0.05	201.19±2.4	2.2±0.04
3	10.13±0.02	1224.55±6.39	14.28±0.4	298.87±8.9	2.96±0.04
4	12.93±0.02	1490.55±5.38	19.21±0.1	364.99±2.6	3.24±0.08

Tab.III. 8: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 1% GNP.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$(%)
2	6.74±0.11	815.16±12.55	12.39±0.03	209.33±1.9	2.17±0.02
3	10.3±0.03	1159.88±1.67	16.36±0.09	309.74±0.3	2.9±0.04
4	12.92±0.04	1475.33±28.98	20.08±0.009	382.24±3.1	3.21±0.02

Tab.III. 9: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors-plan, cas 2% GNP.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$**(%)**
2	6.41±0.21	803.29±5.95	12.51±0.3	203.13±0.6	2.11±0.03
3	10.2±0.07	1143.81±22.19	16.49±0.3	304.71±3.07	2.62±0.03
4	13.02±0.14	1469.47±23.07	20.4±0.3	365.35±2.8	3.21±0.007

III. Etude comparative

III.1 Comportement dynamique

La première motivation fondamentale du développement des polymères chargés est sans doute l'intégration des fonctions particulières voire spécifiques (thermique, électrique, optique…) dans les matériaux composites. Cette phase ajoutée et dispersée est qualifiée de renfort quand elle confère au matériau des propriétés mécaniques supérieures aux propriétés de la matrice seule (module élastique, ténacité et propriétés à la rupture). Néanmoins, il s'est avéré que ces mêmes caractéristiques sont dépendantes à la fois de la nature et du type des renforts considérés. La campagne expérimentale, menée sur une large plage de vitesse de déformation, nous a permis de réaliser une base de données de plus de 105 essais sur sept nuances différentes du composite. Ce nombre important d'essais permet d'analyser légitimement le comportement de ces matériaux et de mettre en évidence leur sensibilité vis- à-vis de la fraction massique ajoutée. Sur la base de ces résultats on a raisonnablement été en mesure de décrire les mécanismes de déformations et de proposer des lois de comportement. Pas ou peu d'études qui proposent des modèles empiriques constitutifs traduisant la corrélation entre la vitesse de déformation et les paramètres dynamiques des nanocomposites en raison d'un manque de données expérimentales, notamment lors des essais dynamiques complexes. En effet, ces dernières s'intéressent essentiellement à fournir un cadre adéquat afin de modéliser le comportement des nanocomposites au cours des essais de compression dynamique hors-plan pour des fins d'optimisation et de dimensionnement des structures.

De ce fait, nous nous proposerons dans cette partie d'adopter une approche d'étude comparative ayant pour principal but de confronter les propriétés dynamiques des différentes nuances du composite testées hors-plan afin de déterminer le composite optimal possédant les performances mécaniques les plus adéquates qui répondent parfaitement aux exigences mises par les industries.

Les tableaux Tab.III. 2-9 présentent des données utiles pour le traçage des variations des paramètres que l'on vient d'évoquer. Pour une raison de simplification des représentations graphiques, nous opterons pour un changement du mode de la représentation des paramètres. Pour ce faire, la vitesse de la déformation sera exprimée en fonction de la pression d'impact. A leur tour, les autres caractéristiques comme le module dynamique, la contrainte maximale et la déformation à la contrainte maximale seront représentés par rapport à la vitesse de déformation

tout en utilisant des barres d'erreurs qui permettent de représenter des écarts-typas à la moyenne.

La Fig.III. 11 montre l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la pression pour les différents nanocomposites impactés. Certes, nous constatons qu'à chaque pression d'impact, l'introduction des nanocharges dans le composite a exercé un effet remarquable sur la valeur maximale de la vitesse de déformation. Il est évident que cette dernière est, non seulement, en lien étroit avec la pression appliquée mais aussi avec la nature des nanocharges qui viennent de s'incorporer dans les composites que l'on a testés hors-plan, évidemment. On a enregistré, pour le composite carbone/époxy, la vitesse de déformation maximale ainsi que la valeur la plus basse pour 2% NTC. Par ailleurs, nous notons que les résultats montrent que les taux de déformation pour les différents matériaux testés se sont avérés dépendant de la pression de la même façon. Il s'avère ainsi que ces derniers dépendent de la pression de la sorte ; plus la pression d'impact augmente, plus la vitesse de déformation s'élève selon une fonction proprement linéaire.

L'ajustement des données pour chaque nanocomposite et rapportant sa pente respective, les différentes plaques peuvent être classés d'une manière décroissante comme suit : 0% (357.11), 1%CNT (341.12), 0.5%CNT (338.99), 0.5%GNP (335.42), 2%GNP (333.09), 1%GNP (330.09) puis 2%CNT (324.19) :

$\dot{\varepsilon} = 357.11P + 133.99$	R^2= 0.9928	0%	(5)
$\dot{\varepsilon} = 338.99P + 155.23$	R^2= 0.9909	0.5% NTCs	(6)
$\dot{\varepsilon} = 341.12P + 138.35$	R^2= 0.9921	1% NTCs	(7)
$\dot{\varepsilon} = 324.19P + 154.44$	R^2= 0.9889	2% NTCs	(8)
$\dot{\varepsilon} = 335.42P + 172$	R^2= 0.9859	0.5% GNPs	(9)
$\dot{\varepsilon} = 330.09P + 159.86$	R^2= 0.9993	1% GNPs	(10)
$\dot{\varepsilon} = 333.09P + 139.59$	R^2= 0.9998	2% GNPs	(11)

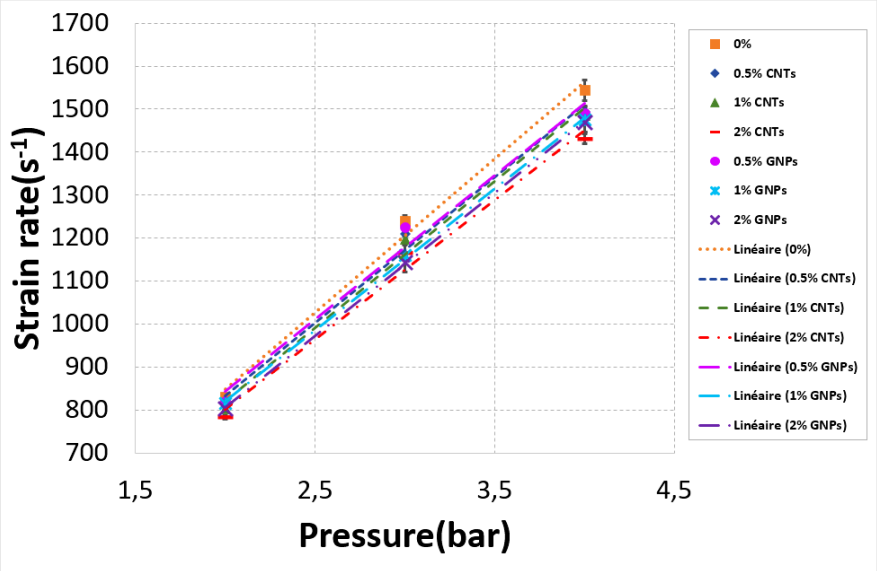


Fig.III. 11: Vitesse de déformation vs. Pression d'impact pour différentes fractions massiques.

La Fig.III. 12 illustre l'évolution du module dynamique en fonction de la vitesse de déformation pour les différentes formulations considérées. Il convient tout d'abord de souligner qu'en fait, les nanocomposites soit à des renforts CNT ou GNP font preuve d'une supériorité claire et nette quant aux modules dynamiques si on les compare au composite de référence (0%). En regardant les différentes courbes, Nous nous rendons compte, tout de suite, que les meilleures propriétés sont obtenues par le composite 1% GNP et celui de 2% GNP. On peut dire que cela est dû au fait que le renforcement de type graphène permet, dans ce cas, d'avoir un composite d'une rigidité meilleure, beaucoup plus que celui renforcé par des nanotubes de carbone lors d'un chargement hors-plan. En surplus, puisque les fractions volumiques pour les deux types de renfort étaient presque similaires, on note que la différence des valeurs absolues du module est, en réalité, en rapport direct avec les propriétés géométriques des deux renforts utilisés.

Par ailleurs, il est clair que l'on a affaire à une unique tendance présentée par les différents matériaux testés. En effet, selon une fonction polynomiale, l'augmentation du module de compression s'avère monotone avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Cependant, l'ajout de 1% et 2% de GNP a participé activement à la réduction de l'évolution polynomiale du module dynamique d'où la linéarité remarquable des courbes. Afin d'obtenir des résultats optimaux davantage, nous énumérons dans la liste ci-dessous les modèles empiriques qui résultent de l'ajustement des données expérimentales :

$E_d = 3E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.004\dot{\varepsilon} + 2.8692$	R^2=1	0%	(12)
$E_d = 6E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.0008\dot{\varepsilon} + 4.718$	R^2=1	0.5% NTCs	(13)
$E_d = 3E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.0067\dot{\varepsilon} + 1.6667$	R^2=1	1% NTCs	(14)
$E_d = 6E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.002\dot{\varepsilon} + 4.331$	R^2=1	2% NTCs	(15)
$E_d = 1E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.0163\dot{\varepsilon} + 15.014$	R^2=1	0.5% GNPs	(16)
$E_d = 7E-07\dot{\varepsilon}^2 + 0.01\dot{\varepsilon} + 3.8227$	R^2=1	1% GNPs	(17)
$E_d = 3E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.0055\dot{\varepsilon} + 6.127$	R^2=1	2% GNPs	(18)

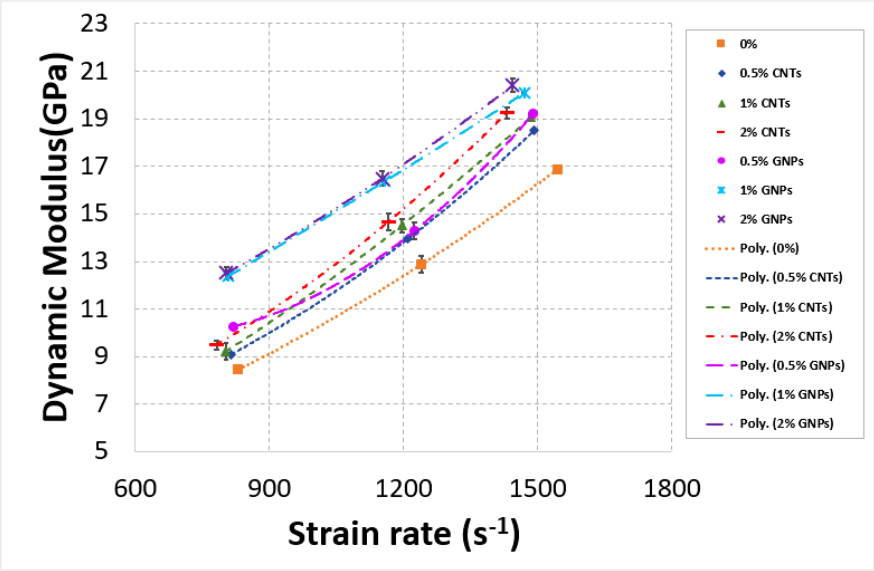


Fig.III. 12: Module dynamique en fonction de la vitesse de déformation pour différentes fractions massiques.

La Fig.III. 13 donne à voir les courbes correspondantes aux évolutions de la contrainte maximale par rapport à la vitesse de déformation pour tous les matériaux déjà testés. Certes, les différents types et nuances des nanocomposites font preuve de, presque, la même tendance. Ils ont présenté un effet de seuil, ce qui s'explique par l'augmentation de la contrainte maximale avec la vitesse de déformation jusqu'à atteindre un seuil à partir duquel on aura affaire à une inversion de la tendance qui est, dans ce cas, sensible à des vitesses de sollicitation plus élevées. En effet, pour avoir une bonne explication de ce comportement, on la trouvera certainement dans le ramollissement thermique causé par la dissipation inélastique de la chaleur et à l'endommagement [264].

Par ailleurs, les résultats confirment aussi que l'influence de l'introduction de nanocharges sur la contrainte maximale n'est pas très importante. Il est à préciser que pour les différentes pressions d'impact, nous n'avons pas relevé une amélioration significative de celle-ci. Néanmoins, il faut souligner que les meilleures contraintes sont données par le composite avec 2% NTC avec un gain qui varie entre 3% et 5%.

Pour les différents matériaux testés, La contraintes maximale varient de manière polynomiale avec la vitesse de déformation selon les équations suivantes :

$$\sigma_{max} = -5E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.3511\dot{\varepsilon} - 47.427 \quad R^2=1 \quad 0\% \quad (19)$$

$$\sigma_{max} = -1E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.2806\dot{\varepsilon} - 12.403 \quad R^2=1 \quad 0.5\%\ NTCs \quad (20)$$

$$\sigma_{max} = -3E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.2583\dot{\varepsilon} + 5.328 \quad R^2=1 \quad 1\%\ NTCs \quad (21)$$

$$\sigma_{max} = -5E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.3734\dot{\varepsilon} - 49.977 \quad R^2=1 \quad 2\%\ NTCs \quad (22)$$

$$\sigma_{max} = 1E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.2189\dot{\varepsilon} + 14.597 \quad R^2=1 \quad 0.5\%\ GNPs \quad (23)$$

$$\sigma_{max} = -9E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.4573\dot{\varepsilon} - 104.68 \quad R^2=1 \quad 1\%\ GNPs \quad (24)$$

$$\sigma_{max} = -0.0001\dot{\varepsilon}^2 + 0.5697\dot{\varepsilon} - 166.5 \quad R^2=1 \quad 2\%\ GNPs \quad (25)$$

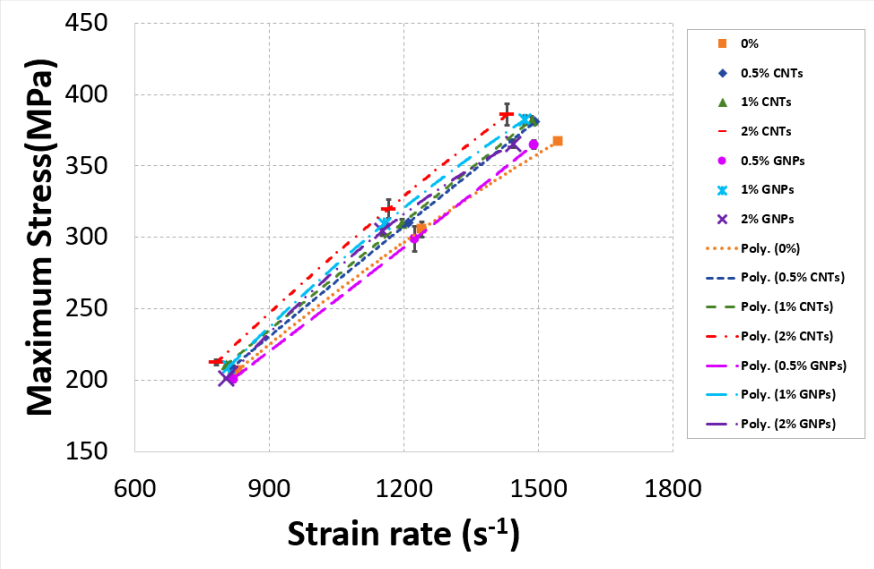


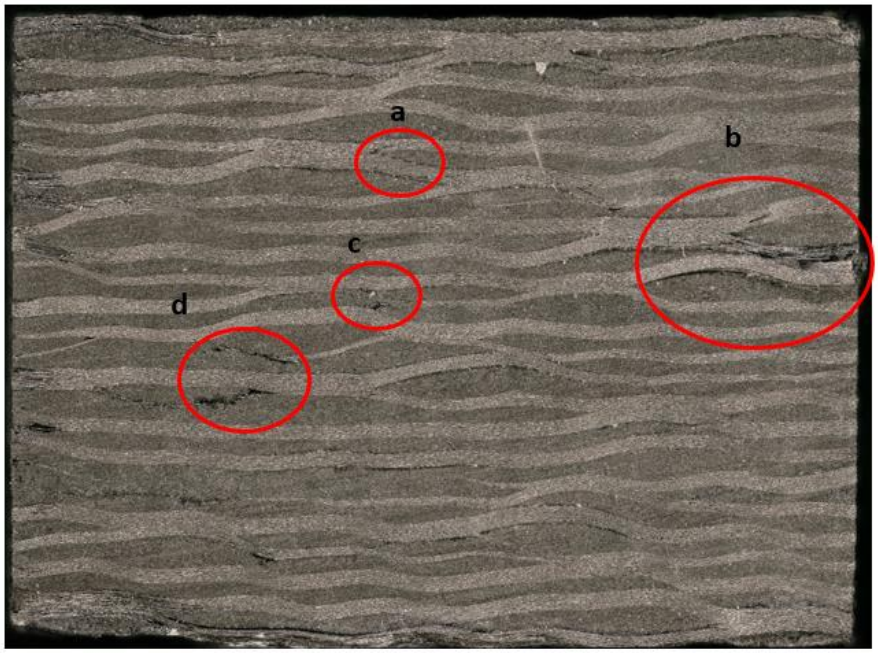
Fig.III. 13: Contrainte maximale vs. Vitesse de déformation pour différentes fractions massiques.

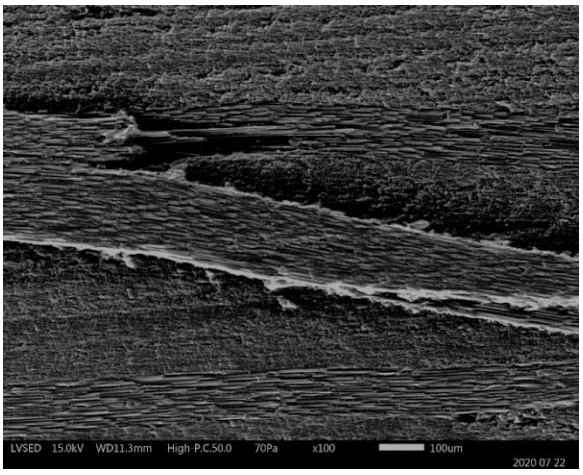
III.2 Cinétique de l`endommagement

Dans le dessein de mieux consolider les résultats obtenus par compression dynamique, nous avons réalisé l'analyse de toutes les éprouvettes déjà testées par microscope numérique (Kayence) et microscope électronique à balayage (MEB). Les zones endommagées ont été

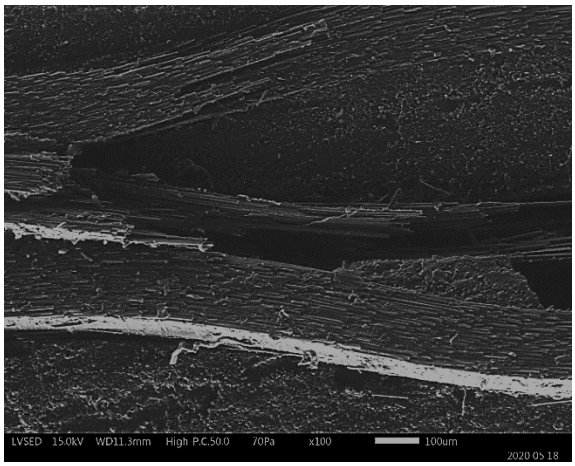
prises en photographies et comparées à une même échelle pour des composites carbone/époxy et composites chargés soumis à une pression de 4 bars. Les images en 2D obtenues nous permettent de suivre la propagation des fissures dans le matériau comme le montre bien les figures Fig.III. 14-Fig.III. 20 . Les observations au MEB effectuées sur les échantillons impactés lors des essais de compression, illustrent l'effet de la vitesse de déformation sur les mécanismes locaux qui se produisent notamment dans la zone d'interface fibre/matrice des différents matériaux testés. Ils donnent quelques détails sur les mécanismes de déformation de ces composites, Fig.III. 14- Fig.III. 20. L'effet de l'introduction des nanocharges est clairement visible dans les micrographies obtenues. En effet, l'échantillon avec 0%, montre une surface bien fissurée visiblement différente de la surface initiale avant impact. Les échantillons renforcés ne présentent pratiquement pas de fissures, à l'exception de quelques microfissures dans le cas de 0.5% NTC, 0.5% GNP.

Les images prises lors de cette expérience viennent approuver que l'étendue de la zone endommagée soit de plus en plus réduite en fonction de l'ajout des nanocharges. La première image (Fig.III. 14) correspondant à l'échantillon non chargé montre que l'on peut relever dans le matériau carbone/époxy plus de dommages que le matériau renforcé, de plus, le délaminage et la fissuration matricielle sont plus sévères. Il s'avère que la présence des renforts a pour effet d'atténuer l'endommagement des composites. Ces résultats rejoignent ainsi ceux discutés dans les sections précédentes de notre travail. En outre, l'augmentation de la fraction massique de renforts a pour conséquence la consolidation de l'interface inter-plis et des délaminages moins importants. À partir du moment où on a ajouté les nanocharges, on constate qu'il y a une amélioration des caractéristiques suivantes ; la rigidité et la résistance à la rupture de l'échantillon. Cependant, cette augmentation de la fraction massique amène l'élévation progressive quant à la viscosité de l'époxy, surtout en ajoutant les graphènes. Cela pourrait avoir pour conséquence la non-uniformité de la répartition de la matrice dans le composite final, ce qui explique le fait que ces échantillons chargés font preuve d'une certaine porosité. Il est à souligner que la quantité de porosité n'était pas assez importante pour remédier à l'effet amélioratif de l'ajout de nanocharges. Ils sont de ce fait considérés comme des retardateurs des phénomènes d'initiation et de propagation des dommages.

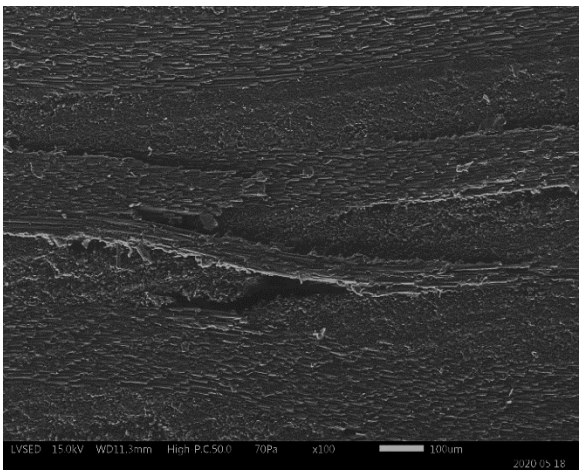




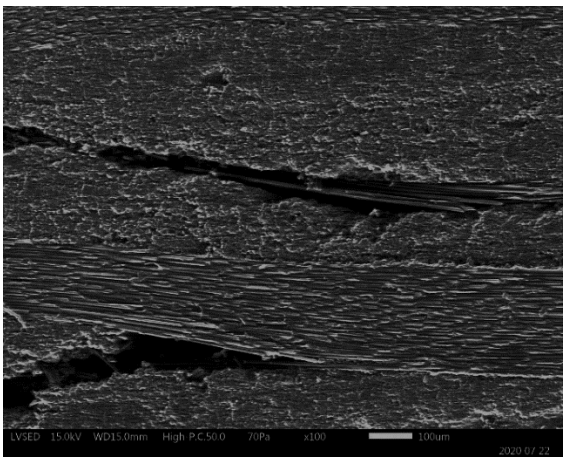
(a)



(b)

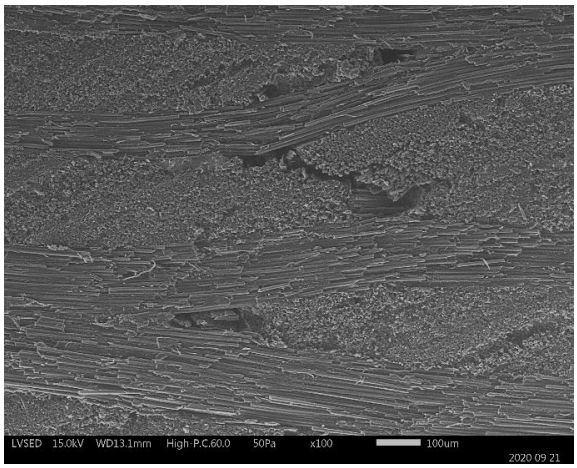


(c)

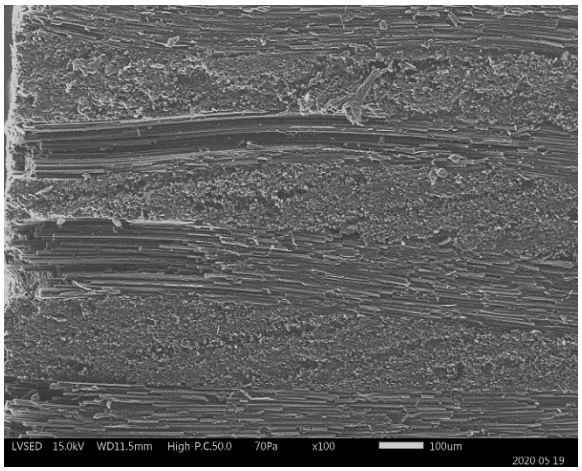


(d)

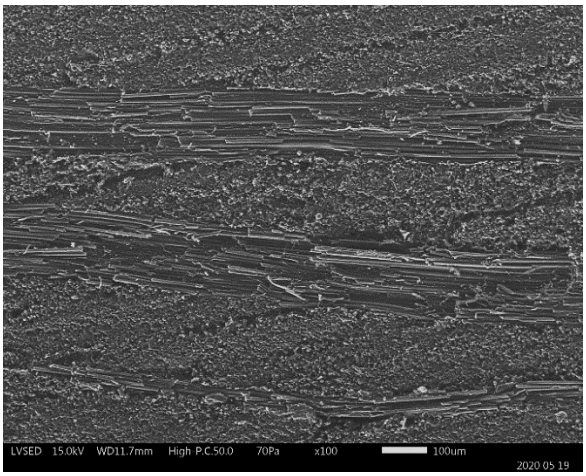
Fig.III. 14 Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement , cas 0%.



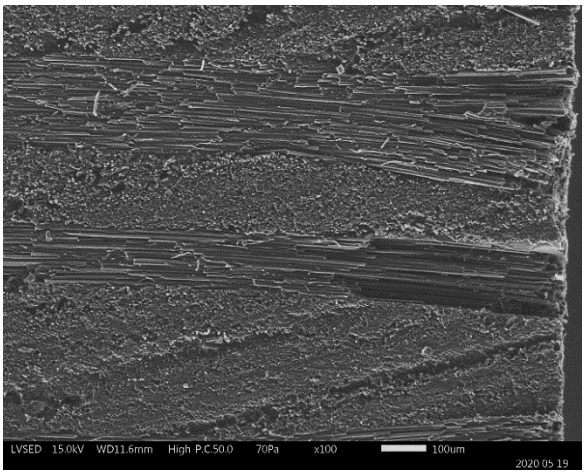
(a)



(b)

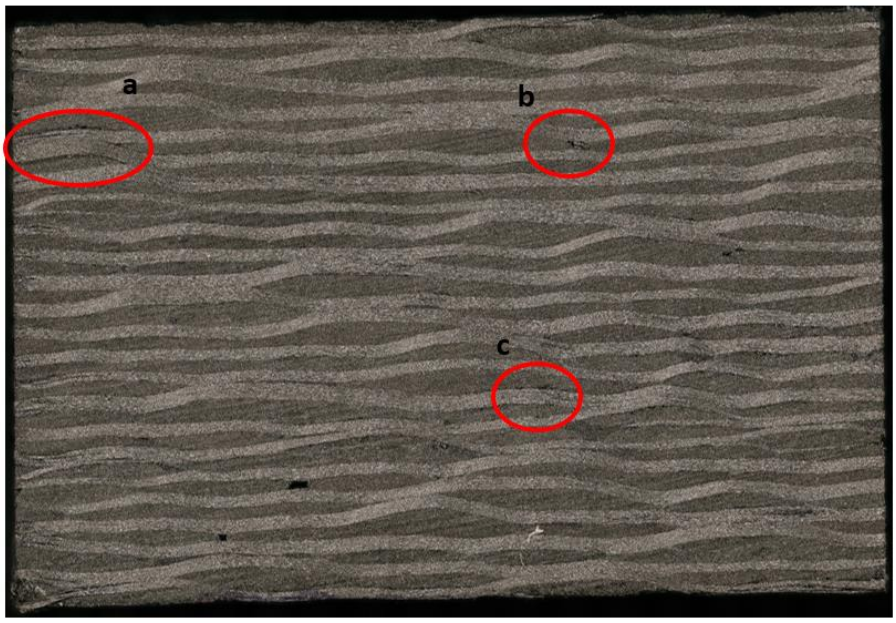


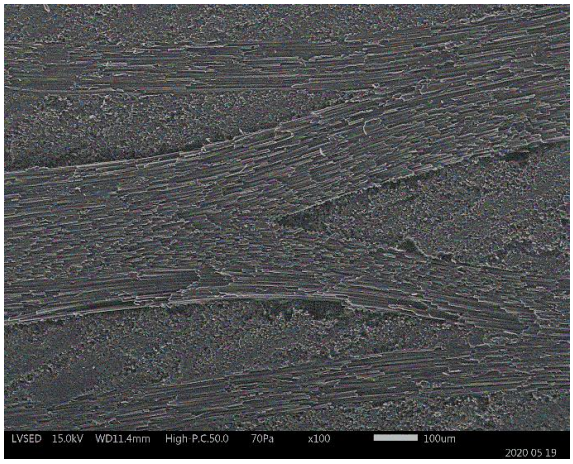
(c)

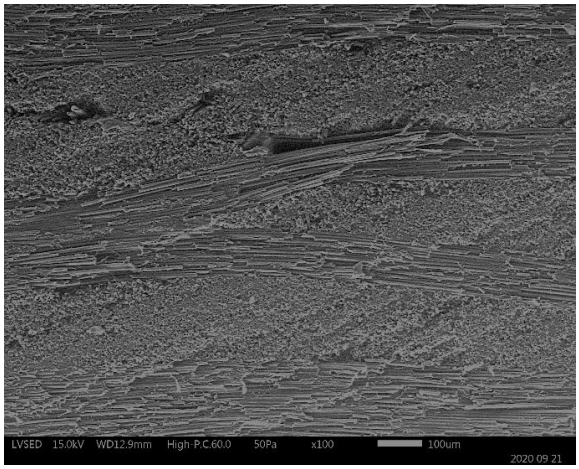


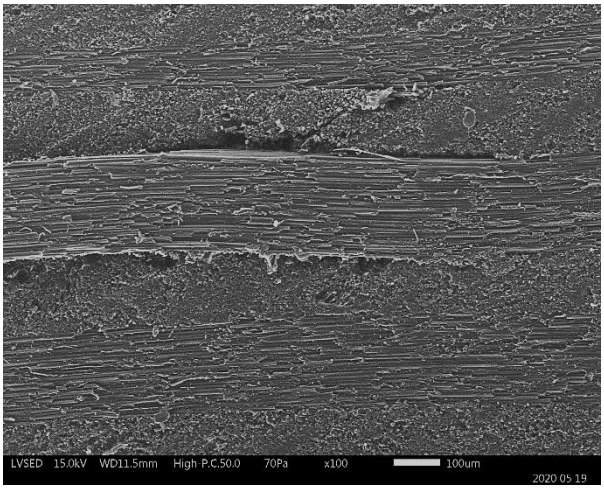
(d)

Fig.III. 15: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 0.5% NTC.



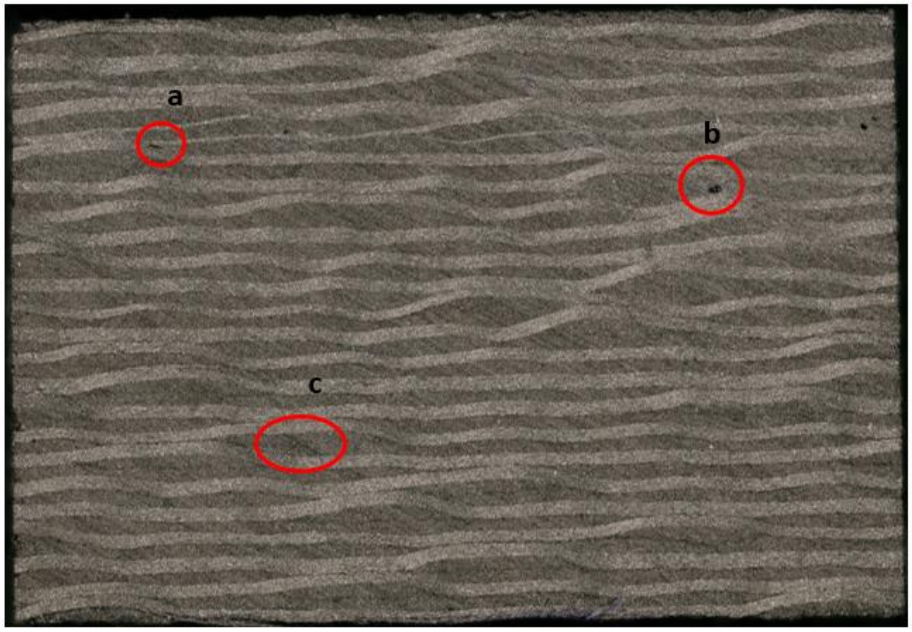


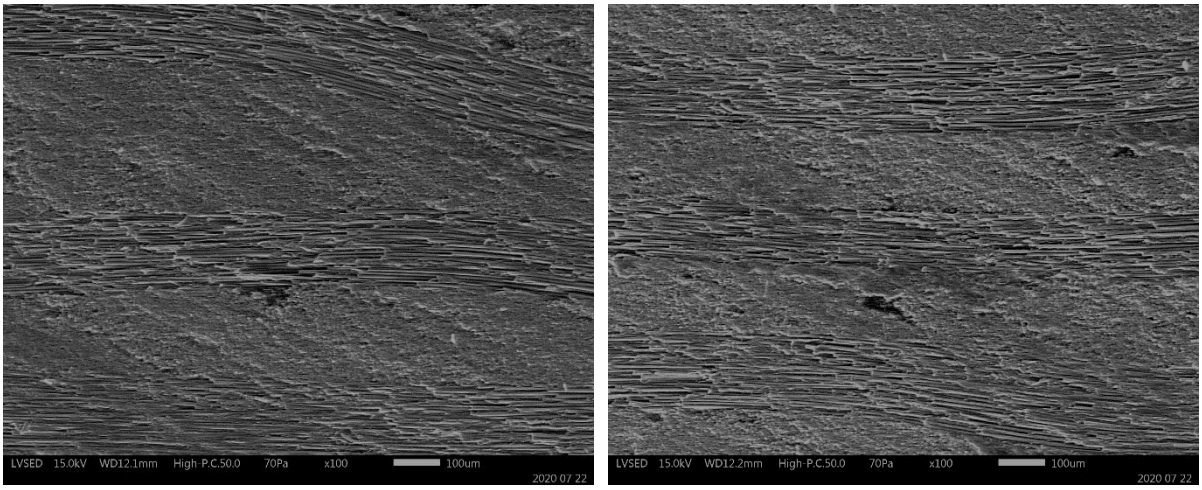




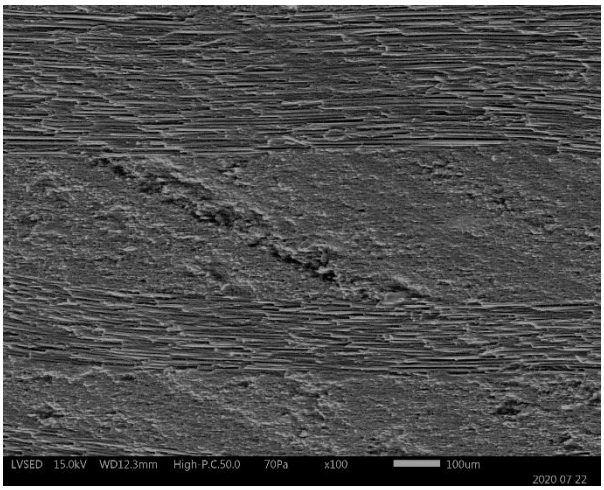
(c)

Fig.III. 16: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 1% NTC.



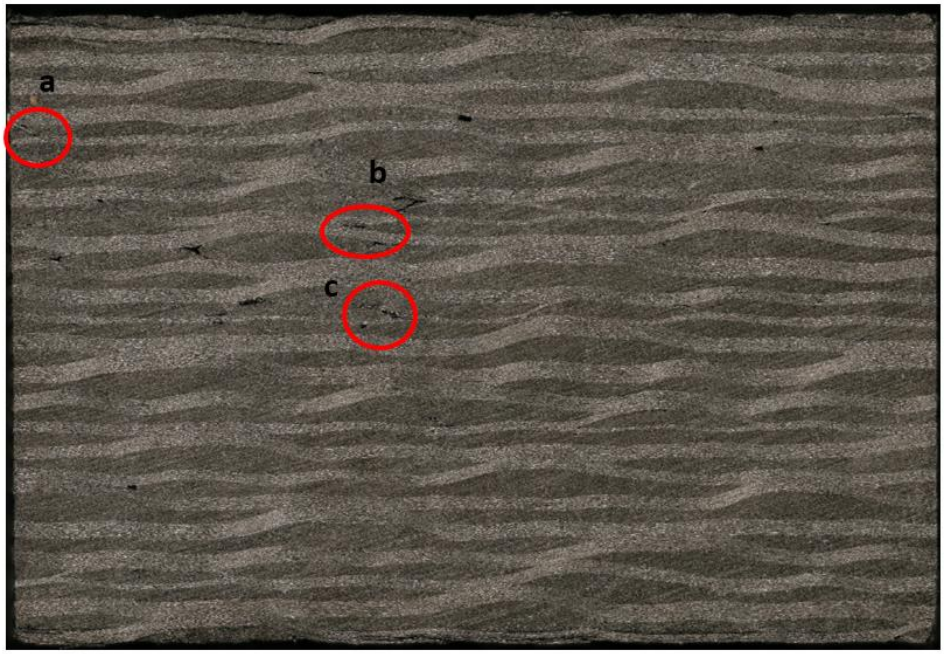


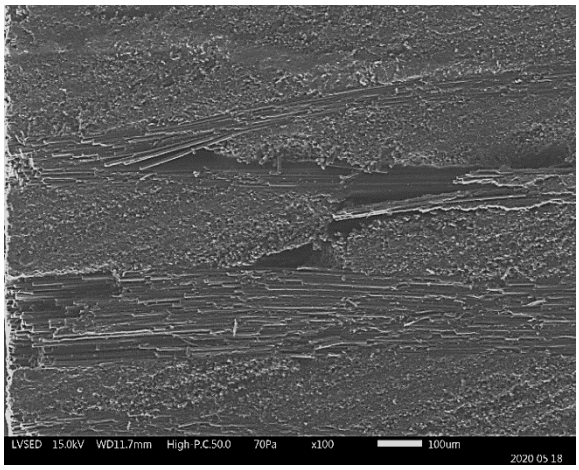
(a) *(b)*



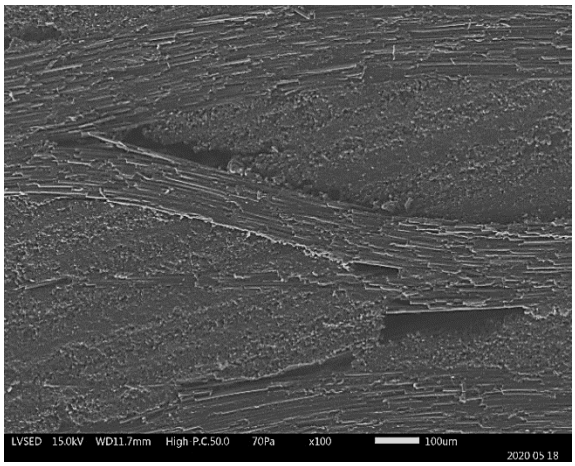
(c)

Fig.III. 17: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 2% NTC.

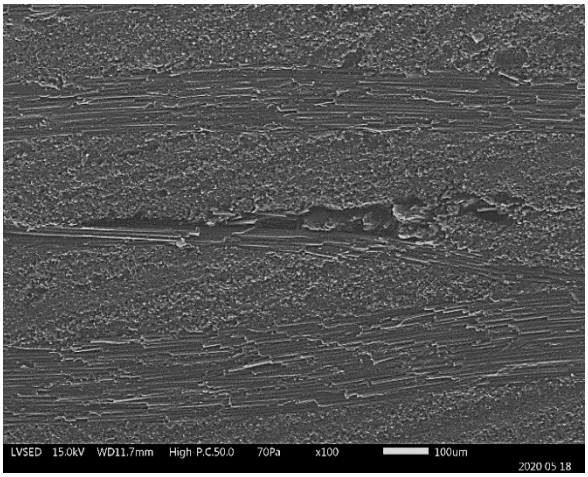




(a)

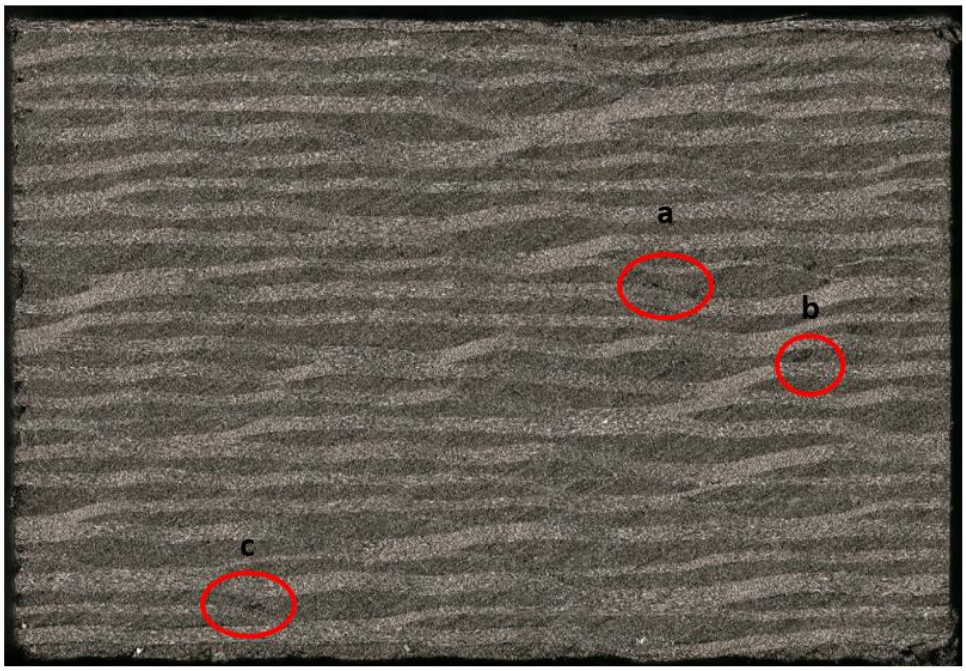


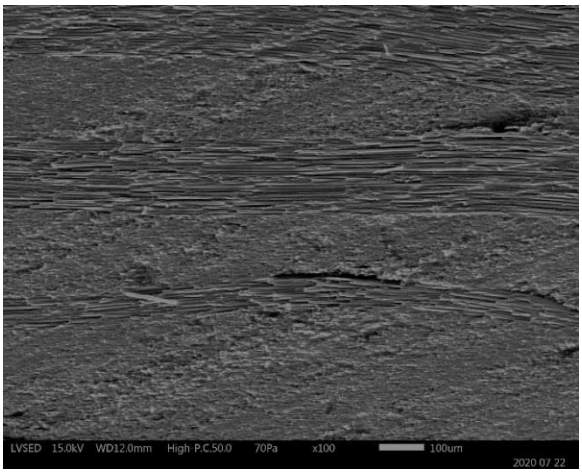
(b)

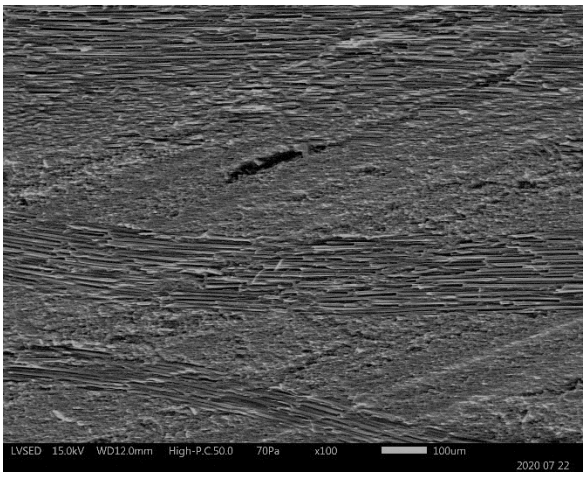


(c)

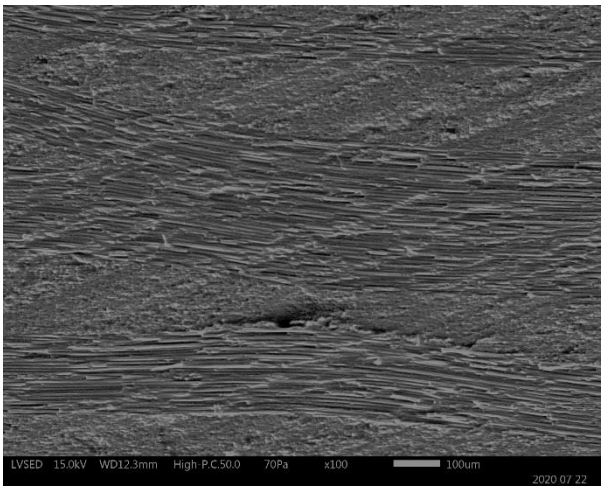
Fig.III. 18: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement, cas 0.5%GNP.





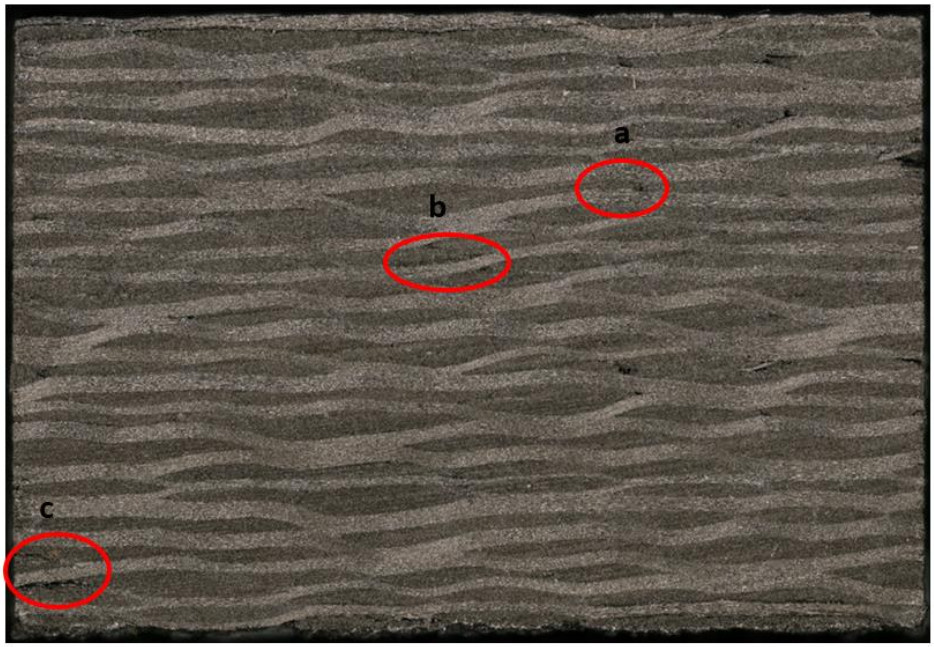


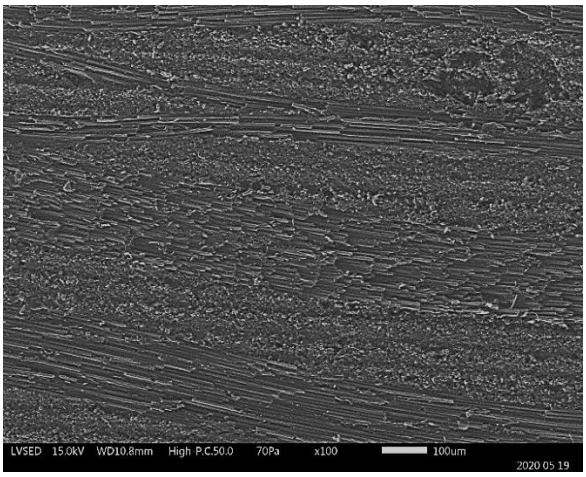
(a) *(b)*



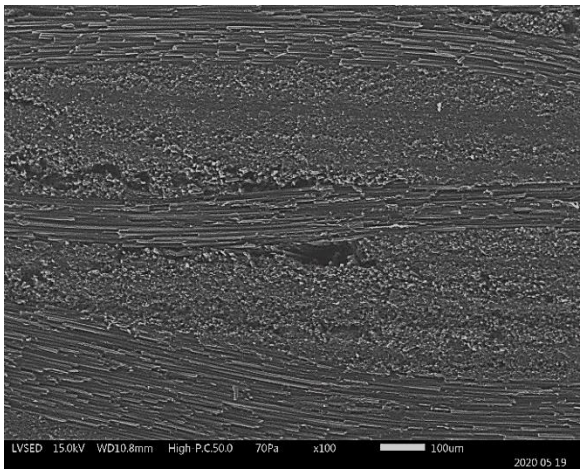
(c)

Fig.III. 19: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes d'endommagement, cas 1%GNP.

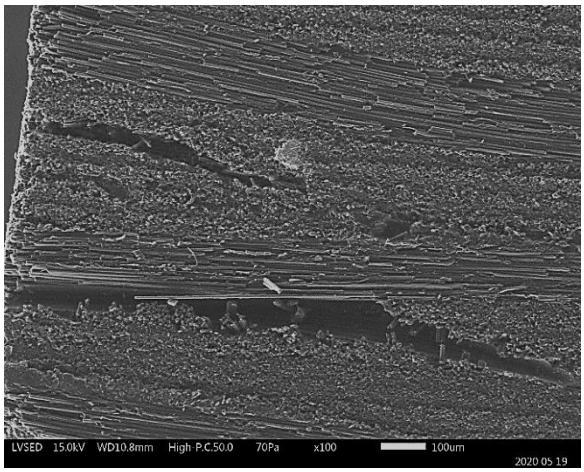




(a)



(b)



(c)

Fig.III. 20: Influence de la vitesse de déformation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement, cas 2%GNP.

IV. Modélisation numérique par éléments finis

IV.1 Introduction

Actuellement, la modélisation par éléments finis est un outil important dans le domaine de l'ingénierie mécanique, il permet d'évaluer de nouveaux modèles sans ou avec un nombre considérablement réduit d'essais réels. Par conséquent, il est largement admis que la simulation par éléments finis permet d'économiser le temps, les matériaux et le coût.

Nous présentons dans cette partie, le modèle numérique complet qui permet de simuler les essais sur les barres de Hopkinson. Ces premiers modèles ne prennent pas en compte l'endommagement. La simulation numérique est effectuée à l'aide du code de calcul Abaqus avec une intégration temporelle explicite. Dans le cadre de cette étude, on a essayé de valider le modèle numérique en comparant les résultats obtenus par la simulation numérique et ceux obtenus expérimentalement pour le composite carbone/époxy chargé par différentes fractions massiques de NTC (0%, 0.5%, 1% et 2%) et à différentes vitesses de déformation.

IV.2 Modèle complet des barres de Hopkinson

L'arrangement du modèle éléments finis était fondé sur le dispositif expérimental disponible à l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme - site de Brest de l'ENSTA Bretagne, Fig.III. 21. Le modèle complet est composé du projectile, de la barre incidente, de la barre transmise et de l'échantillon. Les différentes barres sont faites du même matériau (Acier Maragin), avec les caractéristiques mécaniques et géométriques présentées dans le Tab.III. 10. L'échantillon est modélisé par un cube de dimensions 13x13x8 mm^3 dont les propriétés mécaniques ont été déterminées et validées par la méthode d'homogénéisation en utilisant les logiciels 'Digimat' et TexGen' [265]. Les propriétés des différents échantillons sont regroupées dans le Tab.III. 11.

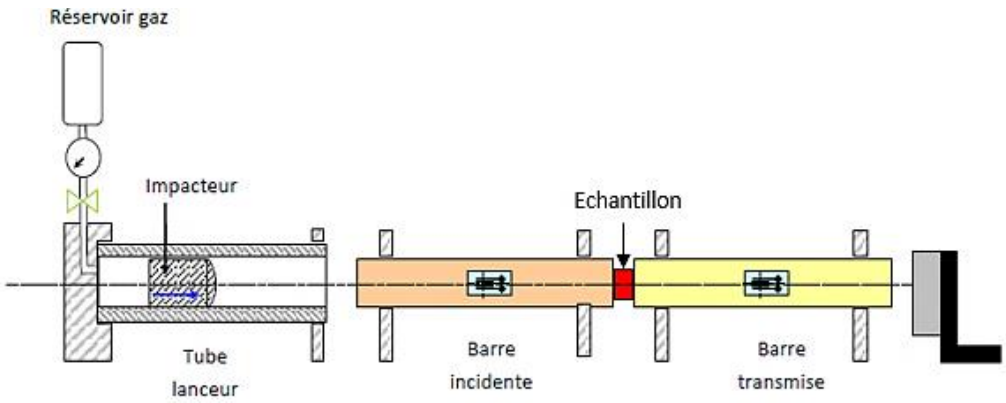


Fig.III. 21: Schéma du modèle complet des barres d'Hopkinson.

Tab.III. 10: Propriétés mécaniques et géométriques des barres.

Propriétés	**Impacteur**	**Barre incidente**	**Barre transmise**
Module d'Young (MPa)	183900	183900	183900
Densité (kg/m^3)	7819	7819	7819
Coefficient de poisson	0.32	0.32	0.32
Célérité C (m/s)	4849.70	4849.70	4849.70
Longueur (mm)	500	1985	1845
Diamètre (mm)	20	20	20

Tab.III. 11: Propriétés du composite pour différentes fractions massiques de NTC.

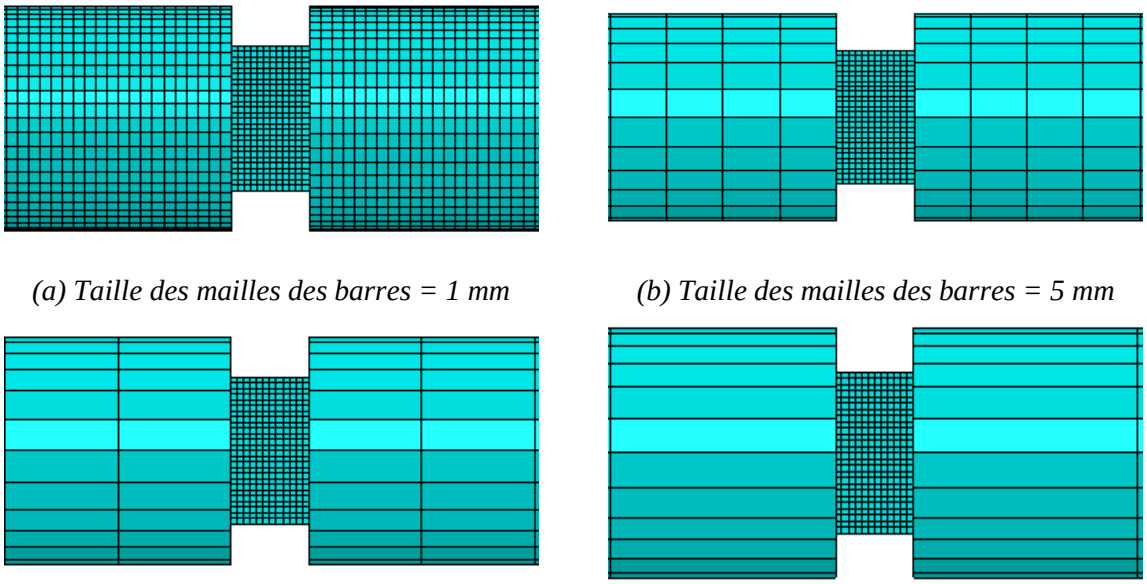
Propriétés	**0%**	**0.5% NTC**	**1% NTC**	**2% NTC**
E_{11} (GPa)	59.11	59.14	59.16	59.219
E_{22} (GPa)	59	59	59	59
E_{33} (GPa)	7.6	7.623	7.6	7.67
ν_{12}	0.089	0.089	0.0892	0.0892
ν_{13}	0.27	0.27	0.27	0.274
ν_{23}	0.28	0.28	0.277	0.279
G_{12} (GPa)	8.25	8.257	8.27	8.285
G_{23} (GPa)	3.97	3.99	4.017	4.04
G_{13} (GPa)	0.27	0.27	0.27	0.274

IV.3 Maillage de l'échantillon et des barres

Le choix du maillage est un facteur important pour la simulation numérique, il doit donner une solution précise, sans impliquer des ressources informatiques trop élevées. Nous avons utilisé un modèle 3D avec des éléments C3D8R hexaédriques linéaires à 8 nœuds et à intégration réduite pour le projectile, la barre incidente, la barre transmise et l'échantillon. Dans le dessein de définir une taille de maille optimale pour la solution numérique sans qu'elle ne consomme trop de temps de calcul, nous avons recours à l'étude de la convergence au maillage. Malgré la complexité du modèle, nous préférons effectuer l'étude de la sensibilité en différentes étapes : (1) Nous avons fixé, d'une part le maillage de l'échantillon et varié celui des barres, ensuite (2) nous avons fixé le maillage des barres (maillage issue de (1)) en variant celui de l'échantillon. L'objectif de cette étude est de trouver un bon compromis entre le maillage optimal et le temps de calcul.

IV.3.1 Choix du maillage des barres

En fixant la taille de maille de l'éprouvette, le seul paramètre modifié est la taille de l'élément des barres. Nous constatons que sa variation exerce une influence sur la valeur des différents paramètres dynamiques mais aussi le temps mis par le modèle pour converger vers la solution numérique. Nous faisons varier le maillage des barres à quatre tailles de mailles variant entre 1, 5, 10 et 20 mm, tout en fixant celui de l'échantillon par des éléments de taille de 0.5 mm, Fig.III. 22.



(a) Taille des mailles des barres = 1 mm

(b) Taille des mailles des barres = 5 mm

(c) Taille des mailles des barres = 10 mm

(d) Taille des mailles des barres = 20 mm

Fig.III. 22:Variation du maillage des barres.

Dans la Fig.III. 23 nous avons la comparaison des différents résultats numériques obtenus pour quatre maillages uniformes des barres et l'essai expérimental. On remarque que le raffinement du maillage des barres favorise une augmentation du temps de calcul. Les quatre maillages donnent presque le même résultat que ce soit pour les déformations ou les vitesses pour un temps de calcul différent. Concernant les efforts, on remarque que lorsqu'on raffine le maillage, l'amplitude de l'effort augmente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre de nœuds réparties sur les surfaces des barres incidente et transmise. Le maillage, avec les tailles 10 et 20 mm, donne des résultats presque identiques et une amplitude qui est proche de celle des essais. Par contre, les tailles de 1 et 5 mm donnent aussi les mêmes résultats avec une amplitude un peu plus grande que celle de l'essai. Donc, on garde le maillage de taille de 10 mm pour les barres, puisqu'il donne un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats.

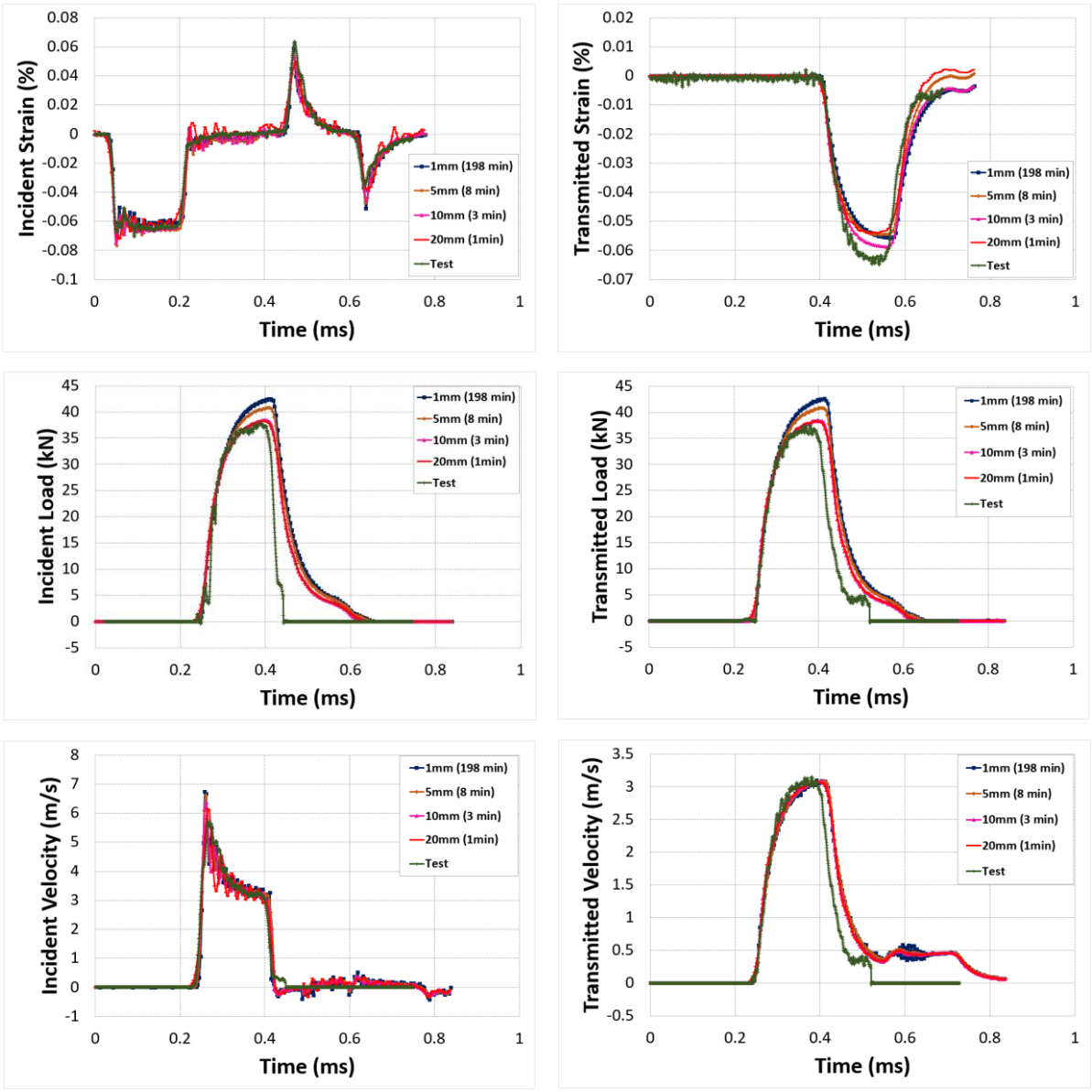
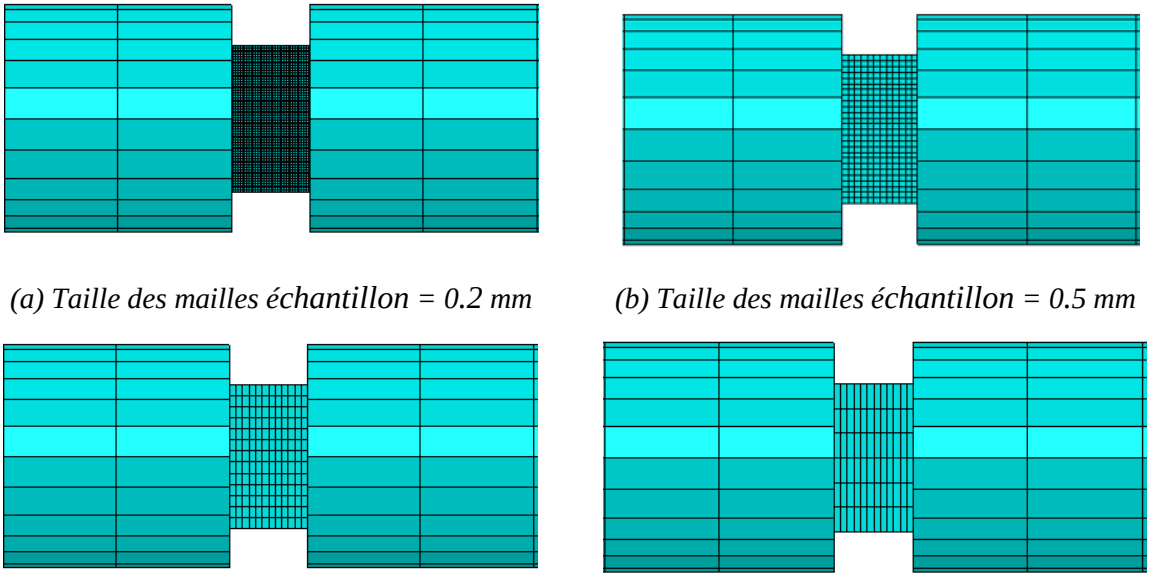


Fig.III. 23: Influence du maillage (variation de la taille des mailles des barres)

IV.3.2 Choix du maillage de l'échantillon

Dans cette partie, nous avons fixé la taille des mailles pour les barres à 10 mm et varié celui de l'échantillon à quatre tailles de mailles, Fig.III. 24.



(a) Taille des mailles échantillon = 0.2 mm

(b) Taille des mailles échantillon = 0.5 mm

(c) Taille des mailles échantillon = 1 mm

(d) Taille des mailles échantillon = 2 mm

Fig.III. 24: Variation du maillage de l'échantillon.

La Fig.III. 25 donne la comparaison des résultats obtenus pour les 4 tailles de l'échantillon. Les différents maillages en question donnent le même résultat pour le même temps de calcul, il suffit donc, de mailler l'échantillon avec des éléments de 0.5 mm.

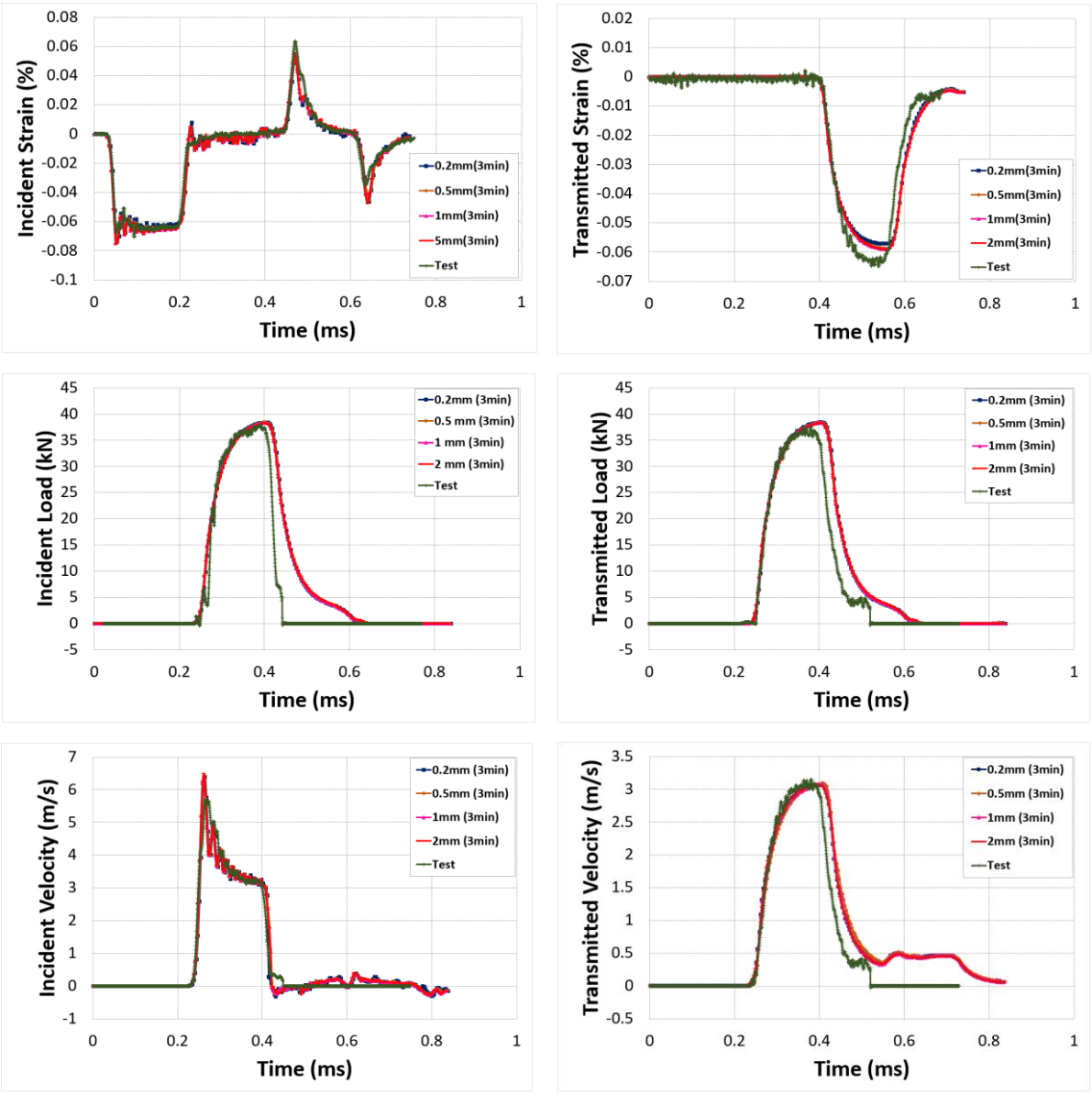


Fig.III. 25: Influence du maillage (variation de tailles des mailles de l'échantillon)

IV.3.3 Conclusion sur la convergence au maillage

La convergence du maillage est acquise à 0.5 mm de la taille des éléments de l'échantillon et à 10 mm de celle des éléments des barres, Fig.III. 26. Ce maillage donne des amplitudes plus proches de celles des essais effectués sur les barres de Hopkinson avec un temps de calcul réduit.

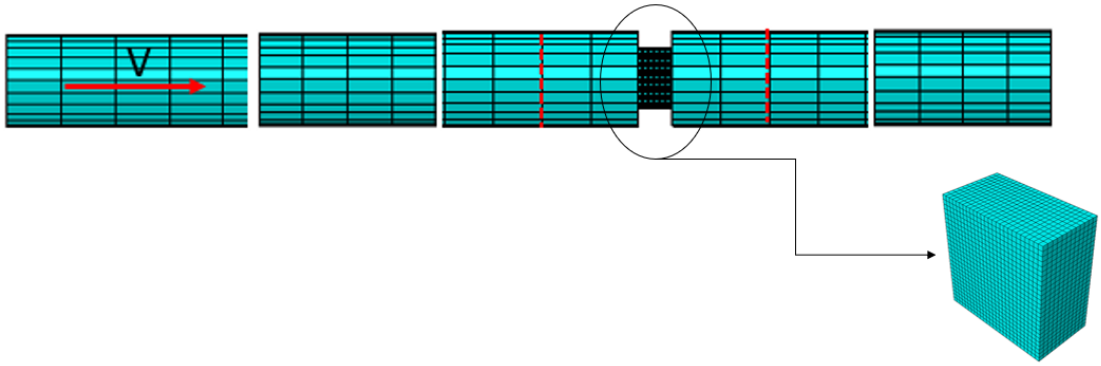


Fig.III. 26: Maillage final du modèle.

IV.3.4 Récupération des résultats

Les différentes grandeurs physiques analysées, Fig.III. 27-29, et comparées aux résultats expérimentaux sont les suivantes :

- Les efforts « Fi » et « Ft » aux interfaces : barres incidente/échantillon et échantillon/barres transmise.
- Vitesse incidente « Vi » et transmise « Vt »
- La déformation relevée sur les barres au niveau de l'emplacement des deux jauges : incidente et transmise.

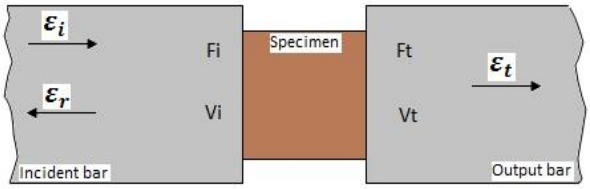


Fig.III. 27: Paramètres de corrélation du modèle.

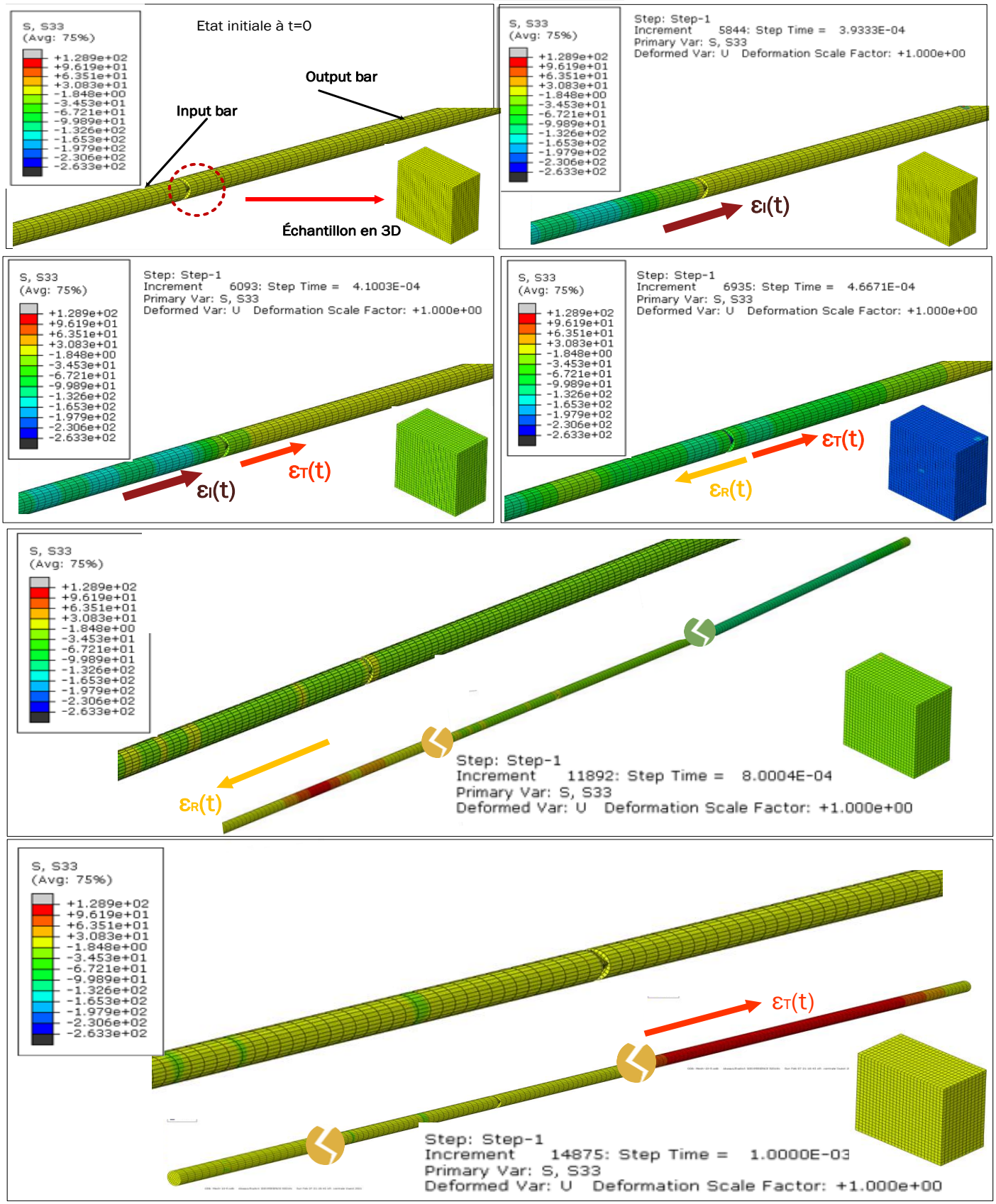


Fig.III. 28: propagation de l'onde, S33.

Fig.III. 29 : Compression de l'éprouvette, LE33.

Les Figures Fig.III. 30-31 montrent les particularités de la comparaison entre les résultats obtenus par le modèle numérique et ceux obtenus par les résultats expérimentaux pour le composite carbone/époxy sollicité hors-plan à des pressions de 2 et 4 bar. On remarque que les résultats numériques corrèlent bien avec ceux obtenus expérimentalement, que ce soit pour les déformations, les vitesses et l'effort transmis. Par contre, pour l'effort incident on constate un léger écart. Ce dernier reste très raisonnable compte tenu des erreurs provenant du programme de dépouillement où des incertitudes provenant des barres de Hopkinson elle-même. Ces résultats montrent que notre premier modèle reflète fidèlement ce qui se passe en réalité mais reste à voir s'il est valable pour toutes les conditions.

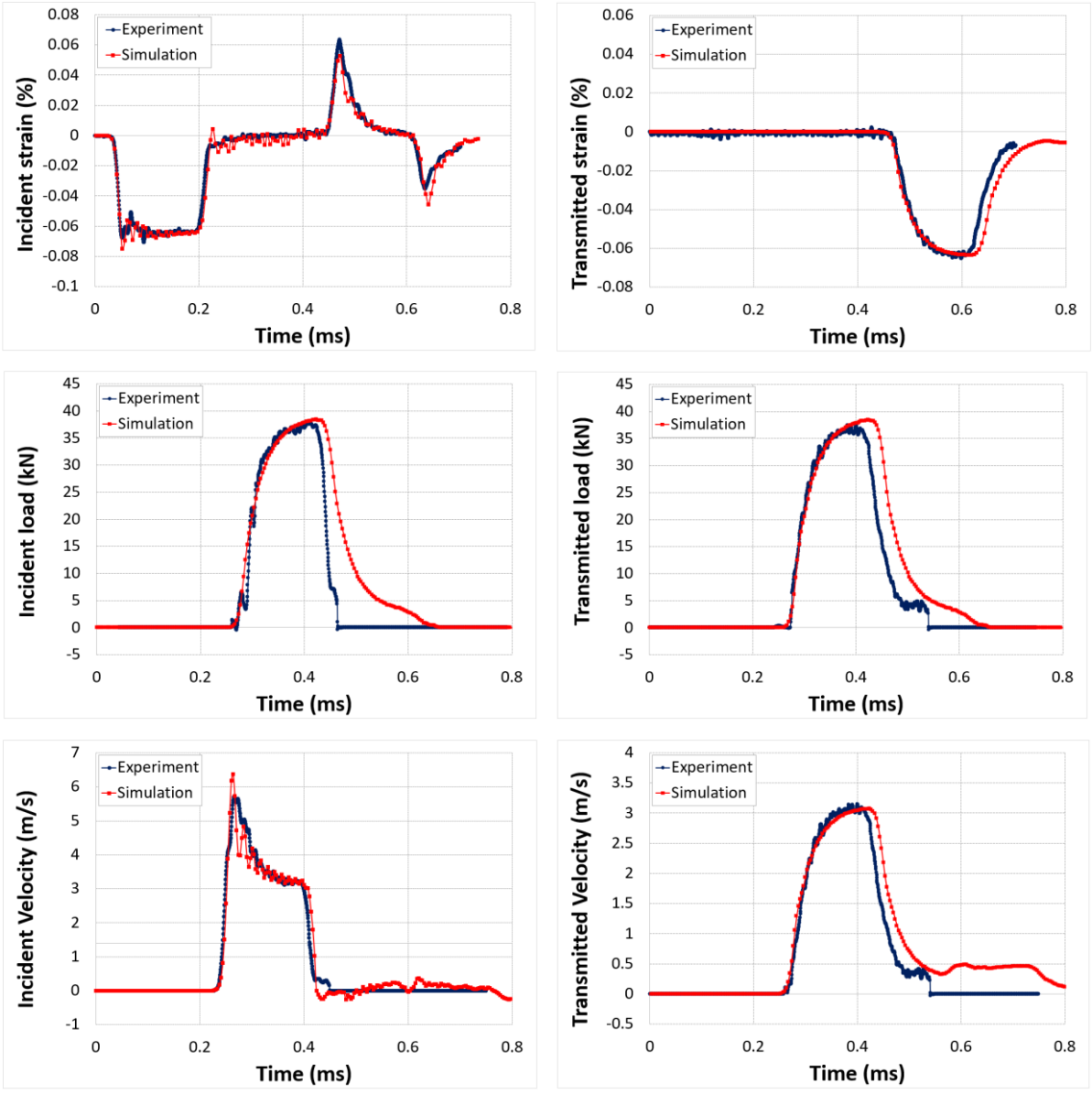


Fig.III. 30: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité hors-plan, P = 2 bar.

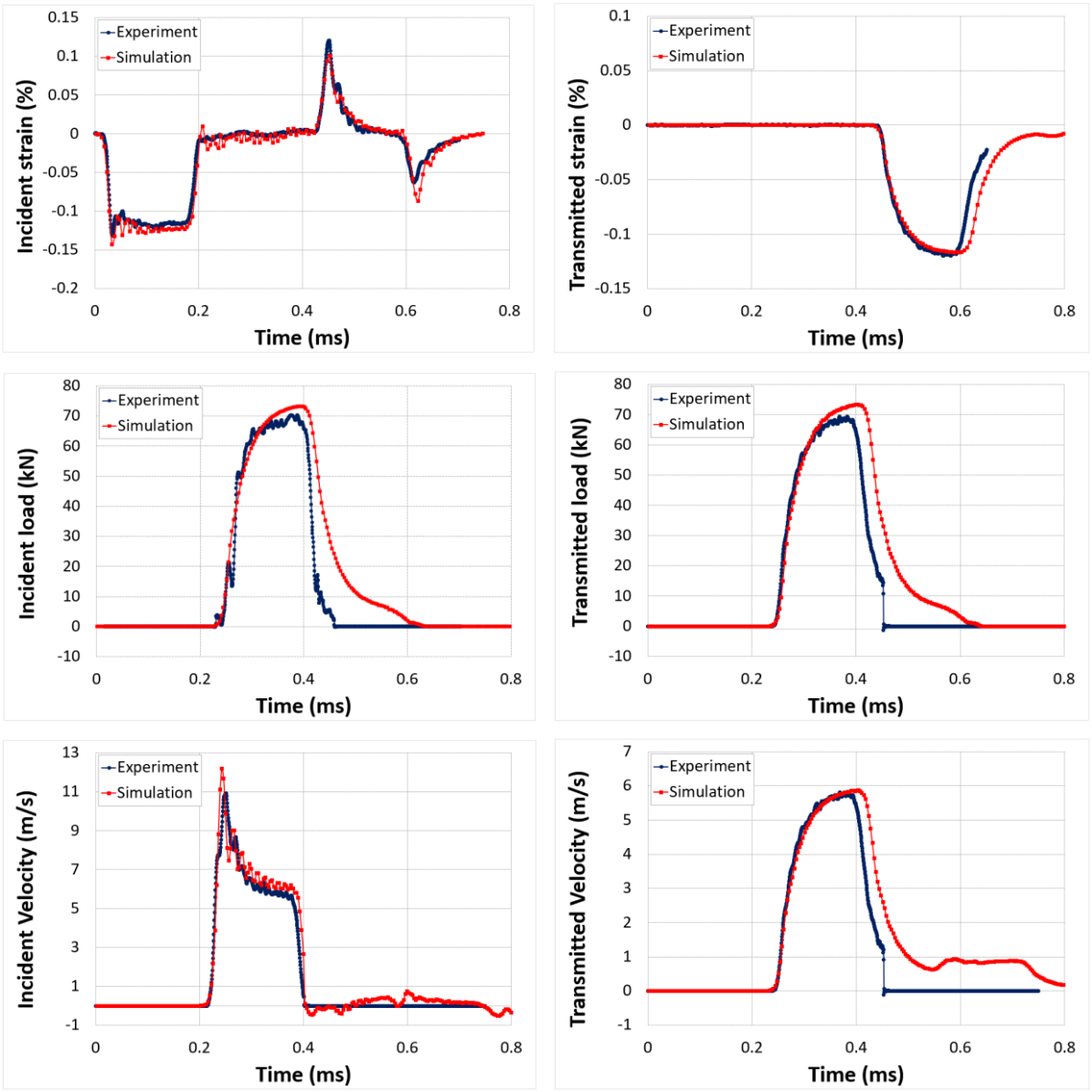


Fig.III. 31: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité hors-plan, P = 4 bar.

Les courbes du composite chargé avec différents fractions massiques de nanotubes de carbone prédites par le modèle numérique et celles obtenues expérimentalement sont illustrées dans les Annexes (A.III. 3-8). On constate bien que les courbes générées numériquement coïncident bien avec celles expérimentales. En effet, on arrive à présent non seulement prédire l'allure de la courbe mais aussi l'évolution de la valeur du pic. Par conséquent, on peut confirmer que les changements apportés aux propriétés ont permis de modéliser la réponse du comportement mécanique global du composite chargé à différentes vitesses de déformation.

V. Conclusion

Nous avons pu dans ce chapitre préciser l'influence qu'exercent les nanocharges (NTC et GNP) sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy. Les propriétés mécaniques des deux systèmes de nanocomposites ont été évaluées et étudiées, via des tests de compression dynamiques dans le but d'identifier le matériau proposant les meilleures performances mécaniques répondant aux exigences industrielles lors d'un chargement hors-plan. Cela nous a incitée à recueillir un grand nombre d'éprouvettes afin de mener les essais d'impact appropriés. Nous avons donc utilisé différents types de nanocomposites, ayant chacun un taux de renfort bien déterminé (0 ; 0.5% ;1% et 2%) puis nous avons étudié leurs comportements en recourant au montage des barres de Hopkinson en appliquant diverses pressions qui sont de l'ordre de 2, 3 et 4 bar. Il a été démontré que le comportement dynamique des différents nanocomposites est fortement affecté par la vitesse de déformation. Il a été démontré aussi que le module dynamique a été progressivement amélioré avec l'augmentation de la fraction des nanocharges. Il ressort que les composites élaborés avec 1% et 2% GNP sont les optimums de point de vue rigidité. Quant à la contrainte maximale, on ne note pas d'évolution significative et par conséquent, on peut affirmer que la résistance mécanique maximale est légèrement améliorée après introduction des nanocharges lors d'un chargement hors-plan. Les résultats issus des essais dynamiques ont été couplés à des analyses microscopiques des échantillons impactés en utilisant le microscope optique (Kayence) et le microscope electronique a balayage (MEB). Cela, pour comprendre l'influence de l'introduction des renforts sur les mécanismes d'endommagement et de rupture des matériaux testés dans le cas d'une pression de 4bar . L'ensemble des micrographies présentées prouve que l'endommagement est plus important dans le cas des éprouvettes non chargées. Ces résultats ont confirmé l'existence de fortes interactions interfaciales entre la matrice et les différentes nanocharges. Ceci est possible du fait que les nanotubes de carbone et le graphène disposent d'excellentes caractéristiques mécaniques

intrinsèques. Toutefois, la différence entre les valeurs obtenues est, en réalité, en rapport direct avec les propriétés géométriques des deux renforts utilisés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une méthodologie numérique a été développée et validée. Les résultats obtenus montrent bien la pertinence de la méthodologie proposée en aboutissant à une coïncidence entre les résultats numériques et expérimentaux. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à l'étude et la modélisation de l'effet de la vitesse de déformation sur les mêmes types des matériaux testés mais en changeant la direction de chargement, c'est-à-dire on va passer d'un chargement hors-plan à un chargement dans le plan pour quantifier l'effet de la direction de sollicitation sur le comportement dynamique ainsi que la cinétique d'endommagement des matériaux et si on va avoir le même effet de l'ajout des nanocharges.

Chapitre IV

Effet des nanocharges sur le comportement dynamique d'un Composite Carbone/Epoxy : Essais dans le plan

I. Introduction

La caractérisation dynamique des nanocomposites est une pratique qui se développe de plus en plus dans le domaine de la recherche. Au chapitre 3, les différentes éprouvettes ont été testées pour répondre aux besoins spécifiques des matériaux composites dans le cadre d'une sollicitation hors-plan. Néanmoins, une structure mécanique n'est que rarement sollicitée dans une seule direction de l'espace. Lors de la réalisation d'essais dynamiques, le choix de la direction de sollicitation peut s'avérer primordial. En effet, il conditionne souvent le domaine de validité de la loi de comportement obtenue. Les modèles mis en œuvre, présentement, pour le dimensionnement de ces structures ont été en grande partie mis en place en s'appuyant sur des essais sous différents types de sollicitations. Cela dit, grâce à ces essais, il est possible d'appréhender de près le comportement de ces matériaux dans ses diverses directions. De ce fait, ce chapitre portera sur l'influence des nanocharges (nanotubes de carbone et graphène) sur le comportement dynamique d'un matériau composite carbone/époxy sollicité dans le plan.

Nous procéderons donc tout d'abord à une étude préliminaire du comportement mécanique des différents matériaux sous chargement dynamique afin de déterminer le composite optimal possédant les meilleures performances mécaniques et répondant aux exigences industrielles.

Dans la partie suivante, on s'intéressera à la mise en place d'une méthodologie numérique basée sur des calculs éléments finis capable de reproduire les différents résultats expérimentaux. Les différentes simulations seront conduites avec le code de calcul Abaqus. Comme on le verra par la suite dans ce chapitre, il a été démontré qu'il y a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques.

L'intérêt de cette étude réside dans la mise en relief de l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique global des composites étudiés ainsi que l'influence de l'introduction des nanocharges sur la rigidité et sur le phénomène d'endommagement et de rupture des matériaux composites.

II. Caractérisation du comportement mécanique des nanocomposites sous compression dynamique

II.1 Essais dans le plan

Les essais de compression dynamique dans le plan ont été menés sur 3 types d'éprouvettes (Composite de base, Composite + CNT, Composite + GNP) présentant 7 compositions différentes : 0%, 0.5% NTC, 1% NTC et 2% NTC, 0.5% GNP, 1% GNP et 2% GNP. Tout au

long des essais dans le plan (IP), les échantillons ont été placés dans une direction parallèle au plan des plis, Fig.IV. 1.

Une série de tests a été effectuée, allant d'une pression faible à une pression élevée, mais par souci de précision, quatre pressions ont été retenues pour chaque pourcentage ; une pression faible (1.45 bar) n'induisant pas de dommage, une pression élevée (2 bar) causant des dommages et deux valeurs de pression intermédiaires (1.6 et 1.8). Cela a été réalisé dans une plage de vitesse de déformation qui varie entre 268 - 567 s^{-1} où la valeur du premier pic de vitesse de déformation est prise en compte pour l'analyse des résultats expérimentaux.

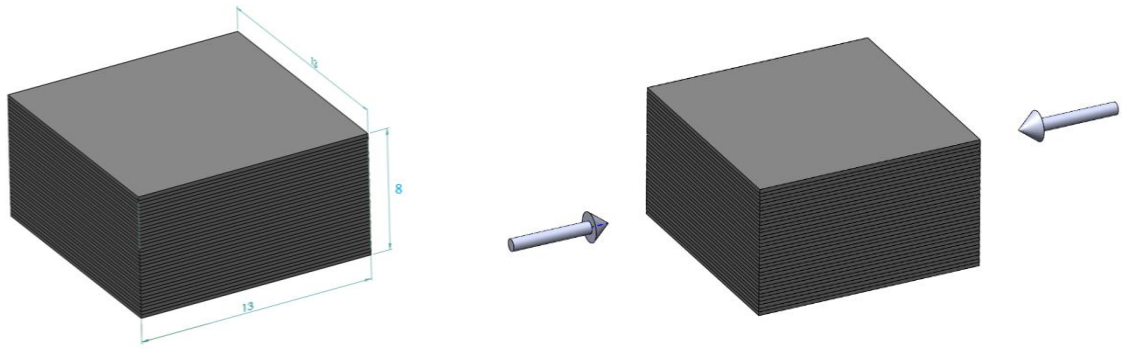


Fig.IV. 1: Echantillon testé dans le plan (unité en mm).

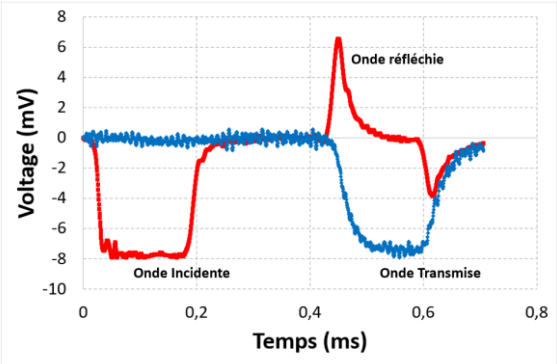
II.2 Réponse dynamique : cas 0%

II.2.1 Comportement mécanique

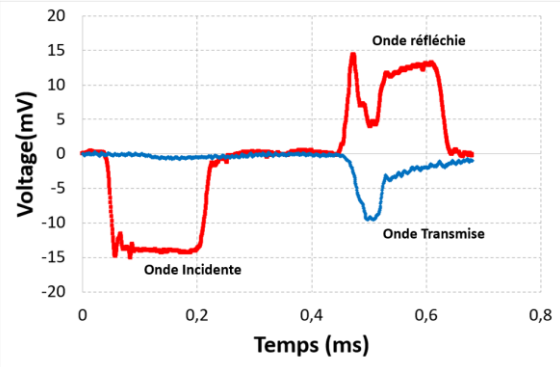
Le composite carbone/époxy a été l'objet de quatre pressions d'impact : 1.45, 1.6, 1.8 et 2 bar correspondant respectivement aux vitesses de déformation : 268, 371, 457 et 567 s^{-1}. L'ensemble des protocoles d'essais et de post-traitements des données présentent des points communs avec ceux utilisés pour la caractérisation du comportement dynamique hors plan. La Fig.IV. 2 présente les signaux bruts obtenus lors des essais de compression dynamique dans le plan dans les cas de pression d'impact 1.45 et 2 bar.

D'après les résultats, nous pouvons constater que les ondes incidente et transmise sont compressives alors que l'onde réfléchie est une onde de traction. Il paraît clair que les amplitudes d'ondes incidente, réfléchie et transmise sont fortement dépendantes de la pression d'impact et du comportement du matériau testé. Tel que prévu, [262], [264], la présence de 2ème pic sur la courbe de l'onde réfléchie et la courte durée de l'onde transmise montre qu'un endommagement macroscopique s'est produit au sein de l'échantillon carbone/époxy impacté dans son plan par une forte pression d'impact (2 bar). Il s'avère donc que l'essai effectué à 1.4

bar pendant lequel l'onde est réfléchie dans l'échantillon avec un retour élastique n'est pas endommageant.



(c) P=1.4 bar



(d) P=2 bar

Fig.IV. 2: Signaux typiques obtenues à partir des jauges placées sur la barre incidente et transmise, 0% NTC

On procède par la suite, lors de différents essais réalisés, à la conversion des signaux bruts (incident, réfléchie et transmis) en efforts et vitesses au niveau des deux interfaces, en vitesse de déformation et en contrainte moyenne. Afin de procéder à une simplification graphique, nous avons pris l'initiative d'effectuer une comparaison des évolutions de différentes courbes obtenues pour seulement deux essais : sans endommagement et avec endommagement.

L'analyse des résultats obtenus nécessite au préalable de vérifier les conditions de reproductibilité des essais. Pour chaque vitesse de déformation, les essais ont été reproduits à 3 reprises, les courbes moyennes avec leur dispersion ont été tracées. D'après la Fig.IV. 3, on peut constater que la dispersion entre les courbes est faible pour chaque pression d'impact. Donc on peut affirmer que les essais sont reproductibles.

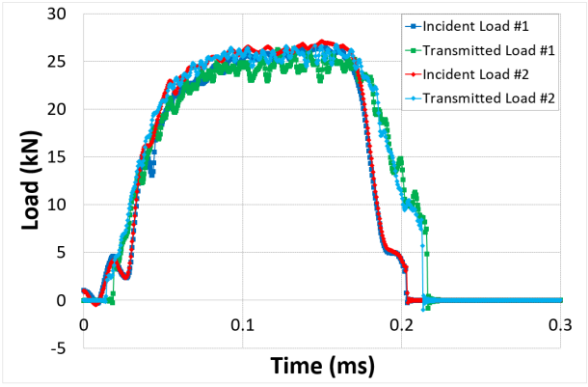
La vérification de l'´équilibre des efforts aux interfaces des barres entrante et sortante est indispensable afin de s'assurer que la théorie des barres est valide dans notre cas. En effet, un déséquilibre des efforts au cours du chargement traduit une dispersion des ondes dans le montage, voire un dysfonctionnement dans le mode de chargement de l'échantillon. Nous pouvons relever dans la Fig.IV. 3a-3b les évolutions instantanées des efforts incidents et transmis en fonction du temps dans les cas des essais avec et sans endommagement. Pour les courbes de chargement, on peut noter qu'elles sont équilibrées au niveau de deux interfaces (barre incidente/échantillon et échantillon/ barre transmise), ce qui nous conforte avec la théorie des barres. Par ailleurs, le décalage des vitesses aux deux interfaces montre l'effet de l'écrasement de l'échantillon, Fig.IV. 3c-3d. Dans le cas d'essai endommageant (2 bar), nous

pouvons relever aussi un deuxième pic sur les courbes de la vitesse incidente, comme dans le cas de l'onde réfléchie, Fig.IV. 3 f.

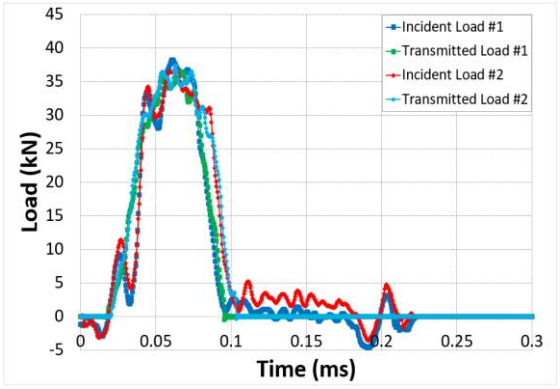
Nous pouvons déduire, à travers les Fig.IV. 3b-3d, que la durée des efforts et des vitesses transmises diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation. L'explication de ce phénomène est qu'à des faibles vitesses de déformation, le matériau a un temps suffisant qui lui permet de réagir et résister à l'endommagement. Cependant, lorsque les vitesses de déformation sont plus importantes, le temps est alors extrêmement réduit et ne permet donc pas au matériau de parer à l'endommagement ce qui a alors pour conséquence la rupture finale de l'échantillon.

Il parait clair que la vitesse de déformation est sensible à la pression d'impact appliquée. L'évolution de la vitesse de déformation fait ressortir plusieurs zones. En effet, la première zone est caractérisée par une augmentation rapide jusqu'à une valeur maximale proportionnelle à la pression d'impact pour ensuite diminuer jusqu'à atteindre zéro pour la pression d'impact 1.45 bar. Pour cette pression, la chute du taux de déformation passe par des valeurs négatives, ce qui se traduit par le retour élastique du matériau. En revanche, l'augmentation de la pression d'impact (2 bar) montre que la vitesse de déformation augmente avant sa diminution dans la deuxième partie. L'apparition du second pic demeure une caractéristique principale de ces courbes mettant en exergue l'apparition d'un endommagement macroscopique comme il a été démontré par Tarfaoui et al. [253] et Chihi et al. [266], [267].

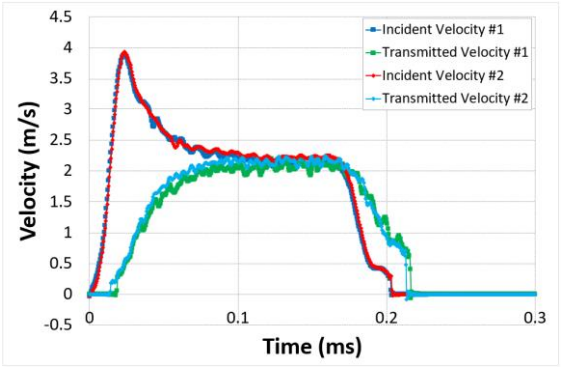
A l'issue de ces différentes analyses des paramètres dynamiques nous pouvons conclure que non seulement l'onde réfléchie mais également la réponse dynamique incidente (effort, vitesse) et la vitesse de déformation sont des détecteurs d'endommagement au sein des composites carbone/époxy lors de la compression dynamique en utilisant les barres d'Hopkinson (SHPB). Aussi, comme il est attendu, on peut noter que la réponse du matériau (contrainte-déformation) est fortement affectée par la vitesse de déformation. Pour chaque cas, les tendances contrainte vs déformation sont similaires pendant la réponse élastique. Dans le cas de l'essai sans endommagement (P=1.45bar), on peut noter que les échantillons ont tendance à revenir à leur état d'équilibre, avec une légère déformation plastique ce qui n'est pas le cas pour les essais avec présence d'endommagement. En effet, le comportement linéaire est suivi par l'apparition du premier pic correspondant à l'initiation des mécanismes d'endommagement microscopiques comme la fissuration matricielle…etc. L'on peut expliquer la présence d'un deuxième pic par les endommagements macroscopiques tels que le délaminage dans l'échantillon lors de la sollicitation.



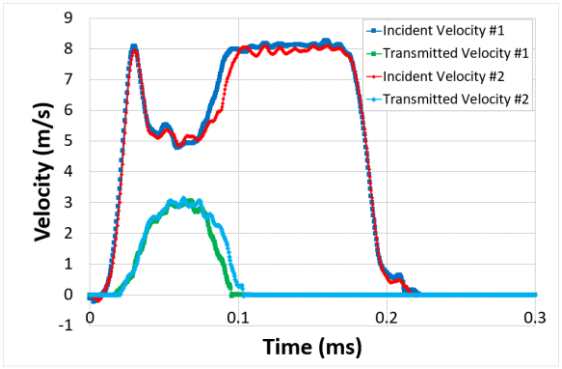
(a)



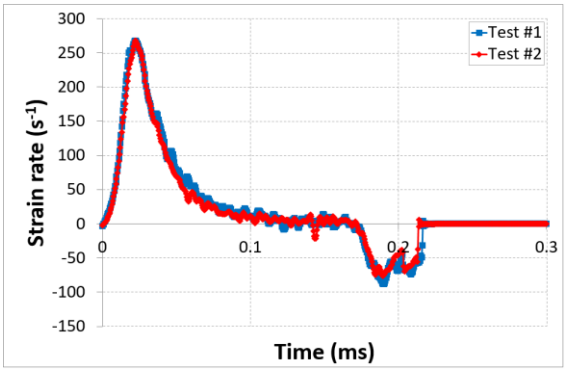
(b)



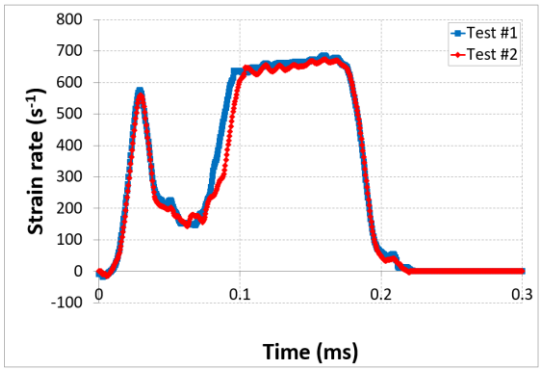
(c)



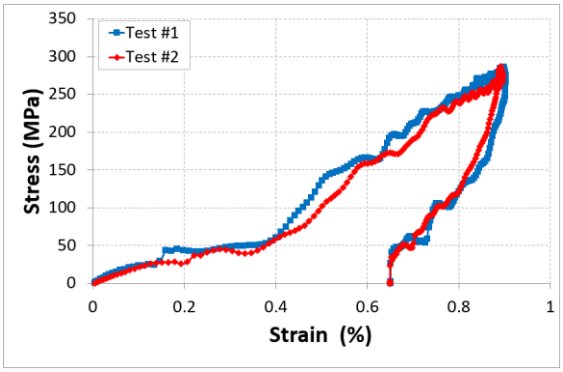
(d)



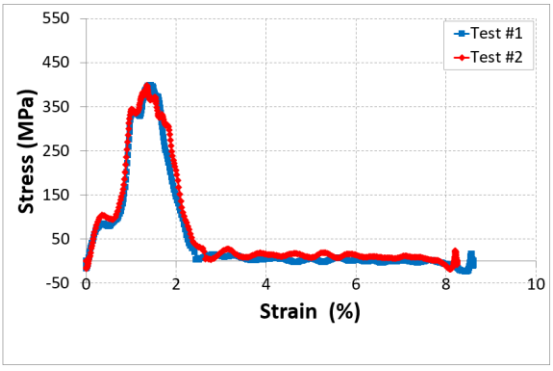
(e)



(f)



(g)



(h)

Fig.IV. 3: Paramètres dynamiques pour deux pressions d'impact différentes, 0% NTC.

Nous avons procédé à une analyse détaillée des données expérimentales afin de comprendre la réponse dynamique du composite carbone/époxy sollicité dans le plan. L'analyse des résultats montre que la vitesse de déformation a un impact important sur les propriétés dynamiques du composite carbone/époxy sollicité dans son plan. Comme pour les essais hors-plan, notre attention s'est portée particulièrement sur l'évolution du module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$). Nous avons pu déterminer ces paramètres à partir des essais effectués à la même pression d'impact. La moyenne de tous les résultats à chaque pression d'impact a été calculée avec l'utilisation des barres d'erreur. Concernant le module dynamique, il a été évalué pour la partie linéaire des courbes contrainte-déformation. Le Tab.IV. 1 donne les différentes propriétés dynamiques.

Tab.IV. 1: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un composite carbone/époxy sollicité dans le plan, cas 0%

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$** (%)
1.4	4.64±0.07	268±0.2	49.9±4.18	286.58±0.3	0.9±0.007
1.6	6.41±0.38	374±5.25	56.22±1.8	391.41±0.42	1.11±0.02
1.8	7.39±0.15	463±8.24	59.7±0.4	396.75±3.52	1.3±0.002
2	8.66±0.25	567±11.44	70.55±1.71	398.76±0.9	1.47±0.06

L'intérêt de cette étude réside en ce qu'elle permettra de cerner l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique global du composite étudié ainsi que sur chaque caractéristique dynamique. De ce fait, nous proposons des lois empiriques décrivant la dépendance des paramètres dynamiques du composite carbone/époxy à la pression d'impact et à la vitesse de déformation lors des sollicitations dynamique dans le plan. Dans un souci de simplification des représentations graphiques, la vitesse de déformation est exprimée en fonction de la pression d'impact. Cependant, les autres paramètres dynamiques sont exprimés en fonction de la vitesse de déformation.

Dans la littérature, des variations non-linéaires ont été utilisées à plusieurs reprises pour décrire la relation entre les caractéristiques mécaniques et la vitesse de déformation pour des fins d'optimisation et de dimensionnement des structures. Dans notre étude, nous avons constaté la nécessité de ce type de formulations du fait qu'elles permettent de modéliser le comportement dynamique des composites carbone/époxy en compression dynamique. La Fig.IV. 4 illustre les

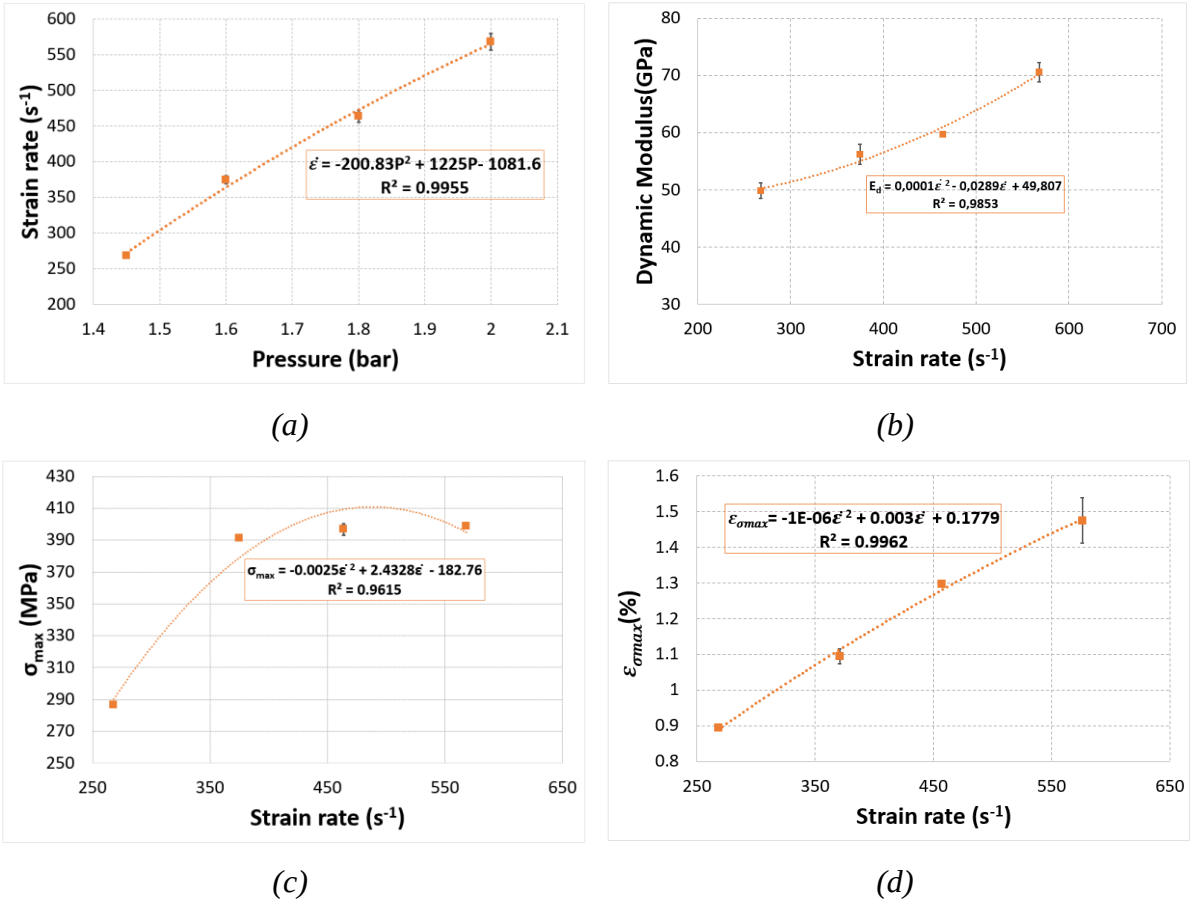
courbes de la vitesse de déformation donné en s^{-1}, du module dynamique en GPa, de la contrainte maximale en MPa et de la déformation à la contrainte maximale en % avec leurs courbes de tendance polynomiales. L'ajustement a été assuré au moyen des expressions suivantes :

$\dot{\varepsilon}$ = -200.83P2 +1225P-1081.6 R2=0.9955 (1)

$E_d = -0.0001\dot{\varepsilon}^2 + 0.1369\dot{\varepsilon} - 2.8329$ R^2= 0.9606 (2)

$\sigma_{max} = -0.0025\dot{\varepsilon}^2 + 2.4328\dot{\varepsilon} - 182.76$ R^2= 0.9615 (3)

$\varepsilon_{\sigma max} = = -1E-06\dot{\varepsilon}^2 + 0.003\dot{\varepsilon} + 0.9962$ R^2=0.9962 (4)



(a) *(b)*

(c) *(d)*

Fig.IV. 4: Evolution de différentes paramètres dynamiques, cas 0%.

Les Fig.IV. 4b-d montrent que E_d, σ_{max} et $\varepsilon_{\sigma max}$ augmentent progressivement avec l'augmentation de la vitesse de déformation. On remarque donc que la rigidité du matériau est

très sensible à la vitesse de déformation, Fig.IV. 4b. Deux phases caractérisent l'évolution de la contrainte maximale (Fig.IV. 4c) : une première phase (1,4 bar ≤ P ≤ 1.6 bar) où l'augmentation est rapide et une seconde phase où l'augmentation est moins marquée jusqu'à un seuil puis elle tend à diminuer avec l'augmentation de la vitesse de déformation. La tendance observée rejoint en fait d'autres travaux de recherche concernant la contrainte maximale [245] [268] et peut être considérée comme le résultat de l'effet combiné de la nature de la matrice polymère, de la nature des dommages accumulés au cours du temps et de la dissipation thermique lors de l'apparition des microfissures dans l'échantillon. En ce qui concerne la déformation à la contrainte maximale, la Fig.IV. 4d montre une augmentation presque linéaire.

II.2.2 Cinétique de l'endommagement

Il est possible de définir l'endommagement comme un état du matériau ayant éprouvé d'une certaine manière, un ensemble de sollicitations amenant à la modifictaion de ses caractéristiques. Il s'agit plutôt d'un phénomène difficile à saisir et donc à qualifier, compte tenu des conclusions et des constatations faites par les chercherus l'ayant, depuis longtemps, étudié. Parmi les méthodologies qui permettent d'évaluer l'endommagement, on peut citer celle qui consiste à mesurer la surface ou le volume du vide créé à l'intérieur du matériau à la suite des sollicitations appliquées. Dans la littérature et après un tour d'horizon, il est apparu l'absence d'une véritable étude s'intéressant au suivi de la cinétique d'endommagemnt au sein des nanocomposites sollicités dans leur plan lors de la compression dynamique à plusieurs vitesses de déformation. Dans cette section, nous tenterons de présenter en détails le suivi in situ de l'endommagement tout au long de l'essai de compression dynamique à l'aide d'une caméra rapide de haute fréquence d'acquisition (100000 images par seconde).

Il est également possible de localiser cet endommagement par la présence d'un deuxième pic sur la la courbe vitesse de déformation vs. Temps qui correspond à la chute de la contrainte dans l'échantillon. De ce fait, la superposition des courbes vitesse de déformation vs. temps et contrainte vs. temps, ainsi que les images prises en temps réel (Fig.IV. 5, Fig.IV. 6) rendent compte de l'évolution des dommages et permettent donc d'identifier les différentes zones pour les essais non endommageants et endommageants qui peuvent être résumées comme suit :

II.2.2.1 Pour les essais non endommageants, Fig.IV. 5

- Zone 1 : L'initiation et l'évolution rapide de la vitesse de déformation, qui pourrait être interprétée par l'auto-placement de l'échantillon entre les barres et la génération d'un contact parallèle entre les barres et les faces des échantillons qui n'est pas garantie à 100%.

- Zone 2 : Une fois le contact parfait assuré, la résistance du matériau a généré une chute de la vitesse de déformation et une augmentation de la contrainte.

- Zone 3 : Après avoir atteint la valeur maximale de contrainte, les deux paramètres se stabilisent, ce qui a permis à l'échantillon d'atteindre une déformation de compression élastique maximale sous une contrainte maximale.

- Zone 4 : Dans cette zone, la vitesse de déformation change de signe (valeurs négatives) alors que la contrainte commence à diminuer. Ce comportement peut être interprété par le retour élastique et que le spécimen tente de retrouver son état initial.

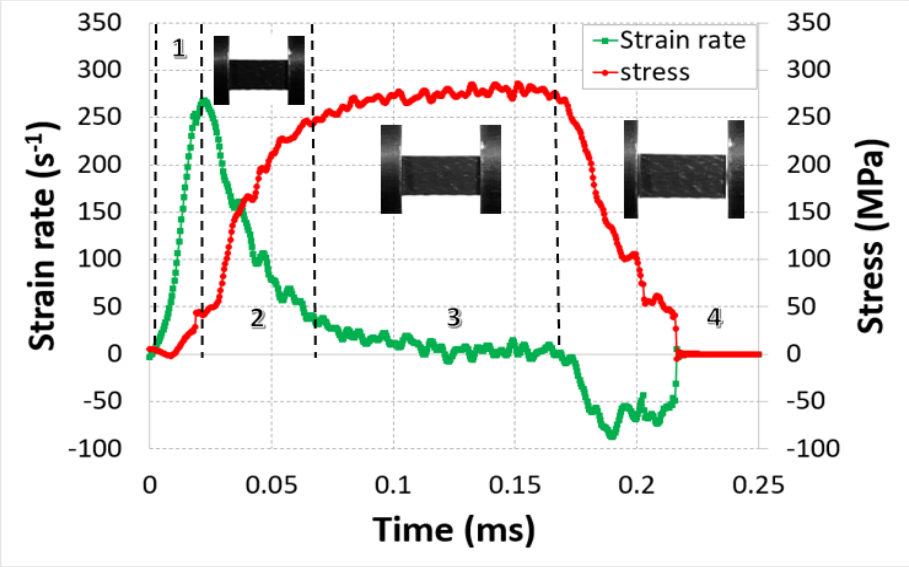


Fig.IV. 5: Evolution des courbes de contrainte et de vitesse de déformation en fonction du temps, P=1.45 bar.

II.2.2.2 Pour les essais endommageants, Fig.IV. 6

- Zone 1 : L'initiation et l'évolution rapide de la vitesse de déformation et de la contrainte, qui pourrait être interprétée par l'auto-placement de l'échantillon entre les barres et la génération d'un contact parallèle entre les barres et les faces des échantillons qui n'est pas garantie à 100%.

- Zone 2 : Une fois le contact parfait assuré, la résistance du matériau a généré une chute de la vitesse de déformation et une augmentation de la contrainte.

- Zone 3 : Après avoir atteint la valeur maximale de la contrainte, La contrainte et la vitesse de déformation représentent la compression dynamique avec des valeurs moyennes constantes, mais la durée de la zone de stabilisation a été réduite.

- Zone 4 : Dans cette zone, le deuxième pic de la vitesse de déformation évolu rapidement au moment même où la contrainte commence à diminuer, ce qui confirme l'intiation de dommages macroscopiques dans le spécimen.

- Zone 5 : Dans cette zone, la contrainte tend vers une valeur nulle tandis que la vitesse de déformation a atteint son deuxième pic maximum et s'est stabilisée, ce qui confirme la dégradation de l'échantillon.

- Zone 6 : l'éprouvette endommagée devient plus compacte, ce qui provoque une diminution rapide de la vitesse de déformation et elle tend vers une valeur nulle. On peut noter que l'apparition de l'endommagement entraîne la disparition du comportement de retour élastique. Cela a confirmé la rupture totale de l'échantillon.

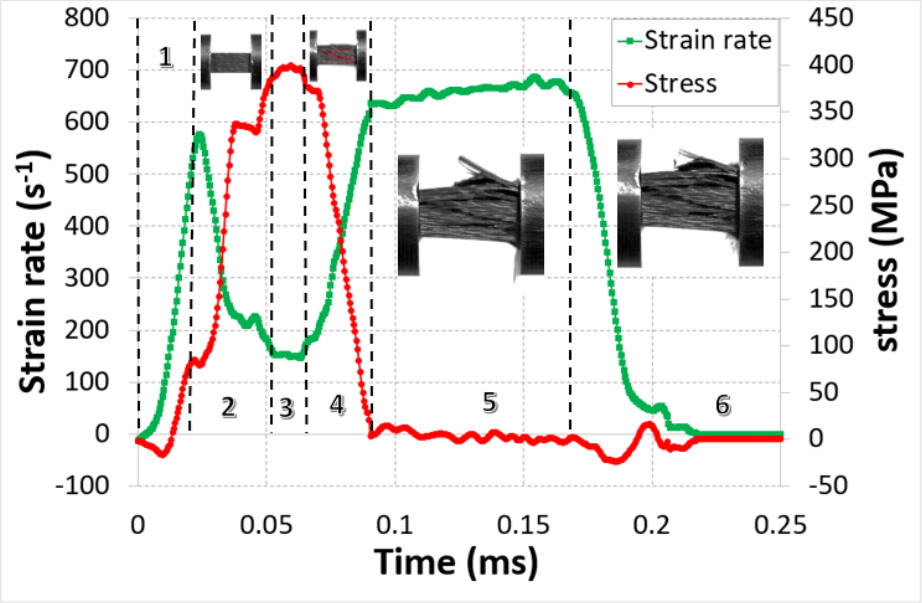


Fig.IV. 6: Evolution des courbes de contrainte et de vitesse de déformation en fonction du temps, P=2 bar.

Après avoir procédé à la caractérisation préliminaire du comportement mécanique du composite carbone/époxy sous chargement dynamique, nous tâcherons dans cette deuxième partie de notre travail de porter notre attention sur l'étude de l'influence produite par l'introduction des nanocharges dans le maériau de base et l'analyse de l'effet de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques des différents nanocomposites.

II.3 Effets des NTC sur le comportement dynamique du composite carbone/Epoxy

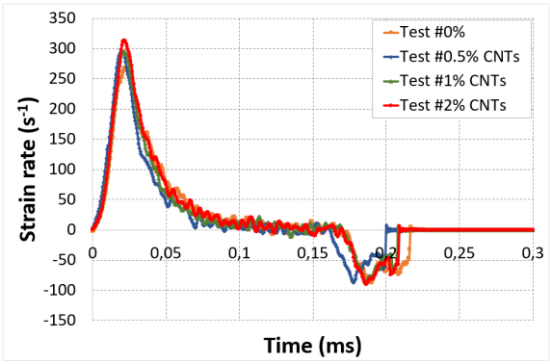
II.3.1 Comportement dynamique

Dans le cadre de cette partie et afin d'attribuer des nouvelles propriétés au composite carbone/époxy et, ainsi, de lui permettre de remplir davantage de fonctions techniques, on a procédé par l'incorporation des renforts de type nanotubes de carbone au sein de la matrice époxy. Par ailleurs, dans le dessein d'étudier l'impact de l'ajout de différents taux de nanotubes de carbone sur le comportement dynamique aussi bien que la cinétique de l'endommagement pour un chargement dans le plan, nous avons soumis les échantillons dopés par des fractions massiques de 0.5, 1 et 2% de NTC à divers essais de compression dynamique sous quatre pressions d'impact différentes, à savoir 1.45, 1.6, 1.8 et 2 bar.

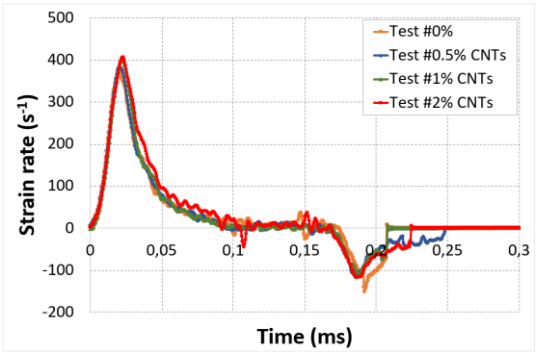
La Fig.IV. 7 est révélatrice de l'effet de l'introduction des NTC sur l'évolution temporelle de la vitesse de déformation du composite non chargé à chaque pression d'impact. Les résultats montrent que pour des pressions d'impact variant de 1.4 à 1.6 bar, nous ne puissions entrevoir, effectivement, une grande influence de la fraction massique sur la réponse du matériau, ce qui vient approuver que le comportement du composite renforcé soit presque similaire à celui de référence. Effectivement, on perçoit clairement le long de la phase linéaire élastique du comportement, que la vitesse de déformation s'élève pour atteindre une valeur maximale relative à la pression d'impact. Par la suite, cette dernière diminue progressivement jusqu'à atteindre zéro et reste à peu près constante durant quelques ms. Puis, cette chute passe par des valeurs négatives qui fait, ici, l'objet d'un retour élastique. Cependant, il est important de noter qu'entre le composite de base (0%) et celui chargé, il y existe un écart de valeurs du premier pic. Ce dernier correspond, en fait, à une augmentation en présence de NTC, mais, cette augmentation reste relativement faible.

Les tests effectués à une pression intermédiaire, c'est-à-dire à 1.8 bar, montrent l'introduction de dommages permanents dans les échantillons vierges et chargés à 0.5% en masse de NTC, Fig.IV. 7c-7d. Certainement, comme on vient juste de le montrer, la présence du deuxième pic est considérée comme l'une des caractéristiques principales de ces courbes et elle devient plus parlante à fortes vitesses de déformation traduisant l'accumulation de modes d'endommagement macroscopiques au sein de l'échantillon lors de la sollicitation. Néanmoins, les résultats montrent qu'à partir du moment où l'on introduit des NTCs, cela améliore les caractéristiques de la résistance à l'endommagement du composite carbone/époxy sous compression dynamique. Par ailleurs, l'échantillon à 0% présente un dommage maximum et

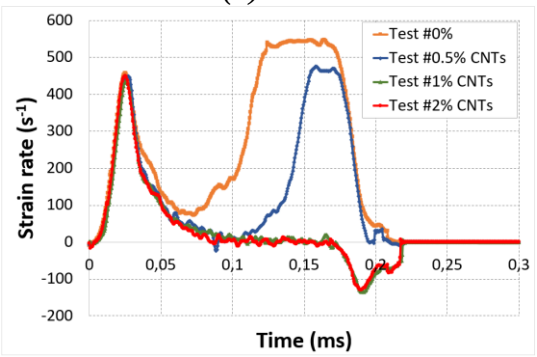
une rupture de l'échantillon avec la présence d'un second pic qui s'avère le plus important. Ainsi, si on augmente le pourcentage des NTCs jusqu'à 0,5%, la quantité de macro-dommages diminue. Les échantillons avec 1% et 2% de NTC présentent un retour élastique sans le moindre endommagement macroscopique vu l'absence de deuxième pic comme l'illustre bien la Fig.IV. 7c. La présence de dommages permanents est perceptible dans les quatre échantillons testés à 2 bars ; Cependant, l'ajout de NTC a réduit considérablement la surface du second pic, donnant à voir la présence de dommages moins prononcés, Fig.IV. 7d. En outre, il est intéressant de mettre en exergue un autre phénomène intéressant observé lors de l'essai qui est le retard observable au tout début du deuxième pic, qui vient, justement, justifier le retard d'initiation des macro-dommages permanents avec l'introduction des nanotubes de carbone [267], [269].



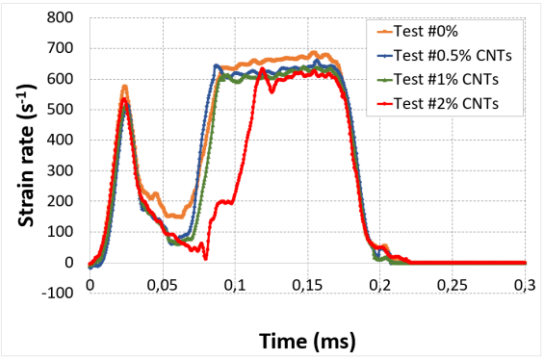
(a) 1.4 bar



(b) 1.6 bar



(c) 1.8 bar



(d) 2 bar

Fig.IV. 7: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes fractions massiques de NTC.

Pour faciliter la comparaison entre les différents matériaux, une combinaison des grandeurs peut être nécessaire comme par exemple l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation. La Fig.IV. 8 donne les courbes typiques de contrainte-déformation au cours d'un essai de compression dynamique réalisé sur les différentes éprouvettes sous des pressions d'impact de 1.4, 1.6, 1.8 et 2 bars. Le comportement en compression dynamique des différents nanocomposites fait preuve d'une forte sensibilité à la vitesse de déformation (A.IV. 1).

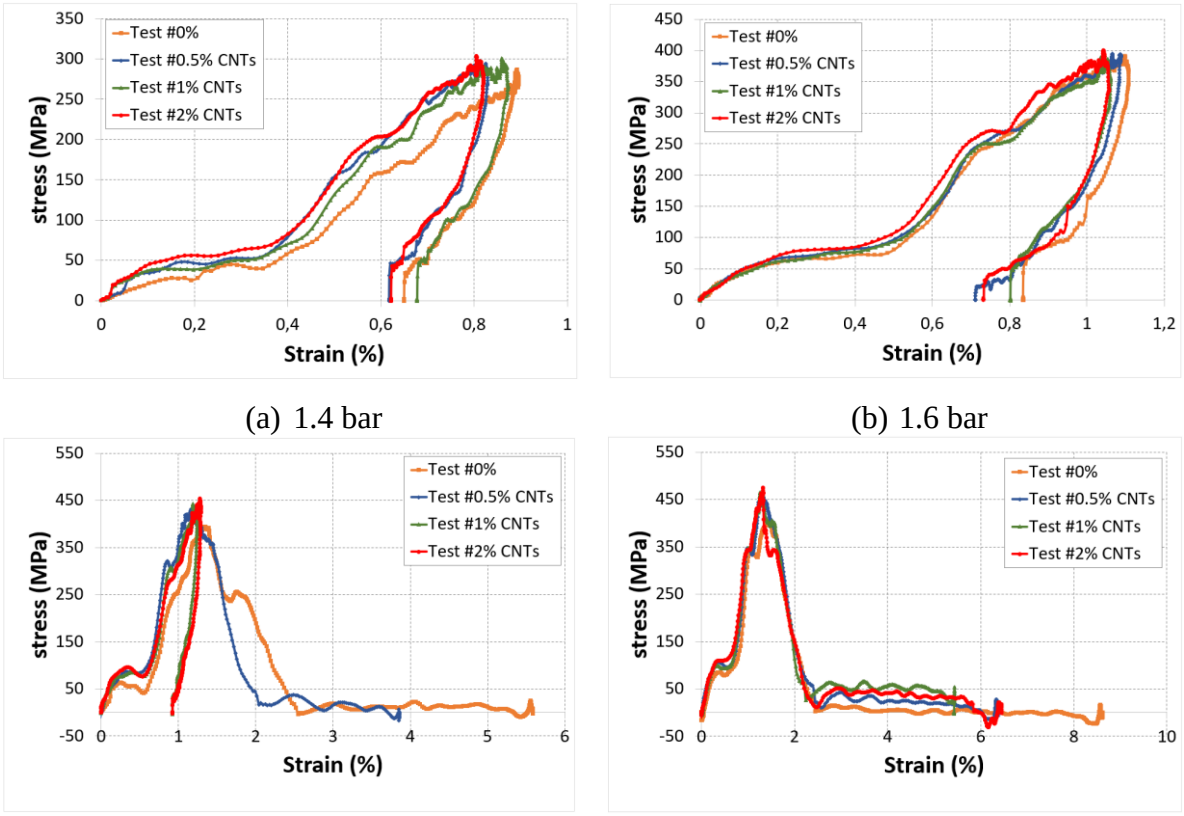
A des faibles pressions d'impact, Fig.IV. 8a-b, les courbes présentent toutes une partie linéaire. Cette dernière semble avoir une pente qui varie en fonction de la vitesse de déformation ainsi que de la fraction massique incorporée. La partie linéaire est suivie d'une partie non linéaire et c'est dans cette dernière que la sensibilité à la vitesse de déformation est très prononcée. En effet, la non-linéarité caractérise la densité d'endommagement microscopique et elle est plus prononcée dans le cas de 0%. De plus, les courbes de contrainte/déformation ont mis en évidence un retour à l'état après avoir atteint le pic maximum, ce qui affirme le retour élastique des échantillons. Ce comportement indique que les nanocomposites ont une bonne résistance avec une déformation plastique très faible qui se réduit avec l'ajout de nanotubes de carbone.

En outre, le composite carbone/époxy ainsi que celui renforcé avec 0.5% NTC testés à 1,8 bar ont montré un comportement différent. Le comportement observé témoigne bien de la présence d'un endommagement macroscopique et d'une cinétique différente, Fig.IV. 8c. En effet, dans le cas de l'essai avec endommagement, le comportement linéaire est suivi par l'apparition du premier pic correspondant à l'initiation des mécanismes d'endommagement microscopiques. La présence d'un deuxième pic suivi d'une non-linéarité du comportement peut être attribuée aux endommagements macroscopiques tels que le délaminage dans l'échantillon lors de l'impact. En effet, La limite de linéarité est souvent considérée comme le seuil d'endommagement, c'est à dire la déformation limite au-delà de laquelle s'initient et se développent des discontinuités de manière irréversible. Plus précisément, des endommagements se développent (fissures dans la matrice, rupture de la liaison interfaciale …) et créent des micro-discontinuités qui influencent le comportement global du matériau et expliquent la présence d'une non-linéarité. Après avoir atteint une valeur maximale de chargement, des oscillations plus dynamiques sont observées dans la partie non linéaire correspondant à la propagation d'un endommagement macroscopique et la cohésion entre plusieurs modes. L'incorporation d'une fraction massique de 1 % NTC a entraîné une déformation plastique sans aucun dommage macroscopique et l'augmentation du pourcentage de NTC jusqu'à 2 % a encore réduit la déformation plastique pour être moins prononcée.

Il est à noter qu'après une augmentation de la pression jusqu'à 2 bar, les différents échantillons font preuve d'un endommagement macroscopique jusqu'à atteindre la rupture finale. Cependant, l'ajout de NTC réduit la quantité de macro dommages finaux et l'échantillon avec 2% présente la meilleure tenue à l'impact, Fig.IV. 8c-d.

Pour chaque matériau, les tendances contrainte vs déformation sont similaires pendant la réponse élastique pour les deux types d'essais. Par contre, les courbes mettent en évidence une certaine rigidification du matériau avec la fraction massique des NTC pour la même pression appliquée. De fait, on constate que la pente qui représente la partie élastique du composite à base de NTC est légèrement plus prononcée que celles du composite carbone/époxy, confirmant ainsi que son module dynamique est plus important. Cette amélioration du module dynamique montre que le matériau devient plus résistant aux dommages spécifiques à ces pressions d'impact. L'introduction des NTC a considérablement amélioré la performance du matériau composite carbone/époxy en réduisant la quantité de déformation plastique pour les essais non endommageant et les macro-dommages permanents pour les essais avec endommagement.

Certes, on a réalisé une campagne expérimentale sur une large plage de vitesse de déformation qui a permis de mettre en place une base de données importante, qui compte 80 essais sur quatre nuances différentes du composite. Ce nombre important d'essais permet d'analyser légitimement le comportement de ces matériaux et de mettre en évidence leur sensibilité vis- à-vis de la fraction massique incorporée et de la vitesse de déformation. Pour ce faire, on reconnait trois paramètres descriptifs du comportement des matériaux : le module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$). Ces paramètres sont identifiés comme évoqué précédemment grâce aux relations contrainte/déformation de chacun des essais réalisés. Le module dynamique E_d est défini par la pente de la phase linéaire élastique, tandis que la contrainte seuil σ_{max} est définie comme le pic maximal de la courbe contrainte-déformation et $\varepsilon_{\sigma max}$ qui, à son tour, est définie comme la déformation associée à cette contrainte. Les propriétés dynamiques calculées ont été énumérées dans les tableaux Tab.IV. 2-5.



(a) 1.4 bar (b) 1.6 bar

(c) 1.8 bar (d) 2 bar

Fig.IV. 8: Contrainte en fonction de la déformation pour différentes % de NTC.

Ces résultats ont montré que l'intégration des NTC dans le composite carbone/époxy joue un rôle essentiel dans l'amélioration de sa tenue mécanique. En effet, compte tenu des interactions entre les nanocharges et les chaînes polymères, la structure du polymère chargé ainsi que ses propriétés physiques changent. Mais c'est surtout sur les propriétés ultimes que cet effet de charge est le plus marqué.

Les caractéristiques mécaniques du composite de base ont été nettement améliorées pour des faibles concentrations en NTC. Nous pouvons constater que la valeur du module dynamique E_d du composite carbone/époxy évolue avec l'incorporation des différentes fractions massiques de nanocharges, où une nette augmentation peut être observée sur la quasi-totalité des plages de vitesse de déformation. Pour une même pression d'impact, la valeur de E_d augmente brutalement de plusieurs ordres de grandeur en introduisant seulement 0.5%NTC. On peut remarquer aussi que pour ce type de renforts, le module dynamique évolue avec la fraction massique et que les meilleurs résultats ont été obtenus avec 2%NTC. Ces résultats peuvent être dus à l'effet renforçant des nanotubes de carbone de la matrice époxy et donc du composite final. Cette amélioration souligne de fortes interactions existantes entre la matrice et les

nanoparticules ; des interactions qui sont d'autant plus fortes que la fraction massique des nanoparticules augmente. Une influence encore plus marquée de la fraction massique sur le comportement mécanique est mise en évidence par l'élévation de la valeur de la contrainte seuil, quel que soit la vitesse de sollicitation et le taux de renfort considéré, on observe une consolidation importante de la contrainte maximale avec la fraction massique qui est réellement due à la résistance du matériau à la rupture. Toutefois, il faut faire attention car il existe un seuil pour lequel il y a une dégradation les propriétés mécaniques commencent à se dégrader (phénomène de percolation, formation d'agrégats)[270], [271].

Les résultats ont aussi montré que l'ajout des nanoparticules n'a pas d'effet significatif sur la déformation à la contrainte maximale dans la gamme des concentrations massiques étudiées (0.5, 1 et 2%). On peut noter qu'elle diminue avec l'ajout des NTC mais cette diminution n'est pas vraiment importante

Tab.IV. 2: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0%.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})***	***E_d (GPa)***	***σ_{max} (MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$** (%)
1.4	4.64±0.07	268±0.2	49.9±4.18	286.58±0.3	0.9±0.007
1.6	6.41±0.38	374±5.25	56.22±1.8	391.41±0.42	1.11±0.02
1.8	7.39±0.15	463±8.24	59.7±0.4	396.75±3.52	1.3±0.002
2	8.66±0.25	567±11.44	70.55±1.71	398.76±0.9	1.47±0.06

Tab.IV. 3 : Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0.5% NTC.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}$(s^{-1})***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$**(%)
1.4	4.94±0.03	298±11.88	58.72±2.3	296.47±3.26	0.81±0.04
1.6	6.3±0.12	385±6.24	64.67±0.64	394.15±0.64	1.1±0.02
1.8	7.47±0.16	459±0.5	74.25±0.36	435.92±2.29	1.16±0.04
2	8.78±0.11	541±0.75	77.92±0.31	453.06±3.32	1.33±0.04

Tab.IV. 4: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 1% NTC.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}(\%)$
1.4	4.6±0.17	296±2.1	58.26±1.16	300.29±0.56	0.9±0.06
1.6	6.2±0.26	398±5.35	67.04±0.33	395.56±1.23	0.94±0.05
1.8	7.41±0.13	439±5.01	74.64±0.91	444.15±2.9	1.1±0.007
2	8.39±0.22	535±3.74	78.49±1.19	464.89±0.15	1.25±0.01

Tab.IV. 5: Caractéristiques mécaniques déduites des essais sur les barres de Hopkinson pour un nanocomposite sollicité hors plan, cas 2% NTC.

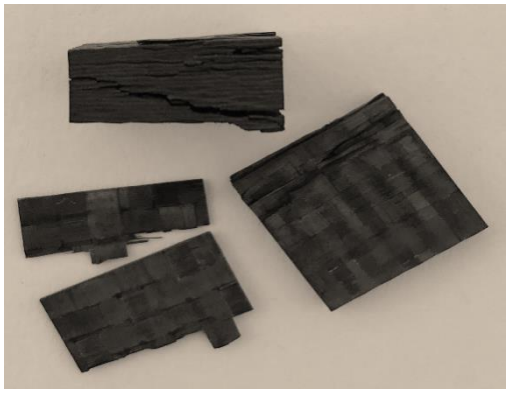
P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}(\%)$
1.4	4.88±0.12	305±12.26	61.03±0.12	303.51±0.86	0.9±0.06
1.6	6.29±0.06	401±6.58	69.89±1.06	396.81±3.88	1±0.03
1.8	7.6±0.06	444±7.46	77.28±1.13	454.96±1.67	1.18±0.04
2	8.62±0.04	537±3.84	82.20±0.32	474.61±0.03	1.33±0

II.3.2 Cinétique d'endommagement

L'observation visuelle des éprouvettes après impact nous a amené à formuler une hypothèse quant à la dépendance de l'évolution de l'endommagement à l'incorporation des nanocharges, Fig.IV. 8. En l'absence de charges renforçantes, les éprouvettes présentent plusieurs modes d'endommagement et de multiples zones semblent être endommagées jusqu'à la rupture finale de l'échantillon. En présence de charges renforçantes, la zone endommagée semble être limitée à quelques sections, sur la totalité de la partie utile de l'échantillon.

D'autre part, Une caméra rapide FASTCAM a été utilisée afin de dresser l'historique de l'endommagement des différents échantillons. Les Fig.IV. 10 et Fig.IV. 11 présentent les images issues de la caméra rapide pour les éprouvettes avec 0 %, 0.5 %, 1% et 2 % NTCs testées à 1.8 et 2 bars. On peut noter que le composite carbone/époxy a subi une rupture catastrophique. D'ailleurs, les premières preuves de dommages sont apparues à partir de 0.09 ms et se sont manifestées par l'apparition de quelques fissures. Aux premiers instants « à l'échelle de petites

déformations » (de 0.09 ms à 0.15 ms), on peut observer que l'endommagement se développe et se propage significativement vers les deux interfaces barres/échantillon. Quand la charge dynamique maximale est atteinte, l'endommagement se concentre dans l'échantillon en produisant des fissurations de la matrice, rupture des fibres, décollement fibre-matrice, Fig.IV. 8. Une fois le délaminage est initié (0.15 ms à 0.24 ms), il continue à croitre conduisant à la séparation de quelques couches externes induisant la rupture finale de l'échantillon. Pour les échantillons chargés, les premières fissurations avaient lieu entre 0.09ms et 0.15ms, ce qui vient confirmer le retard de l'initiation de l'endommagement macroscopique avec l'incorporation des nanocharges. Les images de la caméra rapide viennent confirmer que l'introduction des NTC a amélioré la résistance aux dommages du composite de base et a réduit la quantité de macro dommages finaux et l'échantillon avec 2% NTC présentait moins de propagation de fissures et de délaminage entre les couches de composite. Cela confirme, de ce fait, une très forte adhésion interfaciale entre la matrice époxy et les nanotubes de carbone et donc une bonne liaison interfaciale avec les fibres de carbone, donc l'amélioration de la résistance à l'impact, les propriétés mécaniques et la rigidité du composite de base, Fig.IV. 8. D'ailleurs, ces clichés étaient en corrélation avec les courbes présentées précédemment. Cette comparaison a confirmé que la gravité des macro-dommages était fortement réduite à chaque pression d'impact et que les caractéristiques dynamiques du composite étaient améliorées simultanément avec l'ajout de NTC.



(a) 0%

(b) 0.5% NTC

(c) 1% NTC

(d) 2% NTC

Fig.IV. 9 : Faciès de rupture après essais de compression dynamique pour des composites à base de NTC sollicités dans le plan, P=2bar

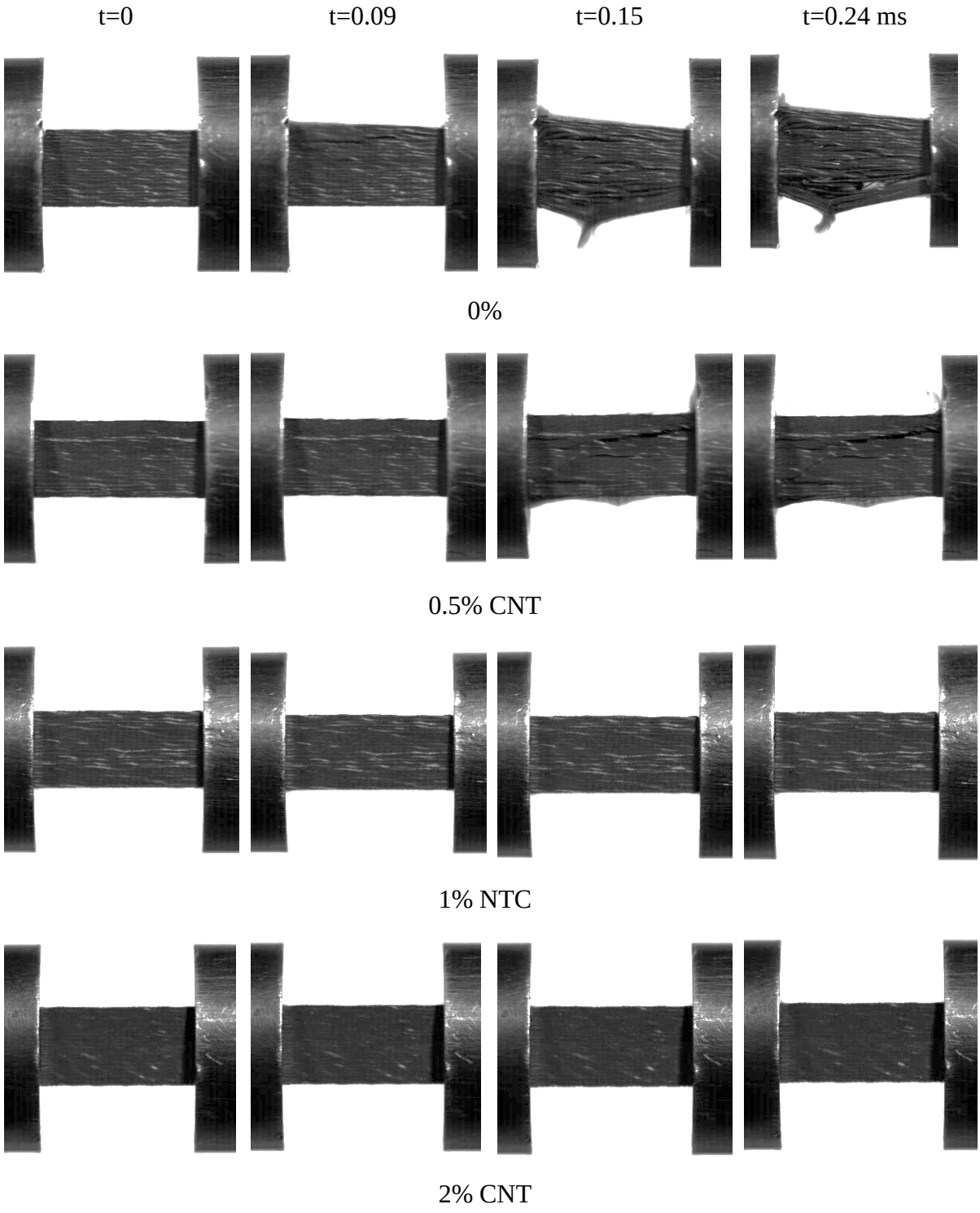


Fig.IV. 10: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan , P=1.8 bar.

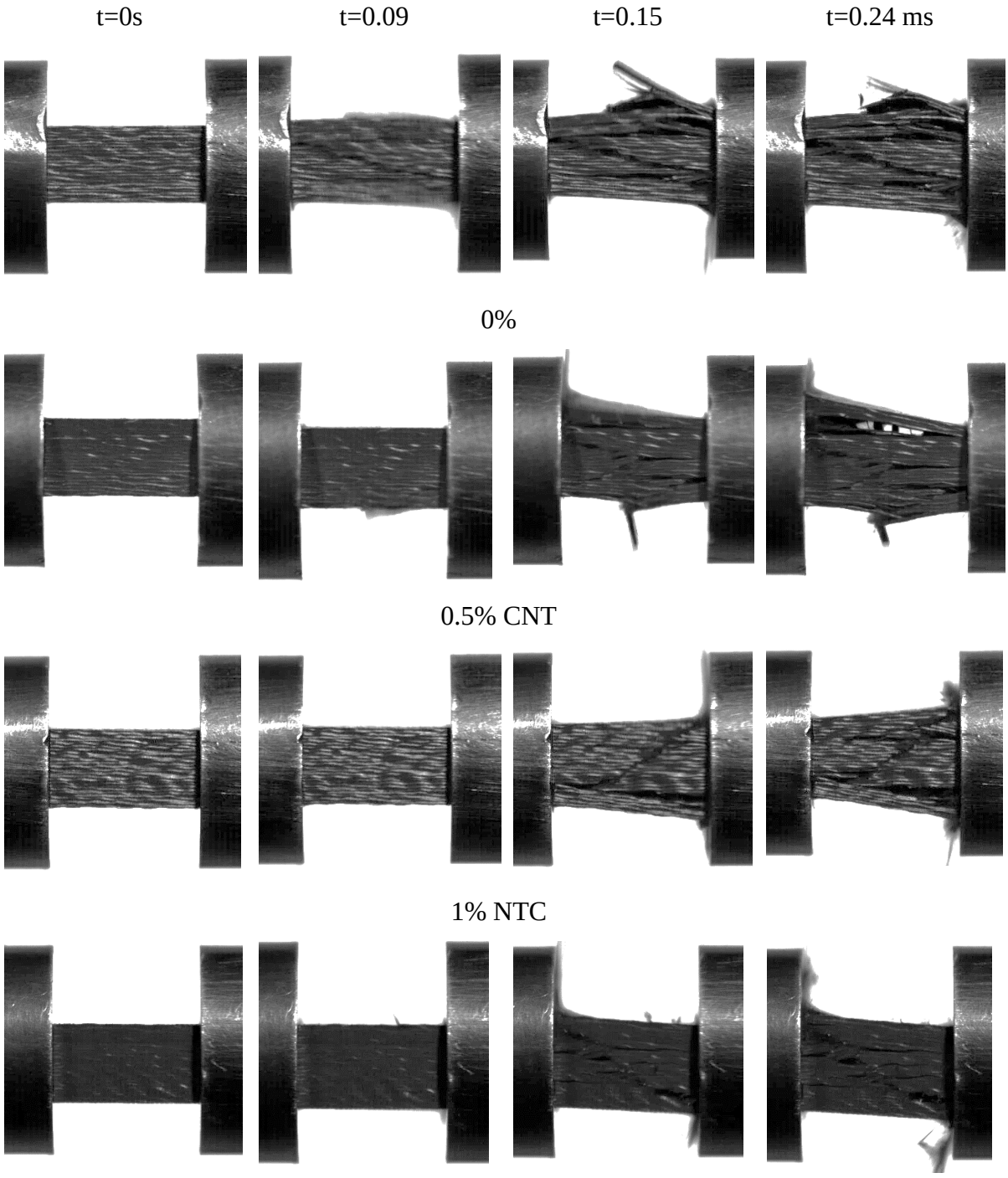


Fig.IV. 11: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan , P=2bar

II.4 Effets des nanocharges de Graphene (GNP) sur le comportement dynamique des nanocomposites

II.4.1 Comportement dynamique

Dans cette partie nous étudions, de la même façon qu'au paragraphe précédent, l'influence de l'ajout des nanocharges de Graphene (GNP) sur le comportement dynamique et la cinétique d'endommagement du composite carbone/époxy. Tout en suivant le même type d'essais de compression dynamique sur une gamme de pression oscillant entre 1.4 et 2 bars, on a réalisé une étude qui s'intéresse précisément à l'influence qu'exerce la vitesse de sollicitation sur le comportement global du composite carbone/époxy renforcé par diverses fractions massiques de graphène (0.5% GNP, 1% GNP et 2%GNP). Dans le dessein de rendre la comparaison entre les matériaux plus abordable, voire plus facile, on a tracé les différents graphes correspondants aux évolutions temporelles de la vitesse de déformation à chaque pression d'impact, comme l'illustre la Fig.IV. 12.

Quand les pressions sont à de faibles valeur qui sont 1.4 et 1.6 bars, nous remarquons qu'il y a une similitude claire au niveau de la forme des courbes entre l'évolution de la vitesse de déformation des éprouvettes chargées et celle correspondante au composite de référence. Ainsi, nous soulignons qu'il y existe deux paramètres importants : le passage de la vitesse de déformation par des valeurs négatives et l'absence d'un deuxième pic. Les deux sont révélateurs du fait que l'ensemble des différents échantillons, suite à l'impact, avaient l'aptitude à récupérer toute la déformation élastique et ont permis un retour à l'état initial, sans la présence d'aucun endommagement macroscopique comme le révèlent les Fig.IV. 12a et Fig.IV. 12b. Toutefois, il est intéressant de signaler qu'entre le composite chargé et non chargé, il y a un écart considérable de valeurs du premier pic qui est attribué à une élévation au moment de l'ajout de 0.5 et 2% de GNP et qui n'a pas une tendance claire pour des ajouts de 1% de ces mêmes nanoparticules. Ce comportement peut être attribué à des modifications à l'échelle microscopique (ou éventuellement à l´échelle nanoscopique) vu que ce phénomène dépend de la fraction massique ajoutée.

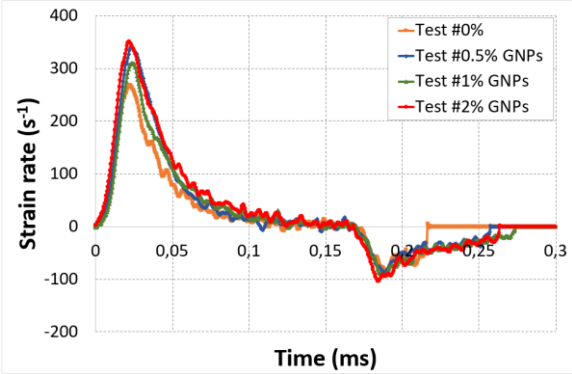
Suite à la réalisation des essais effectués à 1.8 bar, il s'est avéré qu'il y a une introduction de dommages permanents au niveau des échantillons non chargés comme le montre la Fig.IV. 12c. L'incorporation d'une fraction massique de GNP jusqu'à 1 % de 0,5 % GNP a entraîné une déformation plastique sans aucun dommage macroscopique, Fig.IV. 12c. Néanmoins, les

échantillons avec 2 % de GNP font preuve d'une dégradation très prononcée quant aux performances mécaniques et ont montré un endommagement plus important justifié par la présence d'un second pic maximal en durée et en amplitude.

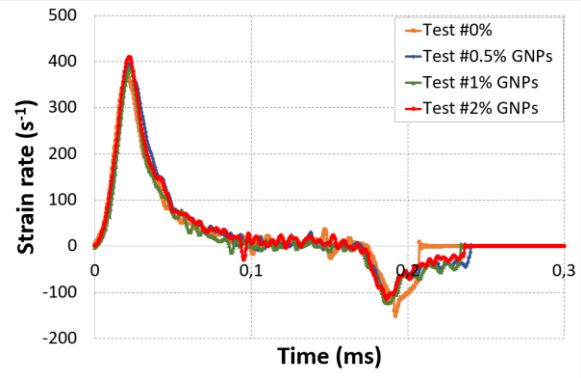
Quand les tests sont effectués à une pression plus élevée qui est de l'ordre de 2 bar, on note que les échantillons avec 0 %, 0,5 % et 2 % GNP font preuve de dommages permanents. Par contre, pour les échantillons à 1 % de GNP, la résistance du matériau est meilleure face à la compression dynamique tout en montrant un retour élastique accompagné d'une déformation plastique faible illustrée clairement dans la Fig.IV. 12d. Par ailleurs, la comparaison des courbes des échantillons avec 0 et 0.5 % révèle un phénomène important à signaler : il s'agit de la réduction de la surface de la zone responsable de la quantification des dommages accompagnée d'un retard au niveau de l'amorce du second pic. En effet, cela contribue à la justification du retard quant au déclenchement des macro-dommages permanents. Cela vient confirmer le fait que, même s'il y avait des dommages macroscopiques dans l'échantillon dopé avec 0.5 % GNP, la résistance à la compression dynamique de cet échantillon est meilleure en la comparant avec celle de l'échantillon avec 0 %. Cependant, le nanocomposite avec 2 % de GNP est le siège d'une dégradation plus prononcée qui est la conséquence de la formation des agglomérations. On peut supposer que pour un dopage de 2% de GNP, la distribution des nanocharges n'est pas uniforme ce qui entraine la formation d'agglomérats, raison pour laquelle ils ont agi comme un défaut, participant ainsi à la réduction des performances mécaniques du matériau composite.

Dans la suite, nous nous contenterons d'étudier l'impact de l'intégration de nanoparticules de graphènes sur le comportement du matériau (contrainte-déformation). La Fig.IV. 13 présente la superposition des courbes contrainte-déformation obtenues pour les différents types d'échantillons à chaque pression d'impact. Certainement, ces figures mettent en exergue l'influence qu'exerce la vitesse de déformation sur les matériaux impactés (A.IV. 2). Quand les valeurs de déformation sont considérablement faibles telles que dans la Fig.IV. 13a-b, les courbes présentent toutes une partie linéaire qui possède une pente variante en fonction de la vitesse de déformation et de la fraction massique incorporée. On constate que juste après la partie linéaire on a affaire à une autre de nature non linéaire et c'est dans cette dernière que la sensibilité à la vitesse de déformation est très remarquable. De fait, cette non-linéarité est hautement révélatrice de la densité d'endommagement à l'échelle microscopique et on remarque qu'elle est plus prononcée pour le cas des échantillons 0% et 2%GNP. Par la suite, les courbes contrainte-déformation mettent en relief la chute instantanée de la contrainte

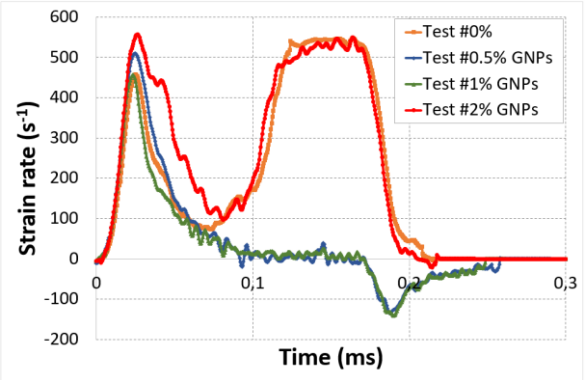
immédiatement après avoir atteint la valeur maximale, et cela vient confirmer le retour élastique des échantillons. Le comportement que l'on vient de décrire indique que les nanocomposites avaient une meilleure réponse élastique avec une zone de déformation plastique qui se réduit davantage en ajoutant 0.5% et 1% de graphène.



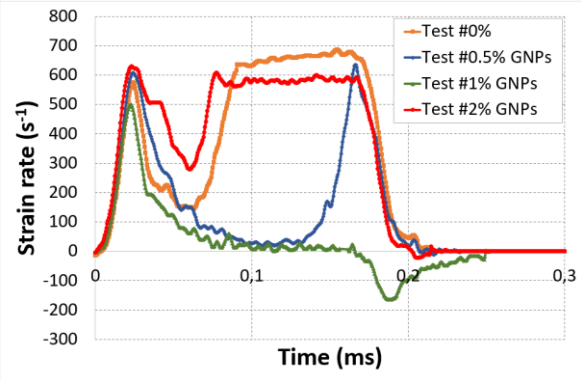
(a) 1.4 bar



(b) 1.6 bar



(c) 1.8 bar



(d) 2 bar

Fig.IV. 12: Vitesse de déformation en fonction du temps pour différentes fractions massiques de GNP

En outre, à partir du moment où la pression est de 1.8 bars, on note que l'allure des courbes du composite carbone/époxy ainsi que celui renforcé avec 2% GNP présentent certaines particularités. Le comportement détecté montre bien qu'un endommagement macroscopique a eu lieu telle que la Fig.IV. 13c le révèle. Il est à noter qu'après une augmentation linéaire de la contrainte, correspondant à la déformation élastique de la structure, l'apparition du premier pic témoigne l'initiation des mécanismes d'endommagement microscopiques et la présence du deuxième pic peut être attribuées à des mécanismes d'endommagement macroscopiques importants. Après avoir atteint une valeur maximale de contrainte, les successions de non linéarité du comportement deviennent clairement perceptibles où la plus significative d'entre

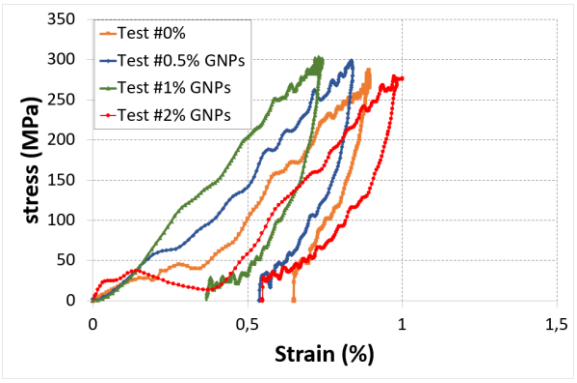
elles est observable pour le cas de 2% GNP. Lorsqu'on dope le matériau avec une fraction massique de 0.5% GNP on constate que cela a comme conséquence une déformation plastique sans aucun dommage macroscopique et quand le pourcentage de GNP augmente jusqu'à 1 % il entraine la réduction de la déformation plastique qui devient moins prononcée.

De plus, en adoptant la valeur la plus élevée de la pression d'impact qui est de 2 bars, Fig.IV. 13d, on observe nettement l'introduction des macro-dommages pour les échantillons chargés à 0%, 0.5% GNP et 2% GNP. Plus précisément, l'échantillon avec 0% de GNP présente un endommagement mais l'ajout de 0.5% de GNP montre une amélioration de son comportement dynamique avec une déformation moins prononcé et une augmentation de la résistance à la rupture. Cependant, l'échantillon avec 2% de GNP présente un endommagement permanent plus important et une dégradation du comportement dynamique. L'addition de 1% de GNP permet d'avoir une réponse élastique avec une faible déformation plastique, ce qui montre que le matériau est devenu plus résistant.

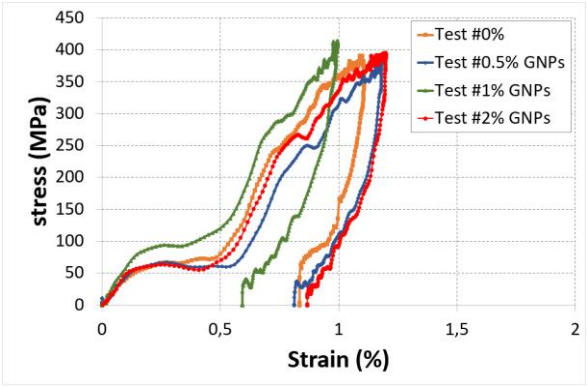
Ces observations expérimentales confirment que l'ajout de GNP jusqu'à 1% a amélioré les performances mécaniques des composites carbone/époxy en évitant l'endommagement permanent. De plus, nous avons pu noter que la partie linéaire élastique devenait plus dominante, cette augmentation confirme que le matériau devient plus rigide et plus résistant aux dommages. Cependant, l'échantillon avec 2% GNP a montré une déformation permanente sous les deux pressions d'impact, c'est-à-dire 1.8 et 2 bars, ce qui montre que 1% de GNP a donné la performance optimale pour le composite carbone/époxy et qu'une augmentation supplémentaire de la fraction massique pourrait affecter la viscosité de la matrice et entraîner une distribution non uniforme, provoquant ainsi la dégradation du matériau et la réduction de son comportement dynamique. Les performances mécaniques intéressantes du composite à base de 0.5% et 1% de GNP proviennent d'une assez bonne dispersion des charges dans la matrice (et/ou) d'une excellente affinité chimique entre les deux.

Comme il a été évoqué précédemment, la caractérisation du comportement dynamique d'un matériau passe par la quantification de l'effet de la vitesse de déformation sur le module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$) du composite carbone /époxy et des nanocomposites chargés à 0.5%, 1% et 2% GNP. Les résultats de l'évolution des caractéristiques dynamique des échantillons nanocomposites que l'on a obtenus sont répartis dans les tableaux Tab.IV. 2-5 . Les résultats trouvés mettent en en valeur les diverses tendances des caractéristiques dynamiques face à la même la fraction

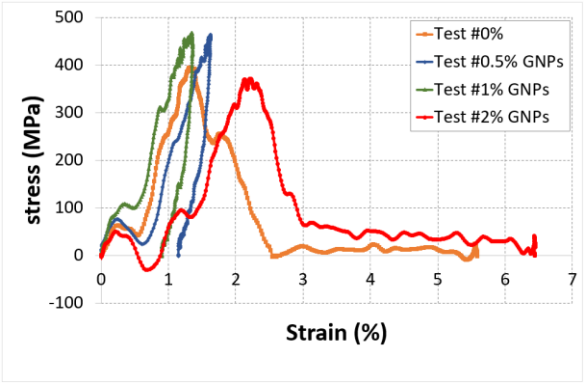
massique déjà ajoutée. Pour ce type de renfort, on peut noter que la fraction massique est considérée comme un paramètre fondamental de l'étude tout en prenant en compte les différentes évolutions et variations quant aux résultats obtenus, chose qui est valable pour toutes les pressions considérées.



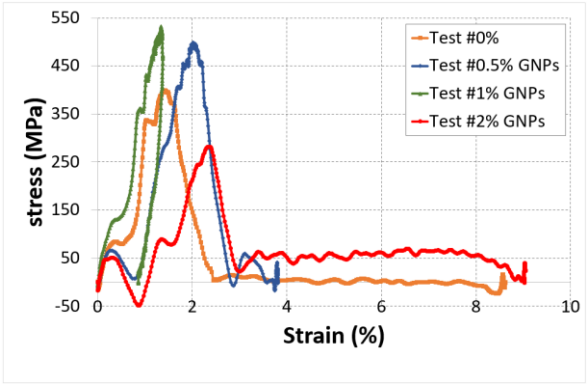
(a) 1.4 bar



(b) 1.6 bar



(c) 1.8 bar



(d) 2 bar

Fig.IV. 13: Courbes Contrainte-Déformation pour différentes % de GNP.

Un composite renforcé par 0.5% de GNP, montre tout d'abord une chute importante de E_d par rapport à celui du composite de référence. Cette chute, de l'ordre de 2 à 3GPa, n'a pas été observée pour la pression la plus élevée (2 bar), ou on enregistre presque les mêmes valeurs obtenues dans le cas de 0%. Néanmoins, les résultats montrent clairement que la modification de la matrice époxy par l'ajout de 0,5% GNP améliore la contrainte maximale surtout dans le cas des pressions élevées ou on peut enregistrer une augmentation de presque 16 % et 27 % à 1.8 bar et 2 bar respectivement, par rapport aux éprouvettes vierges. Quant à la déformation à la contrainte maximale, on détecte un effet peu observable, sauf dans le cas de 2 bar ou on peut noter une augmentation considérable.

En outre, il s'avère que le composite avec 1%GNP participe à entrainer une certaine amélioration intéressante à souligner quant à la rigidité et la résistance du composite carbone/époxy en présentant le module dynamique ainsi que la contrainte maximale ayant les valeurs les plus élevés des quatre types de nanocomposites. En revanche, on ne note pas de différence importante au moment où on a comparé les valeurs de $\varepsilon_{\sigma max}$ de nanocomposite chargé à 1% et le composite pur.

Finalement, l'addition de 2% de graphène exerce une forte influence sur le module dynamique et la contrainte maximale du composite se traduisant par une chute importante des valeurs, très remarquable pour une pression de 2 bar. Mais ce qui est encore important à signaler c'est que cet effet de pourcentage est beaucoup plus marqué sur la déformation à la contrainte maximale. En effet, il est possible, dans ce cas, d'enregistrer une augmentation cruciale en passant d'un composite sans nanoparticules à son homologue contenant 2% de GNP, et cela est vérifié pour les différents taux de déformations.

Il ressort que les présents résultats obtenus sont en concordance parfaite avec la prédiction de Tarfaoui et al. [272] qui fait que lorsqu'on a affaire à un taux important de renfort (ici 2wt%), cela entraine une dégradation incontestable du comportement du composite de base. De fait, quand les particules sont mal dispersées (formation des agglomérats), on note que la contrainte seuil et le module dynamique s'avèrent plus faibles par rapport au composite pur. On note aussi que la présence d'agglomérats peut engendrer une rupture prématurée du composite.

Tab.IV. 6: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0%.

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	**$\varepsilon_{\sigma max}$(%)**
1.4	4.64±0.07	268±0.2	49.9±4.18	286.58±0.3	0.9±0.007
1.6	6.41±0.38	374±5.25	56.22±1.8	391.41±0.42	1.11±0.02
1.8	7.39±0.15	463±8.24	59.7±0.4	396.75±3.52	1.3±0.002
2	8.66±0.25	567±11.44	70.55±1.71	398.76±0.9	1.47±0.06

Tab.IV. 7: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 0.5% GNP

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$(%)
1.4	4.81±0.08	344±4.07	47.46±1.6	301.3±2.1	0.9±0.02
1.6	6.43±0.3	404±12.47	52.92±4.91	400.98±0.99	1.22±0.05
1.8	7.37±0.09	508±1.52	56.77±1.48	458.5±10.9	1.59±0.04
2	8.69±0.19	605±13.95	70.57±2.89	505.29±9.55	1.88±0.1

Tab.IV. 8: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 1% GNP

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$(%)
1.4	4.96±0.16	306±4.41	59.99±1.28	310.51±0.18	1.03±0.06
1.6	6.58±0.15	388±2.77	71.72±1.06	412.19±2.1	0.99±0
1.8	7.68±0.25	455±1.21	82.34±2.32	464.06±4.91	1.3±0.07
2	8.68±0.05	508±12.99	83.46±0.47	529.9±2.68	1.34±0

Tab.IV. 9: Caractéristiques mécaniques d'un nanocomposite sollicité hors plan, cas 2% GNP

P (bar)	***V_s (m/s)***	***$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$***	***E_d(GPa)***	***σ_{max}(MPa)***	$\boldsymbol{\varepsilon_{\sigma max}}$(%)
1.4	4.79±0.15	349±1.73	47.02±1.6	314.59±0.72	1.37±0.02
1.6	6.54±0.27	427±24.18	51.9±0.55	393.59±6.32	1.37±0.24
1.8	7.2±0.73	552±6.34	55.31±2.67	332.06±6.45	2.26±0.06
2	8.57±0.06	620±12.73	37.72±0.6	286.85±7.12	2.53±0.27

II.4.2 Cinétique d'endommagement

Pour une étude post-impact et afin de mieux comprendre les mécanismes de déformation et de rupture des échantillons, les images des faciès de rupture des éprouvettes testées à 2 bar sont illustrées dans la Fig.IV. 14. Les éprouvettes non chargées et chargées par 2% de GNP révèlent différents modes d'endommagement ainsi qu'une rupture prématurée de l'échantillon. Par

contre, pour les éprouvettes avec 1% et 0.5% de GNP, la zone endommagée semble être absente ou limitée à quelques zones.

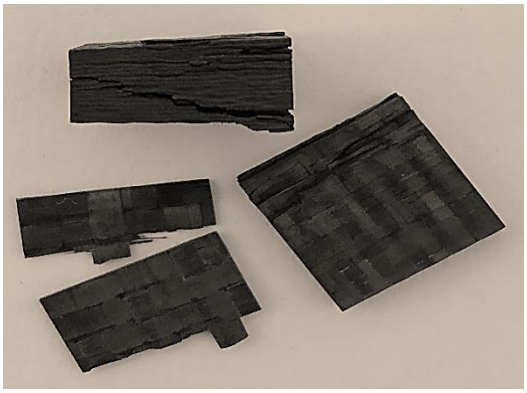
En outre, une caméra rapide a été utilisée pour l'évolution de la cinétique de l'endommagement au cours de temps. Les Fig.IV. 15 et Fig.IV. 16 exposent les images obtenues à différents moments des essais de compression réalisés à 1.8 et 2 bar et montrent de façon claire la progression de l'endommagement pour chaque formulation. Quatre images ont été prises pour chaque nanocomposite afin de suivre la sollicitation à différents moments :

- À t = 0s : aucune sollicitation n'est appliquée,
- Initiation de l'endommagement ou évolution des caractéristiques dynamiques des échantillons non endommagés à t = 0.09s,
- Propagation des mécanismes d'endommagement à t = 0.15 et
- Rupture finale ou le phénomène de retour élastique de l'échantillon à 0.24 s.

Les présentes observations attestent que l'apparition des premières preuves d'endommagement correspond aux échantillons carbone/époxy ainsi que celui renforcé avec 2% GNP à t = 0.09 ms qui présente des fissures considérables aux niveaux des plis. Dans un premier temps, « à l'échelle de petites déformations » (de 0.09 ms à 0.15 ms), il est possible d'observer le développement et la propagation de l'endommagement vers les deux interfaces barres/échantillon. Une fois la charge dynamique maximale atteinte, on note la concentration de l'endommagement au niveau de l'échantillon. Il en résulte une production importante des fissures dans la matrice, rupture des fibres et décollement fibre-matrice, Fig.IV. 14. Une fois le délaminage est initié, il continue à se développer (0.15 ms à 0.24 ms) menant à la séparation des couches externes ayant pour conséquence finale la rupture de l'échantillon. Il est ainsi important de mettre en relief la présence d'un autre phénomène observé grâce à ces clichés quand la pression est de l'ordre de 2 bar, c'est à partir de l'instant 0.09ms qu'il devienne possible d'observer les premières preuves de dommage du composite carbone/époxy et celui avec 2%GNP alors que pour les échantillons chargés avec 0.5%GNP, les toutes premières fissurations sont visibles entre 0.09ms et 0.15ms corroborant le retard de l'amorçage de l'endommagement macroscopique grâce à l'intégration des nanocharges. A signaler aussi qu'une importante zone endommagée a été saisie au niveau des éprouvettes contenant 0% et 2% de GNP, on remarque par la suite que la taille de cette zone endommagée a diminué suite à l'ajout de 0.5% GNP permettant l'enregistrement des phénomènes d'endommagement moins catastrophiques dont on peut citer la fissuration matricielle ainsi que la rupture de quelques plis,

Fig.IV. 14. L'addition d'une fraction massique qui est de l'ordre de 1 % GNP a donné lieu à un retour élastique ne présentant aucun dommage macroscopique pour les deux pressions appliquées.

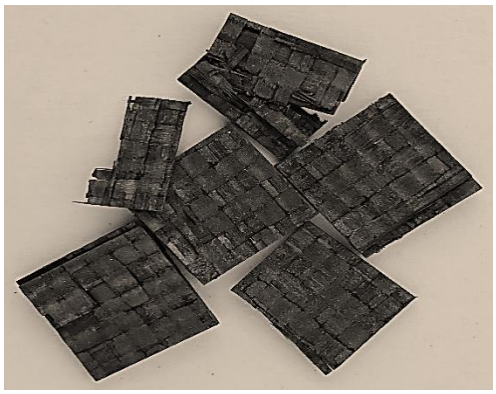
Il est important de signaler que la rupture de l'échantillon carbone/époxy a pour origine la faible liaison interfaciale fibre/matrice, tandis que celle du composite renforcé par 2% GNP est dus à la distribution non uniforme de la charge ce qui provoque la formation des agglomérats. Effectivement, Ces anomalies présentent de véritables sources potentielles d'un amorçage de microfissures. Les concentrations des contraintes en présence de ces défectuosités participent à entrainer la propagation des fissures qui causent, de ce fait, une rupture prématurée. En revanche, dans le cas de quantités mineures, les graphènes réagissent avec la surface de la matrice polymère en donnant lieu à une liaison bien solide et covalente entre eux et les fibres de carbone. Ainsi, la résistance à l'impact aux dommages des composites avec 1% et 0.5 de GNPs est plus importante en la comparant avec le cas de 0% et 2% de GNP.



(a) 0%

(b) 0.5% GNP

(c) 1% GNP



(d) 2% GNP

Fig.IV. 14 : Faciès de rupture après essais de compression dynamique pour des composites à base de GNP sollicités dans le plan, P=2 bar

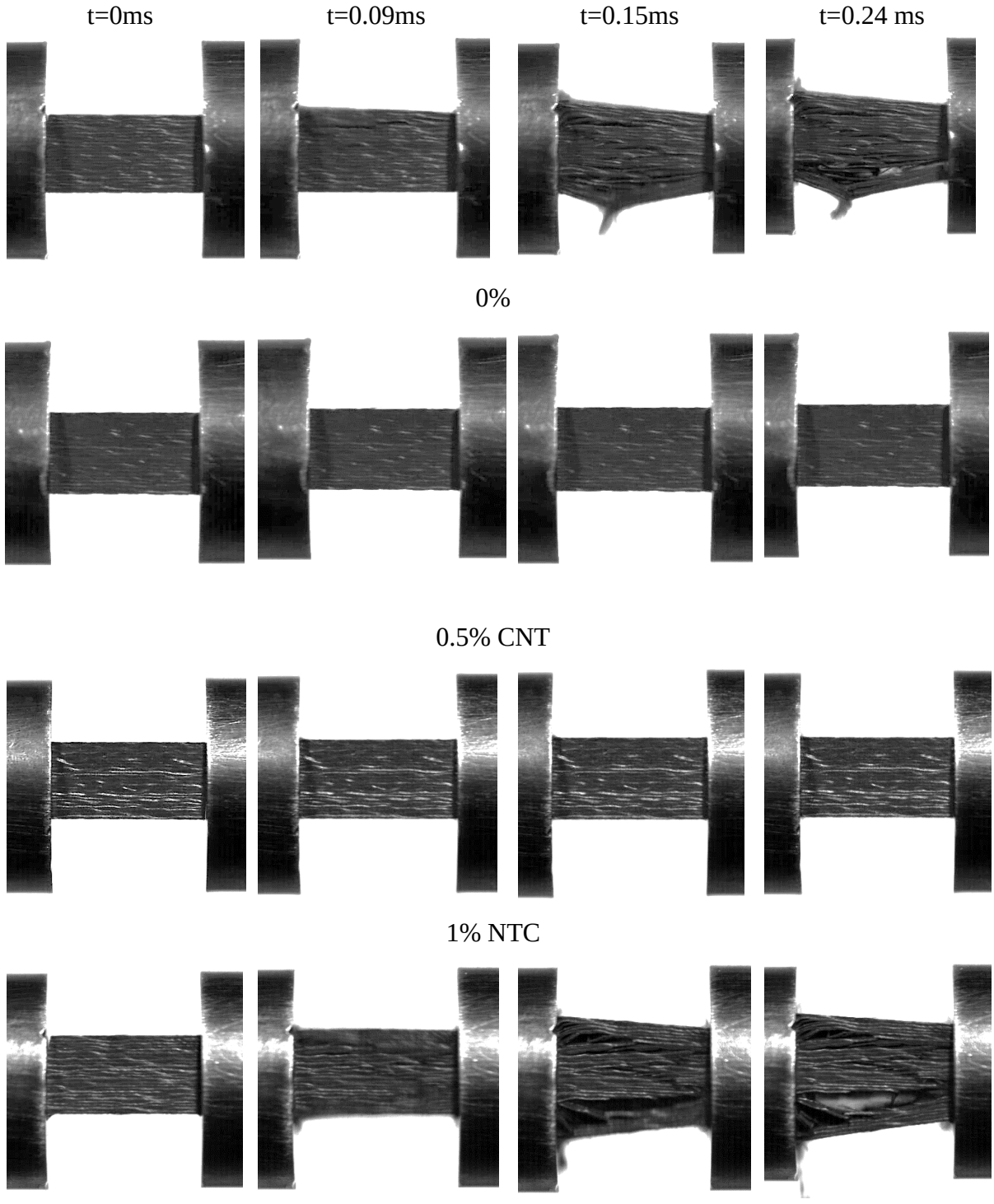


Fig.IV. 15: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan , P=1.8bar.

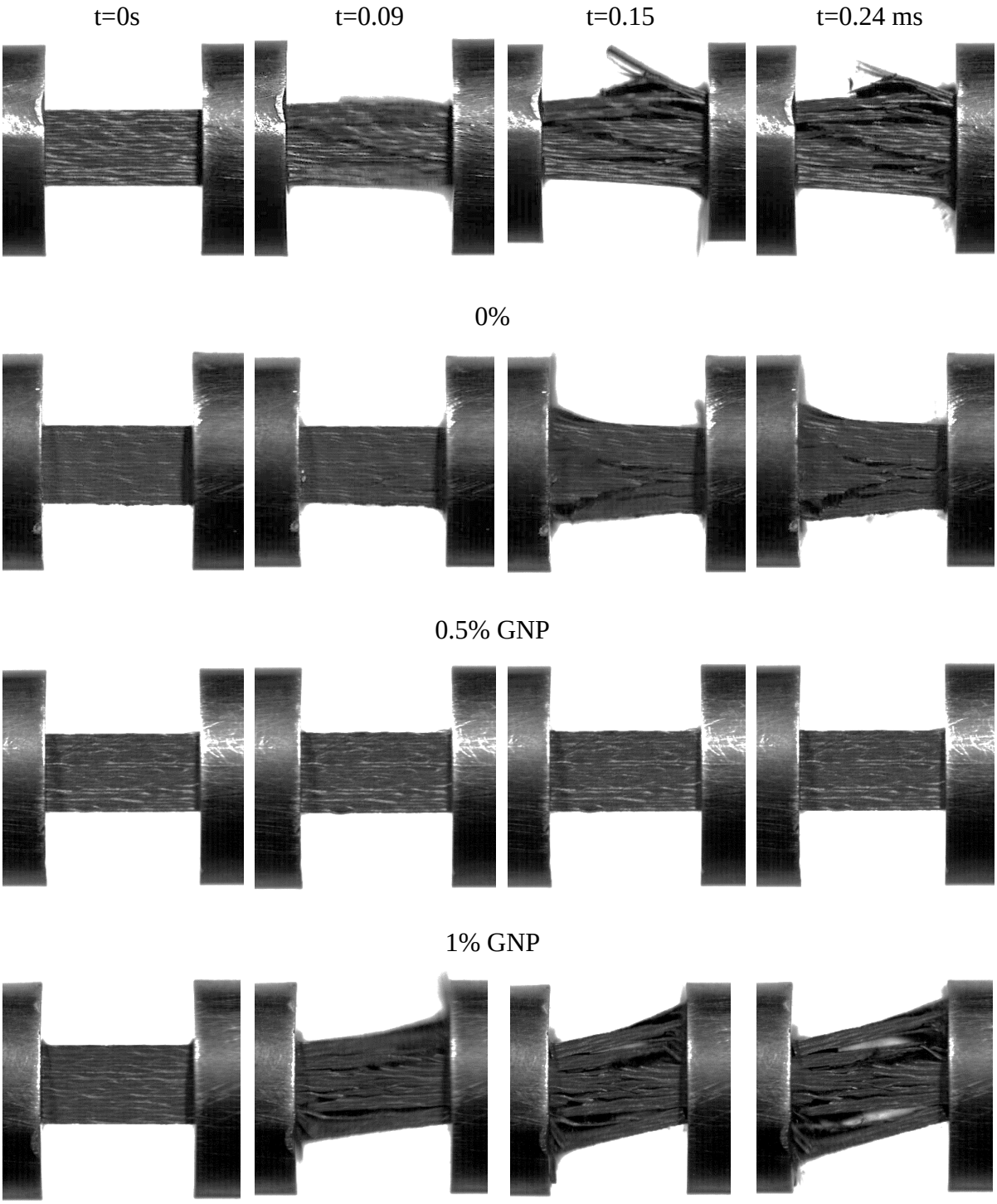


Fig.IV. 16: images obtenues par caméra rapide pour les différents nanocomposites sollicités dans le plan, P=2bar.

III. Etude comparative : CNT vs. GNP

Certes, l'importance majeure des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et leur aptitude de réaliser des combinaisons uniques des propriétés qui se sont, déjà, avérées impossibles avec des matériaux traditionnels. Lorsque les nanocharges sont intégrées dans un composite à matrice polymère, elles permettent de modifier d'une façon profonde voire radicale leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou barrières ; ce qui tolère ainsi l'élargissement de leurs champs d'applications. Par ailleurs, on précise que les nanocharges tels que les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène ont été largement utilisés comme des renforts afin d'élaborer de nanocomposites à de hautes performances et efficacité. Sachant que la géométrie des nanocharges de renforcement exerce une influence considérable sur le niveau de transfert de la contrainte ainsi qu'un excellent effet barrière au niveau des matériaux nanocomposites multifonctionnels [208][273]. En effet, la zone de contact entre les nanocharges à base de carbone et la matrice polymère dépend fortement de la géométrie du renfort utilisé . Citons à titre d'exemple les particules de nanodiamant qui ont l'aptitude à avoir un contact avec les chaines du polymère à un seul point (0D). quant aux NTC, ils ont la possibilité d'interagir avec les chaines du polymère à un contact linéaire (1D), alors que les deux charges peuvent entrainer une amélioration considérable comptant des propriétés mécaniques de la matrice polymère [270], [274], [275]. Néanmoins, les nanofeuillets de graphène (2D) sont capables de présenter une large surface de contact avec les chaines du polymère et cela donne lieu à des nanocomposites de hautes performances [273]. Cette possibilité provient du fait que le graphène possède une épaisseur nanométrique inférieure à 1 nm, une surface planaire et des dimensions latérales relativement élevées ; ce qui permet au graphène d'avoir un large rapport d'aspect et une surface spécifique plus importante par rapport à celles des nanotubes de carbone à parois multiples (MWNT). Assurément, les présents paramètres sont d'un intérêt considérable ; ils sont à l'origine de l'amélioration des propriétés des matrices polymères [276].

Cette partie fait l'objet d'une étude comparative de deux séries de nanocomposites à base d'un composite carbone/époxy dopé par des nanocharges (les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène) afin de déterminer le composite optimal possédant les meilleures performances mécaniques et répondant aux exigences industrielles lors d'un chargement dynamique dans le plan.

En ce qui concerne l'analyse et le développement des résultats, nous avons veillé à proposer des lois empiriques lesquelles montrent le rapport étroit entre les paramètres dynamiques des nanocomposites et la vitesse de déformation. Cela n'est pas sans conférer un cadre permettant, au cours des essais de compression dynamique dans le plan, l'optimisation et le dimensionnement des structures ainsi que la modélisation du comportement des nanocomposites. Notre attention sera portée dans une première partie à l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la pression, ensuite à la variation du module dynamique (E_d), la contrainte maximale (σ_{max}) et la déformation à la contrainte maximale ($\varepsilon_{\sigma max}$) en fonction de la vitesse de déformation. Afin de tracer l'évolution des différentes caractéristiques en fonction du taux de déformation, nous nous sommes référés aux données des tableaux (Tab.IV. 2-9) en recourant aux barres d'erreur, comme le montrent les figures Fig.IV. 17-19.

Pour cerner l'impact de l'introduction des nanocharges sur les propriétés dynamiques du composite carbone/époxy, nous avons procédé à l'étude de l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la pression pour les sept fractions massiques, laquelle a été rapportée sur la Fig.IV. 17. A partir de cette figure, nous pouvons noter que la vitesse de déformation dépend de la pression d'impact et aussi de la nature de nanocharges. Cela dit, pour les nanocomposites testés dans le plan, les taux de déformation évoluent linéairement en fonction de la pression d'impact. Nous pouvons également relever un effet certain des nanoparticules sur la vitesse de déformation. Il apparaît ainsi que le matériau de référence atteint des niveaux de déformation considérablement supérieurs aux matériaux nanochargés sauf pour les cas 0.5 et 2% GNP où les valeurs sont plus importantes. En effet, La vitesse de déformation des échantillons avec une fraction massique de 0.5%GNP et 2%GNP a augmenté de manière significative. Dans le cas des nanotubes de carbone, et pour les pressions les plus élevées, l'augmentation du taux de nanocharges permet de réduire la vitesse de déformation, tel que le montre la comparaison du matériau à 0.5% de NTC et celui à 2% de NTC. Les échantillons renforcés avec une fraction massique de 1% GNP ont la plus grande résistance en présentant la vitesse de déformation la plus faible.

En ajustant linéairement les données pour chaque matériau et en rapportant sa pente respective, les laminés peuvent être classés de manière croissante comme suit : 1% GNP (360.04), 2%NTC (395.52), 1%NTC (405.47), 0.5%NTC (431.51), 0.5%GNP (480.24), 2%GNP (506.75) et ensuite 0% (531.38). Ainsi, la vitesse de déformation a été affectée par la nature, le type et la fraction massique du renfort.

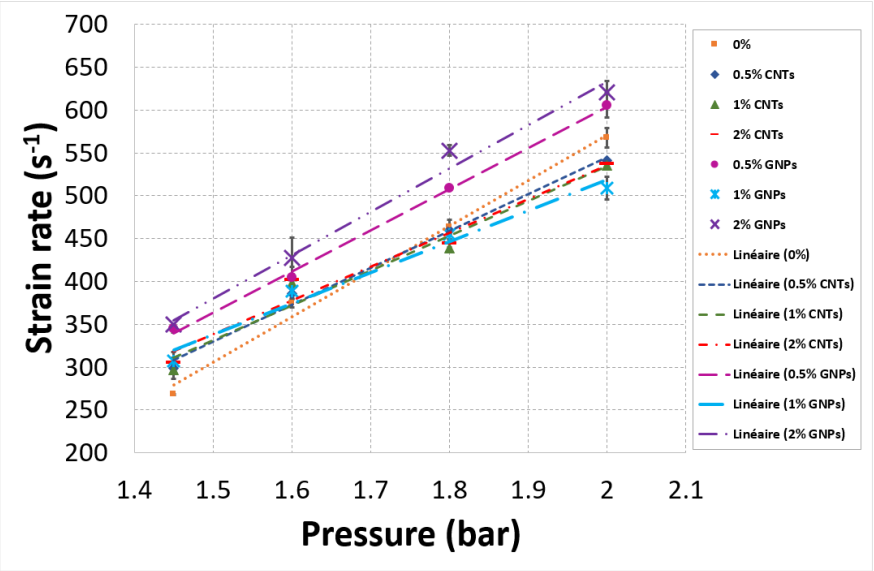


Fig.IV. 17: Vitesse de déformation en fonction de la pression d'impact.

Le dépouillement des données nous a permis de tracer l'évolution du module dynamique en fonction de la vitesse de déformation sur la plage [200 ;700] s^{-1}, pour les sept formulations considérées, Fig.IV. 18. On peut s'attendre à une modification de la dépendance du module par rapport à la vitesse en variant la fraction de renforcement. Nous avons pu noter trois grandes tendances pour le chargement dans le plan. La première consiste en une augmentation monotone du module de compression avec une augmentation de la vitesse de déformation pour les composites renforcés avec 1% de GNP, 0.5%, 1% et 2% de NTC. Cela dit, ils ont présenté un comportement de durcissement jusqu'à des taux de déformation de $508s^{-1}$, $541s^{-1}$, $535s^{-1}$ et $537s^{-1}$, respectivement. Sollicités à des vitesses de déformations plus importante, ces nanocomposites peuvent montrer un effet de seuil. En d'autres termes, le module dynamique augmente avec la vitesse de déformation jusqu'à un seuil pour lequel la tendance va s'inverser (à des vitesses de sollicitation plus élevées), ce phénomène est plus visible dans le cas de 1% de GNP. En deuxième lieu, une forme concave a été mise en évidence par le nanocomposite à 2% de GNP. Il faut savoir que l'évolution de la contrainte maximale présente deux phases : une première phase (1.4 bar ≤P ≤ 1.8 bar) où l'augmentation est faible jusqu'à un seuil puis une deuxième phase (1.8 bar ≤P ≤2 bar) où l'on peut observer une diminution rapide parallèlement à l'augmentation de la vitesse de déformation. Cela peut s'expliquer par l'effet de durcissement en augmentant la vitesse de déformation similaire au premier cas jusqu'à un seuil ($552s^{-1}$), puis la tendance s'est inversée ; c'est-à-dire que la rigidité dynamique diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation en raison du ramollissement thermique et l'accumulation des

différents modes d'endommagement. En troisième lieu, les courbes relatives au composite carbone/époxy ainsi que ceux pour le renforcé avec 0.5% de GNP montrent une très légère convexité où l'évolution du module dynamique se fait aussi en deux phases : la première phase (1,4 bar ≤ P ≤ 1.8 bar) où l'augmentation est faible et une seconde phase où l'augmentation est plus importante (1,8 bar ≤ P≤ 2 bar).

Les données de module de compression en fonction de la vitesse de déformation ont été ajustées dans des modèles empiriques quadratiques comme suit :

$E_d = 0.0001\dot{\varepsilon}^2 - 0.0289\dot{\varepsilon} + 49.807$	R^2= 0.99	0%	(5)
$E_d = -7E-05\dot{\varepsilon}^2 + 0.1388\dot{\varepsilon} + 22.683$	R^2= 0.97	0.5% NTCs	(6)
$E_d = -0.0002\dot{\varepsilon}^2 + +0.2219\dot{\varepsilon} + 6.2591$	R^2= 0.97	1% NTCs	(7)
$E_d = -0.0001\dot{\varepsilon}^2 + 0.2097\dot{\varepsilon} + 9.482$	R^2=0.98	2% NTCs	(8)
$E_d = 0.0002\dot{\varepsilon}^2 - 0.134\dot{\varepsilon} + 67.647$	R^2=0.97	0.5% GNPs	(9)
$E_d = -0.004\dot{\varepsilon}^2 + 0.4278\dot{\varepsilon} + 36.218$	R^2=0.98	1% GNPs	(10)
$E_d = -0.008\dot{\varepsilon}^2 + 0.72\dot{\varepsilon} - 112.69$	R^2=0.83	2% GNPs	(11)

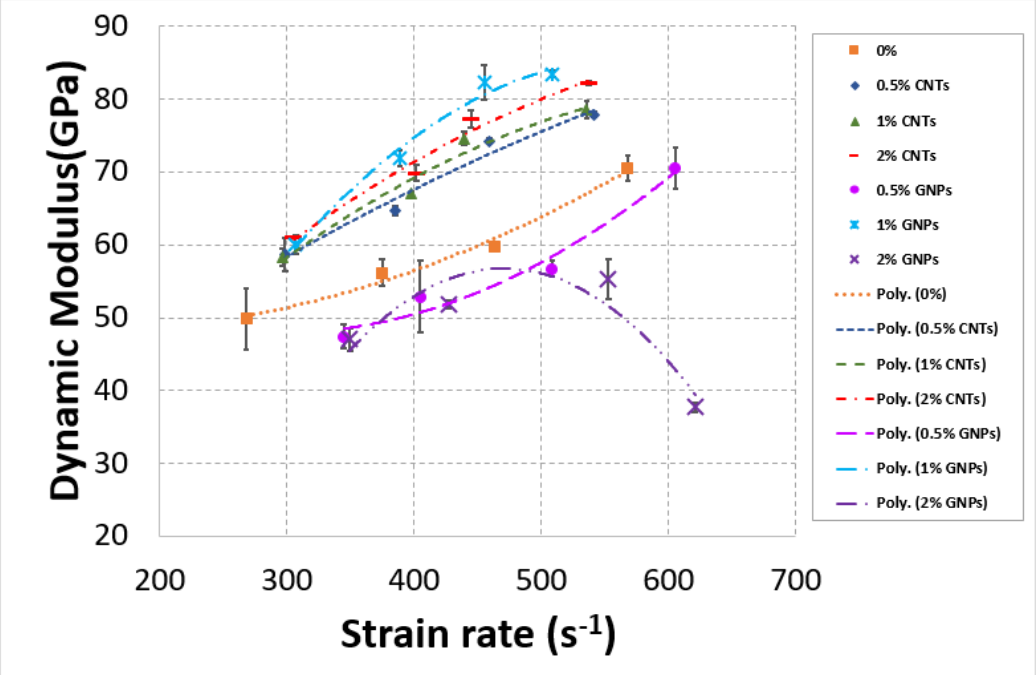


Fig.IV. 18: Module dynamique en fonction de la vitesse de déformation pour différentes fractions massiques.

Pour faciliter la lecture des résultats trouvés, nous avons tracé l'histogramme des moyennes du module dynamique relatives aux différentes fractions massiques utilisées, Fig.IV. 19. En regardant les résultats, c'est les nanocomposites à 1 % de GNP qui présente les meilleures propriétés avec des valeurs qui varient entre 60 et 80 GPa, pour les différentes pressions appliquées. Le renfort de type NTC permettent aussi d'obtenir un composite de meilleure rigidité que le composite de base. La Fig.IV. 18 montre clairement que les NTCs permettent d'améliorer la rigidité à partir d'un taux massique beaucoup plus faible que celui du GNP (0.5 % NTC) et l'augmentation de la fraction massique jusqu'à 2% NTC permet même d'avoir des valeurs de module proches de celles trouvées par 1% de GNP. Néanmoins, il est à noter que l'introduction d'une faible fraction de graphène (0.5% ici) ou l'accroissement de cette dernière, jusqu'à 2% en masse, dans la matrice époxy provoque une diminution très importante de la rigidité. Cela s'explique en fait par l'homogénéité insuffisante de la dispersion ou de l'orientation des GNP dans la matrice polymère. Pour obtenir des propriétés mécaniques en compression dynamique optimales, il est nécessaire que les graphènes soient mélangés de manière très homogène à l'intérieur de la matrice polymère. Cela permet en fait d'augmenter la surface de contact entre les différents constituants et ainsi permettre un transfert de masse maximal. Les agglomérats de GNP ont la particularité de diminuer cette capacité, voire même altérer les propriétés mécaniques de la matrice polymère et causer des anomalies et défauts.

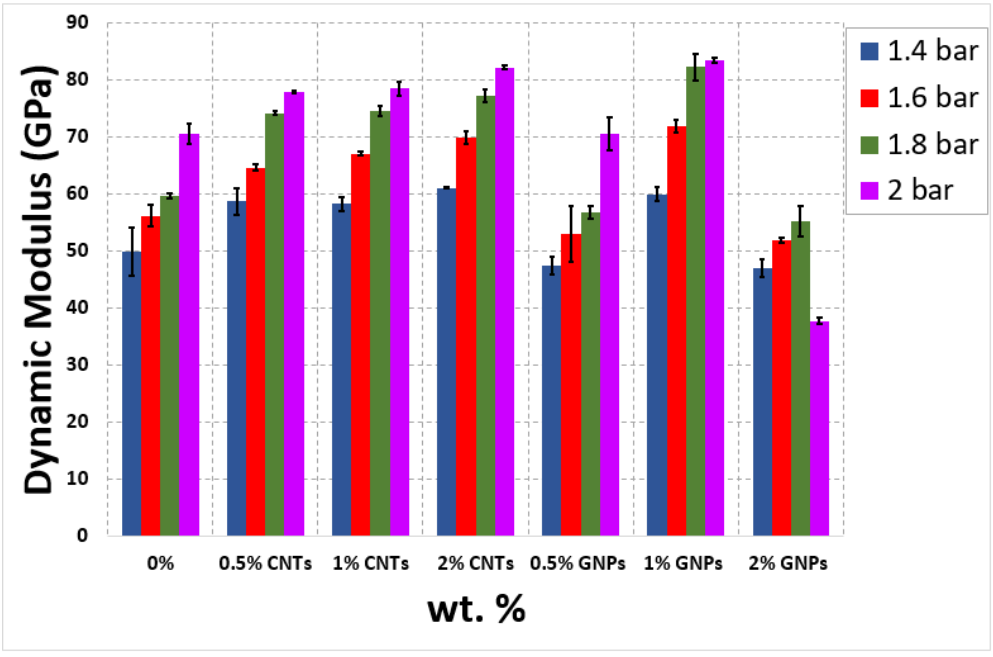


Fig.IV. 19: Evolution du module dynamique pour différents types de renforts.

De plus, les données extraites des tableaux (Tab.IV. 2-9) ont été utilisées pour tracer l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la vitesse de déformation pour les différents nanocomposites testés dans le plan, comme présenté dans la Fig.IV. 20. D'après les résultats obtenus, on constate que la contrainte maximale varie de manière polynomiale avec la vitesse de déformation. Cependant, l'introduction de 1%GNP a réduit l'évolution polynomiale du module dynamique et les courbes sont devenues plus linéaires, Il en résulte que la contrainte augmente en fonction de la vitesse de déformation en ne présentant aucun effet seuil. Les composites renforcés avec, 0.5% de GNP, 0.5%, 1% et 2% de NTC ont montré une augmentation monotone de la contrainte seuil avec l'augmentation de la vitesse de déformation ; c'est-à-dire qu'ils ont présenté un comportement de durcissement jusqu'à des taux de déformation de $605s^{-1}$, $541s^{-1}$, $535s^{-1}$ et $537s^{-1}$ respectivement. Par contre, on peut noter que l'évolution de la contrainte présente deux phases : une première phase (1.4 bar ≤P ≤ 1.8 bar) où l'augmentation est rapide et une seconde phase (1.8 bar ≤ P ≤ 2 bar) où l'augmentation est moins marquée. Finalement, une forme concave a été mise en évidence par les nanocomposites à 0% et 2% de GNP, ces nanocomposites montrent un effet de seuil, c'est-à-dire que la contrainte maximale va augmenter avec la vitesse de déformation jusqu'à un seuil puis elle tend à diminuer avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Ceci peut s'explique par l'élévation de la température généré par la multiplication des fissures à des vitesses de déformation plus élevées. Par contre, dans le cas du 0%, l'évolution de la contrainte maximale se fait en deux phases : une première phase (1.4 bar ≤ P ≤ 1.6 bar) où l'augmentation est rapide et une seconde phase où l'augmentation est moins marquée (1.6 bar ≤ P ≤ 1.8 bar).

Les modèles empiriques correspondants résultant de l'ajustement des données expérimentales sont énumérés ci-après :

$\sigma_{max} = -0.0025\dot{\varepsilon}^2 + 2.4309\dot{\varepsilon} - 182.43$	R2= 0.96	0%	(12)
$\sigma_{max} = -0.0029\dot{\varepsilon}^2 + 3.0683\dot{\varepsilon} - 360.86$	R2= 0.99	0.5% NTCs	(13)
$\sigma_{max} = -0.0026\dot{\varepsilon}^2 + 2.8417\dot{\varepsilon} - 318.86$	R2= 0.99	1% NTCs	(14)
$\sigma_{max} = -0.0027\dot{\varepsilon}^2 + 3.0547\dot{\varepsilon} - 377.65$	R2= 0.98	2% NTCs	(15)
$\sigma_{max} = -0.0026\dot{\varepsilon}^2 + 3.1959\dot{\varepsilon} - 484.79$	R2= 0.99	0.5% GNPs	(16)
$\sigma_{max} = -0.0005\dot{\varepsilon}^2 + 1.4881\dot{\varepsilon} - 93.983$	R2= 0.99	1% GNPs	(17)
$\sigma_{max} = -0.0045\dot{\varepsilon}^2 + 4.1597\dot{\varepsilon} - 587.47$	R2= 0.87	2% GNPs	(18)

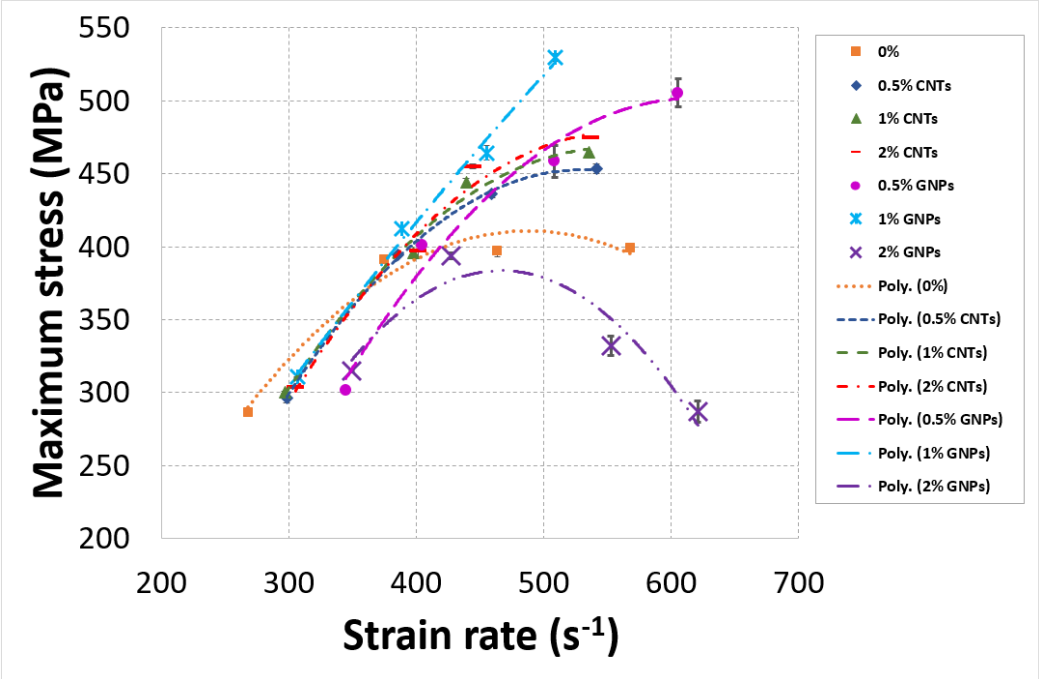


Fig.IV. 20: Contrainte maximale en fonction de la vitesse de déformation pour différentes fractions massiques.

Par ailleurs, l'étude expérimentale atteste aussi du fait que la valeur de la contrainte maximale dépend d'une manière significative du type et de la nature du renfort. Afin d'obtenir une meilleure capture de l'effet de l'ajout des différents types de nanocharges au composite, nous avons, en nous référant aux résultats expérimentaux obtenus, tracé des diagrammes barres représentant la contrainte maximale selon les différentes natures de renfort, Fig.IV. 20. Il convient de souligner que les nanocomposites présentent des contraintes seuils nettement supérieurs à celles des composites carbone/époxy, sauf dans le cas de 2% de GNP où on note que cette même contrainte diminue. En effet, les résultats indiquent que le graphène est d'une efficacité inégalable en tant que renfort pour le composite carbone/époxy en le comparant avec les nanotubes de carbone de point de vue amélioration de la contrainte maximale. Assurément, les valeurs les plus élevées sont obtenues respectivement pour les fractions massiques 0.5% et 1% de GNP. Ces résultats sont en concordance avec ceux que l'on a obtenus par les essais de compression dynamique, indiquant une meilleure résistance à l'impact. Par contre, la porosité présentée par le 0.5% de GNP exerce une influence subite sur la rigidité du matériau mais non pas sur la contrainte et plus précisément sur la résistance à la rupture.

Comme les fractions massiques pour les deux types de renfort étaient très similaires, il est nécessaire de souligner que la différence des valeurs absolues de la contrainte maximale est vraisemblablement en rapport étroit avec les propriétés différentes des deux géométries.

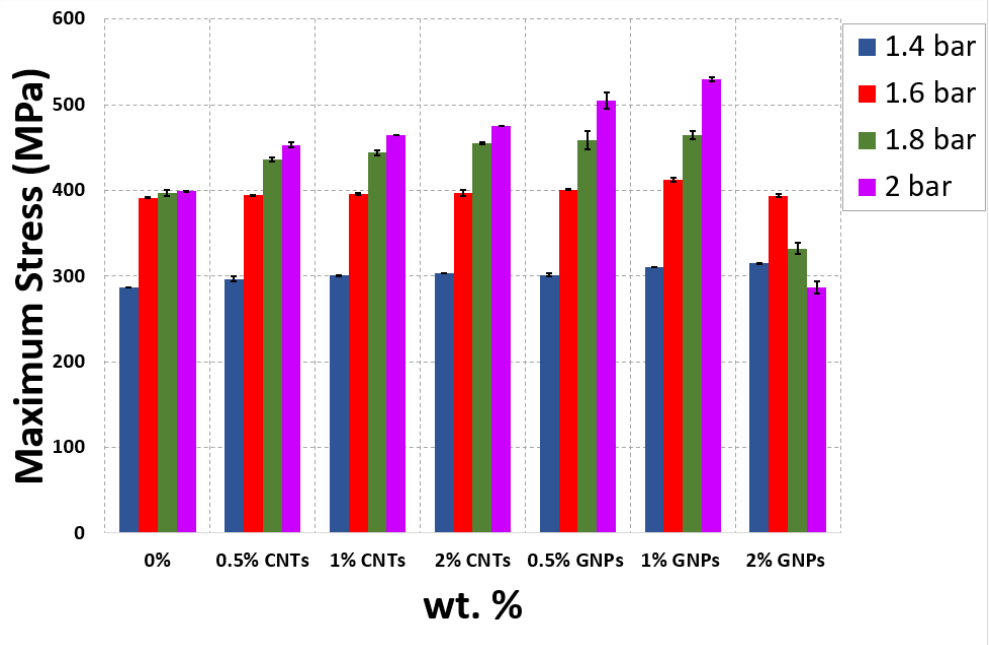


Fig. IV. 21: Evolution de la contrainte maximale pour différents types de renforts.

IV. Modèle numérique

Nous aurons recours, dans cette partie, au modèle numérique complet développé dans le chapitre précédent. L'objectif est de simuler les essais dans le plan, Fig.IV. 22. Il faut préciser que ce modèle ne prend pas en compte l'endommagement. Nous avons, dans le cadre de cette étude, veillé à valider le modèle numérique avec les essais sur le composite carbone/époxy chargé par différentes fractions massiques de NTC (0%, 0.5%, 1% et 2%) et à différentes vitesses de déformation.

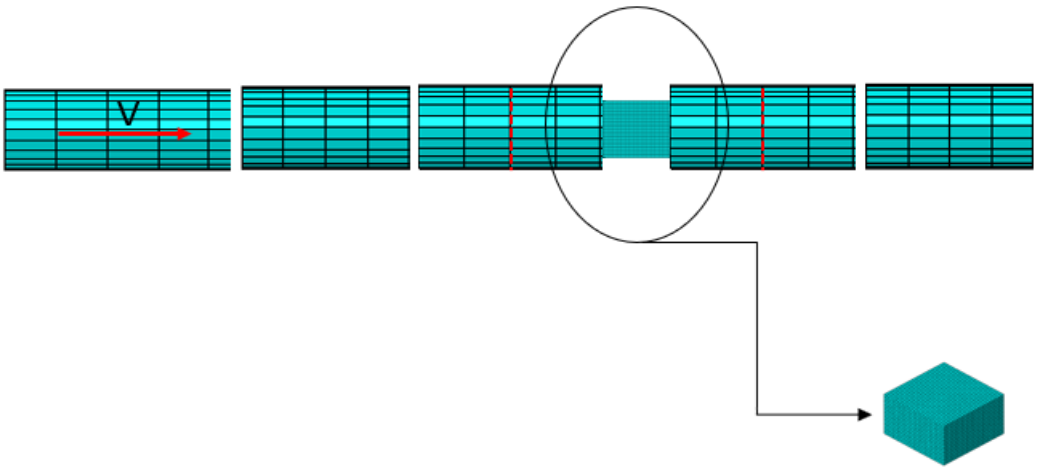


Fig. IV. 22: Modèle dans le plan

Pour la validation complète du modèle numérique développé dans ce travail, un comparatif avec les résultats expérimentaux a été établi. Les Fig.IV. 23-22 présentent les courbes des différents paramètres dynamiques obtenues expérimentalement et numériquement pour un composite carbone/époxy sollicités à des faibles pressions d'impact (1.45 et 1.6 bar). On peut affirmer qu'il existe une bonne concordance entre les simulations numériques et les expériences de façon globale. De ce fait, on peut affirmer que le modèle prédit bien le comportement mécanique du composite non chargé sous différentes vitesses de sollicitation.

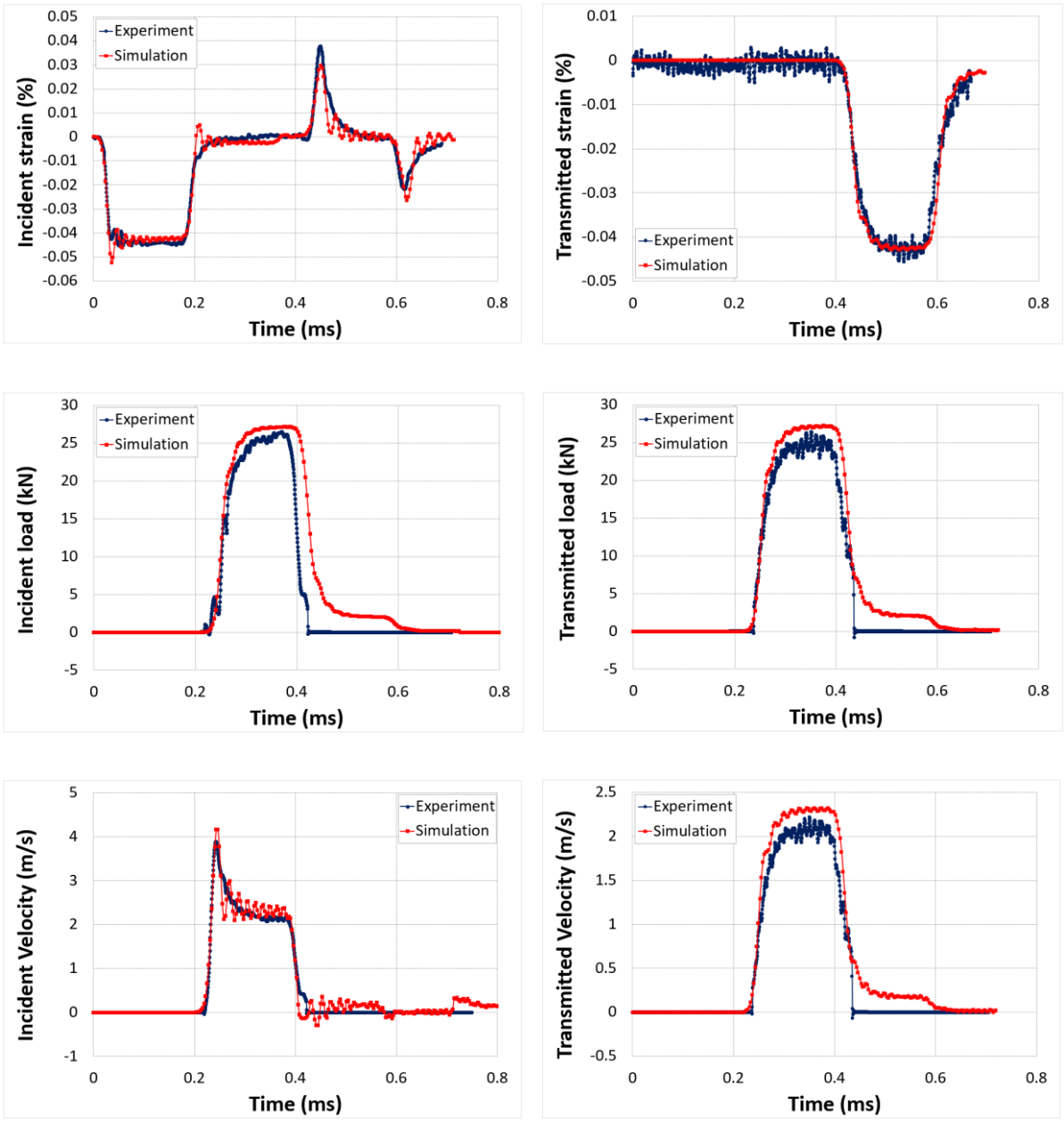


Fig.IV. 23: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité dans le plan à une pression de 1.4 bar.

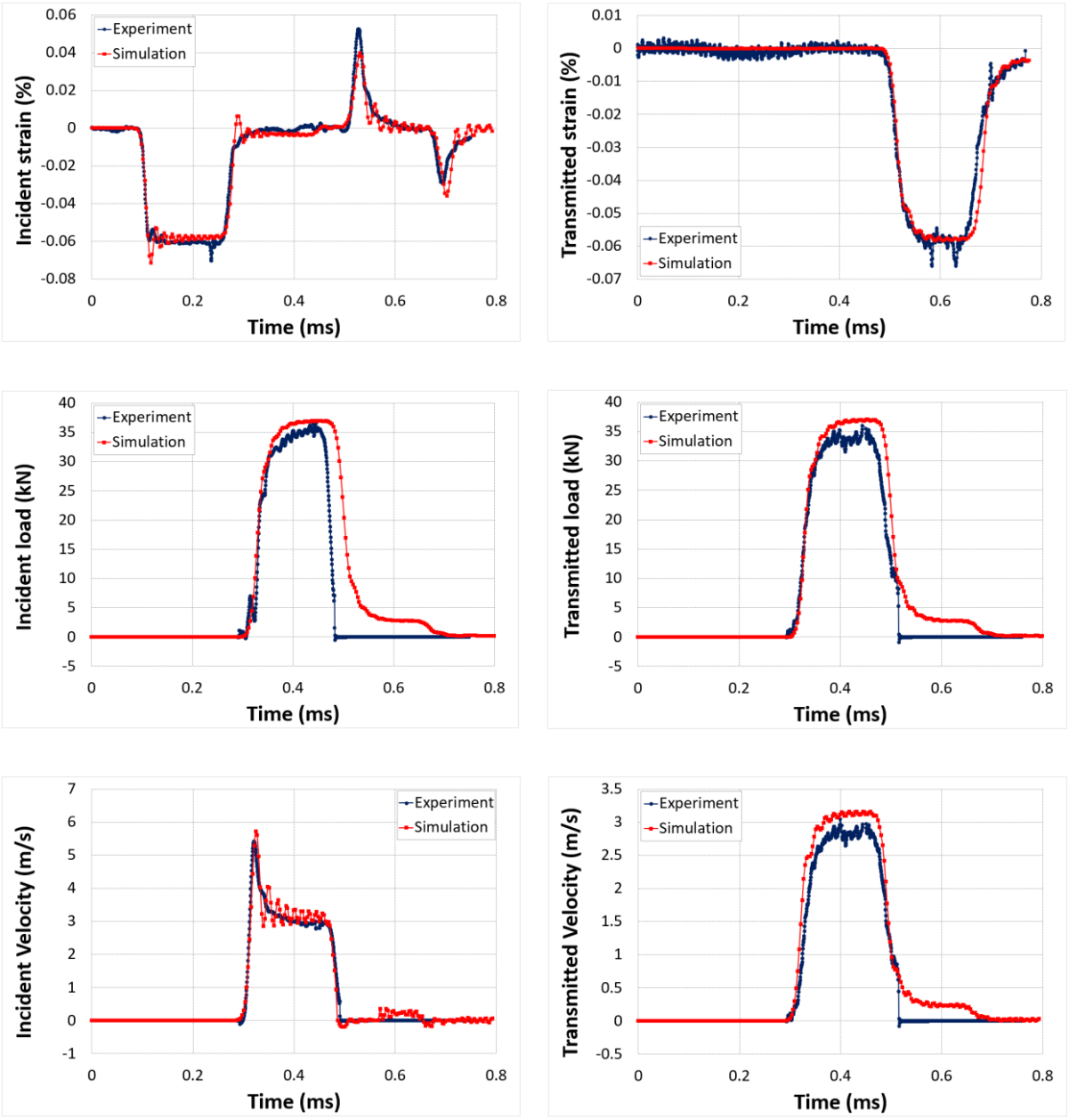


Fig.IV. 24 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite carbone/époxy sollicité dans le plan à une pression de 1.6 bar.

Les particularités de la comparaison entre les résultats obtenus par le modèle numérique et ceux obtenus par les résultats expérimentaux pour les composites chargés sollicité dans le plan à des pressions de 1.45 et 1.6 bar sont présentés dans les Annexes (A.IV. 3-8). Il est observable qu'il existe une bonne concordance entre les simulations numériques et les données expérimentales pour tous les matériaux testés.

V. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous nous sommes penchés à rapporter l'impact qu'exercent les nanocharges (NTC et GNP), dès leur intégration, sur l'ensemble des paramètres définitoires du comportement dynamique des composites carbone/époxy : la rigidité, la résistance, la tenue à l'impact et la cinétique de l'endommagement.

Dans la première section de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'investigation du comportement dynamique des matériaux de l'étude. En fait, l'ensemble des différents types de nanocomposites, ayant chacun une fraction massique de renfort bien déterminée (0 ; 0.5% ;1% et 2%), fut sollicité dans leur plan en état de compression dynamique sous de diverses pressions qui sont de l'ordre de (1.4 ;1.6 ;1.8 et 2 bar). Il a été démontré que le comportement dynamique est fortement affecté par la vitesse de déformation. Les résultats obtenus en termes de mesure des propriétés mettent en exergue le fait que l'effet de renforcement soit bien lié à la géométrie et la dimensionnalité des nanocharges carbonique utilisés dans le cadre de cette étude (surface plane 2D pour les GNP et forme cylindrique quasi 1D pour les NTC). Il est essentiel de souligner qu'à la même fraction massique, il s'avère que les GNP possèdent une meilleure efficacité par rapport aux NTC quant aux améliorations des propriétés mécaniques de compression et résistance à l'endommagement. Certes, la supériorité des GNP a, probablement, pour origine leur forte surface spécifique, le large rapport d'aspect ainsi que la surface plane d'une épaisseur inférieure à 1 nm. De ce point de vue, cela permet l'amélioration de l'adhésion interfaciale avec le polymère et aussi quant à la création d'une large zone de contact au niveau de l'interface nanocharges-matrice dans les systèmes nanocomposites carbone/époxy-GNP. Il est remarquable que dans les nanocomposites carbone/époxy-NTC, cet effet n'a pas la même intensité, il semble moins prononcé ici, cela est, en effet, dû au fait que les surfaces spécifiques que possèdent les NTC sont réduites. Ainsi, ces dernières ont la possibilité d'interagir avec le polymère dans une zone de contact linéaire de 1D le long de chaque nanotube. En revanche, Il est important à signaler qu'à partir du moment où la fraction graphène monte à 2% de masse, les propriétés mécaniques commencent à chuter et le matériau devient le siège d'une dégradation tellement considérable au niveau de la matrice époxy. Certainement, les graphènes ont tendance à se regrouper et à créer des agglomérations, à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques et soutenant le développement des dommages.

La deuxième section était consacrée à la modélisation numérique. Nous sommes parvenus à mettre en place un modèle particulier de barres de Hopkinson dont la spécificité consiste à tenir

compte des paramètres des essais expérimentaux dans le but de représenter le plus fidèlement possible les véritables conditions des différents essais. L'effectuation d'une comparaison entre les résultats obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux nous a aidé à valider le modèle numérique qui n'est valable que pour un comportement de nature élastique des matériaux.

Cette étude met en relief l'efficacité des nanocharges (NTC et GNP) et leur aptitude à améliorer les propriétés dynamiques et la résistance à l'endommagement quant au composite carbone/époxy. Ces nouveaux nanocomposites font preuve des propriétés largement améliorées même à de faibles fractions massiques de renforts. Ces excellentes propriétés ont la possibilité d'élargir leurs applications surtout dans les domaines industriels. Néanmoins, Ces nanocomposites feront, certainement, face à des conditions environnementales extrêmes en plus du chargement dynamique. Il en résulte qu'il est important de saisir le comportement de ces matériaux non seulement sous des charges dynamiques mais également sous des effets environnementaux et c'est pour cette même raison que le chapitre suivant sera consacré à l'étude de l'impact du vieillissement hygrothermique exercé sur les composites et plus précisément sur leur comportement au moment de leur sollicitation à des taux de déformation importants.

Chapitre V

Effet du Vieillissement Hygrothermique sur le comportement dynamique des nanocomposites : Essais dans le Plan

I. Introduction

De nos jours, il est certain que les nanocharges (NTC/GNP) possèdent un potentiel considérable dans le dessein de renforcer les structures polymères afin d'être employées au niveau des matériaux composites. De ce fait, Les nanocomposites sont considérés comme des matériaux courants dans le domaine de l'industrie au moment où la performance est la qualité et le critère le plus recherché. En effet, ces matériaux ont été à la base développée pour les secteurs d'activités qui nécessitent des performances élevées telle que l'aéronautique, l'aérospatiale, et même l'automobile grâce à leurs propriétés uniques voire spécifiques : légèreté, résistance, rigidité, et une résistance sans pareil dans des conditions environnementales 'standard'. Néanmoins, leurs performances peuvent se dégrader en cas d'environnements dits agressifs, à cause de l'apparition de différents phénomènes de vieillissement. En effet, le vieillissement des nanocomposites est la conséquence de l'action qui combine la température et l'humidité, mais aussi des conditions de leur élaboration (type de procédé, cycle de cuisson qui peut induire des contraintes résiduelles) ainsi que de la structure du matériau ; cela réfère à une évolution généralement irréversible qui correspond aux propriétés du matériau. D'ailleurs, son étude nécessite des approches véritablement complexes.

On note que les données qui permettent d'aborder le comportement des structures composites à long terme sont disponibles, mais le véritable problème se complexifie avec le développement et l'essor des nouvelles matrices chargées. Pour ces mêmes raisons, l'incorporation des nanocomposites au sein des structures confrontées à des environnements agressifs demeure une problématique puisque la question de leur durabilité se pose encore. Par conséquent, il faut étudier le comportement de ces matériaux non seulement quand ils sont sous sollicitation dynamique mais aussi quand ils se trouvent sous des effets environnementaux.

Dans ce chapitre, tout l'intérêt sera porté sur la question de la durabilité et du vieillissement des nanocomposites pour des applications avancées. Le but fondamental de ce travail sera d'étudier l'impact du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques d'un composite carbone/époxy renforcés par des CNT ou des GNP dans le but de présenter des méthodologies de caractérisation à la fois simplifiées mais pertinentes, immédiatement exploitables amenant à la compréhension du déroulement des phénomènes du vieillissement, l'identification ainsi que le suivi des différents mécanismes d'endommagement. De prime abord, sont présentés le contexte et une synthèse bibliographique qui porte sur les phénomènes de vieillissement des matériaux composites. Par la suite, il sera essentiel de nous focaliser sur le cadre mécanique/dynamique pour lequel une étude expérimentale basée sur des essais de compression

dynamique à des stades de vieillissement hygrothermique variés sur des nanocomposites permettant de mesurer l'évolution des paramètres mécaniques au cours du temps. Le but est de quantifier les phénomènes physiques qui régissent l'effet du vieillissement sur les performances dynamiques des matériaux composites carbone/époxy dopés par des nanocharges CNT ou GNP.

En effet, la campagne d'essais sera d'un intérêt majeur pour proposer une étude comparative permettant dans ce qui suivra d'effectuer le bon choix du type et du taux de renfort optimal qui donnera les performances les plus avancées.

II. Généralités sur les vieillissements

Il est certain que les matériaux composites à base d'une matrice polymère n'ont pas l'aptitude de se corroder tels que les métaux, mais ils peuvent être sujet à un vieillissement. Le vieillissement correspond à tout phénomène où l'évolution se donne lente voire irréversible quant à la structure et/ou de la composition d'un matériau. Ainsi, cette modification peut être la conséquence d'une instabilité qui est, certes, propre au matériau, d'une interaction avec l'environnement ou des sollicitations mécaniques … cela peut être, aussi, dû à une combinaison regroupant ces différents effets engendrant des couplages de nature multiphysiques [277]–[279].

Il est essentiel de souligner les principaux facteurs auxquels le matériau et la structure font souvent face durant la durée de vie des pièces. Ces facteurs ont fait l'objet des études menées par des scientifiques et des industriels vu leur impact sur la tenue du matériau en fonction du temps, on peut citer : la température [280], [281], le cyclage thermique [282], l'humidité [279], [283], la présence de l'oxygène [284], [285], la lumière, les espèces de nature chimiques qui sont en contact avec la pièce et les nocives (carburant, liquide de dégivrage, gaz d'échappement…), la pression, l'ensemble des efforts appliqués (fatigue, contraintes) puis les endommagements subis comme les impacts et les chocs. De plus, un même vieillissement n'exerce en aucun cas la même influence sur l'ensemble des propriétés d'un matériau. Il faut de ce point de vue se focaliser particulièrement sur les facteurs environnementaux possédant un effet nettement marqué sur la tenue du matériau le long de son utilisation. C'est pour cela que, dans le cadre de cette étude, nous nous pencherons sur les effets du vieillissement sur la réponse particulièrement mécanique du matériau, importante et essentielle quant au dimensionnement des pièces de structure. Cela favorise donc l'écartement des processus de vieillissement comme les radiations et les rayonnements, les vieillissements provenant des espèces chimiques

particuliers (les produits d'entretien, le carburant…) ainsi que les facteurs de l'expertise mécanique et plus précisément le fluage, la fatigue, le choc thermique, …il est fondamental de retenir de fait que les vieillissements de nature mécaniques et physico-chimiques sont généralement tellement liés ce qui peut être à l'origine de la présence des couplages. Il reste deux domaines couvrant la plupart des cas de vieillissement que la structure peut rencontrer au cours de sa durée de vie, correspondant à l'environnement hydrique et l'environnement thermique ou comme on l'appelle souvent hygrothermique. Ces paramètres environnementaux donnent lieu à différents vieillissements dont il est possible de les répertorier en deux types : le vieillissement physique et chimique qui sont fortement liés [279].

Le vieillissement physique comporte les phénomènes qui ne participent pas à la modification de la structure chimique des macromolécules et autres composants du matériau polymère. Les vieillissements physiques énumérés en littérature sont essentiellement : la relaxation de la structure, la migration des adjuvants (où il n'y a pas d'interaction avec l'environnement) et l'absorption des solvants (favorisant une interaction avec l'environnement). Quant au vieillissement chimique, celui-là affecte directement la composition chimique du polymère et parfois de ses adjuvants par des phénomènes concertés des coupures correspondantes aux chaînes statiques, de réticulation et de dépolymérisation … la dégradation du matériau est ici irréversible. Parmi les vieillissements chimiques que l'on trouve généralement en milieu hygrothermique, on évoque principalement : l'hydrolyse (définie par une interaction de l'eau avec le polymère, la thermolyse (qui est la décomposition du polymère sous l'effet de la chaleur), la thermo-oxydation (interaction de l'oxygène avec le polymère).

Le choix des paramètres de vieillissement se donne capital : il faut les sélectionner en fonction de leurs conditions véridiques d'utilisation du matériau. D'une façon globale, les paramètres appliquées au cours d'un vieillissement accéléré sont la température et l'humidité [286], [287]. L'avantage des couplages hygrothermiques c'est de mettre en exergue les mécanismes fondamentaux de vieillissement des composites. De ce fait, on tend à considérer la température comme un paramètre favorisant l'accélération du vieillissement, avantageant les mécanismes de la diffusion de l'eau [279].

Le conditionnement hygrothermique est fondamentalement un conditionnement à l'eau d'un matériau soumis à des températures pratiquement élevées. Les plages de température employées pour le vieillissement hygrothermique sont situées entre une température ambiante et 60 °C [288], malgré que les températures de vieillissement admissibles dépendent finalement de la (Tg). L'opinion générale consiste à ce que les valeurs des températures du vieillissement doivent

être strictement inférieures à la Tg de la matrice puisque au-dessus de la Tg, l'oxydation chimique est favorisée, ce qui contribuera à la modification de la chimie du matériau et par conséquent ses propriétés mécaniques inhérentes.

Nombreuses sont les études qui se sont intéressées au vieillissement des composites à matrice de nature organique, le problème c'est qu'elles se heurtent cependant à une multitude de problématiques qui sont en rapport avec la complexité et l'hétérogénéité du matériau dont on cite les propriétés différentes des composants, la disposition, la structure, l'interphase ou l'interface résine/fibre face à la diversité des différents paramètres du vieillissement environnementaux déjà évoqués (la température, l'humidité, la pression, le gaz…), à l'hétérogénéité de la dégradation et plus précisément les gradients de propriétés et les phénomènes locaux.

Le vieillissement a la possibilité d'agir sur chacun des composants de façon individuelle ou combinée, mais aussi à l'interface entre les fibres et la matrice qui est considérée comme un lieu privilégié de la dégradation. C'est pour cette raison, et pour comprendre l'impact du vieillissement de type hygrothermique sur le comportement mécanique du composite, nous devons, de ce fait, distinguer l'influence de celui-ci sur l'ensemble des constituants du matériau qui sont pris d'une façon séparée dont on peut citer : la résine, l'interphase ou interface résine/fibre ainsi que le composite final.

L'absorption de l'eau au niveau des résines époxydes représente le premier phénomène traité dans le cadre de la présente étude. Il est précisément décrit dans la rubrique de la bibliographie, mais il faut noter qu'il varie, à chaque fois, en fonction du système étudié. Au sein de ce paragraphe, nous nous proposerons de mettre en place une description quant au processus d'absorption et les modèles associés.

III. Mécanismes de vieillissement

III.1 Vieillissement de la matrice

III.1.1 Mécanismes d'absorption

Dans un milieu humide, ce qui signifie sous atmosphère contenant de la vapeur d'eau ou bien sous immersion d'eau dans l'état liquide, maintes matrices organiques, telles que la plupart des résines époxydes, ont l'aptitude à absorber de l'eau [279]. Celle-ci est adsorbée dans un premier temps à travers les surfaces qui sont directement en contact avec l'environnement humide. Par la suite, l'eau s'incorpore et commence à diffuser dans le volume du matériau qui est soit en

phase gazeuse ou bien liquide, à travers le processus physiques et/ou chimiques [279]. Dans ce même contexte, deux approches sont généreusement citées dans la littérature afin d'expliquer ce phénomène de l'absorption d'eau qui sont la théorie des volumes libres [289], [290] et celle de l'interaction de l'eau avec le polymère (Approche « interactionnelle ») [291], [292]. C'est pour cela que l'on trouve que les avis de la communauté scientifique sont toutefois encore partagés et tellement différents à ce sujet.

III.1.2 Vieillissement physique

a) Gonflement

Le premier effet physique que l'on peut détecter sur le polymère au moment de l'absorption de l'eau est son gonflement hydrique. Au cas de la résine pure, le gonflement se manifeste par le changement du volume des échantillons provenant de l'absorption de l'humidité. Le volume s'ajoute à celui du polymère, causant souvent une croissance dimensionnelle du système, Fig.V. 1 [279] . Certainement, la polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons de type hydrogène avec les groupements hydroxyles que l'on trouve exactement sur la chaîne moléculaire de la résine. Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau macromoléculaire pour détruire les liaisons secondaires entre deux groupements hydroxyles de la résine, dans le dessein de créer ces liaisons entre elles et les sites polaires. Alors, Une molécule d'eau s'intègre entre deux chaînes et provoque l'augmentation de la distance entre les chaînes. On parle, dans ce cas d'eau liée qui entraîne à ce stade un gonflement du matériau.

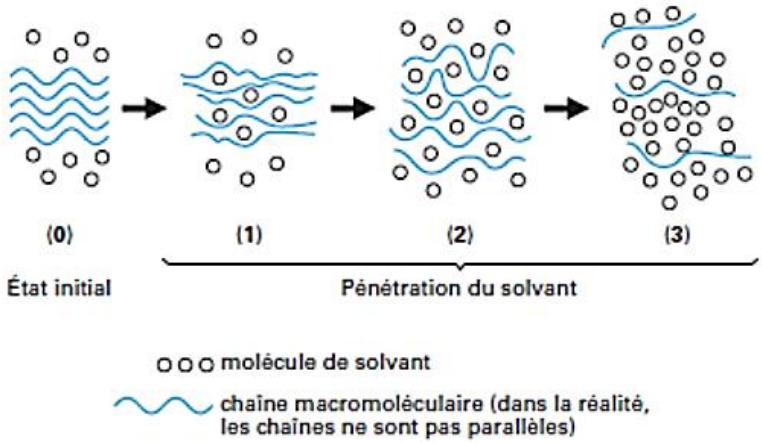


Fig.V. 1: Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [275].

Le gonflement a la possibilité d'induire une relaxation des contraintes résiduelles (facilitée par le phénomène de plastification) [293], les réarrangements divers de la morphologie et au reste l'hydrolyse. Cette dernière sera par la suite décrite avec précision.

b) Plastification par l'eau

La plastification consiste en une répercussion directe qui correspond à l'absorption d'un liquide par le polymère. Les molécules d'eau s'intègrent dans le réseau afin de se fixer sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires, Fig.V. 2. Elles provoquent la destruction partielle de la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par les liaisons secondaires comme les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène et amènent une augmentation de la mobilité moléculaire.

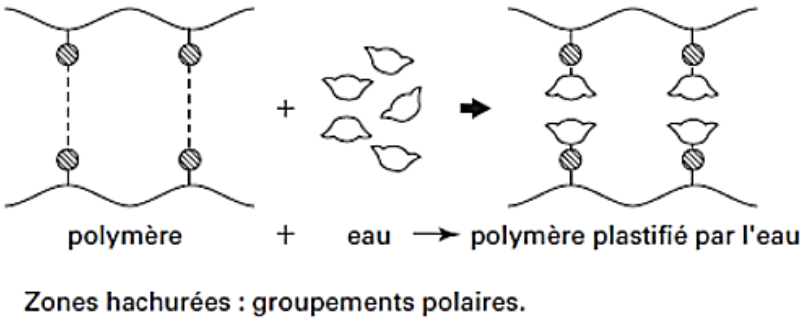


Fig.V. 2: Schéma du phénomène de plastification des résines [290].

Compte tenu que la cohésion mécanique du réseau ainsi que les propriétés qui en résultent sont assurées par le biais des liaisons secondaires que l'on trouve dans le réseau, leur destruction par les molécules d'eau provoque une augmentation importante de la mobilité des chaines ou des segments de chaines macromoléculaires. Cette mobilité impactera les propriétés physico-chimiques ainsi que mécaniques du polymère [289] [294]–[296].

c) Changement des propriétés mécaniques

Ce phénomène se manifeste par un comportement beaucoup plus ductile du matériau. De fait, les conséquences de la plastification sont la diminution considérable de la contrainte au seuil d'écoulement aussi bien que du module d'élasticité accompagné d'une augmentation importante de l'énergie à la rupture [297]. Certes, La présence d'eau au niveau de la microstructure provoque des évolutions quant aux propriétés mécaniques. Généralement, dans des nombreuses études, une baisse du module d'Young et du module de cisaillement est clairement observée, ainsi qu'une diminution de la contrainte à la limite d'élasticité aussi bien

que de la contrainte à la rupture [294]–[296], [298]–[302]. Selon les systèmes étudiés, la déformation à la rupture s'élève, se stabilise ou diminue [303], [304].

d) Microfissures

Les microfissures sont créées dans des conditions de vieillissement particulières (cycles de température et d'humidité, température élevée…) [298], [305], [306], sans la scission chimique des chaînes. Elles causent la perte des caractéristiques aux hautes températures. Elles sont engendrées par des contraintes mécaniques formées lors de l'absorption. De fait, la surface du matériau est à l'équilibre avec l'environnement d'une façon rapide. Une différence de concentration en eau et par conséquent de gonflement existe juste entre la peau et le cœur de l'échantillon. Des contraintes mécaniques importantes se développent et augmentent en fonction du nombre de groupements hydrophiles. Ainsi, la température fait diminuer l'énergie nécessaire à la création des fissures. L'eau localisée dans ces fissures change le processus de diffusion mais n'affecte pas la température de transition vitreuse.

III.1.3 Vieillissement chimique

Les effets chimiques et physiques se superposent. De fait, Ils sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation au niveau des courbes d'évolutions des caractéristiques physiques [298]. Il existe une technique qui permet l'observation de l'évolution de la structure chimique de la résine ; c'est la spectroscopie infrarouge. De plus, l'évolution des analyses thermogravimétriques et celle des propriétés mécaniques est, certainement, le résultat de ces modifications.

Quand le vieillissement chimique devient lié à la présence de molécules d'eau, on peut parler de vieillissement hydrolytique. Lors du processus de l'absorption, les molécules d'eau interagiront avec les groupements hydrophiles ayant une forte polarité tout en substituant les liaisons qui sont déjà présentes. Elles vont ainsi créer, entre elles et le polymères, des liaisons, ce qui va causer des coupures des chaines, il s'agit, dès lors, de l'hydrolyse [298] [307].

Au cours du processus de l'absorption, les molécules d'eau ont l'aptitude de remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par d'autres liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Ces interactions chimiques à long terme vont donner lieu à une dégradation de la résine ainsi que celle de l'interface par l'hydrolyse.

L'hydrolyse est activée thermiquement et est capable d'être catalysée à travers plusieurs agents chimiques : ions OH-, H+, métaux de transition, d'où l'influence de la composition du milieu

réactionnel dans le vieillissement. En effet, c'est le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires qui se distingue par une masse supérieure à celle initiale qui correspond l'échantillon même après séchage [308].

III.2 Vieillissement des fibres

Il est vrai que les fibres de carbones ne se trouvent pas assujetties au phénomène du vieillissement humide. Cependant, par leur présence, elles participent à modifier le comportement du matériau composite au regard de celui de la résine pure, toujours en milieu humide. Dans la littérature, on reconnait les effets provenant de l'apport des fibres suivants :

1. le changement de la trajectoire du flux d'espèce, donnant à ce stade une diffusion non plus isotrope mais plutôt anisotrope au niveau de l'échelle macroscopique, soit celle qui correspond au composite [309]–[312].
2. Une augmentation importante des gradients de concentration d'eau dans le matériau à l'état d'équilibre avec l'environnement (ou « pseudo-équilibre ») [313].
3. La dégradation et l'endommagement de la matrice qui viennent sous forme de cloques, fissures, cavités… dans certains composites [313]–[316] dont les causes les plus probables avancées par les auteurs sont : des gradients d'humidité à d'importantes valeurs, une différence tellement considérable quant à l'expansion thermique et hygroscopique entre les fibres et la matrice ayant la possibilité de produire des concentrations de contrainte, l'interphase résine/fibre (se référer au paragraphe suivant).
4. Un changement du comportement du matériau composite en présence d'eau qui n'est pas forcément le résultat de la combinaison de celui des fibres et de la matrice humide [313], [316], [317].

Dans les composites renforcés par des fibres de carbone, les fibres elles-mêmes sont peu concernées par le phénomène du vieillissement à l'échelle de la durée de vie du composite. Le degré de protection dépend, certainement, de la perméabilité de la résine vis-à-vis des éléments agressifs et de la résistance à la fissuration de l'interface. Néanmoins, il faut, à ce stade être extrêmement attentif durant leur manipulation (cisaillement des fibres) ainsi que de leur stockage (prise d'humidité des ensimages) juste avant leur mise en œuvre finale.

III.3 L'interphase et l'interface résine/fibre

Il est certain que le comportement d'un matériau composite est fonction de l'ensemble des propriétés de ses composants, cela veut dire la fibre et la matrice, mais aussi de l'interface

résine/fibre qui permet le transfert des efforts d'une fibre à une autre par le biais de la matrice. On appelle interface la frontière ou bien la zone de contact entre la fibre et la résine. Il faut également ne pas la confondre avec l'interphase, qui réfère au mélange de la matrice avec l'ajout des produits au niveau des fibres (ensimages, poudrage, …) ou à une résine polymérisée d'une manière différente du fait de la présence de la fibre, des traitements de surface ou de l'encombrement à cet endroit-là, et ayant la possibilité de s'étendre sur une zone qui compte plusieurs micromètres située autour des fibres [283].

L'interface fibre/matrice présente la zone de faiblesse du composite. Il s'agit de la dégradation la plus critique pour le composite puisqu'elle menace son intégrité et ses performances [318].

Les dégradations de l'interface dans un milieu humide interviennent essentiellement au cours de la phase non fickienne de l'absorption, exactement, quand le matériau est tout proche de la saturation [319].

En cas d'un vieillissement dans un milieu humide, il s'avère que la sensibilité des composites se situe juste à leur interface : les fibres n'ont pas tendance à absorber l'eau, ainsi un gonflement différentiel a lieu quand la matrice en absorbe ce qui va créer des contraintes importantes au niveau de l'interface engendrant de la décohésion entre les fibres et la matrice [298]. Certainement quand l'adhésion entre la fibre et la matrice est insuffisante, une décohésion par rupture des liaisons chimiques au niveau de l'interphase du matériau se produit ce qui va augmenter la vitesse de l'incorporation de l'eau dans le matériau par les vides déjà crées, ce qui contribuera à l'accélération du mécanisme de dégradation.

IV. Loi et modèles de diffusion

On note que l'ensemble des mécanismes de dégradation des composites sous l'action de l'eau dépendent de la concentration de l'eau dans le milieu. Il est donc fondamental de déterminer l'évolution de la teneur en eau en fonction du temps au niveau du matériau. Sur le plan pratique, on a tendance à procéder au suivi gravimétrique de l'absorption d'eau quand la condition est isotherme tout en maintenant le matériau en état d'immersion ou bien sous une humidité relative.

IV.1 Diffusion Fickienne

Dans la littérature, on constate que les cinétiques de diffusion dans les polymères ont tellement été étudiées depuis plusieurs années, commençons par Fick qui, en 1855, [320] a réussi à établir les équations de diffusion de l'eau à travers une analogie avec les phénomènes de transfert de

chaleur par conduction ou du transfert de charge. Depuis, ces équations découvertes avaient été appliquées quant à l'étude de la diffusion des solvants dans différents matériaux ; elles ont, de ce fait, été utiles dans la mesure où elles ont servi de base afin d'élaborer des modèles tout nouveaux. Dans la Fig.V. 3, nous avons affaire à une représentation schématique de la courbe typique concernant la diffusion tout en adoptant le modèle de Fick ($M_t/ M_s = (\sqrt{t})$). Elle est représentée par deux parties :

1. Une partie linéaire décrite par l'équation 1 dans le cas des temps courts ($\frac{M_t}{M_s} < 0{,}5$), utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion D.
2. Une partie qui comporte une transition vers une valeur dite plateau (état saturé) que l'on trouve précisément décrite par l'équation 2 lorsque les temps sont longs ($\frac{M_t}{M_s} > 0{,}5$).

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (1)$$

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2}.\exp\left(\frac{D\pi^2 t}{h^2}\right) \qquad (2)$$

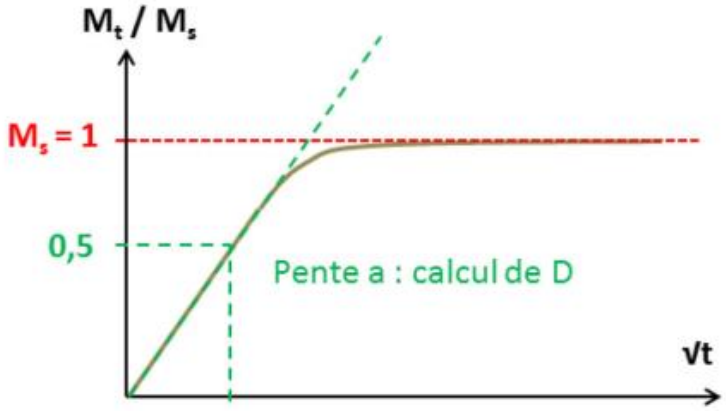


Fig.V. 3: Courbe typique de diffusion suivant le modèle de Fick.

La mesure expérimentale de M_t au cours du temps permet le calcul du coefficient de diffusion D ainsi que la masse d'eau déjà absorbée à saturation, M_s.

Calcul du coefficient de diffusion [321] :

$$D = \pi\left(\frac{h}{4M_m}\right)^2 . \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2 \quad (3)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion (m^2/s)

h : épaisseur de l'échantillon (m)

M_m : taux d'absorption à l'équilibre (%)

M_1 et M_2 sont respectivement les taux d'absorption aux temps t_1 et t_2 dans la partie linéaire de la courbe d'absorption.

Plusieurs chercheurs sont arrivés à montrer que la cinétique d'absorption dans le cas d'un composite est apte à s'éloigner relativement du modèle proposé par Fick. Cette différence traduit, assurément, soit des pertes de matière soit des augmentations des vides au niveau du composite. Dans la totalité de ces cas, ces divergences sont associées, par rapport à la loi de Fick, aux phénomènes d'endommagement du composite.

IV.2 Diffusion non Fickienne

Dans plusieurs circonstances, la cinétique de l'absorption de l'eau par des composites à matrice polymère montre un écart par rapport au comportement que Fick a déjà décrit et que nous avons déjà soigneusement explicité dans le paragraphe précédent. Les courbes schématiques illustrées sur la Fig.V. 4 sont révélatrices des différents cas mentionnés en littérature [322].

- (1) : Diffusion à deux phases : modèle de Langmuir [320].

Le modèle de Langmuir est le plus cité lorsqu'on n'a pas affaire à un comportement Fickien. Il est basé sur le fait que l'eau se présente sous forme libre et liée à la fois au niveau du polymère. Cela justifie le fait que les molécules d'eau (libre ou liée) ont une probabilité propre de se fixer ou de se détacher de la structure moléculaire [323] [324]. Certes, le modèle de Langmuir est presque similaire à celui de Fick, mais il permet d'atteindre un état intermédiaire qui précède la saturation du polymère (état d'équilibre) et c'est grâce à la prise en compte de la notion de probabilité évoquée précédemment.

- (2) : Diffusion à double palier

La cinétique de sorption tient à suivre un comportement dit Fickien, par la suite survient une réabsorption qui va jusqu'à un second palier. Le comportement Fickien peut être interprété par

une absorption de type physique. Par contre, il est possible que le deuxième palier d'absorption ait pour origine une multitude de phénomènes :

- une réaction chimique réversible [325]–[327].
- une relaxation du polymère vitreux (comportement viscoélastique) [328] ;
- un couplage contrainte-diffusion assuré par l'état mécanique du matériau (contrainte mécanique, viscoélasticité, gonflement hydrique) [327].

- (3) : Diffusion Fickienne qui sera suivie par une accélération de la cinétique d'absorption

Cet écart par rapport au comportement Fickien est d'une manière générale lié à des dégradations aussi bien que des endommagements du matériau dont on cite l'apparition de microfissures ou de micropores. La reprise en masse demeure fréquemment suivie de la perte de masse : la coalescence du réseau de fissures leur donne la possibilité de déboucher dans le bain d'immersion tout en favorisant le lessivage des produits d'hydrolyse [283], [329]–[332].

- (4) : Diffusion Fickienne qui sera suivie d'une perte très importante de masse du matériau.

Cette forte perte de masse est strictement liée à une dégradation chimique irréversible qui concerne le matériau et qui est essentiellement due à certains phénomènes d'hydrolyse et/ou de lessivage. Cette loi de comportement est souvent observée pour des conditions de vieillissement sévères ou sous des contraintes externes considérablement élevées [333], [334].

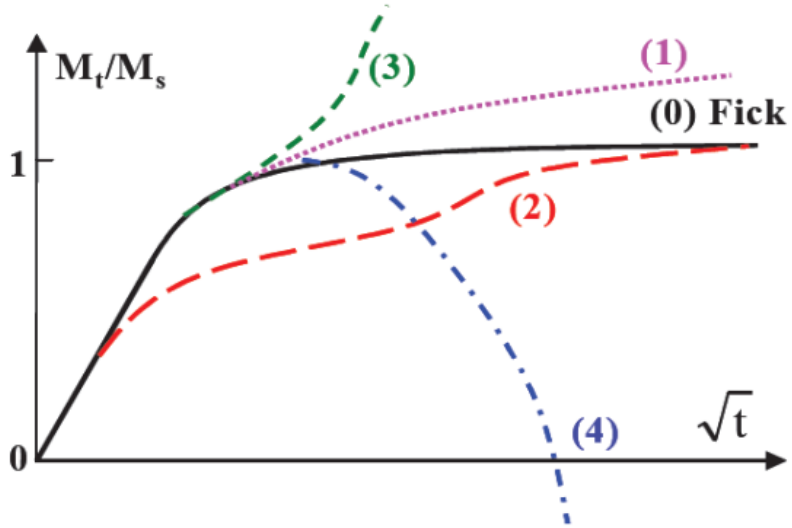


Fig.V. 4: Allures des différentes cinétiques de diffusion non-Fickienne fréquemment observées, schéma de Weitsman et al. [335] retravaillé par Mercier et al. [308]

V. Effet de Température de vieillissement

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'influence de la température sur l'absorption d'eau de résine époxy. Leurs travaux proposent les suggestions suivantes :

- La quantité d'eau absorbée n'est pas dépendante de la température ou diminue légèrement au cours de l'augmentation de température [334].
- Le coefficient de diffusion D augmente en augmentant la température [334].
- Plus la température est importante, plus le phénomène d'absorption d'eau tend à suivre un comportement qui s'avère non-Fickien [336].

VI. Protocole expérimental

VI.1. Vieillissement hygrothermique

L'étude du comportement du matériau en milieu hygrothermique nécessite de passer par une quantification de l'absorption d'humidité et les propriétés qui en résultent et qui sont déterminées par le type de conditionnement appliqué. Par ailleurs, un vieillissement à différents intervalles de temps nous servira à comprendre dans quelle mesure la température et le taux d'humidité ont un effet sur le comportement du matériau. Du fait que le processus d'absorption d'eau dans les résines époxydes nécessite un certain temps, voire plusieurs mois [315], [325], il serait judicieux de procéder parallèlement aux différents conditionnements. Ainsi, l'on a recouru à une enceinte climatique de marque Memmert CTC256, disponible au laboratoire. Celle-ci fonctionne avec des solutions d'eau distillée, qui permet d'assurer l'équilibre de l'humidité relative dans l'enceinte à une température fixée, Fig.V. 5.

Avant d'être placées dans l'enceinte climatique, les éprouvettes ont été préalablement séchées au four à une température de 70° pendant 24 h avant leur disposition dans l'enceinte climatique. Ainsi, les volatils ou l'humidité initialement présents à l'intérieur du matériau sont évacués.

Par convention, la masse initiale de référence de ces échantillons est prise égale à la masse obtenue après conditionnement. Ensuite, Les éprouvettes ont été soumises à un vieillissement hygrothermique avec les conditions suivantes : une température 60°C avec 80% d'humidité relative pour différents intervalles de temps (15jours, 40 jours et 100 jours). Nous avons opté pour une température supérieure à la température ambiante afin d'accélérer le phénomène tout en veillant à ce qu'elle ne soit pas trop élevée afin de parer aux conditions trop sévères qui

pourraient entrainer des dégradations irréversibles du matériau de type perte de matière. Il faut rappeler que pour ces types de résines [308], ces phénomènes sont susceptibles de se produire à partir de 75°C. Il est ainsi possible d'appréhender l'influence que peut avoir la température sur les cinétiques d'absorption.

Fig.V. 5 : Memmert CTC256.

Certes, la réalisation d'un essai préalable a participé à montrer que le composite carbone/époxy nécessite une période qui peut s'étaler sur plus de 3 semaines environ afin d'atteindre la saturation en humidité. Il a été donc nécessaire de définir des cycles de 3 mois dans le dessein de maintenir le composite à un état humide suffisamment longtemps pour faire apparaitre des dégradations dont l'origine est, absolument, l'humidité. Par ailleurs, le processus de la prise d'humidité est caractérisé par plusieurs phases. On le trouve, en premier lieu, rapide puis se stabilisant. De ce fait, les mesures étaient réalisées à un intervalle de temps régulier : chaque 24h pendant les 4 premiers jours et ensuite chaque 96h jusqu'à la fin du conditionnement. Il est essentiel d'arrêter notre attention sur le fait qu'aucune mesure intermédiaire n'a été réalisée afin d'engendrer le moins possible de perturbations au sein de l'environnement de l'enceinte climatique et d'essayer de minimiser le temps passé par les échantillons hors de celle-ci.

De ce fait, durant la phase de conditionnement, les différents échantillons sont pesés régulièrement avec le même système tout en veillant à les stocker dans un récipient étanche lors

de leur sortie ce qui éviter qu'elles soient contaminées. Ce processus se fait à température ambiante et dans un laps de temps très court (10-20min), nous considérons que la diffusion d'eau thermiquement activée est faiblement perturbée dans ces conditions. Ce suivi gravimétrique est assuré en utilisant une balance Precisa XT220A avec une précision de 0,01 mg. Au moins trois spécimens de chaque fraction massique ont été immergés dans l'enceinte climatique, et les valeurs moyennes ont été calculées.

VI.2. Suivi gravimétrique

Un suivi gravimétrique est effectué dont l'intérêt consiste à quantifier la cinétique de diffusion de l'eau au niveau des échantillons composites comme évoqué précédemment. Il s'avère que l'eau absorbée et stockée dans les différents matériaux, participe à entrainer des changements quant à leurs masses. Cette méthode de suivi gravimétrique est, certes, non destructive, qui est d'un énorme secours quant à la mesure de l'évolution de la masse des échantillons au cours du temps et à des intervalles réguliers s'étalant sur toute la période d'immersion.

Notons ainsi qu'expérimentalement parlant, la teneur en eau globale ($W\%$), déjà absorbée par le matériau composite, est obtenue en déterminant la masse initiale de l'échantillon, M_0, et sa masse à un instant t très bien délimité et défini que l'on notera M_t , par l'expression classique :

$$W\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \qquad (4)$$

VII. Essais dynamiques

Afin de déterminer l'impact de l'humidité sur les propriétés mécaniques des nanocomposites, il est essentiel d'effectuer, constamment et de façon régulière, des essais de compression dynamiques à la fois sur des éprouvettes non chargées, chargées par des nanotubes de carbone aussi bien que par des graphènes placées en atmosphère humide sous contrôle (60°C/80%HR) pendant 15J, 40J et 100J de vieillissement. Les présents matériaux ont été soumis aux chargements dans le plan à 3 pressions différentes qui sont respectivement 1.6 ; 1.8 et 2 bar. Lors de la réalisation de ces essais on a maintenu la température ambiante tout en utilisant les barres de Hopkinson que l'on a précédemment décrites et en suivant exactement la même méthode d'essai qui correspond aux éprouvettes saines.

Pour chaque temps de conditionnement, neuf éprouvettes réservées chacune à un type déterminé d'échantillon sont caractérisées : un total de trois échantillons pour chaque pression.

Les valeurs moyennes du module dynamique et de la contrainte maximale sont ensuite enregistrées. Ces paramètres sont identifiés grâce aux relations contrainte/déformation de chacun des essais réalisés. Le module dynamique E_d est défini par la pente de la phase linéaire élastique. La contrainte seuil σ_{max} est définie comme le pic maximal de la courbe contrainte-déformation. Les barres d'erreur représentent les écarts types sur les trois mesures.

VIII. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique

VIII.1. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy

VIII.1.1 Evaluation de l'absorption d'humidité

Grâce aux relevés réguliers de masse effectués sur les échantillons carbone/époxy, nous avons pu tracer les courbes d'absorption qui présentent les gains de masse en pourcentage en fonction de la racine carrée du temps exprimé en heures. La Fig.V. 6 illustre l'évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps dans le cas d'un composite carbone/époxy. On peut noter que l'écart-type est assez faible compte tenu des différentes causes de dispersion (séchage, répartition des fibres non homogène, présence de défauts…). En portant notre attention sur l'évolution de la prise de masse des échantillons non chargés, nous distinguons quatre phases : La première phase (1), qui s'étend du début du conditionnement jusqu'au 4ème jour à peu près. Une relation quasi-linéaire peut être observée entre l'absorption d'eau et la racine carrée du temps tout au long cette phase. En effet, on note que la courbe présente une portion initiale dont l'allure est presque linéaire caractérisée par un coefficient de diffusion qui est révélateur de la vitesse à laquelle le matériau absorbe les particules d'eau. Le long de cette phase, il est important de souligner que la prise en masse du composite carbone/époxy augmente d'une façon rapide. De fait, on peut déduire dans ce cas-là que la teneur en humidité, tout au long de cette période, est principalement la conséquence de certains défauts au niveau du matériau composite tels que des microfissures ou/et des vides dans la matrice. Ensuite, on enregistre un changement quant à l'état de l'absorption, elle se ralentit jusqu'à un pseudo plateau de 0.19% environ et qui se trouve atteint, au bout d'une durée d'immersion aux alentours de 576h (soit 24 jours). Ce type du comportement peut nous amener à dire que c'est un transfert du type Fickien. A partir du 28ème jour, la prise de masse passe par un palier de saturation de 0.195%, cette troisième phase traduit un équilibre entre composite et eau.

Cependant, une déviation de ce comportement Fickien est observée voire détectée et on peut alors noter une deuxième phase d'absorption qui commence à partir du 80ème jour. C'est là que la prise de masse arrive à atteindre un niveau de 0.227% après, exactement, 100 jours de vieillissement. Ainsi, ce comportement révèle l'apparition d'un endommagement au sein du polymère et peut être, assurément, attribué à plusieurs phénomènes dont on peut évoquer la création de microcavités soit des vides importants au niveau du matériau qui permettent une absorption d'humidité supplémentaire. Elles peuvent aussi être directement liées à la création d'un chemin de diffusion, induit par des microfissures qui se créent au sein du polymère [337]. Par ailleurs, Le processus d'hydrolyse, tout en donnant lieu à des groupements carboxyles, fait également augmenter l'affinité du polymère avec l'eau [338].

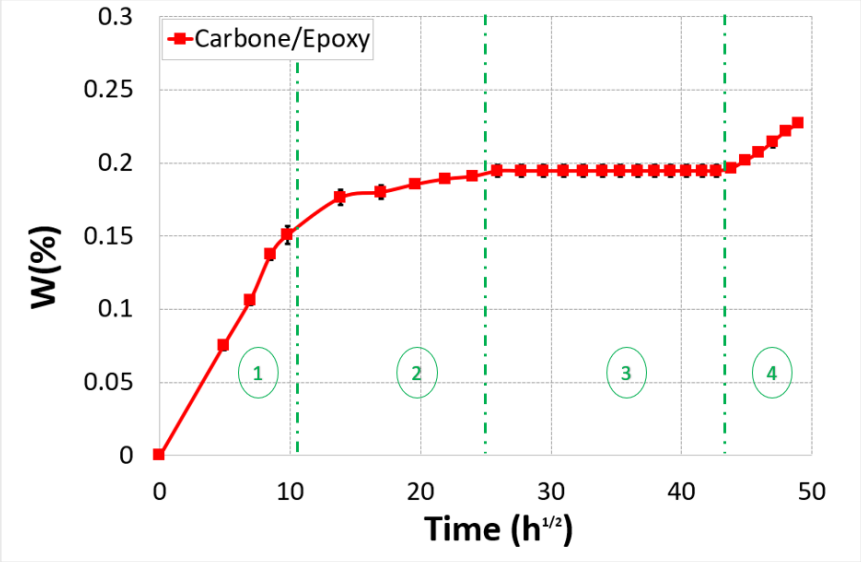


Fig.V. 6 : Courbes d'absorption d'eau par le composite carbone/époxy.

Bien que cette absorption ne soit pas complètement Fickienne sur l'ensemble du processus de vieillissement, une hypothèse pourrait être faite, elle consiste à ce que la première partie de la courbe, qui est acceptablement linéaire en fonction de la racine carrée du temps, arrive à satisfaire à cette loi.

Concernant le cas d'une matrice époxy, Chateauminois et Vincent [339] montrent que le comportement en absorption est en lien direct avec la dégradation de la matrice. En conséquent, ils ont procédé à une répartition des mécanismes de dégradation en deux groupes. Le premier mécanisme est en rapport avec le processus de vieillissement relatif aux interactions entre l'eau

et la résine époxy. Le second concerne les dégradations microscopiques comme les craquages des matériaux et le délaminage. Les auteurs ont souligné aussi que les absorptions non Fickienne montrent une augmentation avec la température d'immersion et qu'on peut relever un comportement non Fickien davantage pour un composite que pour une résine seule.

VIII.1.2 Évolution des propriétés mécaniques

Dans cette partie, partie, nous présenterons l'évolution des propriétés mécaniques au cours du conditionnement par rapport aux valeurs initiales associées pour le composite carbone/époxy. Pour chaque campagne d'essais, nous avons relevé les valeurs moyennes ainsi que les écarts types dans le but d'évaluer au mieux l'évolution des caractéristiques dynamiques.

L'impact du vieillissement hygrothermique sur les composites n'est pas, à ce stade, l'unique centre d'intérêt de notre étude, mais il faut également et surtout s'intéresser à la manière dont comment ses propriétés vont évoluer au fil du temps. La Fig.V. 7 nous montre l'évolution des différentes paramètres mécaniques du composite carbone/époxy obtenues pour différentes périodes de vieillissement à 60°C et 80%HR. Les données des échantillons carbone/époxy non vieillis sont également incluses. L'observation de la Fig.V. 7 nous révèle le fait que les comportements aux temps courts (≤ 40 jours) et aux temps longs diffèrent.

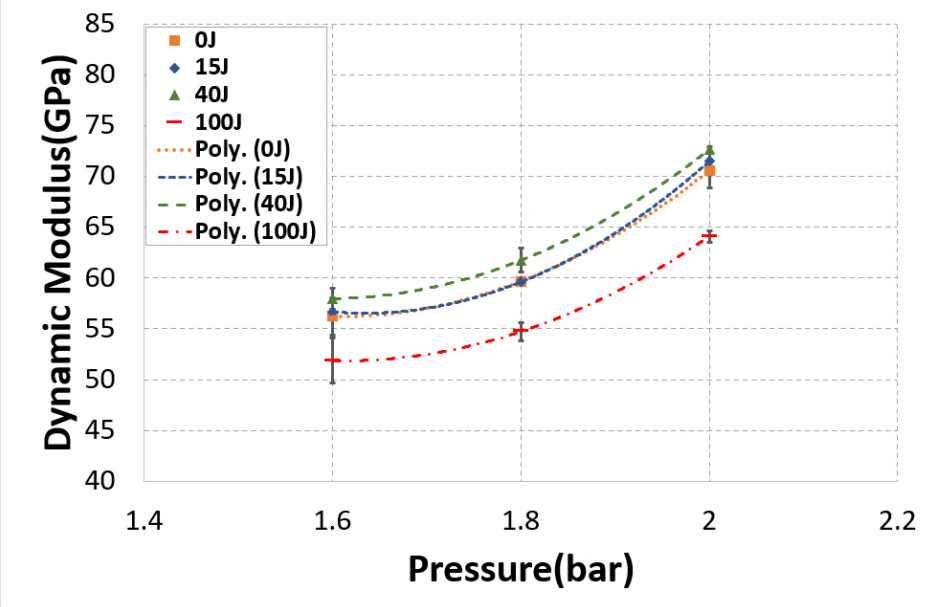
D'abord, on constate que les modules tendent à se stabiliser lors des premiers jours du conditionnement. En fait, les résultats montrent qu'à ce stade de vieillissement qui est de l'ordre de 15 jours, on ne peut pas parler de différences significatives quant à la rigidité. Pour un temps moyen de vieillissement (40 jours), le composite carbone/époxy est devenu plus rigide ce qui laisse supposer un changement microstructural au sein du polymère. Enfin après une longue période étalée sur 100 jours, à 60°C et 80%HR, on remarque que le module dynamique du composite a fortement baissé faisant preuve d'un endommagement irréversible en rapport avec la présence plus importante d'eau au sein de la matrice. En effet, il faut mentionner que le composite carbone/époxy perd entre 7 et 9% de sa rigidité après plus de 3 mois de vieillissement, Fig.V. 7a.

En outre, ce sont presque les mêmes observations qui peuvent être faites sur la contrainte maximale comme le présente Fig.V. 7b. Il faut noter tout d'abord, que pour une pression de 1.6 bar, une tendance unique fut observée, on remarque une baisse de la contrainte maximale avec la prise d'humidité quel que soit le temps de vieillissement, cette baisse est respectivement de l'ordre de 1.5 % ; 1.4% et 5 % pour 15, 40 et 100J. Pour les pressions les plus élevées (1.8 et 2

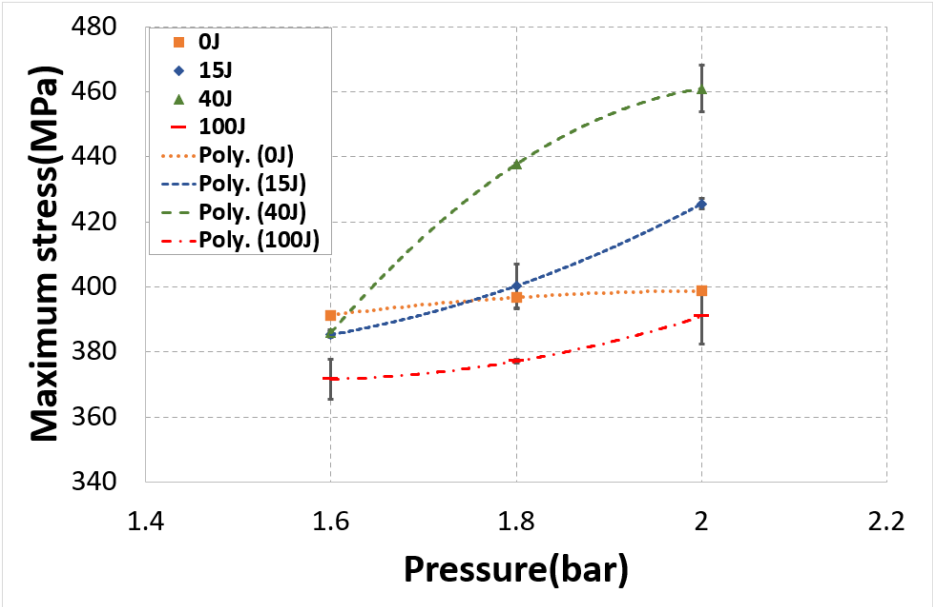
bar), la tendance varie avec la période de vieillissement tout en donnant une idée explicite plus claire quant à l'évolution de la contrainte au cours du temps de vieillissement. En effet, les contraintes commencent à augmenter progressivement au cours des premiers jours de conditionnement (≤ 40jours), on peut noter que le vieillissement conduit à des valeurs de contrainte nettement supérieures à celles obtenues par un composite sain. Néanmoins, les contraintes diminuent légèrement par la suite (après 100 jours). En particulier, la contrainte maximale a atteint respectivement moins de 4.9% et 1.9% de sa valeur initiale après 100 jours de vieillissement pour les deux pressions 1.8 et 2 bar, respectivement.

Il peut être noté qu'un temps plus long du vieillissement entraine une réduction importante des propriétés mécaniques. De ce fait plusieurs observations intéressantes qui sont en lien direct avec les courbes d'absorption de l'humidité peuvent être mentionnées. En effet, la première phase d'absorption de nature Fickienne entraine une stabilisation voire une légère augmentation des propriétés dynamiques jusqu'à environ 15 jours de conditionnement. Ensuite la stabilisation de l'absorption se traduit par une forte augmentation de la rigidité et la résistance du matériau jusqu'à environ 40 jours de conditionnement. Enfin la nouvelle phase d'absorption, qui est non Fickienne, correspond à la chute des propriétés.

Dans certains cas, l'absorption d'eau dans un système époxy/amine conduit à une élévation des propriétés physiques, telle que la Tg et le module d'Young [340]. Nogueira et al. [304] ont montré qu'une toute petite quantité d'eau absorbée dans un système époxy/amine est à l'origine d'une légère augmentation du module d'Young, malgré qu'il diminue d'une façon immédiate dès que la quantité d'eau absorbée connait une augmentation. Ces auteurs ont montré qu'il y a une sorte de réactivation de la réticulation. L'absorption d'eau au niveau du réseau amène à des mouvements beaucoup plus aisés des petites molécules. De plus, les toutes dernières molécules du prépolymère aussi bien que du durcisseur qui n'avaient pas réagies seront de ce fait capables de se combiner [341][329].



(a) Evolution du module dynamique



(b) Evolution de la contrainte maximale

Fig.V. 7 : Évolution des paramètres dynamiques des composites carbone/époxy après avoir été soumis à différents temps de vieillissements.

D'autre part, les résultats expérimentaux obtenus montrent que dans un composite carbone/époxy, la diffusion n'est Fickienne qu'en partie et qu'après un certain temps de vieillissement, le comportement devient instable et cela est dû à des dégradations irréversibles des matériaux. Ces phénomènes de dégradation pourraient être à l'origine de la perte de

résistance et de rigidité recensés lors de la caractérisation dynamique des composites vieillis pendant 100 jours à 60°C/80%HR.

VIII.2. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 0.5% de NTC

VIII.2.1 Evaluation de l'absorption d'humidité

La Fig.V. 8 montre l'évolution de la prise d'eau en fonction de la racine carrée du temps, pour des éprouvettes renforcées avec 0.5% de NTC. On note que l'allure générale de la courbe de sorption d'eau par le nanocomposite est similaire à celle obtenue dans le cas d'un composite carbone/époxy. On peut distinguer quatre phases caractéristiques du mécanisme d'absorption :

- **De 1 à 4 jours :** La première phase qui est pseudo linéaire met en relief l'état de la prise en masse du nanocomposite qui augmente d'une façon assez rapide jusqu'au 4ème jour.
- **De 8 à 24 jours :** Un ralentissement de l'absorption a été observé jusqu'à un pseudo plateau qui touche à 0.175% environ et qui est atteint au bout d'une durée d'immersion d'environ 576h (soit 24 jours).
- **De 28 à 80 jours :** La troisième phase est considérée comme une étape de stabilité qui permet au matériau d'atteindre une certaine saturation. En effet, après un plateau transitoire proche de 0,175%, on remarque qu'une nette augmentation de l'absorption d'eau devient perceptible avant qu'un palier de saturation commence à se dessiner après un temps de vieillissement correspondant à 28 jours, le gain relatif de masse atteint à cette date-là est alors de 0.179%.
- **De 84 à 100 jours :** La quatrième phase est révélatrice d'une reprise de processus d'absorption qui a été évalué à partir de la 2016ème heure (84 jours de vieillissement à 60°C et 80%HR), qui pourrait dans ce cas correspondre à un endommagement de type hygrothermique du matériau, la prise de masse atteint un niveau de 0.2% juste après 100 jours de vieillissement.

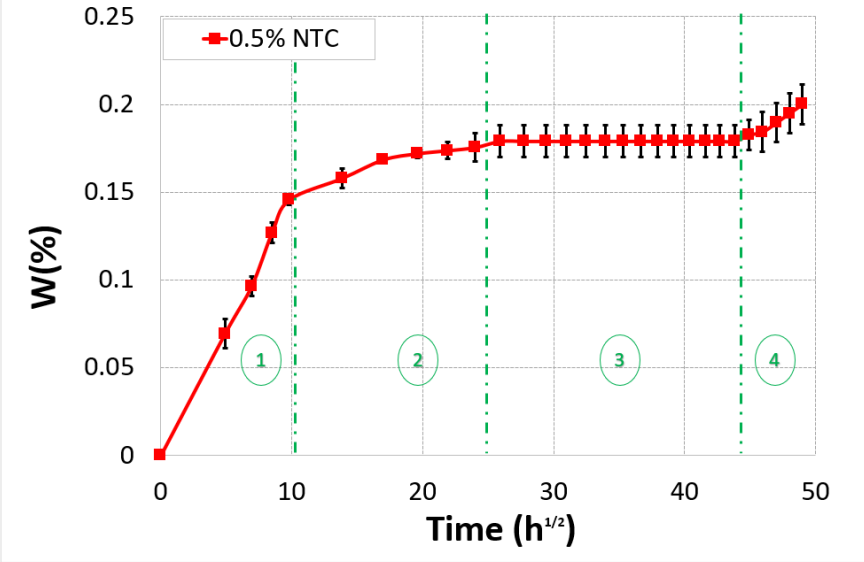


Fig.V. 8: Courbes d'absorption d'eau par le composite carbone/époxy renforcé par 0.5% de NTC.

VIII.2.2 Évolution des propriétés mécaniques

Certes, en ce qui concerne ce matériau, nous avons procédé par l'application du même protocole expérimental ainsi que la même analyse. Comme le montre bien la Fig.V. 9, pour de différentes périodes de vieillissement, nous avons, respectivement, affaire à l'évolution de de la rigidité (module dynamique) aussi bien que de la résistance à rupture (contrainte maximale). On peut noter dans un premier temps une sensibilité différente au vieillissement de notre matériau comparée à celle trouvée pour un composite carbone/époxy. On remarque que le module dynamique et la contrainte au seuil font preuve d'une décroissance progressive aux premiers temps (t<=40J), puis ré-augmentent pour atteindre des valeurs qui sont soit équivalentes soit inférieures aux valeurs initiales pour un vieillissement de 100 jours. Cependant, Les pertes des propriétés s'avèrent moins importantes pour une période de vieillissement de 15 jours par rapport à celles de 40 jours. D'ailleurs, on pouvait s'attendre à ce que les propriétés de ces dernières soient plus affectées étant donné que le taux d'absorption d'humidité est supérieur.

Le module dynamique du composite chargé avec 0.5% de NTC diminue légèrement, voire se stabilise après 15 jours. On peut observer une légère baisse, mais étant donné l'écart-type des mesures, on peut imaginer que le comportement est presque similaire à celui de l'éprouvette saine dans cette phase surtout dans le cas des pressions élevées (1.8 et 2 bar). Après 40 jours de vieillissement, une chute de 17% ;8% et 9% est observée pour les trois pressions 1.6 ; 1.8 et

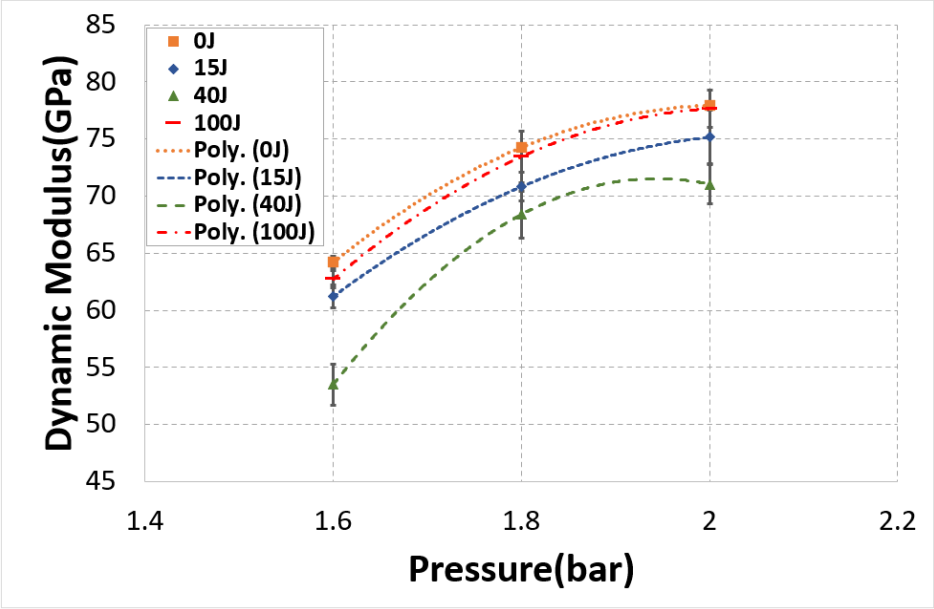
2 bar respectivement. Les modules augmentent ensuite pour avoisiner ou atteindre le niveau de référence après 2400h de conditionnement.

D'autre part, la contrainte commence par diminuer d'une manière progressive jusqu'à 40 jours de conditionnement humide. En effet, la perte en résistance pour les échantillons impactés à 1.6 ; 1.8 et 2 bar est, respectivement, de l'ordre de 9%,7% et 6% respectivement. Néanmoins, Après 100 jours de vieillissement, la contrainte augmente d'environ 30MPa et avoisine la valeur de celle obtenue par nanocomposite sain et cela est observée pour toutes les pressions appliquées.

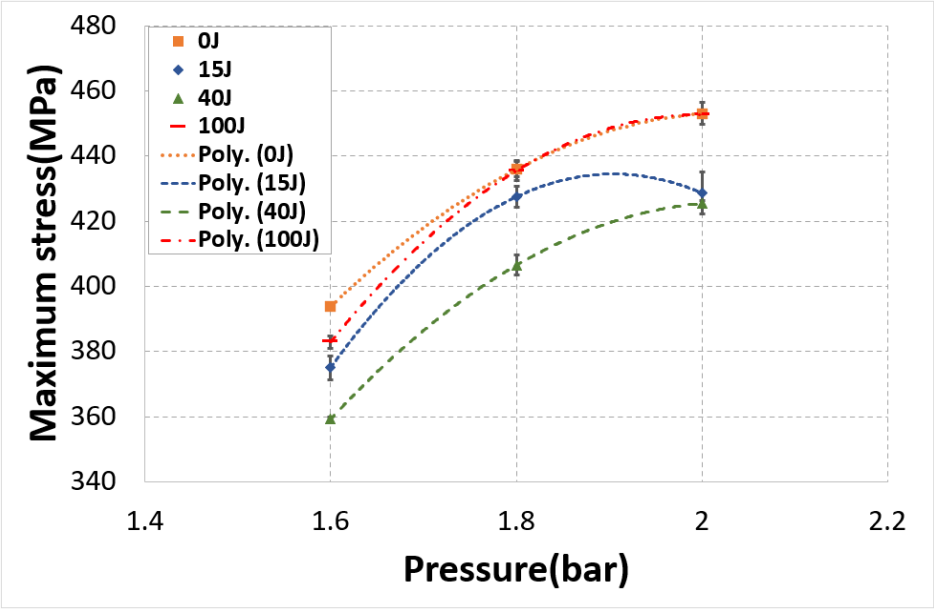
À ce stade, il semble compliqué de conclure de façon générale quant aux liens entre le couplage humidité / température et l'évolution de la résistance et la rigidité du matériau. On peut dès lors supposer qu'il y existe un mécanisme qui vient entraîner ces présentes variations des caractéristiques mécaniques, qui n'est pas uniquement lié au vieillissement hygrothermique et qui a la possibilité d'être contrôlé par les renforts introduits au sein de la matrice époxy. En effet, La première phase d'absorption Fickienne entraine une légère baisse, voire une stabilisation du module et de la contrainte. Ensuite la stabilisation de l'absorption se traduit par une chute importante des propriétés mécaniques jusqu'à environ 1728h de conditionnement (40 jours). Cette variation au niveau des propriétés mécaniques peut être expliquée par l'effet de plastification du matériau suite à la diffusion des molécules d'eau dans le polymère. Cette plastification peut induire une réorganisation de chaînes macromoléculaires et par suite leur mobilité. Enfin la nouvelle phase d'absorption d'humidité correspond à l'augmentation des caractéristiques dynamiques.

Dans le cas d'un composite renforcé avec 0.5% de NTC, une toute petite quantité d'eau absorbée dans le matériau est à l'origine d'une légère chute du module dynamique et de la contrainte maximale, malgré qu'ils augmentent immédiatement à partir du moment où la quantité d'eau absorbée présente une augmentation. En effet, La présence des nanotubes de carbone, qui forment des barrières devant la prise en eau peut ralentir la diffusion de l'eau en premier temps et donc ensuite l'eau arrive aux porosités. Ce phénomène pourrait expliquer les difficultés que rencontrent les molécules d'eau pour pénétrer dans des résines chargées. Plus précisément, la présence d'une fraction massique faible de nanotubes de carbone (0.5% dans ce cas), participe à empêcher la diffusion des espèces réactives et donc à entraver les mouvements des petites molécules au moment de l'absorption d'une toute petite quantité d'eau d'où l'absorption d'une quantité beaucoup plus importante d'eau a entrainé l'amélioration du

comportement du matériau. De ce fait, la nouvelle phase d'absorption non fickienne a participé à la réactivation de la réticulation et a donné lieu à des mouvements beaucoup plus aisés au niveau des petites molécules, ainsi, on note que les propriétés mécaniques montrent une amélioration.



(a) Evolution du module dynamique



(b) Evolution de la contrainte maximale

Fig.V. 9: Évolution des paramètres dynamiques des composites carbone/époxy renforcé par 0.5% de NTC après avoir été soumis à différents temps de vieillissements.

VIII.3. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 1% de NTC

VIII.3.1 Evaluation de l'absorption d'humidité

La courbe représentative de la teneur en humidité (%W) versus la racine carrée du temps en heure (h) est établie dans le but d'évaluer l'absorption d'eau par le composite carbone/époxy renforcé par 1% de NTC, Fig.V. 10.

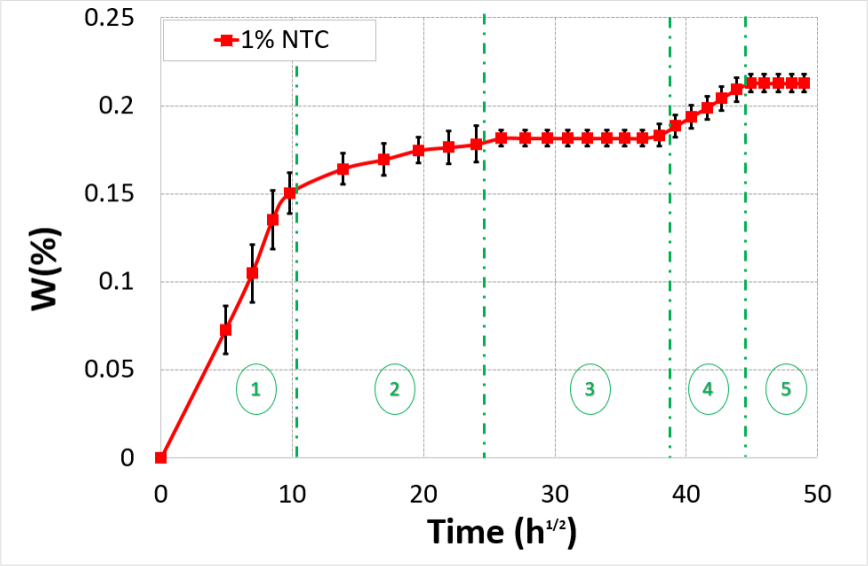


Fig.V. 10: Courbes d'absorption d'eau par le composite carbone/époxy renforcé par 1% de NTC.

Il est important de signaler que ces évolutions suivent une tendance différente de celles que l'on a obtenues avec les échantillons carbone/époxy et ceux renforcés avec 0.5% de NTC, elles peuvent être décrites en termes d'un processus de sorption qui se substitue en cinq phases :

- **De 1 à 4 jours :** Pour la première phase qui se montre du 1èr jour jusqu'à 4ème jour, on note que les courbes d'absorption ont une allure linéaire dans la partie initiale traduisant une augmentation importante de la prise en masse,
- **De 8 à 24 jours :** La deuxième phase est caractérisée par une absorption presque linéaire mais beaucoup plus lente par rapport à la phase 1. La prise en masse converge vers l'apparition d'un pseudo-palier à 0.178%.
- **De 28 à 56 jours :** L'absorption des échantillons atteint la saturation après 28 jours, avec une prise en poids relative de 0.18%.

- **De 60 à 80 jours :** À partir de 1440h (soit 60 jours,) on observe un regain de la prise de masse, les échantillons continuent à absorber de l'eau.
- **De 84 à 100 jours :** une stabilisation de masse de nouveau (un nouveau palier) a été recensée à partir de 84ème jour, la prise de masse atteint un niveau de 0.21%.

VIII.3.2 Évolution des propriétés mécaniques

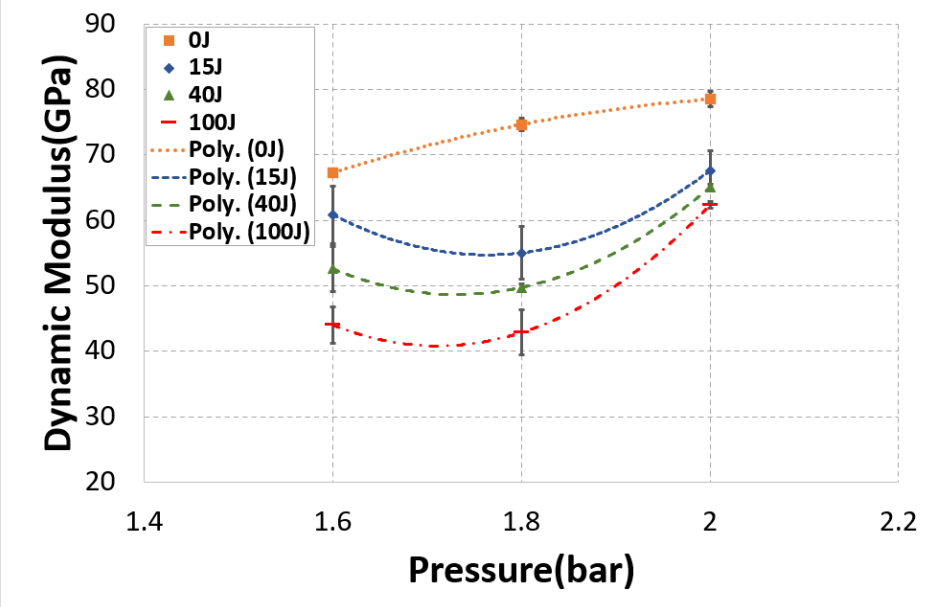
La Fig.V. 11 résument l'évolution des caractéristiques mécaniques issues des essais de compression dynamique sur un composite carbone/époxy renforcé par 1% de NTC, elles présentent l'effet du vieillissement hygrothermique sur l'évolution du module dynamique et de la contrainte maximale (E_d, σ_{max}) à différents intervalles de temps, à savoir 0J,15J, 40J et 100J (J : jours). L'ensemble de ces résultats nous permettent de mieux appréhender le comportement mécanique de notre nanocomposite, tout en révélant des relations entre le taux d'humidité et ses propriétés. En effet, si on prend en considération la dispersion des mesures, on peut constater que les propriétés mécaniques correspondant respectivement à l'ensemble des échantillons impactés à 1.6 bar, 1.8 bar et 2 bar suivent la même évolution en fonction du temps de vieillissement, c'est-à-dire, une diminution continue. On peut noter l'impact direct qu'a l'humidité à la fois sur le module dynamique aussi bien que sur la contrainte maximale. De fait, il devient possible d'observer une corrélation linéaire entre les deux paramètres. Plus le matériau est humide, plus faible seront ses caractéristiques mécaniques. Dans le but d'affiner l'analyse des effets d'humidité et de température, la chute (%) en rigidité (module dynamique) ainsi qu'en résistance (contrainte maximale) en fonction du temps du vieillissement a été calculée pour les trois pressions d'impact appliquées (1.6, 1.8 et 2 bar). Les variations sont exprimées en pourcentage de la valeur initiale, du matériau non-vieilli. Les résultats correspondants sont donnés dans le Tab.V. 1. On remarque que le composite chargé avec 1% de NTC perd entre 20 et 42% de sa rigidité et entre13 et 26% de la valeur de sa résistance maximale juste après 3 mois de vieillissement.

L'augmentation du temps du vieillissement hygrothermique fragilise d'autant plus le matériau étudié jusqu'à ce qu'il arrive à perdre la quasi-totalité de ses propriétés après une période qui s'étend sur plus de 3 mois de conditionnement hygrothermique. En effet, La combinaison d'une température et d'un haut niveau d'humidité participent à réduire les propriétés mécaniques du composite chargé avec 1% de NTC. Le comportement qui traduit la dégradation des composites exposés à des conditions environnementales particulières dont on peut citer l'humidité est

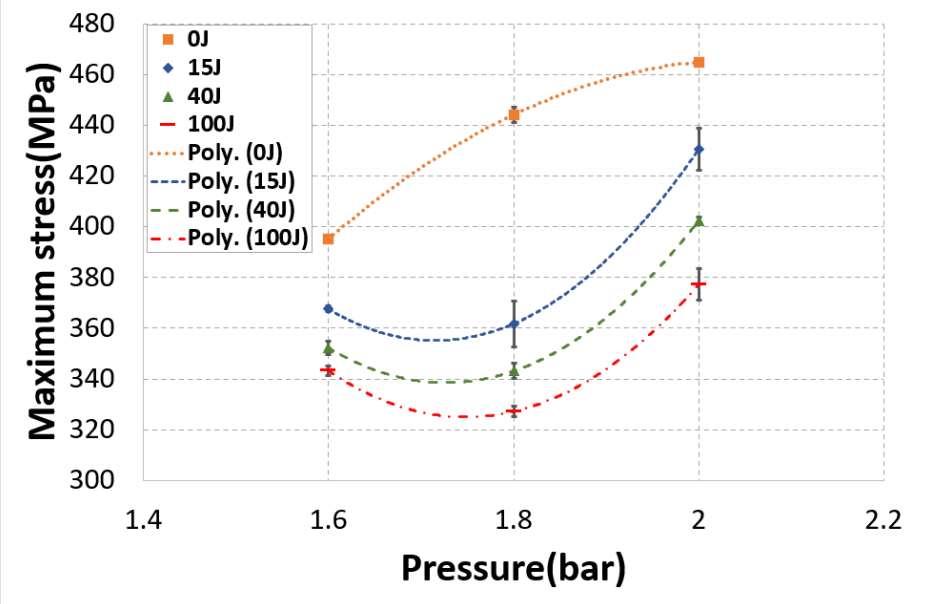
généralement caractérisé par le phénomène d'absorption d'eau. Les molécules d'eau que les nanocomposites absorbent vont entrainer la plastification de la matrice et par conséquent déformer le matériau. Ceci va contribuer à accroître la dégradation et va jusqu'à impliquer une baisse des valeurs du module dynamique ainsi que la contrainte maximale. L'introduction des nanotubes de carbone (1%) semble donc être un paramètre qui accélère le phénomène de dégradation, dans le cas d'un vieillissement hygrothermique.

Tab.V. 1 : Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 1% NTC.

Pression	**Temps de vieillissement**	$\frac{\Delta E_d}{E_d}$***100 (%)**	$\frac{\Delta \sigma_{max}}{\sigma_{max}}$***100 (%)**
1.6 bar	15 Jours	9.55	7
	40 Jours	21.88	10.87
	100 Jours	34.62	13.15
1.8 bar	15 Jours	26.27	18.53
	40 Jours	33.35	22.74
	100 Jours	42.57	26.32
2 bar	15 Jours	13.85	7.37
	40 Jours	17.13	13.43
	100 Jours	20.58	18.85



(a) Evolution du module dynamique



(b) Evolution de la contrainte maximale

Fig.V. 11 : Évolution des paramètres dynamiques des composites carbone/époxy renforcé par 1% de NTC après avoir été soumis à différents temps de vieillissement.

VIII.4.Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 2% de NTC

VIII.4.1 Evaluation de l'absorption d'humidité

Comme pour les cas précédents, nous avons effectué le suivi gravimétrique d'éprouvettes renforcées avec 2% de NTC, Fig.V. 12 L'allure générale des courbes de sorption montre un comportement similaire aux nanocomposites à base de 1% de NTC au cours du temps ou on peut décomposer le comportement en cinq phases successives :

- **De 1 à 4 jours :** Une première phase de diffusion durant laquelle l'eau pénètre dans le nanocomposite et la prise en masse augmente de façon rapide.
- **De 8 à 24 jours :** Une deuxième phase ou la prise en poids augmente d'une manière monotone avec l'apparition d'un pseudo plateau d'environ 0.178%.
- **De 28 à 48 jours :** la masse augmente ensuite légèrement pendant la phase de stabilisation vers un plateau de saturation situé à environ 0.18%, le temps mesuré par gravimétrie pour atteindre la saturation en humidité est de 28 jours et le temps de stabilisation est bien évidemment moins élevé que celui trouvés dans le cas des autres nanocomposites.
- **De 52 à 72 jours :** À partir de 52 ^{ème} jour, une reprise en humidité a été recensée.
- **De 76 à 100 jours :** La masse des éprouvettes conditionnées se stabilise de nouveau vers le 76ème jour. Pour ce nanocomposite, la valeur du nouveau plateau à saturation, est de 0.21%.

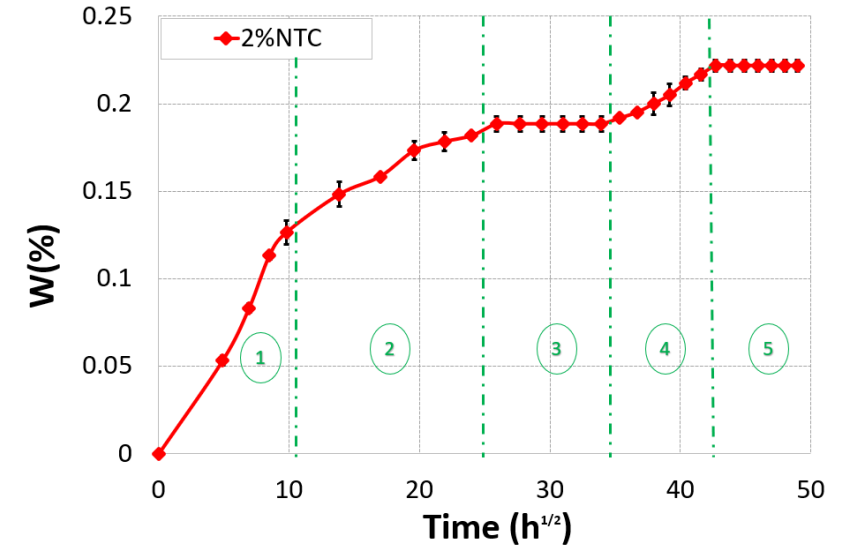


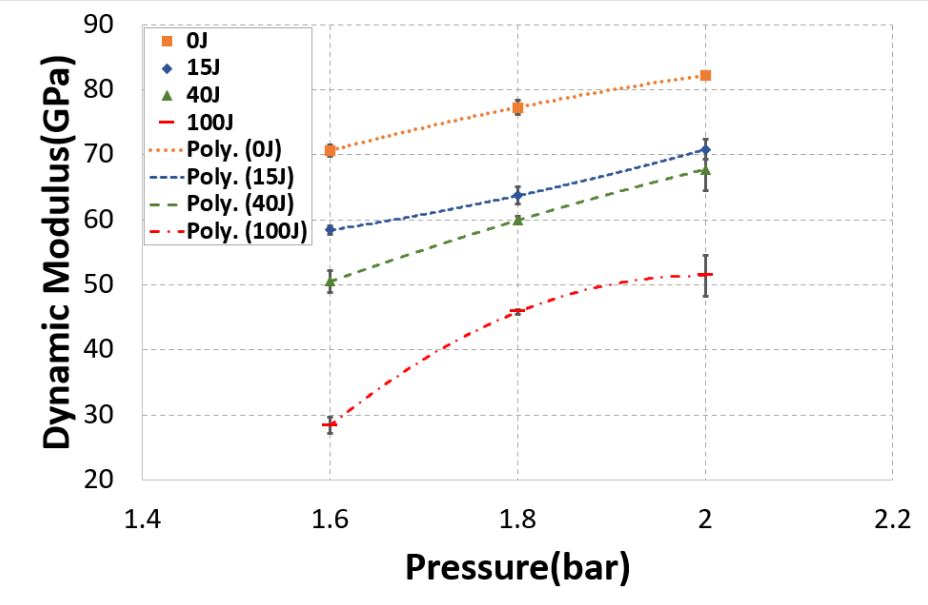
Fig.V. 12 : Courbes d'absorption d'eau par le composite carbone/époxy renforcé par 2% de NTC.

VIII.4.2 Évolution des propriétés mécaniques

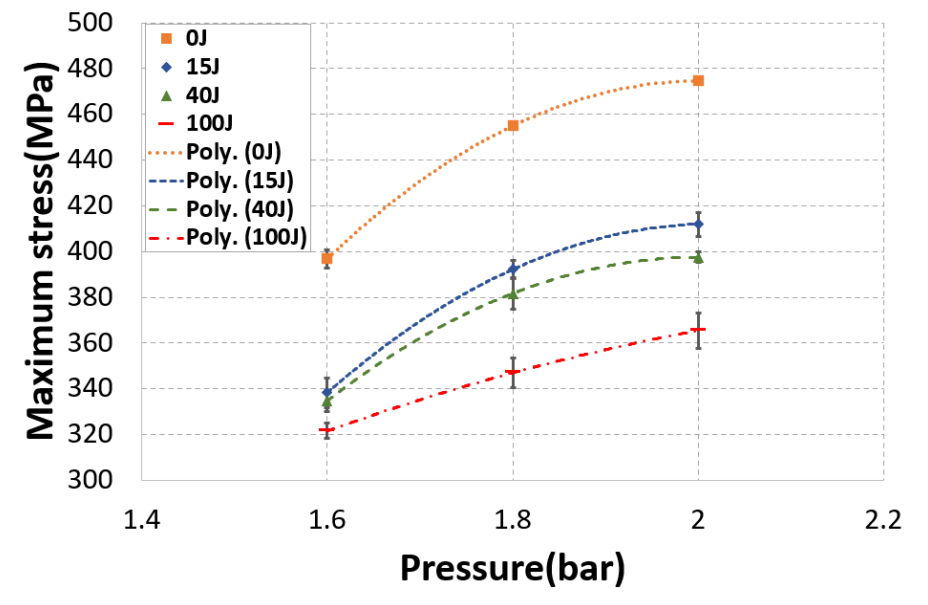
La Fig.V. 13 résument les variations des deux paramètres sujets de l'étude pour différentes durées de vieillissement issues des essais de compression dynamique sur un composite carbone/époxy renforcé par 2% de NTC. On peut noter d'après les résultats que les performances en compression dynamique du composite renforcé avec 2% de NTC montre une forte sensibilité à l'humidité. La cinétique de dégradation a une allure semblable à celle obtenue dans le cas d'un composite renforcé avec 1% de NTC, mais la chute est un peu plus prononcée, surtout dans le cas de la pression la plus élevée (2 bar). Il faut préciser que pour les deux matériaux le processus de dégradation se produit dès les premiers jours d'exposition. Il se distingue par une chute brutale de la rigidité et de la résistance conséquemment à l'augmentation du temps d'exposition au vieillissement. De ce fait, nous avons calculé le taux de réduction des modules mécaniques ainsi que des contraintes maximales à différentes durées de vieillissement pour différentes pressions d'impact. Cette perte en rigidité et en contrainte au cours du temps de vieillissement est illustrée dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Lorsque la saturation est atteinte (100J), la baisse du module mesurée par comparaison avec les valeurs initiales, est autour de 60 %, 41 % et 38% alors que la contrainte maximale a perdu environ 19%, 24% et 23% de ses valeur initiales (à l'état sec) pour les trois pressions respectives 1.6, 1.8 et 2 bar.

Tab.V. 2: Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 2% NTC.

Pression	**Temps de vieillissement**	$\frac{\Delta E_d}{E_d}$***100 (%)**	$\frac{\Delta \sigma_{max}}{\sigma_{max}}$***100 (%)**
1.6 bar	15 Jours	17.31	14.76
	40 Jours	28.5	15.64
	100 Jours	59.83	18.96
1.8 bar	15 Jours	17.56	13.79
	40 Jours	22.46	16.1
	100 Jours	40.7	23.72
2 bar	15 Jours	13.86	13.19
	40 Jours	17.6	16.23
	100 Jours	37.5	22.99



(a) Evolution du module dynamique



(b) Evolution de la contrainte maximale

Fig.V. 13: Évolution des paramètres dynamiques des composites carbone/époxy renforcé par 2% de NTC après avoir été soumis à différents temps de vieillissement.

VIII.5. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 0.5% de GNP

VIII.5.1 Evaluation de l'absorption d'humidité

La Fig.V. 14 illustre l'évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps dans le cas d'éprouvettes renforcées avec 0.5% de GNP. Cette figure montre que les prises de masse des nanocomposites renforcés avec de graphène et des nanotubes de carbone ont une allure assez semblable dans laquelle on peut distinguer 5 phases :

- **De 1 à 4 jours :** Une première phase de diffusion où la prise en masse augmente de façon rapide.
- **De 8 à 24 jours :** Un pseudo plateau commence à se dessiner durant la deuxième phase est la prise en poids atteint 0.162% après 24 jours.
- **De 28 à 48 jours :** Une phase de stabilisation à partir du 28ème jour, la masse augmente légèrement vers un plateau à saturation situé à environ 0.164%.
- **De 52 à 80 jours :** Une troisième phase entre le 52ème et le 80ème jour environ durant laquelle une augmentation progressive de la prise en masse est observée.
- **De 84 à 100 jours :** La masse des éprouvettes vieillis se stabilise de nouveau vers le 84ème jour, pour ce nanocomposite, la prise de masse atteint 0.197% à 100 jours.

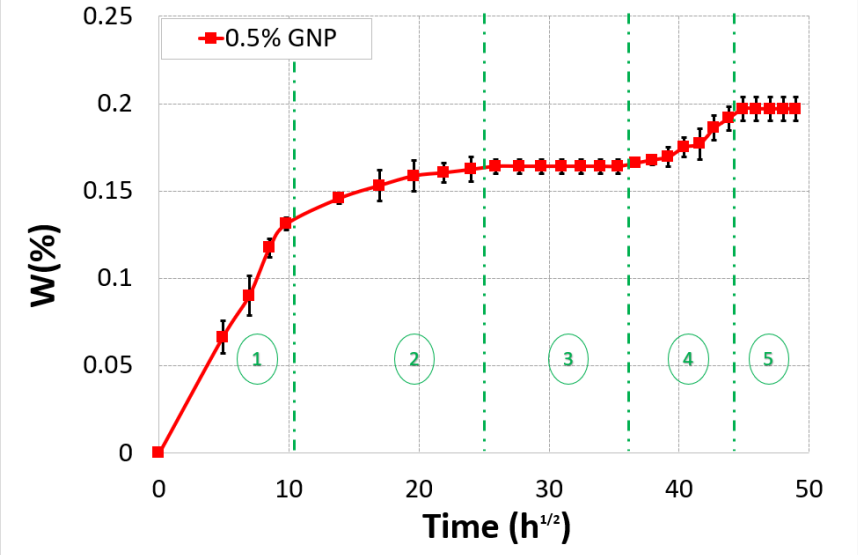


Fig.V. 14: Courbes d'absorption d'eau par le composite carbone/époxy renforcé par 0.5% de GNP.

VIII.5.2 Évolution des propriétés mécaniques

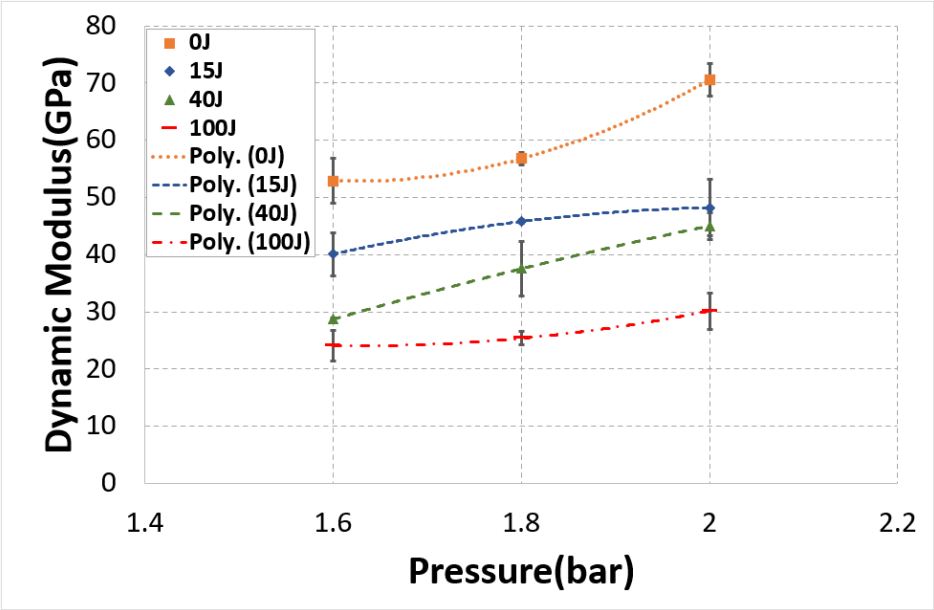
Dans la Fig.V. 15, nous pouvons relever les variations du module dynamique et de la contrainte maximale en fonction de la pression appliquée pour différentes durées de vieillissement dans le cas d'un composite renforcé avec 0.5% de GNP. Nous remarquons aussi que le comportement du nanocomposite à base de graphène, après vieillissement, s'apparente au comportement observé sur celui renforcé par des nanotubes de carbone décrit précédemment. Les éprouvettes montrent une chute de performance liée au conditionnement hygrothermique. En effet, dès les premiers jours, le vieillissement hygrothermique entraine une chute brutale de la rigidité, Ce qui traduit la dégradation des propriétés élastique de ce dernier par l'influence des conditions hygrothermique sous sollicitation dynamique. Cette perte de rigidité semble beaucoup plus sévère que ce qui a été observé dans le cas des nanocomposites à base de NTC.

Cependant, la réduction de la résistance en raison du vieillissement est plus limitée mais toujours très importante. Le Tab.V. 3 synthétise les taux de réduction du module dynamique ainsi que de la contrainte maximale obtenus après 15, 40 et 100 jours de vieillissement hygrothermique. Les éprouvettes qui ont été vieillies pendant 100 jours montrent une grande dégradation à l'instar des autres cas. Pour les modules, les diminutions sont plus importantes et comprises entre 55% et 57%. Pour les contraintes, les diminutions sont comprises entre 4% et 22%.

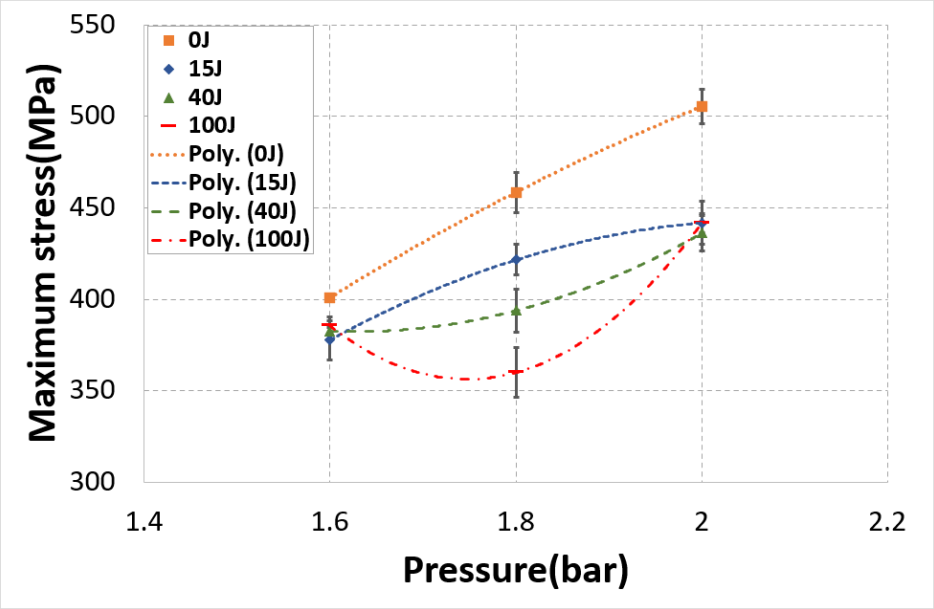
Tab.V. 3: Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 0.5% GNP.

Pression	**Temps de vieillissement**	$\frac{\Delta E_d}{E_d}$***100 (%)**	$\frac{\Delta \sigma_{max}}{\sigma_{max}}$***100 (%)**
1.6 bar	15 Jours	24.27	5.8
	40 Jours	45.75	4.57
	100 Jours	54.5	3.85
1.8 bar	15 Jours	19.32	8.06
	40 Jours	33.88	14.10
	100 Jours	55.32	21.49
2 bar	15 Jours	31.66	12.56
	40 Jours	36.18	13.69
	100 Jours	57.27	12.61

Le très faible taux d'absorption d'humidité par le composite renforcé avec 0.5% de GNP laisse penser que le facteur qui contrôle la chute de performance est la présence des graphènes combiné à l'humidité et la température. Il faut souligner aussi que le matériau composite renforcé avec 0.5% de GNP est plus influencé par le vieillissement hygrothermique par rapport à un matériau renforcé par les nanotubes de carbone de pont de vue rigidité.



(a) Evolution du module dynamique



(b) Evolution de la contrainte maximale

Fig.V. 15: Évolution des paramètres dynamiques des composites carbone/époxy renforcé par 0.5% de GNP après avoir été soumis à différents temps de vieillissements.

VIII.6. Effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement dynamique du composite carbone/époxy renforcé avec 1% de GNP

VIII.6.1 Evaluation de l'absorption d'humidité

La Fig.V. 16 présentent la cinétique d'absorption en eau du composite renforcé avec 1% de GNP. La dispersion sur les mesures est importante, ces écarts de mesures présents quelques soit la phase d'absorption, peuvent être attribués à quelques variabilités dans la microstructure des nanocomposites en augmentant la fraction massique de graphène (distributions des renforts, porosité …). Cependant comme pour les cas présidentes on peut distinguer 4 phases :

- **De 1 à 4 jours :** Une première phase de diffusion qui s'étale du début de conditionnement jusqu'au 4ème jour. Le taux d'humidité augmente rapidement avec le temps d'absorption.
- **De 8 à 24 jours :** L'absorption d'humidité a évidemment ralenti pour atteindre un pseudo palier de saturation avec 0,162% en poids en 24 jours.
- **De 28 à 52 jours :** Dans la troisième phase, la courbe d'absorption d'humidité montre que la diffusion d'humidité du composite atteint l'´équilibre après environ 672 h (soit 28 jours) de vieillissement, pour atteindre le point de saturation avec 0.164% en poids.
- **De 56 à 72 jours :** Une reprise en eau a été observée après 56 jours.
- **De 76 à 100 jours :** La masse des éprouvettes conditionnées se stabilise de nouveau, Ce plateau de saturation est atteint après 76 jours, la valeur du nouveau plateau à saturation, est de 0.187%

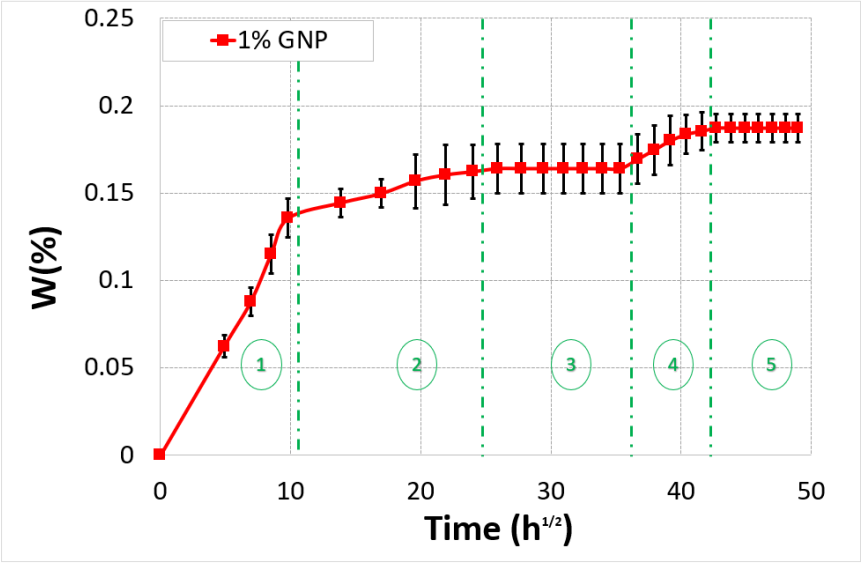


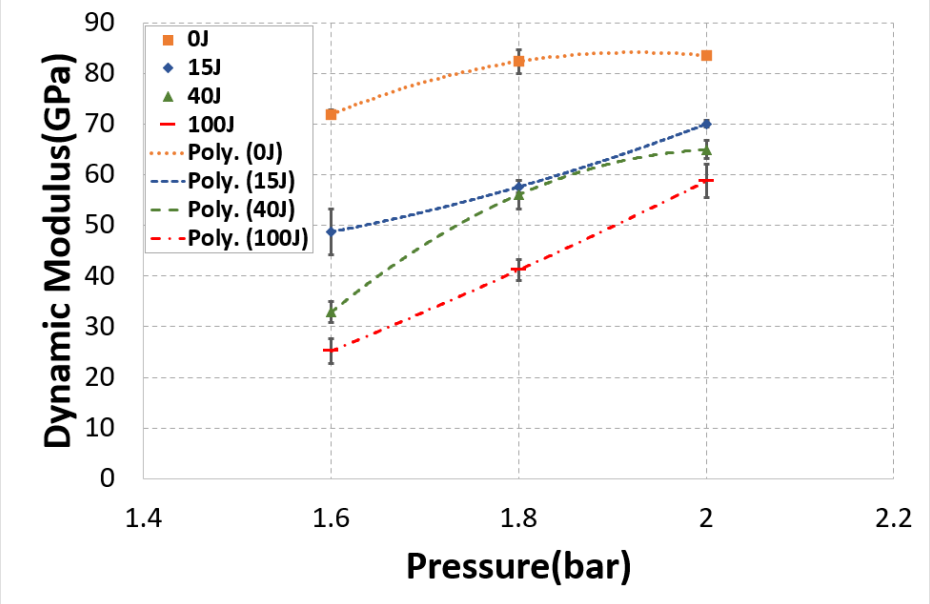
Fig.V. 16: Courbes d'absorption d'eau par le composite carbone/époxy renforcé par 1% de GNP.

VIII.6.2 Évolution des propriétés mécaniques

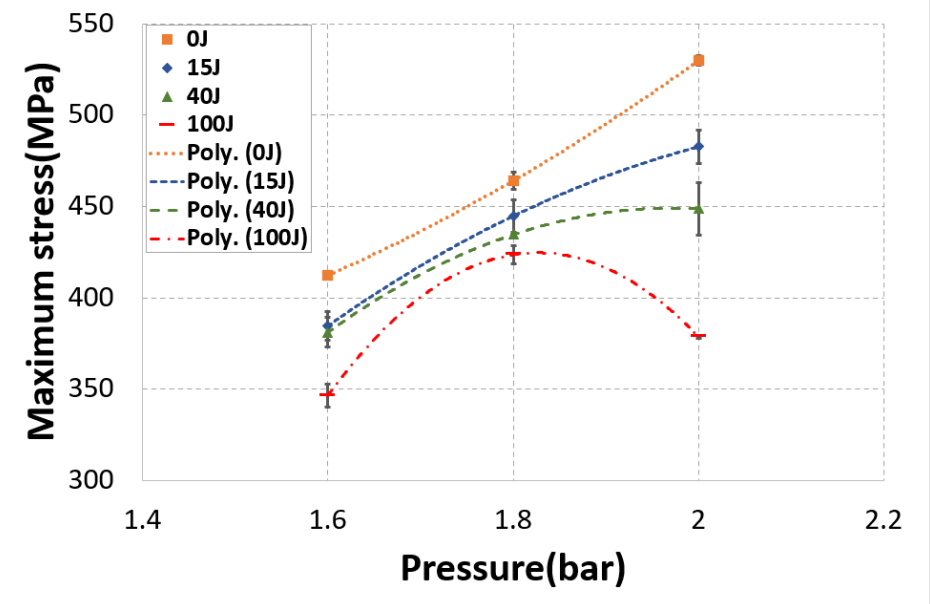
Dans la Fig.V. 17, on peut relever de façon respective, après différentes périodes de vieillissement, les évolutions du module dynamique et de la contrainte maximale, comparés à la valeur à T0 des échantillons composites renforcés avec 1% de GNP. Le vieillissement hygrothermique, semble avoir un effet important sur les caractéristiques mécaniques qui diminuent considérablement dès les premiers jours d'exposition. Les résultats montrent aussi que, le comportement du matériau est fortement affecté par l'augmentation du temps de vieillissement. Les taux de réduction représentant la chute en rigidité et en résistance seront illustrés dans le Tab.V. 4. Les résultats révèlent clairement que les réductions du module sont amplement plus importantes que les réductions de la contrainte maximale. En particulier, Après 100 jours de vieillissement, le module se situe respectivement à moins de 65%,50% et 30% de sa valeur initiale. Pour le cas de la contrainte maximale, la réduction est restée plus faible que 16%, mis à part le cas d'un chargement à 2 bar, le taux de la réduction ayant atteint environ 29%.

Tab.V. 4: Taux de réduction des propriétés mécaniques, cas 1% GNP

Pression	**Temps de vieillissement**	$\frac{\Delta E_d}{E_d}$***100 (%)**	$\frac{\Delta \sigma_{max}}{\sigma_{max}}$***100 (%)**
1.6 bar	15 Jours	32.26	6.69
	40 Jours	54.29	7.56
	100 Jours	64.95	15.95
1.8 bar	15 Jours	30.04	4.16
	40 Jours	31.9	6.35
	100 Jours	49.95	8.72
2 bar	15 Jours	16.12	8.91
	40 Jours	22.21	15.3
	100 Jours	29.62	28.54



(a) Evolution du module dynamique



(b) Evolution de la contrainte maximale

Fig.V. 17: Évolution des paramètres dynamiques des composites carbone/époxy renforcé par 1% de GNP après avoir été soumis à différents temps de vieillissement.

IX. Etude comparative

IX.1. Evaluation de l'absorption d'humidité

La Fig.V. 18 regroupe les suivis gravimétriques des éprouvettes de chaque composite étudié, dont on cite, 0.5% NTC, 1% NTC, 2%NTC, 0.5% GNP et 1% GNP avec les éprouvettes de composite carbone/époxy de référence (0%) pour la comparaison.

La première phase fut assimilée à la diffusion de l'eau au sein du matériau pour les différents types d'échantillons. Plusieurs similitudes sont à noter dans cette première phase pour tous les matériaux ; tous suivent un comportement Fickien caractérisé par une vitesse d'absorption élevée dès le début du cycle. Néanmoins, La diffusion fut retardée à cause de la présence des nanocharges. En effet, on peut noter que la pente de la courbe d'absorption du composite carbone/époxy est légèrement plus prononcée que celles des composites chargés, confirmant ainsi que son coefficient de diffusion est plus important, Fig.V. 18. Ce phénomène a été, lui-même observé par Zou [342] dans le cas des échantillons chargés par des microparticules.

Lors de la deuxième phase, on distingue une stabilisation quant à la prise de masse des échantillons, cependant, les paramètres de l'absorption ne sont pas les mêmes, ils diffèrent d'un matériau à un autre. On notera à titre d'exemple un taux d'humidité à saturation qui peut atteindre plus de 0.19% pour le composite carbone/époxy, tandis qu'il est de 0.18% dans le cas du composite renforcé avec des NTC et d'une valeur de 0.16% pour celui chargé avec des GNP.

La raison majeure pour laquelle on obtient cette variation a pour origine la microstructure du matériau, c'est-à-dire, dans le cas de la matrice époxy, la structure se trouve plus homogène et les volumes libres sont alors percolés. Par conséquent, l'eau a la possibilité de traverser facilement le réseau, occupant les espaces libres existants à l'intérieur du réseau polymérique.

Concernant le type de renfort, la comparaison entre deux composites prouve que le composite carbone/époxy-NTC a la capacité d'absorber plus d'eau que le carbone/époxy-GNP ; cette différence peut être expliquée sans aucun doute par l'utilisation de renforts avec une géométrie et une architecture complètement différente et rappelons que la forme cylindrique des NTC pourraient éventuellement faciliter l'absorption d'une quantité plus importante d'eau.

L'augmentation de la masse a pu être observable après des durées de conditionnement de 50 jours [289], [306], [343]. Quand nous disposons des échantillons non chargés, il faut noter que la prise de masse commence à augmenter à nouveau après 80 jours. En nous référant à Le Huy

[344], la dégradation chimique de la résine époxyde par hydrolyse entraîne une augmentation durable et continue de la masse. De fait, ce phénomène permet de créer des coupures au niveau des chaînes du polymère et on peut détecter la présence de nouveaux groupements polaires capables de se lier avec de l'eau ce qui permet, dès lors, à l'absorption de se poursuivre. En outre, les échantillons chargés permettent de saisir une augmentation quant à la prise de masse après 50 jours et plus précisément entre 52 et 60 jours, hormis dans le cas de 0.5% NTC où on trouve que la reprise en masse a commencé à partir du 84ème jour. A cet égard, Antoon et Koenig [345] ont prouvé que l'attaque hydrolytique s'active mécaniquement au moment où la charge est présente. En effet, les contraintes mécaniques fortes crées par la présence des nanocharges, donnent la possibilité à la dégradation hydrolytique de se produire pour un temps de conditionnement plus court : suite à la présence de nanocharges, la dégradation hydrolytique de la résine s'accélère.

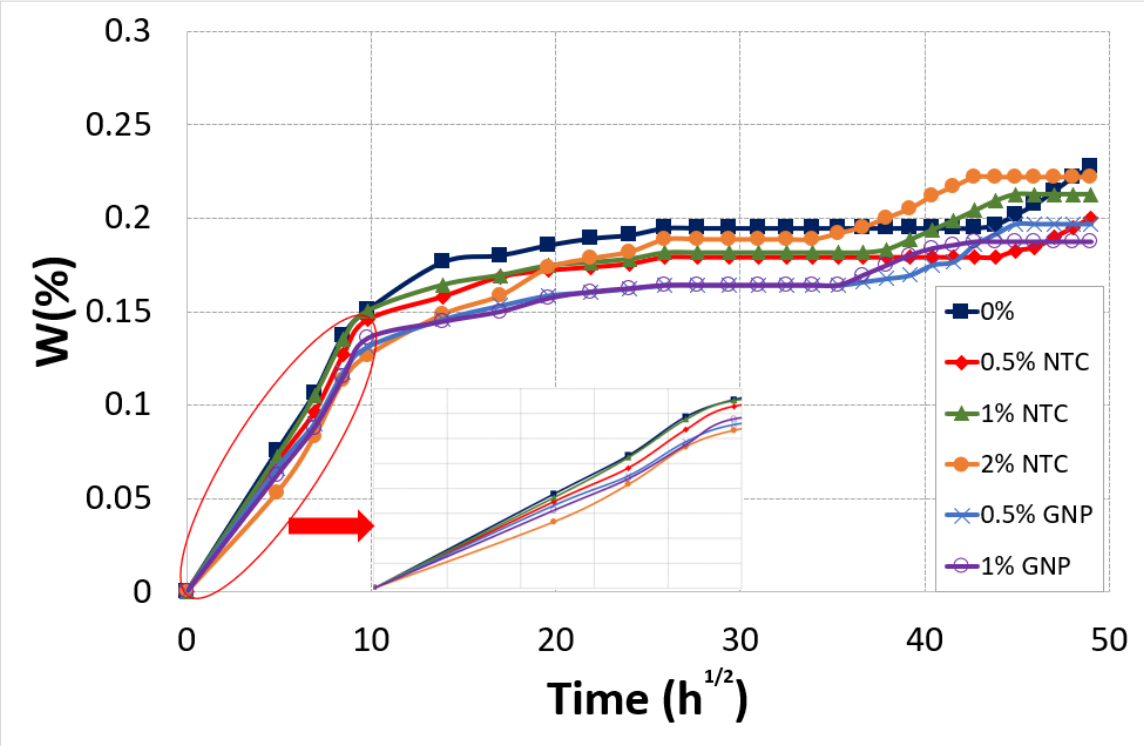


Fig.V. 18: Suivi gravimétrique.

Après 100 jours de conditionnement, on remarque que la prise de masse des échantillons chargés devient saturée. Cependant, la masse des éprouvettes qui sont soit non chargées soit chargées avec 0.5% NTC augmente encore et les essais ne nous permettent pas de prédire le

devenir de cette dernière, si elle va continuer à croître ou bien se stabiliser telles les éprouvettes chargées.

IX.2. Évolution des propriétés mécaniques

Le vieillissement hygrothermique engendre un effet néfaste sur toutes les configurations des matériaux étudiés quel que soit le matériau considéré. En plus, Les propriétés mécaniques font preuve de quelques changements. Nous constatons qu'il y a une perte de rigidité ainsi qu'une baisse importante de la contrainte et par conséquent de la résistance à l'impact.

La Fig.V. 19 illustre à titre d'exemple le module dynamique des échantillons non chargés et chargés pour différentes durées de conditionnement. On peut observer une baisse du module dynamique dans le cas de tous les nanocomposites en les comparant avec le matériau non vieilli. Ces résultats ont montré que les éprouvettes renforcées avec 0.5% NTC présentent la meilleure raideur quel que soit le temps de vieillissement. Par la suite, on distingue le composite non chargé qui a déjà fait preuve, à son tour, d'une bonne résistance par rapport au conditionnement hygrothermique. Cependant, en présence de charges renforçantes (NTC ou GNP), les modules ont tendance à diminuer progressivement au cours du conditionnement. En effet, on note que les modules dynamiques correspondant respectivement aux échantillons impactés à 1.6 bar, 1.8 bar et 2 bar suivent la même tendance en fonction de la durée de vieillissement, c'est-à-dire, une chute brutale et continue à la fois. Il faut par contre signaler que les rigidités sont plus affectées par le conditionnement hygrothermique en présence de graphène que lorsqu'on a affaire à des nanotubes de carbone.

D'autre part, les évolutions des contraintes maximales des différents nanocomposites pour chaque période de vieillissement sont reportées dans la Fig.V. 20. Entre 15 et 40 jours de conditionnement, l'incorporation de 1% de GNP donne lieu à des valeurs de contrainte nettement supérieure que l'on a obtenues par les autres configurations des matériaux déjà testées. Au-delà de cette période, c'est le nanocomposite renforcé avec 0.5% de NTC qui présente les meilleures performances.

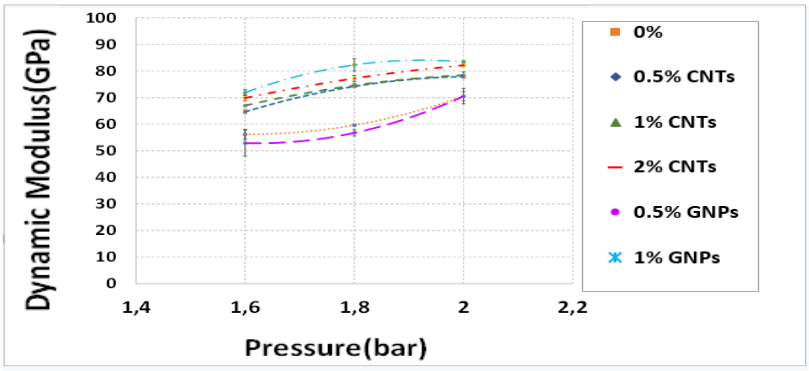
Les contraintes maximales des échantillons non chargés tendent à augmenter légèrement durant les premiers jours, il s'agit presque d'une stabilisation, puis augmentent pour avoir dès lors des caractéristiques tellement proches de celles du composite chargé avec 1% de GNP, et diminuent par la suite.

Les éprouvettes chargées par 1% NTC , 2% de NTC et 0.5% GNP montrent des contraintes maximales, qui baissent de manière significative quelle que soit le temps du vieillissement. De ce fait, on peut noter que les résistances sont plus affectées par le vieillissement hygrothermique dans le cas des nanotubes de carbone que dans le cas de graphène.
Nous constatons une différence importante quant aux caractéristiques mécaniques entre les matériaux chargés et non chargés. Ceci n'est pas vraiment surprenant, comme nous l'avons déjà démontré dans la partie précédente, l'effet de l'introduction des nanocharges est absolument dominant sur les propriétés mécaniques du composite. Le vieillissement hygrothermique de la résine époxy chargée altère beaucoup les propriétés mécaniques du composite de base surtout de point de vue rigidité. Les différences de propriétés semblent trouver leurs explications dans le type et le taux du renfort utilisé dans les procédés de mise en forme du composite.

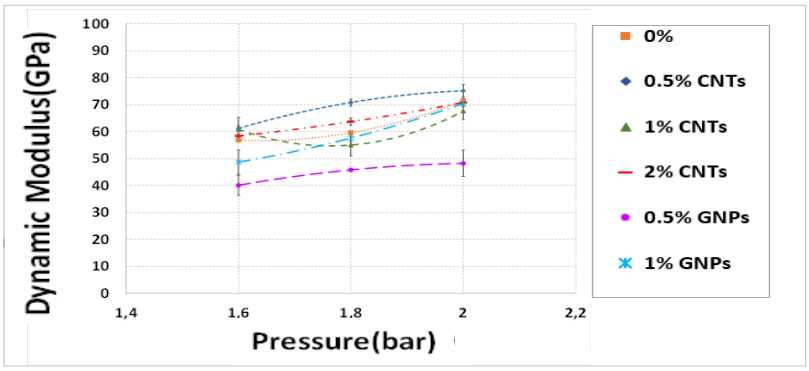
Ces résultats étaient à priori inattendu, malgré que le composite carbone/époxy absorbe l'eau en plus grande quantité et à une vitesse plus importante que les échantillons chargés il s'avère que l'effet plastifiant résultant de la présence de H_2O ainsi que le processus d'hydrolyse est beaucoup plus rapide en présence des nanocharges ce qui entraine une perte importante et continue de propriétés mécaniques du matériau. En effet, les pertes de propriétés mécaniques dans les systèmes époxy/nanocharges sous l'effet d'un conditionnement humide peuvent résulter de différents phénomènes. Les cycles de vieillissement hygrothermique provoquent des évolutions réversibles (plastification) et des dégradations irréversibles (hydrolyse) du composite carbone/époxy à base des nanocharges.

les échantillons chargés vont subir des contraintes différentielles dues à la plastification de la matrice dès les premiers jours de conditionnement ce qui va engendrer la décohésion des interfaces époxydes/nanocharges [346][347][348].

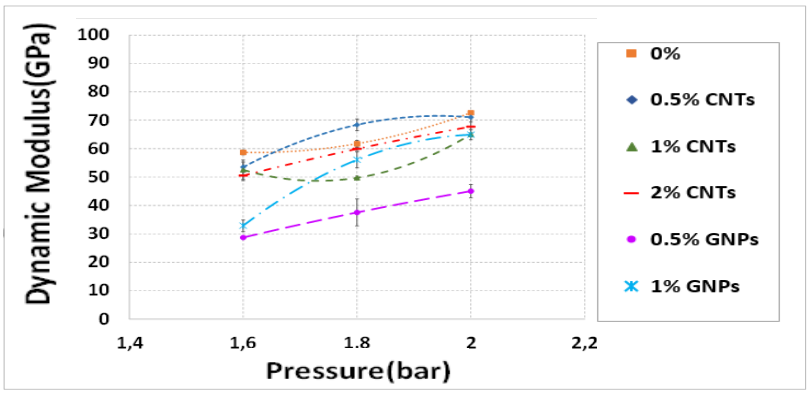
D'autre part, Antoon et Koenig [345] ont montré que l'hydrolyse est accélérée par les contraintes mécaniques présentes à l'interface charge/matrice, ce qui permet à la dégradation hydrolytique d'avoir lieu pour un temps de conditionnement plus court. L'introduction des nanocharges semble donc être un paramètre critique qui entrainant l'accélération du phénomène de dégradation, dans le cas d'un vieillissement hygrothermique. Cependant, il faut noter que l'absence des nanocharges ou l'introduction d'une faible fraction massique (0.5% de NTC dans notre cas) permet de retarder la dégradation des composites au cours du conditionnement, mais ne la supprime pas.



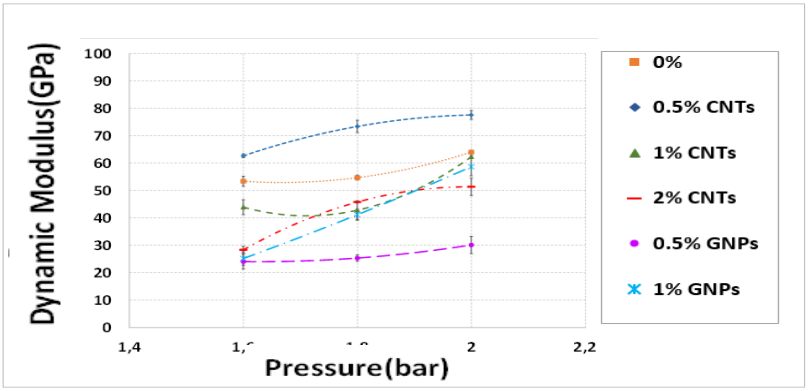
(a)T=0 Jour



(b)T=15 Jours



(c)T=40 Jours



(d)T=100 Jours

Fig.V. 19 Evolution des modules dynamiques des différents nanocomposites pour chaque durée de conditionnement.

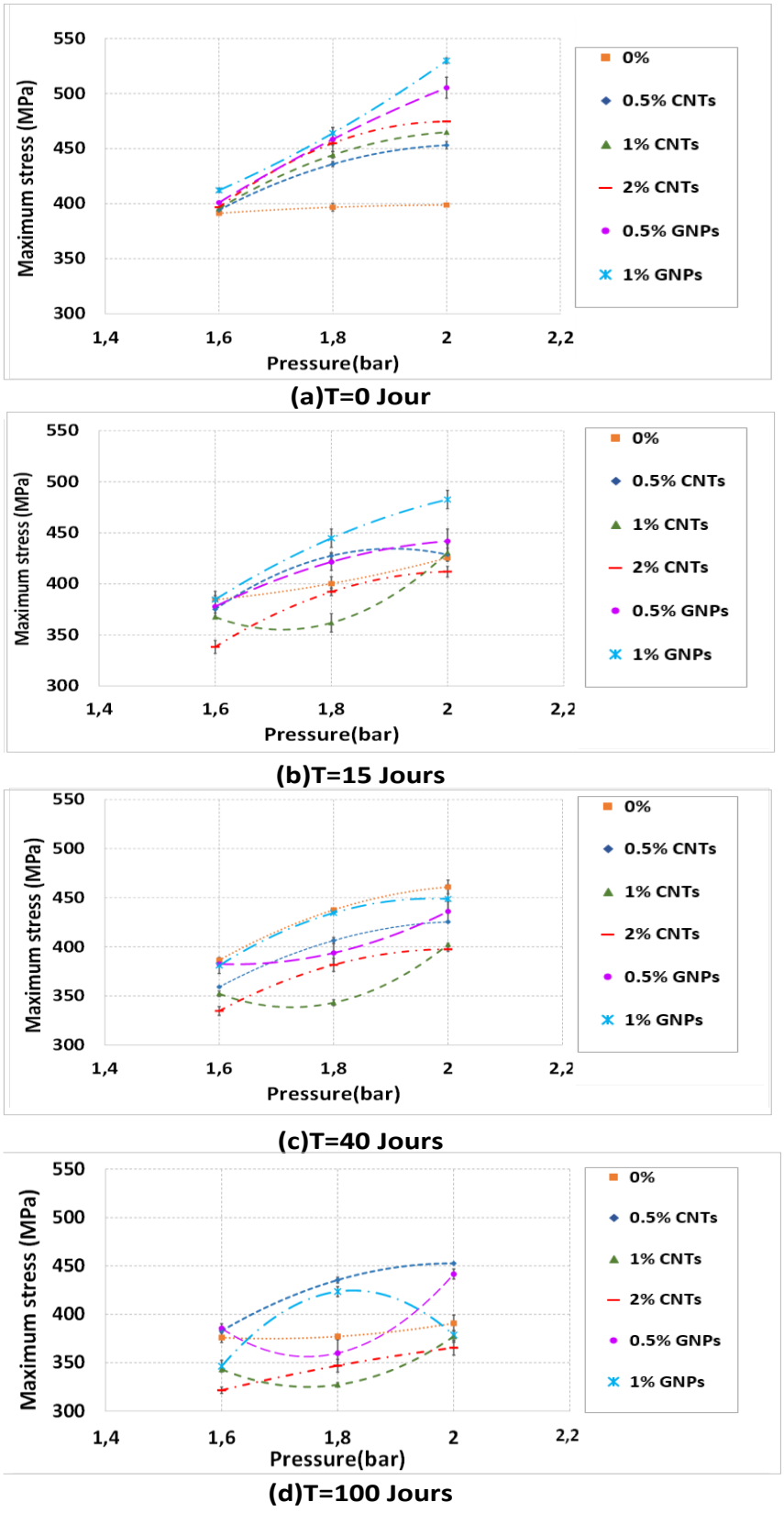


Fig.V. 20 Evolutions des contraintes maximales des différents nanocomposites pour chaque durée de conditionnement

X. Conclusion

Dans le cadre de ce dernier chapitre de notre étude, les effets du vieillissement hygrothermique sur le comportement mécanique en compression sous régime dynamique des différents nanocomposites ont été évalués. De ce fait, un composite carbone/époxy renforcé par des nanocharges a été étudié pendant son conditionnement en état d'humidité et température aussi tout en adoptant une méthode de conditionnement unique à 60°C et 80% HR. La toute première étape du travail consistait à déterminer comment et à quelle vitesse chaque matériau absorbe de l'eau, puis quantifier l'influence de ce vieillissement sur ses différentes propriétés lors d'un chargement dynamique. Le but étant de trouver le taux optimal de nanocharge qui présente un compromis entre les propriétés mécaniques et la bonne résistance vis-à-vis le vieillissement hygrothermique. La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus pour ces différents types de matériau nous a donné la possibilité de mettre en évidence l'effet du vieillissement hygrothermique d'une part et l'impact des nanocharges d'autre part. Il s'est avéré que, pour différentes vitesses de déformation, le vieillissement a un impact fort sur le comportement mécanique global de différents nanocomposites testés. La mesure selon laquelle l'eau et la chaleur vont affecter les performances du composite est dépendante (a) du volume d'eau que le composite a absorbé (b) du temps d'exposition à la chaleur et à l'humidité et (c) du type ainsi que du taux de nanocharges employées comme renfort de matrice. Les principaux résultats de ce chapitre sont explicités ci-dessous :

- La cinétique d'absorption de l'humidité et son impact sur les propriétés mécaniques des différents nanocomposites ont été étudiés. Pour ce faire, on a pesé les échantillons des nanocomposites d'une façon régulière au cours du conditionnement (chaque 24h pendant les 4 premiers jours et ensuite chaque 96h jusqu'à la fin du conditionnement). Les résultats que l'on obtient nous montrent que la cinétique d'absorption est de type Fickienne pendant les tous premiers temps du processus, mais sur à long terme, elle ne l'est plus, ceci est peut-être dû à une dégradation irréversible des matériaux ayant pour type lixiviation ou hydrolyse. La dégradation chimique que subit la résine époxyde par hydrolyse est à l'origine d'une augmentation continue de la masse. En plus, l'allure qui montre la prise de masse des échantillons chargés semble cependant différente ; la diffusion est assurément retardée en présence de la charge. En effet, la cinétique qui correspond à l'absorption pour les matériaux chargés fait preuve de l'apparition d'un

nouveau palier de saturation ceci met en exergue le rôle joué par les nanocharges lors du processus d'absorption.

- Pour un composite carbone/époxy, les résultats ont montré que ses propriétés mécaniques (module dynamique /contrainte maximale) ne sont pas altérées à court terme (jusqu'à 40 jours), au contraire elles sont améliorées. Cependant, après une longue exposition (100 jours), on peut noter une dégradation du comportement.
- Dans le cas d'un composite renforcé avec 0.5% de NTC, une faible diminution des propriétés mécaniques a été observée pour un temps cours de vieillissement ($\leq$ 40 jours). Après ce temps de vieillissement, on remarque une légère augmentation des propriétés mécaniques. Cette augmentation est nettement observée pour le module et la contrainte maximale et essentiellement pour un temps de vieillissement plus au moins long (100 jours).
- Finalement, Les essais de compression dynamique menés sur des échantillons chargés respectivement avec 1%NTC, 2%NTC, 0.5% GNP et 1%GNP ont révélé que le vieillissement hygrothermique s'est montré plus sévère pour le composite chargé que pour celui non chargé. En présence de nanocharges, les modules et les contraintes diminuent progressivement avec l'augmentation du temps d'exposition au vieillissement par contre son influence est plus marquée sur la rigidité que la résistance pour les composites à base de graphène. Ces résultats montrent que les interfaces matrice/nanocharge jouent donc un rôle important sur la dégradation du matériau au cours d'un conditionnement hygrothermique et que cette dégradation dépend fortement de la nature et le taux de ces nanocharges.

L'effet de l'humidité et de la chaleur sur les propriétés des composites à base des nanocharges est une question importante et c'est pourquoi des études complémentaires sont nécessaires. Afin d'approfondir ce travail, il serait souhaitable de prolonger cette étude dans plusieurs directions :

- Effectuer différentes observations par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le dessein de déterminer les causes et les origines de ce comportement.
- Suivre avec précision la cinétique d'endommagement causés par le vieillissement hygrothermique pour différents matériaux étudiés.
- Etudier l'effet du conditionnement hygrothermique dans des conditions d'humidité et de température variée et en particulier à des températures inférieures à la Tg.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

De nos jours, l'industrie de pointe telle que l'aéronautique et aérospatial fait face à un marché très concurrentiel. Le coût d'exploitation des équipements ou des structures employés est la limitation principale. Dans le but de réduire ce coût, on peut intervenir sur plusieurs paramètres mais le plus intéressant est la réduction du poids des structures.

Actuellement, les matériaux composites à base de fibre de carbone constituent la solution la plus appréciée et primée. Afin de pousser plus loin cette approche, et de rechercher plus de performances mécaniques, nous nous sommes intéressés à un composite carbone/époxy dopé par des nanocharges (les nanotubes de carbone (CNT) et les nanofeuillets de graphène GNP). Ce choix technologique est justifié par l'amélioration des performances statiques et dynamiques pour un taux de nanocharges très faible.

Le composite dopé avec des nanocharges (nanocomposite) offre d'autres atouts par rapport aux solutions composites traditionnelles. On peut notamment parler d'une meilleure résistance à l'endommagement sous des sollicitations dynamiques. Toutefois, les nanocomposites peuvent être très sensible à son environnement, en particulier au vieillissement hygrothermique qui peut réduire les caractéristiques mécaniques mais, malgré cela, les nanocomposites demeurent avantageux pour différentes applications. Ainsi la maîtrise du comportement mécanique des nanocomposites, tout en prenant en considération les conditions de dégradation d'origine environnementale est une donnée cruciale pour les concepteurs des structures composites dédiées aux applications civiles et militaires.

Le défi surmonté à travers ce travail de thèse était la recherche d'un taux optimal de nanocharge qui présente un compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance au vieillissement hygrothermique. De fait, les propriétés obtenues à travers l'étude des nanocomposites carbone/époxy renforcées par deux nanocharges différentes (nanofeuillets de graphène et nanotubes de carbone) ont été présentées et comparées. Nous avons opté pour le choix de deux types de nanocharges présentant une compositions chimiques pareilles (basé sur le carbone pur) mais deux géométries différentes (2D pour les GNP et quasi-1D pour les NTC). Toutefois, on a préparé, séparément, deux séries de nanocomposites à matrice époxy dans les mêmes conditions tout en utilisant des fractions massiques communes (0.5%, 1% et 2 %) pour pouvoir mener une étude comparative concernant les deux systèmes de nanocomposites (composite-GNP et composite-NTC), dans le dessein de comprendre et étudier à quel point ces différentes nanocharges sont efficaces pour renforcer un composite carbone/époxy.

Dans la première étape de ce travail (chapitre 3) nous nous sommes intéressés à la caractérisation du comportement dynamique d'un matériau composite carbone/époxy renforcé par différents types et taux de nanocharges (NTC et GNP) lors d'un chargement hors-plan. Dans la première partie de ce chapitre, une campagne expérimentale a été menée, des échantillons de forme prismatique (13x13x8 mm) ont été préparés pour réaliser des essais de compression dynamique hors plan à différentes vitesses de déformation associées à des pressions d'impact fixes (2, 3 et 4 bars). L'analyse de l'évolution des différentes courbes montrent que les différents matériaux exposent presque la même tendance et que le comportement de chaque matériau est très sensible à la vitesse de sollicitation. Ainsi, afin d'avoir une idée plus claire sur l'impact produit par l'introduction des nanoparticules, les propriétés dynamiques d'une série d'échantillons impactés ont été étudiées. Nous nous sommes référés à l'analyse de plusieurs paramètres en particulier le module dynamique (E_d) et la contrainte maximale (σ_{max}). L'analyse des résultats montre que le module dynamique augmente avec l'augmentation de la fraction massique des nanocharges (NTC ou GNP). Nous avons démontré que les meilleures propriétés de point de vue rigidité sont obtenues pour les composites dopés par 1% GNP et 2% GNP. A cet égard, on peut souligner que le renforcement de type graphène procure au composite une meilleure rigidité dépassant celle donnée par un composite à base des nanotubes de carbone lors d'un chargement hors plan. Dans le cadre de l'étude de l'évolution de la contrainte seuil, il était évident que l'incorporation des nanocharges n'exerce pas un effet important sur celle-ci (un gain compris entre 3% et 5%). En effet, les résultats obtenus par le microscope optique numérique (kayence) et au microscope électronique à balayage (MEB) nous permettent de confirmer cette amélioration du comportement. D'abord, il serait fondamental de mentionner que les différents nanocomposites que l'on a soumis à des pressions élevées de 2, 3 et 4 bar n'ont pas fait l'objet d'un endommagement macroscopique. Par contre, cela ne nie pas la présence de dommages sur le plan microscopique aussi bien que le phénomène de plasticité, alors il a été essentiel de réaliser des photographies pour les échantillons post impact pour des composites carbone/époxy et composites avec des nanochargés soumis à une pression de 4 bars en vue de procéder à un comparatif sous les mêmes conditions. Il convient de dire que les renforts exercent un effet important, ils participent à atténuer l'endommagement microscopique au niveau des composites, en plus, quand la fraction massique de renforts augmente elle est à l'origine d'une consolidation de l'interface fibre/matrice ainsi que des délaminages qui s'avèrent moins importants. Pourtant, c'est sous l'effet de cette augmentation de la fraction massique qu'une élévation progressive survient au niveau de la viscosité de l'époxy et plus particulièrement quand on ajoute les graphènes et cela nous permet de trouver une explication

pour les porosités relevées au niveau des échantillons chargés. Il faut, par la suite, arrêter notre attention à la quantité de cette porosité qui ne s'avère pas vraiment importante pour pallier à l'effet amélioratif provoqué par l'ajout de nanocharges dans le présent cas qui correspond à un chargement dynamique hors plan. Dans la deuxième partie, nous nous sommes penchés sur l'étude de la modélisation numérique par la méthode des éléments finis et en utilisant le code de calcul Abaqus/Explicit. La modélisation FE nous a permis de mettre en place un modèle des barres de Hopkinson qui se distingue par la prise en compte des paramètres relevés à partir des essais expérimentaux ayant pour dessein de représenter d'une façon nette et fidèle les variantes conditions des différents essais. La confrontation des résultats du modèle EF avec ceux de la campagne expérimentale ont montré une bonne adéquation et par la suite la validation modèle numérique.

Dans la partie suivante de notre travail (chapitre 4), on s'intéressera à l'étude et la modélisation de l'effet de la vitesse de déformation sur les mêmes types des matériaux que nous avons testés antérieurement. Nous changerons néanmoins la direction de chargement. Cela impliquera donc le passage d'un chargement hors plan à un chargement dans le plan. L'objectif est de vérifier l'impact que peut avoir la direction de sollicitation sur le comportement dynamique d'une part, et la cinétique d'endommagement des matériaux d'autre part. Nous tâcherons également de voir si l'on rencontrera le même effet de l'ajout des nanocharges. La première section de ce chapitre se résume en une étude expérimentale afin d'investiguer le comportement dynamique des matériaux de l'étude. Il faut savoir que différents types d'éprouvettes (Composite de référence, Composite+NTC et composite+GNP) avec différents taux de renfort (0%, 0.5%, 1% et 2%) ont été découpées et sollicitées dans leur plan (parallèle aux plis) en état de compression dynamique sous de diverses pressions d'impact (1.4, 1.6, 1.8 et 2 bar). Il est à noter que dans ce chapitre, nous avons veillé à rendre compte de l'impact exercé par les différentes nanocharges (CNT et GNP) après leur incorporation, sur tous les paramètres définissant le comportement dynamique des composites carbone/époxy : la rigidité, la contrainte maximale, la tenue à l'impact et la cinétique de l'endommagement. L'analyse des résultats nous a permis de déduire que le nanocomposites à 1% de GNP exhibe des propriétés optimales de point de vue rigidité, pour les différentes pressions appliquées. Nous pouvons relever aussi que les NTCs sont susceptibles, à partir d'un taux massique beaucoup plus faible (0.5 wt.%), de donner lieu à une rigidité importante et que l'ajout d'une fraction massique de 2% NTC a permis même d'avoir des valeurs de module qui avoisinent celles données par 1% de GNP. Toutefois, il faut souligner qu'après avoir introduit une faible fraction de graphène (0.5% ici) ou avoir augmenté la fraction

jusqu'à 2% dans la matrice époxy, il s'ensuit une nette dégradation de la rigidité. Le phénomène peut être dû à l'homogénéité insuffisante de la dispersion ou de l'orientation des GNP dans la matrice polymère. En effet, les agglomérats de GNP peuvent altérer les propriétés mécaniques de la matrice polymère entraînant des anomalies et des défaillances. Les mêmes observations ont été relevées pour la contrainte maximale. Il serait judicieux de rappeler que les nanocomposites présentent des contraintes seuils importantes comparées à celles des composites carbone/époxy, sauf dans le cas de 2% de GNP du fait que ces contraintes en question diminuent. Les résultats ont notamment démontré l'efficacité distinctive du graphène en tant que renfort pour le composite carbone/époxy par rapport aux nanotubes de carbone quant à l'amélioration de la contrainte maximale. En effet, les valeurs les plus élevées sont obtenues respectivement pour les fractions massiques 0.5wt.% et 1wt.% de GNP. Ces résultats confirment ceux obtenus suite aux essais de compression dynamique et soulignent donc une meilleure résistance à l'impact. Néanmoins, il est important de signaler que la porosité que montre le 0.5wt.% de GNP n'est pas sans avoir un impact net sur la rigidité du matériau mais non pas sur la contrainte, en particulier sur la résistance à l'impact. En s'appuyant sur les images de la caméra rapide, on peut affirmer que l'introduction des nanocharges a nettement contribué à l'amélioration de la résistance aux dommages du composite de référence et le retardement de l'initiation de l'endommagement macroscopique. On peut ainsi déduire qu'il existe une très forte adhésion interfaciale entre la matrice époxy et les nanocharges et par conséquent une bonne liaison interfaciale avec les fibres de carbone ce qui donne lieu à l'amélioration de la résistance à l'impact. En établissant cette comparaison, il a été confirmé que la gravité des macro-dommages se réduisait nettement à chaque pression d'impact et que les caractéristiques dynamiques du composite étaient améliorées dès l'ajout de nanocharges. En effet, les éprouvettes avec 1wt.% NTC, 2wt.% NTC et 0.5wt.% GNP testées à 1,8 bar ont montré un retour élastique avec une faible déformation plastique et celles avec 1 % GNP a présenté un retour élastique même pour la pression la plus élevée ce qui se traduit par l'absence de dommage macroscopique.

Cette étude nous amène, dans ce contexte à mettre en valeur à quel point les nanocharges (NTC et GNP) sont efficaces et l'intérêt que procurent les résultats obtenus qui nous donnent l'aptitude d'affirmer que l'intégration de chaque nanocharge au niveau du composite carbone/époxy s'est concrétisé sous forme d'augmentations importantes des propriétés des nanocomposites quand on le compare avec les propriétés dynamiques ainsi que la cinétique d'endommagement du composite carbone/époxy. Ces nouveaux nanocomposites font preuve

de propriétés tellement améliorées même à de faibles fractions massiques de nanocharges. Ces propriétés remarquables donnent la possibilité d'élargir leurs champs d'applications dans les domaines de l'industrie. En revanche, à part le chargement dynamique, ces nanocomposites peuvent être confrontés à des conditions environnementales sévères. Ainsi il est fondamental de bien identifier le comportement de ces matériaux non seulement sous des charges mécaniques mais également sous des effets environnementaux.

Compte tenu de toutes ces données, la dernière partie de notre travail (chapitre 5) ciblait l'étude des effets du phénomène de vieillissement hygrothermique sur le comportement des différents nanocomposites sollicités à des taux de déformation élevés. Dans la première partie, le vieillissement des nanocomposites s'est fait à une température de 60°C et une humidité relative de 80% pour différentes périodes de temps (15, 40 et 100 jours). La prise de masse a été suivie au cours du temps par pesée et la teneur en eau globale ($W\%$) a été présentée en fonction de la racine carrée du temps afin de garantir une conformité avec les modèles classiques de diffusion. Tous les résultats pour les conditions d'humidité relative montrent que la cinétique d'absorption est conforme au modèle de Fick aux premiers temps du processus d'autant plus que toutes les courbes atteignent un seuil de saturation. Il faut cependant préciser que les paramètres de l'absorption diffèrent selon le matériau. Par exemple, le composite carbone/époxy peut avoir un taux d'humidité à saturation supérieur à 0.19% alors qu'il est de 0.18% pour le composite renforcé avec des NTCs ou encore une valeur de 0.16% pour celui chargé avec des GNPs. Ensuite, on peut également constater une déviation de ce comportement Fickien et une deuxième phase d'absorption commence à se dessiner. Le phénomène pourrait s'expliquer par une dégradation irréversible des matériaux de type lixiviation ou hydrolyse. Cela dit, la dégradation chimique de la résine époxyde par hydrolyse est suivie systématiquement d'une augmentation continue de la masse. Il faut toutefois souligner que l'allure de la prise de masse des échantillons chargés diffère du fait que la cinétique d'absorption laisse voir un nouveau palier de saturation et donc met en relief le rôle joué par les nanocharges dans le processus d'absorption.

Certes, le vieillissement hygrothermique a un impact négatif sur toutes les configurations des matériaux étudiés et ce, pour n'importe quel matériau considéré. Concernant les propriétés mécaniques, l'on peut également constater des changements, particulièrement une perte de rigidité et une baisse importante de la contrainte, voire de la résistance à l'impact. Nous pouvons également relever une baisse du module dynamique pour toutes les configurations par rapport au matériau vierge. Les résultats soulignent les meilleures rigidités dans les éprouvettes

renforcées avec 0.5% NTC et ce, quel que soit le temps de vieillissement. L'on peut aussi constater une bonne performance vis-à-vis du conditionnement hygrothermique pour le composite non chargé. En revanche, en présence de charges renforçantes (NTC ou GNP), les modules diminuent progressivement au cours du conditionnement. En effet, les modules dynamiques correspondant respectivement aux échantillons impactés à 1.6 bar, 1.8 bar et 2 bar montrent une tendance similaire en fonction de la durée de vieillissement, ce qui signifie une chute brutale et continue. Il est aussi à signaler que le conditionnement hygrothermique affecte davantage la rigidité du graphène que celle des nanotubes de carbone. Nous avons par ailleurs procédé à une étude des évolutions des contraintes maximales de différents nanocomposites pour chaque période de vieillissement. Pour une période entre 15 et 40 jours de conditionnement, l'introduction de 1% de GNP a pour conséquence que les valeurs de contrainte se distinguent nettement, en termes de supériorité, de celles obtenues par les autres configurations des matériaux testés mais, au-delà de cette période, c'est le nanocomposite 0.5% NTC qui présente les meilleures performances. Concernant les échantillons non chargés, la contrainte maximale augmente légèrement dans les premiers jours puis augmente pour avoisiner celles du composite chargé avec 1% de GNP, et diminuent par la suite. Pour les éprouvettes renforcées par 1%, 2% de NTC et 0.5% GNP, elles présentent une contrainte maximale qui diminuent de manière significative quelle que soit la durée du vieillissement. A la lumière de ces résultats, on peut déduire que les résistances sont plus affectées par le vieillissement hygrothermique dans le cas des nanotubes de carbone que dans le cas des graphènes. Il faut savoir que ce ne sont pas les résultats escomptés bien que le composite carbone/époxy montre une absorption d'humidité plus importante en termes de quantité et de vitesse que les échantillons chargés, il est clair que les nanocharges accélèrent l'effet plastifiant de l'eau ainsi que le processus d'hydrolyse et que les échantillons chargés présentent une plus grande sensibilité à la température ce qui a pour conséquence une perte importante et continue de propriétés mécaniques du matériau. Pour conclure, il apparaît que l'introduction des nanocharges est un facteur déterminant dans l'accélération du phénomène de dégradation, dans le cas d'un vieillissement hygrothermique. Il est néanmoins important de souligner que l'absence des nanocharges ou l'introduction d'une faible fraction massique (0.5% de NTC dans notre cas) a pour conséquence le retardement du processus de dégradation des composites au cours du conditionnement sans pour autant l'éviter.

PERSPECTIVES

Malgré le fait que cette étude ait pu mettre en relief l'impact de l'intégration des nanocharges sur certaines propriétés et caractéristiques relatives au composite carbone/époxy, elle n'est guère complète et a permis de soulever certaines questions qui nécessitent des réponses convaincantes dans les travaux à venir. Dans le but d'aller plus loin dans ce travail, il sera préférable que nous ouvrions cette étude à maintes perspectives et directions :

- Le modèle développé dans cette thèse n'est valable que pour les faibles pressions d'impact qui ne génèrent pas de l'endommagement ; lorsque le comportement est de nature élastique des matériaux. Afin de pouvoir modéliser le comportement dynamique des nanocomposites pour toutes les conditions de chargements, il est essentiel que nous nous intéressions davantage aux critères de la rupture et à leur implémentation dans le code de calcul.
- Les caractérisations microstructurales (exemple tomographie) des échantillons qui sont chargés par différents taux de renforts paraît indispensables pour comprendre les causes aussi bien que les origines des différents comportements (pré et post vieillissement).
- Etudier l'effet du conditionnement hygrothermique dans des conditions d'humidité et de température variables et en particulier à des températures inférieures à la Tg. Il serait important de dissocier ces deux paramètres afin d'élucider la contribution de chaque facteur.

Références

Références

[1] R. Piquet and F. Berthet, “Etude du comportement d ’ un matériau composite réalisé par injection-transfert de fibres mi longues discontinues de carbone et de résine époxyde,” pp. 1–9, 2011.

[2] J.-M. Berthelot, *Mécanique des Matériaux et Structures Composites*. 2013.

[3] G. Tripathi and D. Srivastava, “Effect of carboxyl-terminated poly (butadiene- co -acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin,” vol. 443, pp. 262–269, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.09.031.

[4] G. Dupupet, *Fibres de carbone, Techniques de l’ingénieur*. 2008.

[5] P. Morgan, *Carbon Fibers and Their Composites*. 2005.

[6] T. Edison, “US patent: Application For an incandescent light bulb,” 1879.

[7] R. C. Houtz, “Orlon acrylic fibre : chemistry and properties, Journal of textile research,” vol. 20, pp. 786–801, 1950.

[8] W. T. Slotes, “US Patent : Electrically conducting fibrous carbon,” 1961.

[9] A. Shindo, “JA Patent 28187, 28287,” 1959.

[10] H. Hu, L. Onyebueke, and A. Abatan, “Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 09, no. 04, pp. 275–319, 2010, doi: 10.4236/jmmce.2010.94022.

[11] B. Friederich, “Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l’environnement,” 2013.

[12] S. Nohra, “Les matériaux composites révolutionnent l’aviation,” *Ouest-France*, 2018. https://www.ouest-france.fr/sciences/les-materiaux-composites-revolutionnent-l-aviation-5953256.

[13] “Les composites dans l’automobile en 2030,” 2017. http://souspression.canalblog.com/archives/2017/11/22/35880399.html.

[14] H. Yang and L. J. Lee, “Effects of resin chemistry on redox polymerization of unsaturated polyester resins,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 1, pp. 211–227, 2002, doi: 10.1002/app.10317.

[15] M. Wallace, D. Attwood, R. J. Day, and F. Heatley, “Investigation of the microwave curing of the PR500 epoxy resin system,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 18, pp. 5862–5869, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0321-3.

[16] J.-M. Berthelot, *Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures*. 1996.

[17] E. K. Gamstedt and B. A. Sjögren, “Micromechanisms in tension-compression fatigue of composite laminates containing transverse plies,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 2, pp. 167–

178, 1999, doi: 10.1016/S0266-3538(98)00061-X.

[18] F. Desrumaux, F. Meraghni, and M. L. Benzeggagh, “Micromechanical modelling coupled to a reliability approach for damage evolution prediction in composite materials,” *Appl. Compos. Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 231–250, 2000, doi: 10.1023/A:1008959400978.

[19] N. Hanane, “Evaluation de l ’ endommagement et de la rupture de matériaux hétérogènes par ultrasons et émission acoustique : Estimation de la durée de vie restante , Thèse de Doctorat, L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,” 2004.

[20] P. Compston, M. Styles, and S. Kalyanasundaram, “Low energy impact damage modes in aluminum foam and polymer foam sandwich structures,” *J. Sandw. Struct. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 365–379, 2006, doi: 10.1177/1099636206064824.

[21] V. M. Radushkevich, L.V. Lukyanovich, “The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst,” *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 26, pp. 88–95, 1952.

[22] M. Monthioux and V. L. Kuznetsov, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1621–1623, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.019.

[23] J. B. R Bacon, “Production and properties of graphite whiskers,” *Bull Am Phys Soc*, vol. 2, 1957.

[24] T. K. A Oberlin, M Endo, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 32, pp. 335–349, 1976.

[25] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.

[26] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991, doi: 10.1038/354056a0.

[27] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993, doi: 10.1038/363603a0.

[28] D. S. Bethune *et al.*, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605–607, 1993, doi: 10.1038/363605a0.

[29] P. C. Eklund, J. M. Holden, and R. A. Jishi, “Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 959–972, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00035-C.

[30] J. F. Despres, E. Daguerre, and K. Lafdi, “Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 1, pp. 87–89, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)91118-Q.

[31] R. S. Ruoff and D. C. Lorents, “Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 925–930, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00021-5.

[32] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 382, no. 6586, pp. 54–56, 1996, doi: 10.1038/382054a0.

[33] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, "Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37553–37567, 2015, doi: 10.1039/C5RA01851J.

[34] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Physics of carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8.

[35] T. W. Ebbesen and T. Takada, "Topological and SP3 defect structures in nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 973–978, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00025-9.

[36] C. E. Baddour and C. Briens, "Carbon nanotube synthesis: A review," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 3, 2005, doi: 10.2202/1542-6580.1279.

[37] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. 1998.

[38] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 10, pp. 1579–1581, Mar. 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1579.

[39] C. A. Dyke and J. M. Tour, "Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 51, pp. 11151–11159, Dec. 2004, doi: 10.1021/jp046274g.

[40] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001, doi: https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X.

[41] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "Solid C60: A New Form of Carbon," *Nature*, vol. 347, pp. 354–358, 1990, doi: doi:10.1038/347354a0.

[42] T. W. Ebbesen, "Carbon Nanotubes," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 235–264, 1994, doi: 10.1146/annurev.ms.24.080194.001315.

[43] D. S. Bethune *et al.*, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp. 605–607, 1996.

[44] C. Journet *et al.*, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature*, vol. 388, no. 6644, pp. 756–758, 1997, doi: 10.1038/41972.

[45] W. K. Maser *et al.*, "Elaboration and characterization of various carbon nanostructures," *Synth. Met.*, vol. 81, no. 2–3, pp. 243–250, 1996, doi: 10.1016/S0379-6779(96)03763-0.

[46] S. Farhat *et al.*, "Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 14, pp. 6752–6759, 2001, doi: 10.1063/1.1390526.

[47] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto, "Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 5, pp. 3062–3067, 1996, doi: 10.1063/1.363166.

[48] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, no. 1, pp. 49–54, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O.

[49] M. Yudasaka, T. Ichihashi, and S. Iijima, “Roles of Laser Light and Heat in Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Pulsed Laser Ablation of CxNiyCoy Targets at High Temperature,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 50, pp. 10201–10207, Dec. 1998, doi: 10.1021/jp983262k.

[50] P. Avouris, “Nanotubes Electronics,” *Sci. Am.*, vol. 283, no. December, pp. 62–69, 2000.

[51] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar, “Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 873–881, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00016-7.

[52] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, “Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5194–5205, Aug. 2006, doi: 10.1021/ma060733p.

[53] K. Balasubramanian and M. Burghard, “Chemically Functionalized Carbon Nanotubes,” *Small*, vol. 1, no. 2, pp. 180–192, 2005, doi: 10.1002/smll.200400118.

[54] J. P. Lu, “Elastic properties of single and multilayered nanotubes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1649–1652, 1997, doi: 10.1016/S0022-3697(97)00045-0.

[55] A. Sears and R. C. Batra, “Macroscopic properties of carbon nanotubes from molecular-mechanics simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 23, p. 235406, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.235406.

[56] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 381, no. 6584, pp. 678–680, 1996, doi: 10.1038/381678a0.

[57] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, “Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes,” *Science (80-.).*, vol. 283, no. 5407, pp. 1513–1516, 1999, doi: 10.1126/science.283.5407.1513.

[58] M. R. Falvo *et al.*, “Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain,” *Nature*, vol. 389, no. 6651, pp. 582–584, 1997, doi: 10.1038/39282.

[59] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, “Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes,” *Science (80-.).*, vol. 277, no. 5334, pp. 1971–1975, 1997, doi: 10.1126/science.277.5334.1971.

[60] “No Title.”

[61] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load,” *Science (80-.).*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, 2000, doi: 10.1126/science.287.5453.637.

[62] J.-P. Salvetat *et al.*, “Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 5, pp. 944–947, 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.944.

[63] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, and L. Sun, “Mechanical and physical properties on carbon nanotube,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 7, pp. 1153–1158, 2000, doi: https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00376-5.

[64] H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber, “Probing Electrical Transport in Nanomaterials:

Conductivity of Individual Carbon Nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 272, no. 5261, pp. 523–526, 1996, doi: 10.1126/science.272.5261.523.

[65] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, and K. Kaneto, "Physical properties of multiwalled carbon nanotubes," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 77–82, 1999, doi: https://doi.org/10.1016/S1463-0176(99)00012-5.

[66] B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, and E. Arzt, "Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 21, pp. 3149–3151, 1999, doi: 10.1063/1.124093.

[67] Y.-H. Li *et al.*, "Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 365, no. 1, pp. 95–100, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01434-3.

[68] D. J. Yang, S. G. Wang, Q. Zhang, P. J. Sellin, and G. Chen, "Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes," *Phys. Lett. A*, vol. 329, no. 3, pp. 207–213, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.05.070.

[69] M.-Y. Tsai *et al.*, "Electrical transport properties of individual disordered multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 19, p. 192115, 2006, doi: 10.1063/1.2387875.

[70] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, "Carbon Nanotube Quantum Resistors," *Science (80-.).*, vol. 280, no. 5370, pp. 1744–1746, 1998, doi: 10.1126/science.280.5370.1744.

[71] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 8, pp. 1172–1174, 2001, doi: 10.1063/1.1396632.

[72] S. Hong and S. Myung, "A flexible approach to mobility," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 4, pp. 207–208, 2007, doi: 10.1038/nnano.2007.89.

[73] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker, "High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 13, pp. 2941–2944, Mar. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.2941.

[74] J. E. Fischer *et al.*, "Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 8, pp. R4921--R4924, 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.R4921.

[75] I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, "Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 17, pp. 1465–1468, 1984, doi: 10.1103/PhysRevLett.52.1465.

[76] S. Chen *et al.*, "Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 321–328, Jan. 2011, doi: 10.1021/nn102915x.

[77] A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011, doi: 10.1038/nmat3064.

[78] S. Chen *et al.*, "Thermal conductivity of isotopically modified graphene," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 203–207, 2012, doi: 10.1038/nmat3207.

[79] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon

Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616, 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.4613.

[80] J. Che, T. Çagin, and W. A. Goddard, "Thermal conductivity of carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, pp. 65–69, 2000, doi: 10.1088/0957-4484/11/2/305.

[81] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.215502.

[82] E. Pop, D. Mann, J. Cao, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Negative Differential Conductance and Hot Phonons in Suspended Nanotube Molecular Wires," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 15, p. 155505, Oct. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.155505.

[83] M. Fujii *et al.*, "Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 6, p. 65502, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.065502.

[84] J. Hone *et al.*, "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 5, pp. 666–668, 2000, doi: 10.1063/1.127079.

[85] W. Yi, L. Lu, Z. Dian-lin, Z. W. Pan, and S. S. Xie, "Linear specific heat of carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 14, pp. R9015--R9018, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.R9015.

[86] D. J. Yang *et al.*, "Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 16, p. 165440, Oct. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.165440.

[87] M. Tarfaoui, A. El Moumen, M. Boehle, O. Shah, and K. Lafdi, "Self-heating and deicing epoxy/glass fiber based carbon nanotubes buckypaper composite," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 1351–1362, 2019, doi: 10.1007/s10853-018-2917-9.

[88] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, and H. Dai, "Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 290, no. 5496, pp. 1552–1555, 2000, doi: 10.1126/science.290.5496.1552.

[89] R. Seidel *et al.*, "High-Current Nanotube Transistors," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 831–834, May 2004, doi: 10.1021/nl049776e.

[90] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, "Logic circuits based on carbon nanotubes," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 16, no. 1, pp. 42–46, 2003, doi: 10.1016/S1386-9477(02)00580-5.

[91] Z. Chen *et al.*, "An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube," *Science (80-.).*, vol. 311, no. 5768, p. 1735, 2006, doi: 10.1126/science.1122797.

[92] E. Minoux *et al.*, "Achieving High-Current Carbon Nanotube Emitters," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 2135–2138, Nov. 2005, doi: 10.1021/nl051397d.

[93] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes," *Nature*, vol. 386, no. 6623, pp. 377–379, 1997, doi: 10.1038/386377a0.

[94] A. C. Dillon, K. E. H. Gilbert, P. A. Parilla, J. L. Alleman, and al, “Hydrogen storage in carbon single-wall nanotube,” in *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405*, 2002, vol. 4, no. 9, pp. 1055–1062, doi: 10.1016/S1631-0705(03)00107-5.

[95] M. Hirscher *et al.*, “Hydrogen storage in sonicated carbon materials,” *Appl. Phys. A*, vol. 72, no. 2, pp. 129–132, 2001, doi: 10.1007/s003390100816.

[96] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, “Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 22, pp. 4253–4256, May 1998, doi: 10.1021/jp980114l.

[97] E. Frackowiak and F. Béguin, “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 10, pp. 1775–1787, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00045-3.

[98] R. A. DiLeo *et al.*, “Enhanced Capacity and Rate Capability of Carbon Nanotube Based Anodes with Titanium Contacts for Lithium Ion Batteries,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 6121–6131, Oct. 2010, doi: 10.1021/nn1018494.

[99] C. L. Cheung, J. H. Hafner, and C. M. Lieber, “Carbon nanotube atomic force microscopy tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 97, no. 8, pp. 3809–3813, 2000, doi: 10.1073/pnas.050498597.

[100] O. Kuzmych, B. L. Allen, and A. Star, “Carbon nanotube sensors for exhaled breath components,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 37, p. 375502, 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/37/375502.

[101] K. Besteman, J.-O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker, “Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 727–730, Jun. 2003, doi: 10.1021/nl034139u.

[102] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W. J. Blau, “Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 27, pp. 5123–5125, 2002, doi: 10.1063/1.1533118.

[103] K. P. Ryan *et al.*, “Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 2, pp. 332–335, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.12.015.

[104] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 20, pp. 2868–2870, 2000, doi: 10.1063/1.126500.

[105] R. Haggenmueller, W. Zhou, J. E. Fischer, and K. I. Winey, “Production and characterization of polymer nanocomposites with highly aligned single-walled carbon nanotubes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 105–110, 2003, doi: 10.1166/jnn.2003.173.

[106] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, and K. Schulte, “Influence of nano-

modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 11, pp. 1525–1535, 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.02.007.

[107] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 15-16 SPEC. ISS., pp. 2300–2313, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021.

[108] L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, "Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 9, pp. 1197–1199, 1998, doi: 10.1063/1.122125.

[109] Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, and S. H. Goh, "Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 337, no. 1, pp. 43–47, 2001, doi: https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00186-5.

[110] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, and D. Wu, "Study on poly (methyl methacrylate) / carbon nanotube composites," vol. 271, pp. 395–400, 1999.

[111] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038.

[112] U. Khan, K. Ryan, W. Blau, and J. Coleman, "The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, pp. 3158–3167, 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.04.015.

[113] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.622.

[114] J. W. McClure, "Diamagnetism of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 666–671, Nov. 1956, doi: 10.1103/PhysRev.104.666.

[115] G. W. Semenoff, "Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 26, pp. 2449–2452, 1984, doi: 10.1103/PhysRevLett.53.2449.

[116] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and al, "Surface properties of extremely thin graphite lamellae, Fifth Conference on Carbon," pp. 73–80, 1962.

[117] A. E. Morgan and G. A. Somorjai, "Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface," *Surf. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 405–425, 1968, doi: https://doi.org/10.1016/0039-6028(68)90089-7.

[118] J. W. May, "Platinum surface LEED rings," *Surf. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 267–270, 1969, doi: https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90227-1.

[119] J. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, "Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition," *Surf. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 493–520, 1974, doi: https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90272-6.

[120] A. J. [Van Bommel], J. E. Crombeen, and A. [Van Tooren], "LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface," *Surf. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 463–472, 1975, doi: https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7.

[121] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.).*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.

[122] U. STARKE, J. BERNHARDT, J. SCHARDT, and K. HEINZ, "SiC SURFACE RECONSTRUCTION: RELEVANCY OF ATOMIC STRUCTURE FOR GROWTH TECHNOLOGY," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 06, no. 06, pp. 1129–1141, 1999, doi: 10.1142/S0218625X99001256.

[123] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V Krasheninnikov, "Structural Defects in Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, Jan. 2011, doi: 10.1021/nn102598m.

[124] A. Bianco *et al.*, "All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 1–6, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038.

[125] P. Blake *et al.*, "Graphene-Based Liquid Crystal Device," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1704–1708, Jun. 2008, doi: 10.1021/nl080649i.

[126] D. Usachov *et al.*, "Experimental and theoretical study of the morphology of commensurate and incommensurate graphene layers on Ni single-crystal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 8, p. 85403, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.085403.

[127] K. S. Kim *et al.*, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, 2009, doi: 10.1038/nature07719.

[128] Z. Jin *et al.*, "Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 3362–3370, Jul. 2011, doi: 10.1021/cm201131v.

[129] H. Ago *et al.*, "Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7407–7414, Dec. 2010, doi: 10.1021/nn102519b.

[130] N. W. Nicholas, L. M. Connors, F. Ding, B. I. Yakobson, H. K. Schmidt, and R. H. Hauge, "Templated growth of graphenic materials," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245607, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/24/245607.

[131] X. Li *et al.*, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science (80-.).*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009, doi: 10.1126/science.1171245.

[132] C.-C. Chen *et al.*, "Growth of Large-Area Graphene Single Crystals in Confined Reaction Space with Diffusion-Driven Chemical Vapor Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 18, pp. 6249–6258, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01430.

[133] I. Pasternak *et al.*, "Graphene growth on Ge(100)/Si(100) substrates by CVD method," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 21773, Feb. 2016, doi: 10.1038/srep21773.

[134] A. Guermoune *et al.*, "Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with

methanol, ethanol, and propanol precursors," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 13, pp. 4204–4210, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.054.

[135] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, and J. M. Tour, "Growth of graphene from solid carbon sources," *Nature*, vol. 468, no. 7323, pp. 549–552, 2010, doi: 10.1038/nature09579.

[136] M. Huang, Y. Zhang, C. Wang, J. G. Ren, Q. H. Wu, and Q. B. Li, "Growth of graphene films on Cu catalyst in hydrogen plasma using polymethylmethacrylate as carbon source," *Catal. Today*, vol. 256, pp. 209–214, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.12.016.

[137] H. Shu, X.-M. Tao, and F. Ding, "What are the active carbon species during graphene chemical vapor deposition growth?," *Nanoscale*, vol. 7, no. 5, pp. 1627–1634, 2015, doi: 10.1039/C4NR05590J.

[138] S. Santangelo *et al.*, "Taguchi optimized synthesis of graphene films by copper catalyzed ethanol decomposition," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 41, 2013, doi: 10.1016/j.diamond.2013.11.006.

[139] A. E. Siokou, F. Ravani, S. Karakalos, O. Frank, M. Kalbác, and C. Galiotis, "Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 9785–9790, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.017.

[140] P. J. Wessely and U. Schwalke, "Insitu CCVD grown bilayer graphene transistors for applications in nanoelectronics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 291, pp. 83–86, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.142.

[141] H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, and S. Yamamoto, "Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam," *Surf. Sci.*, vol. 560, no. 1, pp. 183–190, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.04.039.

[142] A. Reina *et al.*, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–35, Jan. 2009, doi: 10.1021/nl801827v.

[143] S. Bae *et al.*, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.132.

[144] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, "Heteroepitaxial graphite on $6H\ensuremath{-}\mathrm{SiC}(0001):$ Interface formation through conduction-band electronic structure," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 24, pp. 16396–16406, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.16396.

[145] C. Berger *et al.*, "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 52, pp. 19912–19916, Dec. 2004, doi: 10.1021/jp040650f.

[146] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian, "Homogeneous large-area graphene layer growth on $6H$-SiC(0001)," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 24, p. 245403, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.245403.

[147] Y.-M. Lin *et al.*, "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene," *Science (80-.).*, vol. 327, no. 5966, p. 662, 2010, doi: 10.1126/science.1184289.

[148] Y. Wei and Z. Sun, "Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-

layer graphene," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 311–321, 2015, doi: 10.1016/j.cocis.2015.10.010.

[149] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, and K. Müllen, "Exfoliation of graphene via wet chemical routes," *Synth. Met.*, vol. 210, pp. 123–132, 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.014.

[150] A. Hadi, J. Karimi-Sabet, S. M. A. Moosavian, and S. Ghorbanian, "Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 107, pp. 92–105, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.08.022.

[151] N. Song, J. Jia, W. Wang, Y. Gao, Y. Zhao, and Y. Chen, "Green production of pristine graphene using fluid dynamic force in supercritical CO2," *Chem. Eng. J.*, vol. 298, pp. 198–205, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.022.

[152] G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Doren, and P. Geerlings, "Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 326, pp. 181–185, 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)00764-8.

[153] C. D. Reddy, S. Rajendran, and K. M. Liew, "Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, pp. 864–870, Jan. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/3/042.

[154] F. Liu, P. Ming, and J. Li, "Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 6, p. 64120, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.064120.

[155] E. Konstantinova, S. O. Dantas, and P. M. V. B. Barone, "Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 3, p. 35417, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.035417.

[156] H. Zhao, K. Min, and N. R. Aluru, "Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 3012–3015, Aug. 2009, doi: 10.1021/nl901448z.

[157] X. Wei, B. Fragneaud, C. A. Marianetti, and J. W. Kysar, "Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculations to continuum description," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 20, p. 205407, Nov. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.205407.

[158] C. A. Marianetti and H. G. Yevick, "Failure Mechanisms of Graphene under Tension," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 24, p. 245502, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.245502.

[159] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science (80-.).*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.

[160] E. Demory, K. Devaraj, A. Orthaber, P. J. Gates, and L. T. Pilarski, "Boryl (Hetero)aryne Precursors as Versatile Arylation Reagents: Synthesis through C□H Activation and Orthogonal Reactivity," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 40, pp. 11765–11769, 2015, doi:

10.1002/anie.201503152.

[161] G. L. C. Paulus, Q. H. Wang, and M. S. Strano, "Covalent Electron Transfer Chemistry of Graphene with Diazonium Salts," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 160–170, Jan. 2013, doi: 10.1021/ar300119z.

[162] C. Mattevi *et al.*, "Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900166.

[163] T. Ihn *et al.*, "Graphene single-electron transistors," *Mater. Today*, vol. 13, no. 3, pp. 44–50, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70033-X.

[164] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3324–3334, 2011, doi: 10.1039/C0JM02126A.

[165] S. Lee, K. Lee, C.-H. Liu, and Z. Zhong, "Homogeneous bilayer graphene film based flexible transparent conductor," *Nanoscale*, vol. 4, no. 2, pp. 639–644, 2012, doi: 10.1039/C1NR11574J.

[166] M.-S. Lee, J. Kim, J. Park, and J.-U. Park, "Studies on the mechanical stretchability of transparent conductive film based on graphene-metal nanowire structures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 27, 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0748-z.

[167] J. K. Wassei and R. B. Kaner, "Graphene, a promising transparent conductor," *Mater. Today*, vol. 13, no. 3, pp. 52–59, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70034-1.

[168] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9, pp. 351–355, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024.

[169] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005, doi: 10.1038/nature04233.

[170] L. Britnell *et al.*, "Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1707–1710, Mar. 2012, doi: 10.1021/nl3002205.

[171] Z. Han *et al.*, "Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 964–970, 2014, doi: 10.1002/adfm.201301732.

[172] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, Jan. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.

[173] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005, doi: 10.1038/nature04235.

[174] A. F. Young and P. Kim, "Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions," *Nat. Phys.*, vol. 5, no. 3, pp. 222–226, 2009, doi: 10.1038/nphys1198.

[175] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects," *Science (80-.).*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009, doi: 10.1126/science.1158877.

[176] A. A. Balandin *et al.*, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.

[177] H. Nguyen Bich and H. Nguyen Van, “Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1088/2043-6262/7/2/023002.

[178] D. Akinwande, L. Tao, Q. Yu, X. Lou, P. Peng, and D. Kuzum, “Large-Area Graphene Electrodes: Using CVD to facilitate applications in commercial touchscreens, flexible nanoelectronics, and neural interfaces.,” *Nanotechnol. Mag. IEEE*, vol. 9, pp. 6–14, 2015, doi: 10.1109/MNANO.2015.2441105.

[179] S. POULIER, “Bendable smartphones are coming! Devices with screens made from graphene are so flexible they can be worn like a BRACELET,” 2016. https://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-3607191/Bendable-smartphones-coming-Devices-screens-graphene-flexible-worn-like-BRACELET.html.

[180] J. A. Garrido, “Graphene points to improved retinal implants,” 2014. https://optics.org/news/5/9/52.

[181] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 9, pp. 611–622, 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.186.

[182] J. Park *et al.*, “Work-Function Engineering of Graphene Electrodes by Self-Assembled Monolayers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 841–845, Apr. 2011, doi: 10.1021/jz200265w.

[183] J. A. Torres and R. B. Kaner, “Graphene closer to fruition,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 4, pp. 328–329, 2014, doi: 10.1038/nmat3925.

[184] A. Bendali *et al.*, “Purified Neurons can Survive on Peptide-Free Graphene Layers,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 929–933, 2013, doi: 10.1002/adhm.201200347.

[185] X. Sun *et al.*, “Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery,” *Nano Res.*, vol. 1, no. 3, pp. 203–212, 2008, doi: 10.1007/s12274-008-8021-8.

[186] L. Feng, S. Zhang, and Z. Liu, “Graphene based gene transfection,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 1252–1257, 2011, doi: 10.1039/C0NR00680G.

[187] W. Hu *et al.*, “Graphene-Based Antibacterial Paper,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4317–4323, Jul. 2010, doi: 10.1021/nn101097v.

[188] F. Zengjie *et al.*, “One-pot synthesis of graphene/hydroxyapatite nanorod composite for tissue engineering,” *Carbon N. Y.*, vol. 66, pp. 407–416, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.09.016.

[189] K. Yang, S. Zhang, G. Zhang, X. Sun, S.-T. Lee, and Z. Liu, “Graphene in Mice: Ultrahigh In Vivo Tumor Uptake and Efficient Photothermal Therapy,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3318–3323, Sep. 2010, doi: 10.1021/nl100996u.

[190] W. Chen, P. Yi, Y. Zhang, L. Zhang, Z. Deng, and Z. Zhang, “Composites of Aminodextran-Coated Fe3O4 Nanoparticles and Graphene Oxide for Cellular Magnetic Resonance Imaging,”

ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 3, no. 10, pp. 4085–4091, Oct. 2011, doi: 10.1021/am2009647.

[191] V. C. Sanchez, A. Jachak, R. H. Hurt, and A. B. Kane, "Biological Interactions of Graphene-Family Nanomaterials: An Interdisciplinary Review," *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 25, no. 1, pp. 15–34, Jan. 2012, doi: 10.1021/tx200339h.

[192] M. Topsakal, H. Fiahin, and S. Ciraci, "Graphene coatings: An efficient protection from oxidation," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 15, p. 155445, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.155445.

[193] N. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, and N. Birbilis, "Exploring graphene as a corrosion protection barrier," *Corros. Sci.*, vol. 56, pp. 1–4, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2011.12.003.

[194] F. Guo *et al.*, "Graphene-Based Environmental Barriers," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 14, pp. 7717–7724, Jul. 2012, doi: 10.1021/es301377y.

[195] K. Xu, P. Cao, and J. R. Heath, "Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions," *Science (80-.).*, vol. 329, no. 5996, pp. 1188–1191, 2010, doi: 10.1126/science.1192907.

[196] D. Jiang, V. R. Cooper, and S. Dai, "Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4019–4024, Dec. 2009, doi: 10.1021/nl9021946.

[197] Y. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, and G. Shi, "Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 15, pp. 3538–3543, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.08.022.

[198] Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, and S. Fu, "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties," *Polymer (Guildf).*, vol. 52, pp. 4001–4010, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.06.045.

[199] S. Stankovich *et al.*, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.

[200] C.-C. Teng *et al.*, "Thermal Conductivity and Structure of Non-Covalent Functionalized Graphene/Epoxy Composites," *Carbon N. Y.*, vol. 49, pp. 5107–5116, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.06.095.

[201] M. A. Rafiee *et al.*, "Graphene Nanoribbon Composites," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7415–7420, Dec. 2010, doi: 10.1021/nn102529n.

[202] Y. Fan *et al.*, "Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al2O3 composites," *Carbon N. Y.*, vol. 48, pp. 1743–1749, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.017.

[203] X. Yang, Y. Tu, L. Li, S. Shang, and X. Tao, "Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 6, pp. 1707–1713, Jun. 2010, doi: 10.1021/am100222m.

[204] H. Kim, Y. Miura, and C. W. MacOsko, "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, 2010, doi: 10.1021/cm100477v.

[205] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, "Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based

Poly(vinyl alcohol) Composites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2357–2363, Mar. 2010, doi: 10.1021/ma902862u.

[206] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. Wu, "Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 1392–1401, 2010, doi: 10.1021/cm902876u.

[207] B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty, and C. N. R. Rao, "Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 12, p. 125705, Mar. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/12/125705.

[208] T. Ramanathan *et al.*, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 6, pp. 327–331, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.96.

[209] S. Ansari and E. Giannelis, "Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, pp. 888–897, 2009, doi: 10.1002/polb.21695.

[210] D. A. Nguyen, Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, C. M. Shin, and B. K. Kim, "Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet," *Polym. Int.*, vol. 58, no. 4, pp. 412–417, 2009, doi: 10.1002/pi.2549.

[211] H. Kim and C. W. Macosko, "Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 41, no. 9, pp. 3317–3327, May 2008, doi: 10.1021/ma702385h.

[212] H. Kim and C. W. Macosko, "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites," *Polymer (Guildf).*, vol. 50, no. 15, pp. 3797–3809, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.038.

[213] H. Kim *et al.*, "Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods," *Polymer (Guildf).*, vol. 52, no. 8, pp. 1837–1846, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.017.

[214] Z. Xu and C. Gao, "In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6716–6723, Aug. 2010, doi: 10.1021/ma1009337.

[215] A. S. Patole, S. P. Patole, H. Kang, J.-B. Yoo, T.-H. Kim, and J.-H. Ahn, "A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 350, no. 2, pp. 530–537, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.035.

[216] A. L. Higginbotham, J. R. Lomeda, A. B. Morgan, and J. M. Tour, "Graphite Oxide Flame-Retardant Polymer Nanocomposites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 10, pp. 2256–2261, Oct. 2009, doi: 10.1021/am900419m.

[217] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Mülhaupt, "Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide," *Macromol. Rapid*

Commun., vol. 30, no. 4–5, pp. 316–327, 2009, doi: 10.1002/marc.200800754.

[218] K. Wakabayashi, P. Brunner, C. Pierre, and J. M. Torkelson, "Polymer-graphite nanocomposites: Effective dispersion and major property enhancement via solid-state shear pulverization," *Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.*, vol. 4, pp. 1975–1979, 2008.

[219] T. Yokoyama, "Impact Tensile Stress-strain Characteristics of Wrought Magnesium Alloys," *Strain*, 2003, doi: 10.1046/j.1475-1305.2003.00086.x.

[220] H. Huh, W. J. Kang, and S. S. Han, "A tension split Hopkinson bar for investigating the dynamic behavior of sheet metals," *Exp. Mech.*, 2002, doi: 10.1177/0018512002042001784.

[221] J. Hopkinson, "'On the rupture of iron wire by a blow,' Original Papers-by the late John Hopkinson," *Proc. Lit. Philos. Soc. Manchester*, vol. 2, pp. 316–320, 1872.

[222] B. Hopkinson, "The Effects of Momentary Stresses in Metals," *Proc R Soc L.*, vol. 74, pp. 498–506, 1905.

[223] B. Hopkinson, "A method of measuring the pressure produced in the detonation of high, explosives or by the impact of bullets," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 213, no. 497–508, pp. 437–456, 1914, doi: 10.1098/rsta.1914.0010.

[224] R. M. Davies, "A critical study of the Hopkinson pressure bar," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, no. 821, pp. 375–457, 1948, doi: 10.1098/rsta.1948.0001.

[225] H. Kolsky, "An Investigation of Mechanical Properties of Materials at Very High Rates of Loading," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 62, pp. 676–700, 1949, doi: 10.1088/0370-1301/62/11/302.

[226] J. Harding, E. O. Wood, and J. D. Campbell, "Tensile Testing of Materials at Impact Rates of Strain," *J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 88–96, Jun. 1960, doi: 10.1243/JMES_JOUR_1960_002_016_02.

[227] J. Duffy, J. D. Campbell, and R. H. Hawley, "On the Use of a Torsional Split Hopkinson Bar to Study Rate Effects in 1100-0 Aluminum," *J. Appl. Mech.*, vol. 38, no. 1, pp. 83–91, 1971, doi: 10.1115/1.3408771.

[228] J. L. Lewis and J. D. Campbell, "The development and use of a torsional Hopkinson-bar apparatus," *Exp. Mech.*, vol. 12, no. 11, pp. 520–524, 1972, doi: 10.1007/BF02320749.

[229] V. M. F. Evora and A. Shukla, "Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO2 nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 361, no. 1–2, pp. 358–366, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00536-7.

[230] S. N. Nwosu, D. Hui, and P. K. Dutta, "Dynamic mode II delamination fracture of unidirectional graphite/epoxy composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 34, no. 3, pp. 303–316, 2003, doi: 10.1016/S1359-8368(02)00039-2.

[231] C. Salisbury, "Spectral Analysis of Wave Propagation Through a Polymer Hopkinson Bar," *Mech. Eng.*, vol. Master of, p. 357, 2001.

[232] S. D. Swantek, A. L. Wicks, and L. T. Wilson, “An optical method of strain measurement in the split Hopkinson pressure bar,” *Proc. Int. Modal Anal. Conf. - IMAC*, vol. 2, pp. 1471–1477, 2001.

[233] K. SAFA, “« Mise au point d’un essai de compaction dynamique. Application au béton,” 2008.

[234] R. Skalak, “Longitudinal impact of a semi-infinite circular elastic bar,” *J. Appl. Mech.*, vol. 24, no. 1, pp. 59–64, 1957.

[235] B. A. Gama, S. L. Lopatnikov, and J. W. Gillespie, “Hopkinson bar experimental technique: A critical review,” *Appl. Mech. Rev.*, vol. 57, no. 1–6, pp. 223–250, 2004, doi: 10.1115/1.1704626.

[236] K. F. Graff, *Wave Motion in Elastic Solids*. 1994.

[237] M. A. Meyers, *Dynamic Behavior of Materials*. 1994.

[238] Gray III GT, “Classic Split-Hopkinson Pressure Bar Testing,” in *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM International, 2000.

[239] A. E. H. Love, “A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity,” *Nature*, vol. 105, no. 2643, pp. 511–512, 1920, doi: 10.1038/105511a0.

[240] R. D. Mindlin and H. D. McNiven, “Axially Symmetric Waves in Elastic Rods,” *J. Appl. Mech.*, vol. 27, no. 1, pp. 145–151, 1960, doi: 10.1115/1.3643889.

[241] P. S. Follansbee and C. Frantz, “Wave Propagation in the Split Hopkinson Pressure Bar,” *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 105, no. 1, pp. 61–66, 1983, doi: 10.1115/1.3225620.

[242] J. M. Lifshitz and H. Leber, “Data processing in the split Hopkinson pressure bar tests,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 15, no. 6, pp. 723–733, 1994, doi: https://doi.org/10.1016/0734-743X(94)90011-9.

[243] G. GARY, J. R. KLEPACZKO, and H. ZHAO, “Correction De Dispersion Pour L’Analyse Des Petites Déformations Aux Barres De Hopkinson,” *Le J. Phys. IV*, vol. 01, no. C3, pp. C3-403-C3-410, 1991, doi: 10.1051/jp4:1991357.

[244] H. Zhao and G. Gary, “On the use of SHPB techniques to determine the dynamic behavior of materials in the range of small strains,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 33, no. 23, pp. 3363–3375, 1996, doi: 10.1016/0020-7683(95)00186-7.

[245] M. Hosur, J. Alexander, U. Vaidya, and S. Jeelani, “High strain rate compression response of carbon/epoxy laminate composites,” *Compos. Struct.*, vol. 52, pp. 405–417, 2001, doi: 10.1016/S0263-8223(01)00031-9.

[246] W. Chen and S. Bo, *Split Hopkinson (Kolsky) bar.Design, testing and applications*. Mechanical Engineering Series, Springer, 2011.

[247] K. Safa and G. Gary, “Displacement correction for punching at a dynamically loaded bar end,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 37, pp. 371–384, 2010, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2009.09.006.

[248] P. S. Follansbee, “The Hopkinson Bar,” in *Metals Handbook*, American Society for Metals (ASM),Metals Park, OH, 1985, pp. 198–203.

[249] R. Othman, M.-N. Bussac, P. Collet, and G. Gary, “Séparation et reconstruction des ondes dans

les barres élastiques et viscoélastiques à partir de mesures redondantes," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIB - Mech.*, vol. 329, no. 5, pp. 369–376, 2001, doi: https://doi.org/10.1016/S1620-7742(01)01343-5.

[250] S. A. Tekalur and O. Sen, "Effect of Specimen Size in the Kolsky Bar," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 2663–2671, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.444.

[251] D. Mohr, G. Gary, and B. Lundberg, "Evaluation of Stress-strain Curve Estimates in Dynamic Experiments," *Int. J. Impact Eng.*, vol. 37, pp. 161–169, 2010, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2009.09.007.

[252] E. D. H. Davies and S. C. Hunter, "The dynamic compression testing of solids by the method of the split Hopkinson pressure bar," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 3, pp. 155–179, 1963, doi: https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90050-4.

[253] M. Tarfaoui, S. Choukri, and A. Neme, "Effect of fibre orientation on mechanical properties of the laminated polymer composites subjected to out-of-plane high strain rate compressive loadings," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 2, pp. 477–485, 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.06.014.

[254] M. Tarfaoui, A. Neme, and S. Choukri, "Damage Kinetics of Glass/Epoxy Composite Materials Under Dynamic Compression," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 10, pp. 1137–1154, Mar. 2009, doi: 10.1177/0021998308098336.

[255] N. K. Naik, K. S. Pandya, J. R. Pothnis, and T. A. Gelu, "Revisiting Kolsky bar data evaluation method," *Compos. Struct.*, vol. 111, pp. 446–452, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.01.030.

[256] Z. Li and J. Lambros, "Determination of the dynamic response of brittle composites by the use of the split Hopkinson pressure bar," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, pp. 1097–1107, 1999, doi: 10.1016/S0266-3538(98)00152-3.

[257] J. C. Gong, L. E. Malvern, and D. A. Jenkins, "Dispersion investigation in the split hopkinson pressure bar," *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*, vol. 112, no. 3, pp. 309–314, 1990, doi: 10.1115/1.2903329.

[258] G. Larbi, T. Mostapha, O. Hocine, and A. [El M. Alaoui], "A practical note for SHPB test with new algorithms for delimiting pulses," *Compos. Struct.*, vol. 126, pp. 145–158, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.02.061.

[259] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, and K. Schulte, "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 15, pp. 2363–2371, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.04.002.

[260] C. J. G. PLUMMER, "Caractérisation des polymères par microscopie électronique," *Tech. l'ingénieur Plastochimie Anal. physico-chimique*, vol. base docum, no. ref. article : am3282, 2001.

[261] J. Arbaoui, M. Tarfaoui, and A. [El M. Alaoui], “Mechanical behavior and damage kinetics of woven E-glass/vinylester laminate composites under high strain rate dynamic compressive loading: Experimental and numerical investigation,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 87, pp. 44–54, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2015.06.026.

[262] J. Arbaoui, M. Tarfaoui, and A. E. M. Alaoui, “Dynamical characterisation and damage mechanisms of E-glass/vinylester woven composites at high strain rates compression,” *J. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 24, pp. 3313–3323, 2016, doi: 10.1177/0021998315619223.

[263] S. Sassi, M. Tarfaoui, and H. Ben Yahia, “An investigation of in-plane dynamic behavior of adhesively-bonded composite joints under dynamic compression at high strain rate,” *Compos. Struct.*, vol. 191, pp. 168–179, 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.02.057.

[264] J. Arbaoui, M. Tarfaoui, C. Bouery, and A. E. M. Alaoui, “Comparative study of mechanical properties and damage kinetics of two- and three-dimensional woven composites under high-strain rate dynamic compressive loading,” *Int. J. Damage Mech.*, vol. 25, no. 6, pp. 878–899, 2016, doi: 10.1177/1056789516651691.

[265] A. El Moumen, M. Tarfaoui, and K. Lafdi, “Computational Homogenization of Mechanical Properties for Laminate Composites Reinforced with Thin Film Made of Carbon Nanotubes,” *Appl. Compos. Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 569–588, 2018, doi: 10.1007/s10443-017-9636-2.

[266] M. Chihi, M. Tarfaoui, Y. Qureshi, H. Benyahia, and C. Bouraoui, “Graphene nanofillers as a player to improve the dynamic compressive response and failure behavior of carbon/epoxy composite,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 42, p. 425709, Aug. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/aba1bb.

[267] M. Chihi, M. Tarfaoui, Y. Qureshi, C. Bouraoui, and H. Benyahia, “Effect of carbon nanotubes on the in-plane dynamic behavior of a carbon/epoxy composite under high strain rate compression using {SHPB},” *Smart Mater. Struct.*, vol. 29, no. 8, p. 85012, Jul. 2020, doi: 10.1088/1361-665x/ab83cd.

[268] M. V Hosur, M. Adya, U. K. Vaidya, A. Mayer, and S. Jeelani, “Effect of stitching and weave architecture on the high strain rate compression response of affordable woven carbon/epoxy composites,” *Compos. Struct.*, vol. 59, no. 4, pp. 507–523, 2003, doi: https://doi.org/10.1016/S0263-8223(02)00247-7.

[269] M. Tarfaoui, A. [El Moumen], and K. Lafdi, “Progressive damage modeling in carbon fibers/carbon nanotubes reinforced polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 112, pp. 185–195, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.12.056.

[270] M. Tarfaoui, K. Lafdi, and A. El Moumen, “Mechanical properties of carbon nanotubes based polymer composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 103, pp. 113–121, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.016.

[271] A. El Moumen, M. Tarfaoui, K. Lafdi, and H. Benyahia, “Dynamic properties of carbon nanotubes reinforced carbon fibers/epoxy textile composites under low velocity impact,”

Compos. Part B Eng., vol. 125, pp. 1–8, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.065.

[272] M. Tarfaoui, K. Lafdi, I. Beloufa, D. Daloia, and A. Muhsan, "Effect of Graphene Nano-Additives on the Local Mechanical Behavior of Derived Polymer Nanocomposites," *Polymers (Basel).*, vol. 10, no. 6, 2018, doi: 10.3390/polym10060667.

[273] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content.," *ACS Nano*, vol. 3, no. 12, pp. 3884–3890, Dec. 2009, doi: 10.1021/nn9010472.

[274] I. Neitzel, V. Mochalin, I. Knoke, G. R. Palmese, and Y. Gogotsi, "Mechanical properties of epoxy composites with high contents of nanodiamond," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 5, pp. 710–716, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.016.

[275] A. El Moumen, M. Tarfaoui, and K. Lafdi, "Mechanical characterization of carbon nanotubes based polymer composites using indentation tests," *Compos. Part B Eng.*, vol. 114, pp. 1–7, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.005.

[276] M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, and M. Chitsazzadeh, "Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites," *Polym. Test.*, vol. 30, no. 5, pp. 548–556, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.04.008.

[277] X. Colin and J. Verdu, "Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 3, pp. 411–419, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.011.

[278] M. C. Lafarie-Frenot, "Damage mechanisms induced by cyclic ply-stresses in carbon–epoxy laminates: Environmental effects," *Int. J. Fatigue*, vol. 28, no. 10, pp. 1202–1216, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.02.014.

[279] B. FAYOLLE and J. VERDU, "Vieillissement physique des matériaux polymères," *Tech. l'ingénieur Propriétés générales des Plast.*, vol. base docum, no. ref. article : am3150, 2005.

[280] A. Schieffer, J.-F. Maire, and D. Lévêque, "A coupled analysis of mechanical behaviour and ageing for polymer-matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 543–549, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00146-4.

[281] S. Y. Park, W. J. Choi, and H. S. Choi, "The effects of void contents on the long-term hygrothermal behaviors of glass/epoxy and GLARE laminates," *Compos. Struct.*, vol. 92, no. 1, pp. 18–24, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.06.006.

[282] M. C. Lafarie-Frenot, S. Rouquié, N. Q. Ho, and V. Bellenger, "Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 662–671, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.002.

[283] B. MORTAIGNE, "Vieillissement des composites Mécanismes et méthodologie d'étude," *Tech.*

l'ingénieur Caractérisation propriétés d'usage des Compos., vol. base docum, no. ref. article : am5320, 2005.

[284] M. Gigliotti, J.-C. Grandidier, and M. C. Lafarie-Frenot, "The employment of 0/90 unsymmetric samples for the characterisation of the thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures," *Compos. Struct.*, vol. 93, no. 8, pp. 2109–2119, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.02.008.

[285] M. C. Lafarie-Frenot and S. Rouquie, "Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 10, pp. 1725–1735, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.005.

[286] B. MORTAIGNE, "Vieillissement des composites Évolution des propriétés et modélisation," *Tech. l'ingénieur Matériaux résistance à la Corros. au Vieil.*, vol. base docum, no. ref. article : cor113, 2005.

[287] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025.

[288] P. Alam, C. Robert, and C. M. Ó Brádaigh, "Tidal turbine blade composites - A review on the effects of hygrothermal aging on the properties of CFRP," *Compos. Part B Eng.*, vol. 149, pp. 248–259, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.003.

[289] M. J. Adamson, "Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 7, pp. 1736–1745, 1980, doi: 10.1007/BF00550593.

[290] T. C. Wong and L. J. Broutman, "Water in epoxy resins Part II. Diffusion mechanism," *Polym. Eng. \& Sci.*, vol. 25, no. 9, pp. 529–534, 1985, doi: https://doi.org/10.1002/pen.760250904.

[291] F. X. Perrin, M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, "Water transport in epoxy–aliphatic amine networks – Influence of curing cycles," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 5, pp. 1524–1534, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.023.

[292] K. Frank *et al.*, "Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends," *Polymer (Guildf).*, vol. 54, no. 1, pp. 403–410, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.11.065.

[293] L. Cornelis and E. Struik, "Physical aging in amorphous polymers and other materials door," 1977.

[294] R. J. Morgan, J. E. O'neal, and D. L. Fanter, "The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 751–764, 1980, doi: 10.1007/BF00551743.

[295] B. De'Nève and M. E. R. Shanahan, "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra," *Polymer (Guildf).*, vol. 34, no. 24, pp. 5099–5105, 1993, doi: https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90254-8.

[296] B. C. Ennis, P. J. Pearce, and C. E. M. Morris, "Aging and performance of structural film

adhesives. III. Effect of humidity on a modern aerospace adhesive," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 15–32, 1989, doi: https://doi.org/10.1002/app.1989.070370102.

[297] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 10, pp. 1582–1592, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.01.008.

[298] J.Verdu, "Action de l'eau sur les plastiques," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM 3-165, pp. 1–8, 2000.

[299] A. Apicella and L. Nicolais, "Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite," in *Epoxy Resins and Composites I*, 1985, pp. 69–77.

[300] D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, "Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system," *Polymer (Guildf).*, vol. 43, no. 16, pp. 4479–4485, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00272-0.

[301] L. Núñez, M. Villanueva, F. Fraga, and M. R. Núñez, "Influence of water absorption on the mechanical properties of a DGEBA (n = 0)/1, 2 DCH epoxy system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 2, pp. 353–358, Oct. 1999, doi: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991010)74:2<353::AID-APP17>3.0.CO;2-J.

[302] M. G. Lu, M. J. Shim, and S. W. Kim, "Effects of moisture on properties of epoxy molding compounds," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 9, pp. 2253–2259, Aug. 2001, doi: https://doi.org/10.1002/app.1664.

[303] C. Carfagna, A. Apicella, and L. Nicolais, "The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 105–112, 1982, doi: https://doi.org/10.1002/app.1982.070270112.

[304] P. Nogueira *et al.*, "Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 1, pp. 71–80, Apr. 2001, doi: https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H.

[305] D. H. Kaelble and P. J. Dynes, "Hydrothermal Aging of Composite Materials Part 2: Matrix Aspects," *J. Adhes.*, vol. 8, no. 3, pp. 195–212, 1976, doi: 10.1080/00218467608075083.

[306] P. Bonniau and A. R. Bunsell, "A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 272–293, May 1981, doi: 10.1177/002199838101500306.

[307] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 2, pp. 363–369, Jul. 1998, doi: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<363::AID-APP18>3.0.CO;2-X.

[308] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l ' endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites To cite this version : HAL Id : tel-00156986," 2007.

[309] X. Tang, J. D. Whitcomb, Y. Li, and H.-J. Sue, "Micromechanics modeling of moisture diffusion

in woven composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 6, pp. 817–826, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.015.

[310] R. Pasupuleti, Y. Wang, I. Shabalin, L. Y. Li, Z. Liu, and S. Grove, "Modelling of moisture diffusion in multilayer woven fabric composites," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 1675–1680, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.12.028.

[311] S. Sihn and A. K. Roy, "Micromechanical analysis for transverse thermal conductivity of composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 45, no. 11, pp. 1245–1255, Nov. 2010, doi: 10.1177/0021998310382311.

[312] A. P. Mouritz, "Delamination properties of z-pinned composites in hot–wet environment," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 52, pp. 134–142, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.010.

[313] M. C. Lee and N. A. Peppas, "Water transport in graphite/epoxy composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, no. 8, pp. 1349–1359, 1993, doi: https://doi.org/10.1002/app.1993.070470805.

[314] F. Pierron, Y. Poirette, and A. Vautrin, "A Novel Procedure for Identification of 3D Moisture Diffusion Parameters on Thick Composites: Theory, Validation and Experimental Results," *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 19, pp. 2219–2243, Oct. 2002, doi: 10.1177/0021998302036019003.

[315] Y. J. Weitsman and Y.-J. Guo, "A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 6, pp. 889–908, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00032-5.

[316] Y. J. Weitsman, "Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 617–623, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.022.

[317] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, and M. O. W. Richardson, "Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7, pp. 1674–1683, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019.

[318] A. S. M. Kamal, "Towards a better understanding of the mechanisms controlling the durability of FRP composites in concrete," The University of Saskatchewan (Canada), 2011.

[319] A. BERGERET and P. KRAWCZAK, "Liaison renfort/matrice Définition et caractérisation," *Tech. l'ingénieur Caractérisation propriétés d'usage des Compos.*, vol. base docum, no. ref. article : am5305, 2006.

[320] J. (John) Crank 1916-, *The mathematics of diffusion / by J. Crank*. Oxford [England]: Clarendon Press, 1975.

[321] C.-H. Shen and G. S. Springer, "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 2–20, Jan. 1976, doi: 10.1177/002199837601000101.

[322] S. J. Eichhorn *et al.*, "Review: Current international research into cellulosic fibres and

composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 2107–2131, 2001, doi: 10.1023/A:1017512029696.

[323] T. Nilsson and P. J. Gustafsson, "Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 7, pp. 1722–1728, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.01.018.

[324] V. Placet, F. Trivaudey, O. Cisse, and L. Boubakar, "What are the possible origins of the nonlinear tensile behaviour of hemp fibres ?," 2013.

[325] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, "A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin," *Polymer (Guildf).*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.037.

[326] P. Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, and J. Verdu, "Water clustering in polychloroprene," *Polymer (Guildf).*, vol. 55, no. 12, pp. 2861–2866, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.024.

[327] B. E. Sar, S. Fréour, P. Davies, and F. Jacquemin, "Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers – A thermodynamical approach," *Eur. J. Mech. - A/Solids*, vol. 36, pp. 38–43, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2012.02.009.

[328] E. Piccinini, D. Gardini, and F. Doghieri, "Stress effects on mass transport in polymers: a model for volume relaxation," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 546–555, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.001.

[329] A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, and L. Vincent, "Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality," *Polym. Compos.*, vol. 16, no. 4, pp. 288–296, Aug. 1995, doi: https://doi.org/10.1002/pc.750160405.

[330] R. Léger, "Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide," 2010.

[331] V. B. Gupta, L. T. Drzal, and M. J. Rich, "The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 4467–4493, 1985, doi: https://doi.org/10.1002/app.1985.070301120.

[332] A. M. Visco, L. Calabrese, and P. Cianciafara, "Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 5, pp. 805–814, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.01.008.

[333] B. Dewimille and A. R. Bunsell, "The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 10, pp. 2079–2091, Oct. 1982, doi: 10.1088/0022-3727/15/10/026.

[334] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks," *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, 2000, doi: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00801-0.

[335] Y. WEITSMAN, "Chapter 9 - Moisture in Composites: Sorption and Damage," in *Fatigue of*

Composite Materials, vol. 4, K. L. Reifsnider, Ed. Elsevier, 1991, pp. 385–429.

[336] M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, and J. W. Gillespie Jr., "Moisture diffusion in epoxy systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, no. 5, pp. 787–798, Jan. 1999, doi: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990131)71:5<787::AID-APP12>3.0.CO;2-A.

[337] A. Bergeret, L. Ferry, and P. Ienny, "Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre – Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphtalate (PET)/verre," *Rev. des Compos. des matériaux avancés*, vol. 18, pp. 17–31, Mar. 2008, doi: 10.3166/rcma.18.17-31.

[338] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, and J. Verdu, "Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix," *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 7, pp. 2481–2490, 2000, doi: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00383-3.

[339] A. Chateauminois and L. Vincent, "Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis," vol. 35, no. 22, pp. 4766–4774, 1994.

[340] S. Choi and E. P. Douglas, "Complex hygrothermal effects on the glass transition of an epoxy-amine thermoset.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 3, pp. 934–941, Mar. 2010, doi: 10.1021/am9009346.

[341] N. Fredj, "Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques," 2008.

[342] C. Zou and C. Zou, "The effect of humidity and surface functionalisation on the dielectric properties of nanocomposites The effect of humidity and surface functionalisation on the dielectric properties of nanocomposites By," no. July, 2007.

[343] Y. Ngono, "Comportement à long terme des résines thermodurcissables en milieu irradiant : rôle et action de l'eau," 1999.

[344] H. M. A. I. LE HUY, "Vieillissement d'un reseau epoxy-anhydride," 1990.

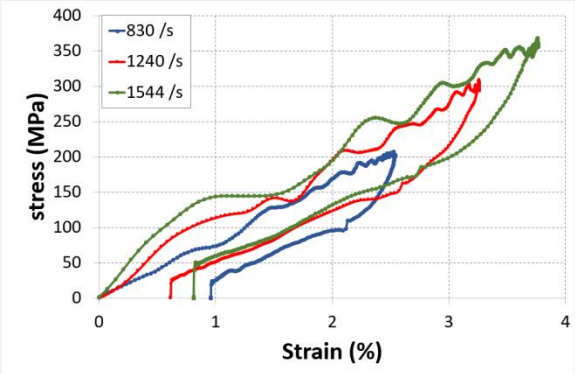
[345] M. K. Antoon and J. L. Koenig, "Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass-reinforced composites," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 19, no. 2, pp. 197–212, 1981, doi: https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190202.

[346] M. R. Bowditch, "The durability of adhesive joints in the presence of water," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 16, no. 2, pp. 73–79, 1996, doi: https://doi.org/10.1016/0143-7496(96)00001-2.

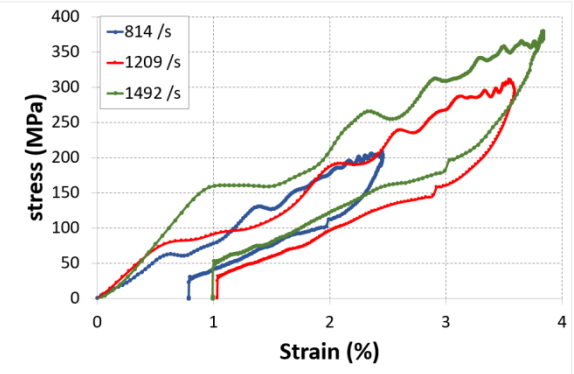
[347] K. A. Kasturiarachchi and G. Pritchard, "Scanning electron microscopy of epoxy-glass laminates exposed to humid conditions," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 6, pp. 2038–2044, 1985, doi: 10.1007/BF01112287.

[348] T. Kumazawa, M. Oishi, M. Todoki, and T. Watanabe, "Physical and chemical structure change of filled epoxy due to water absorption," in *Proceedings of 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1997, vol. 1, pp. 491–494 vol.1, doi: 10.1109/ICPADM.1997.617644.

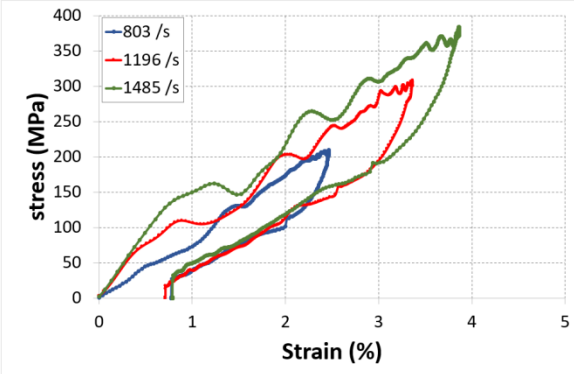
Annexe



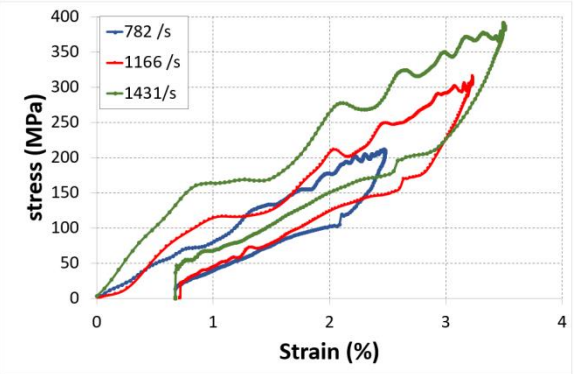
(a) 0 wt.% NTC



(b) 0.5 wt.% NTC

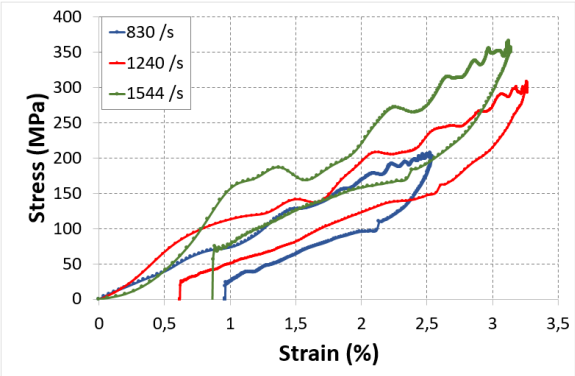


(c) 1 wt.% NTC

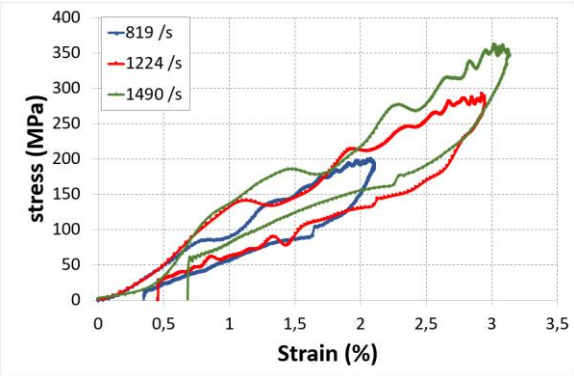


(d) 2 wt.% NTC

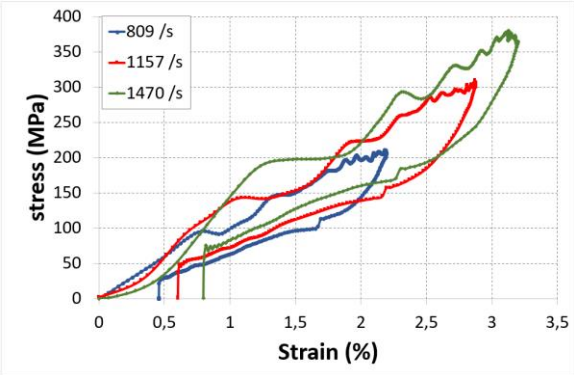
A.III. 1: Effet de la vitesse de déformation sur le comportement dynamiques pour les différents matériaux testés, NTC



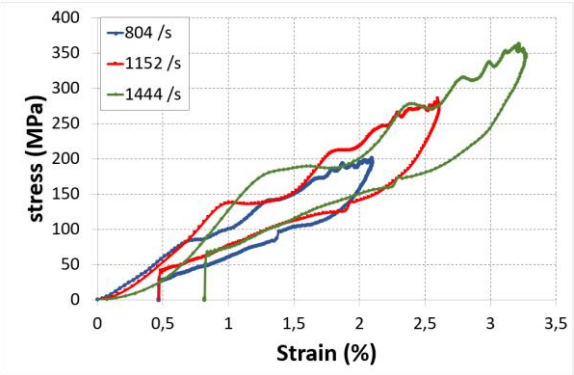
(a) 0 wt.% GNP



(b) 0.5 wt.% GNP

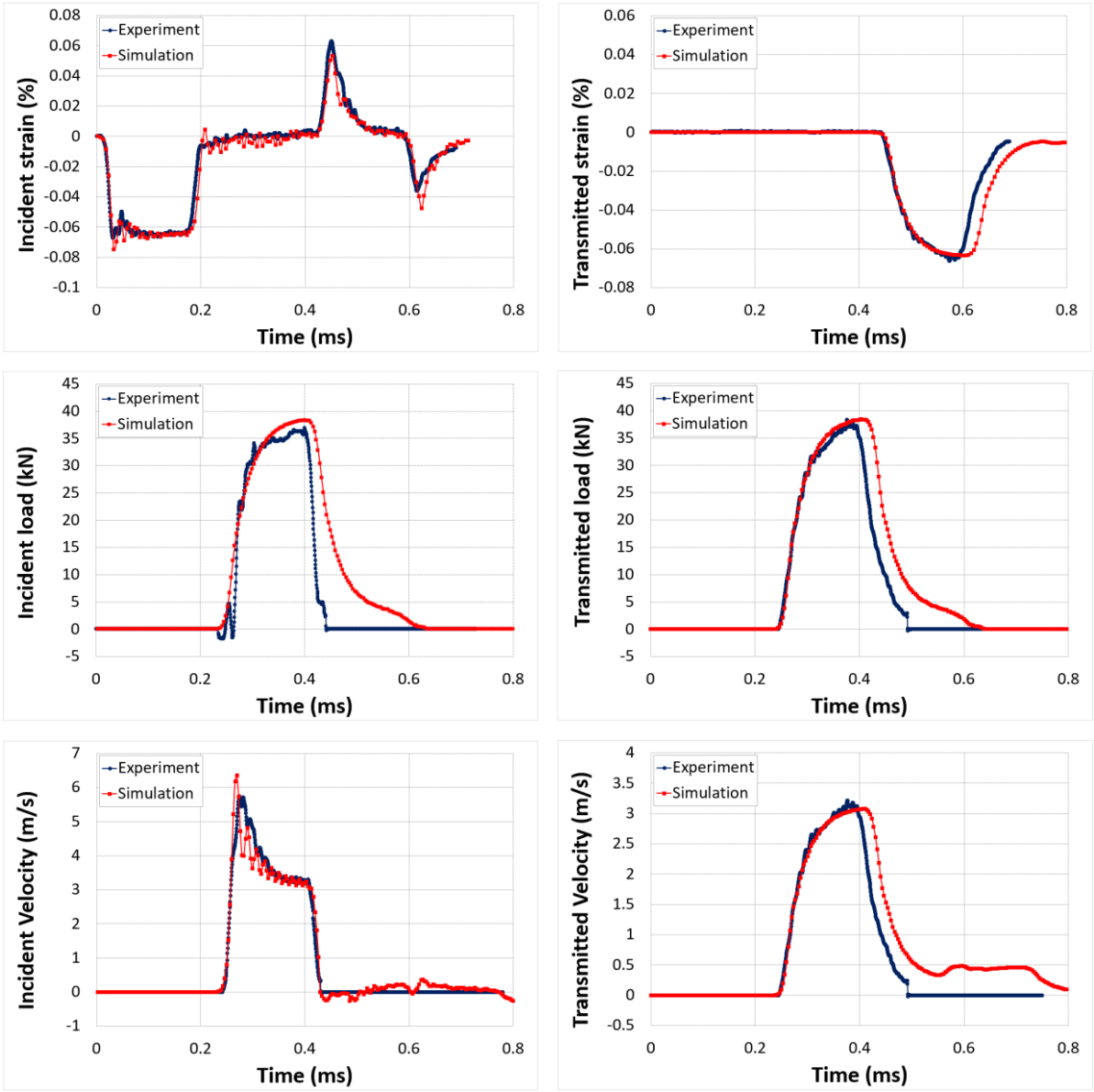


(c) 1 wt.% GNP

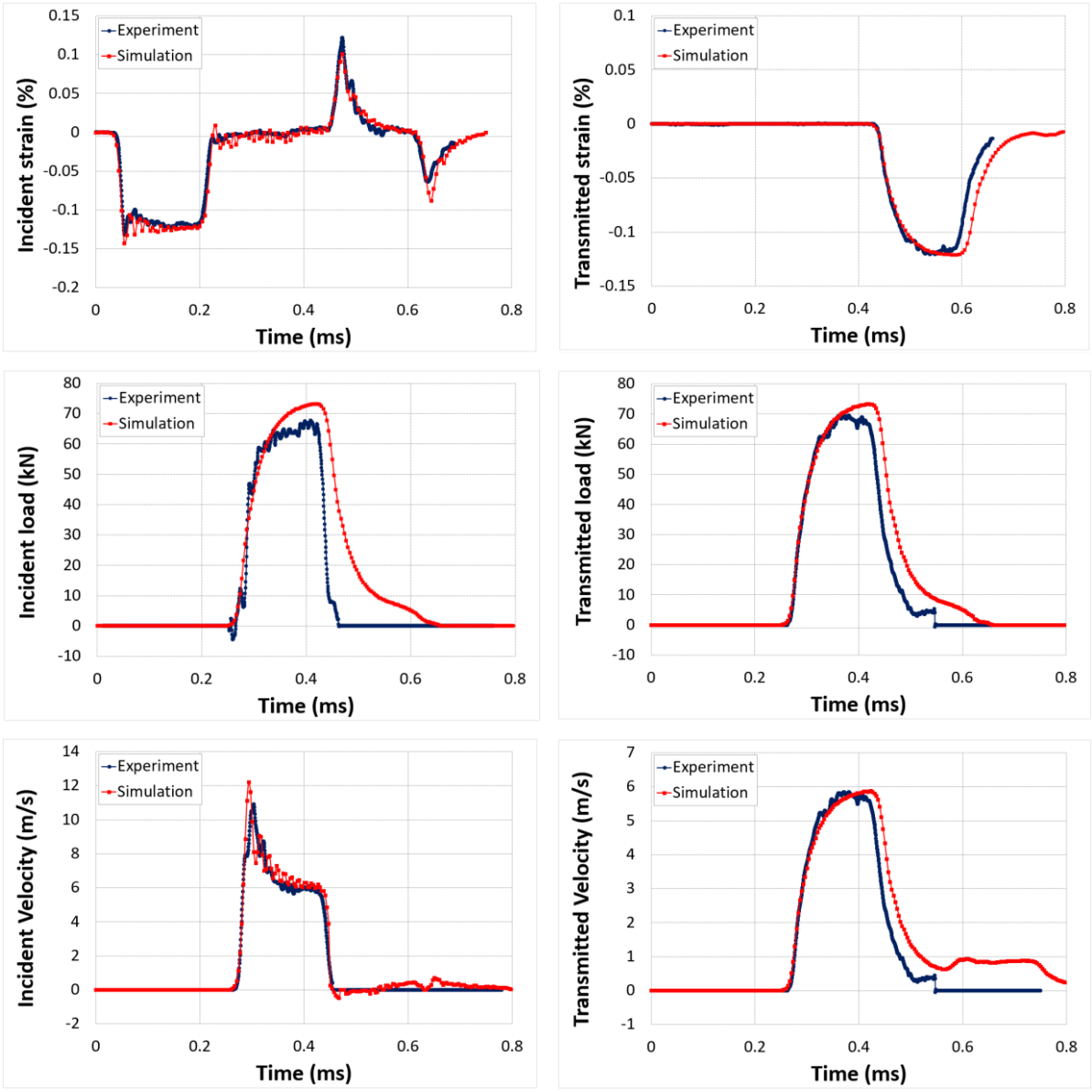


(d) 2 wt.% GNP

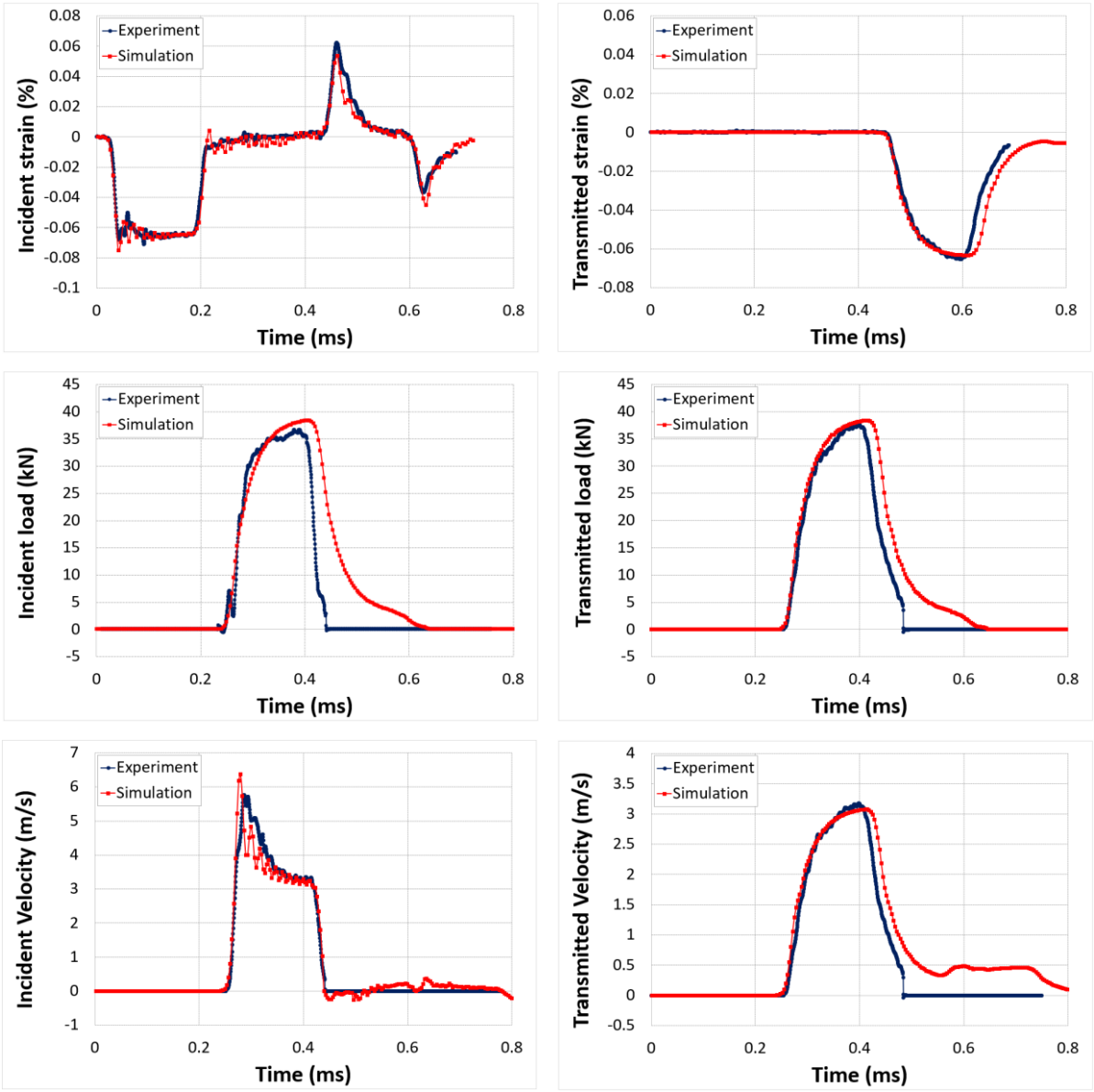
A.III. 2: Effet de la vitesse de déformation sur le comportement dynamiques pour les différents matériaux testés, GNP



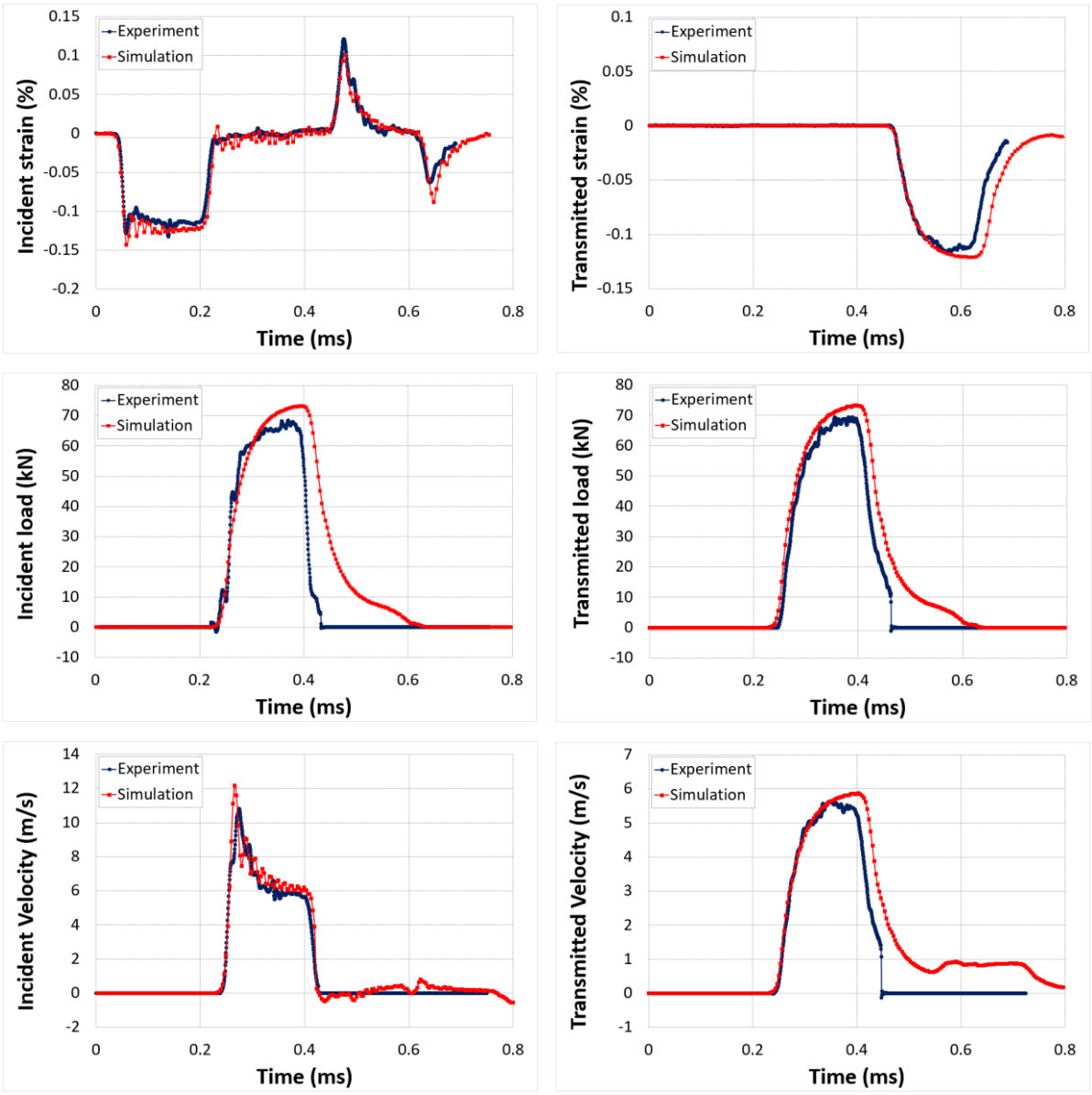
A.III. 3 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 0.5% NTC sollicité hors-plan, P = 2 bar.



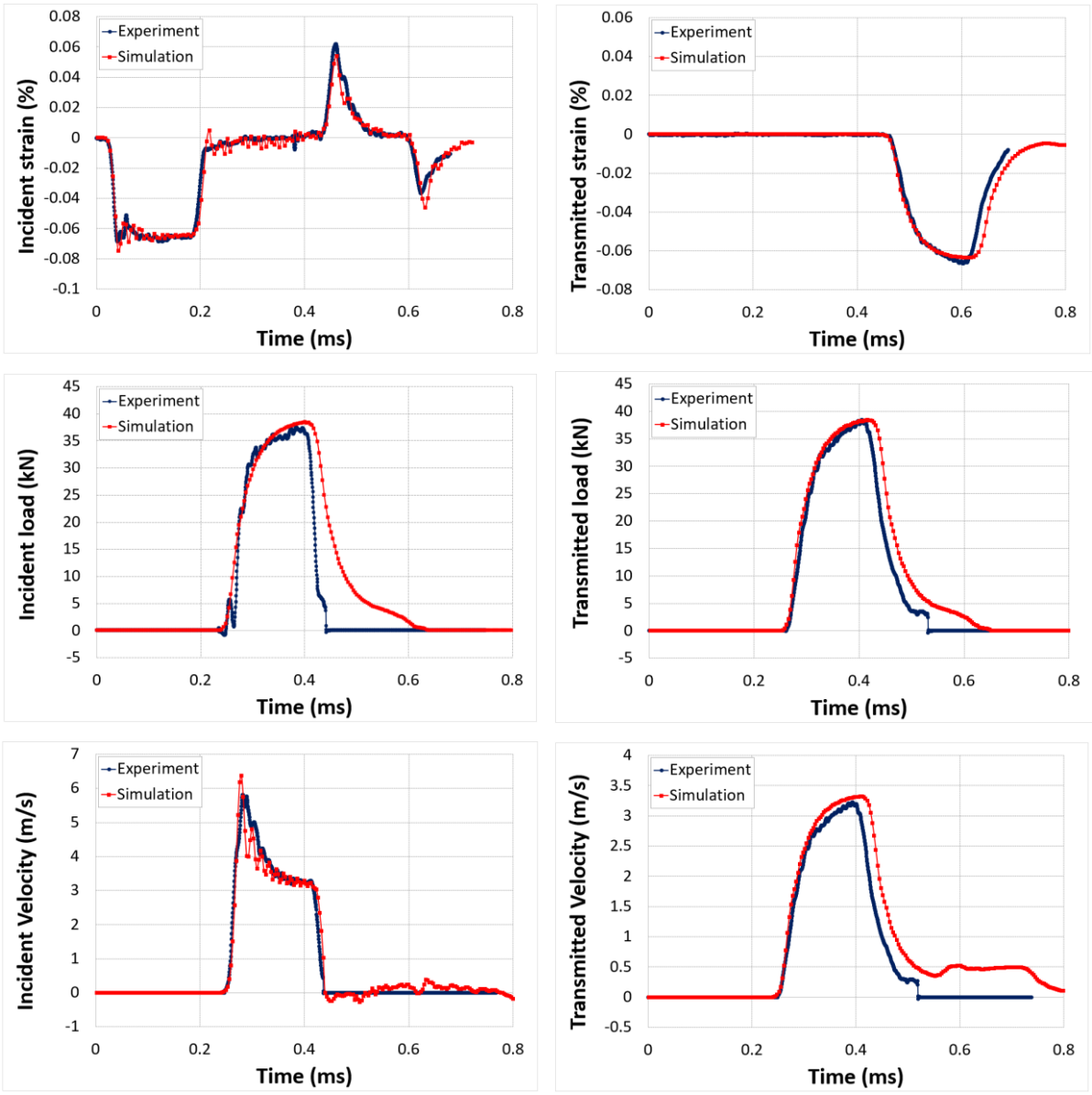
A.III. 4 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 0.5% NTC sollicité hors-plan, P = 4 bar



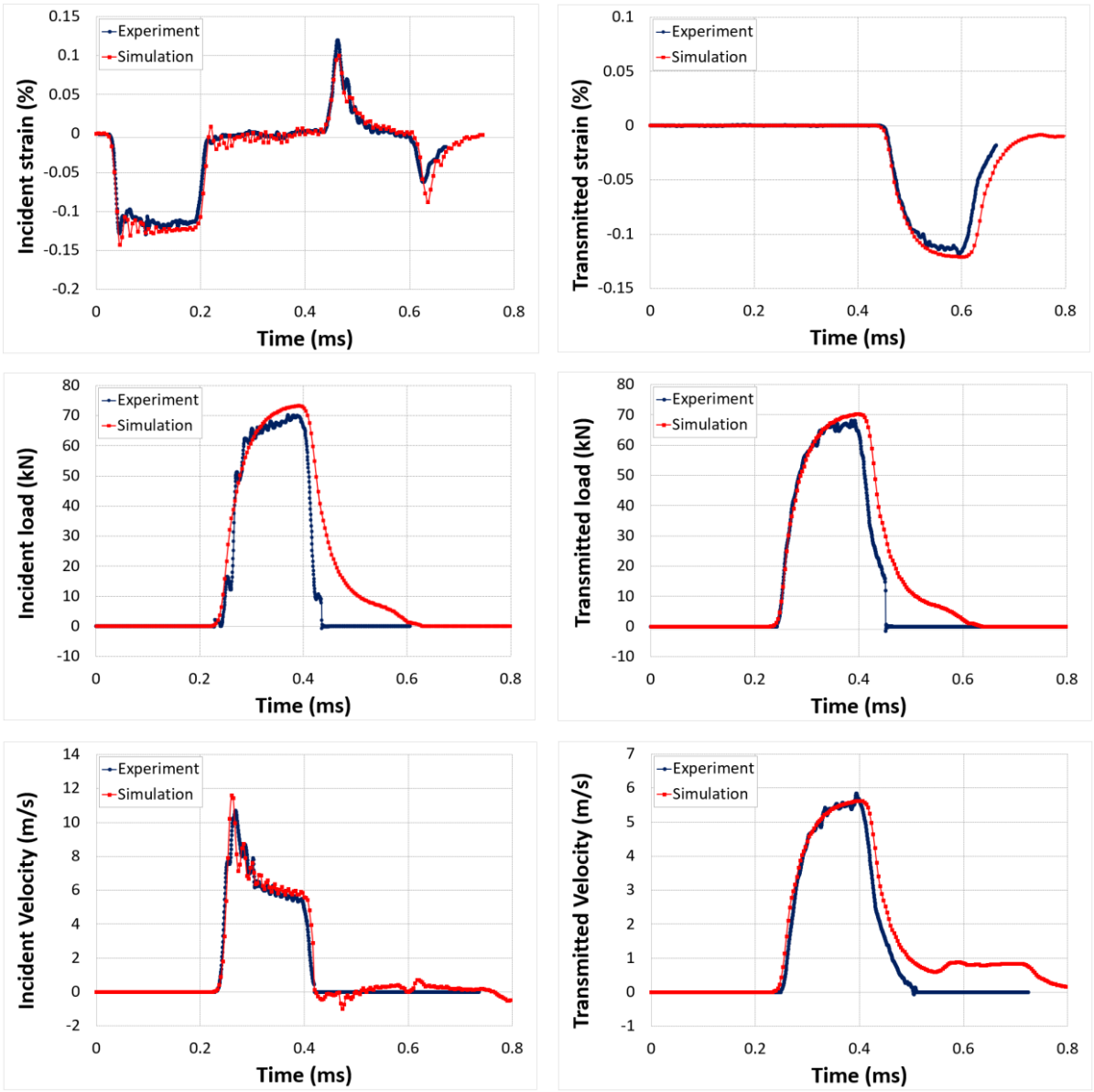
A.III. 5 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 1% NTC sollicité hors-plan, P = 2 bar.



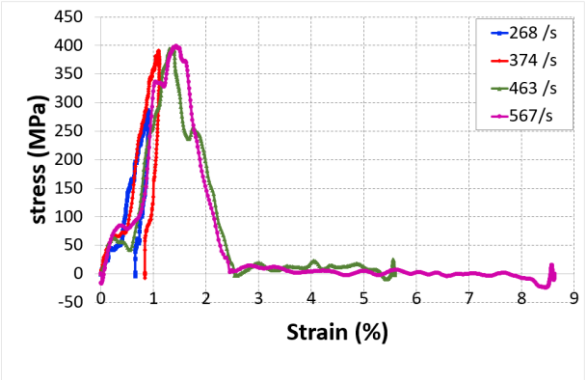
A.III. 6 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 1% NTC sollicité hors-plan, P = 4 bar.



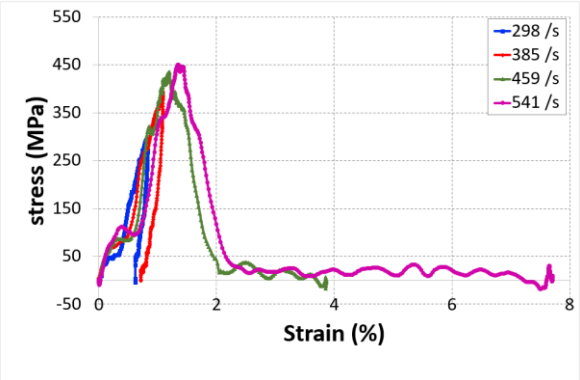
A.III. 7 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 2% NTC sollicité hors-plan, P = 2 bar.



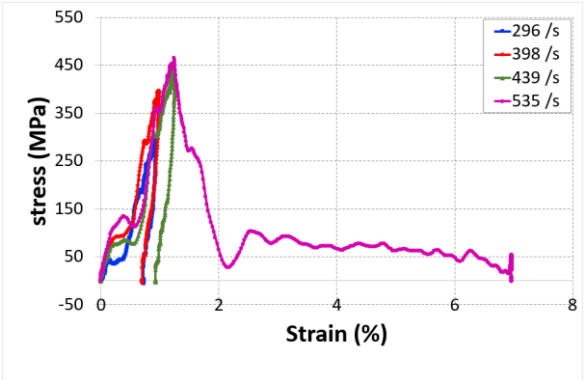
A.III. 8 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 2% NTC sollicité hors-plan, P = 4 bar



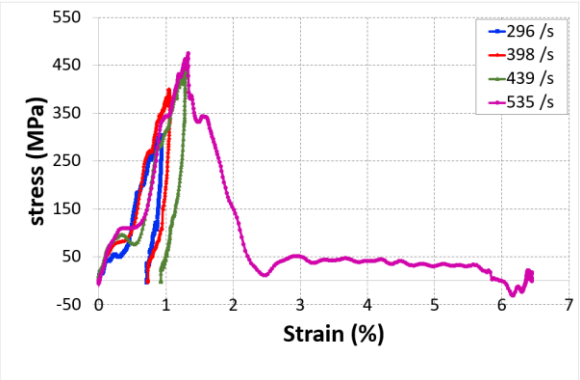
(a) 0 wt.% NTC



(b) 0.5 wt.% NTC

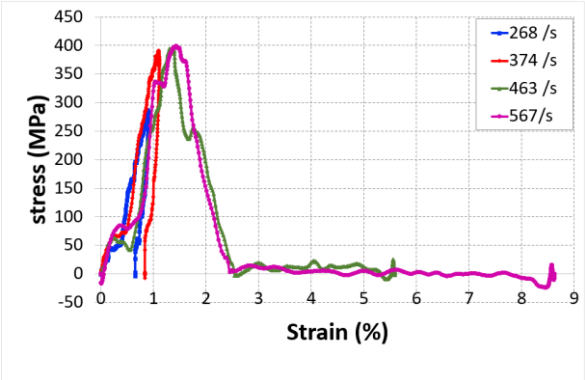


(c) 1 wt.% NTC

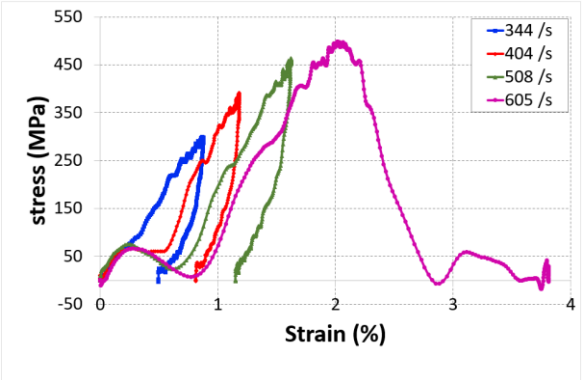


(d) 2 wt.% NTC

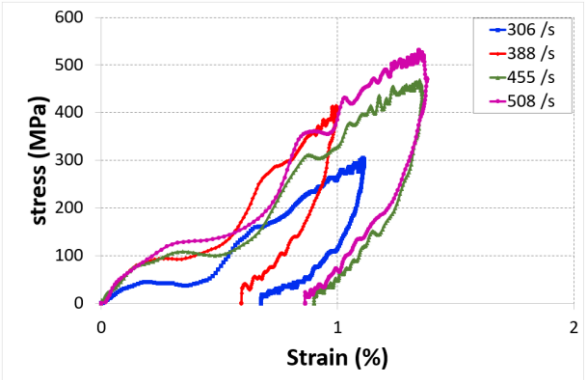
A.IV. 1 : Effet de la vitesse de déformation sur le comportement dynamiques pour les différents matériaux testés, NTC (IP)



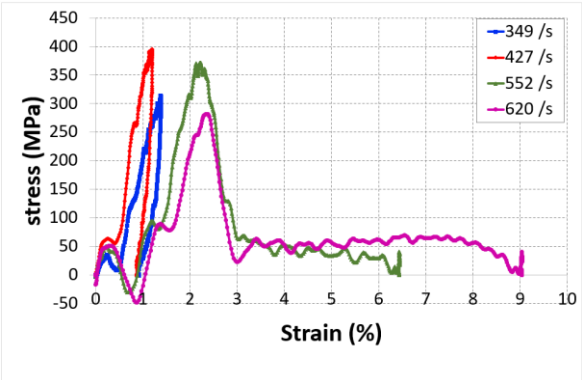
(a) 0 wt.%



(b) 0.5 wt.% GNP

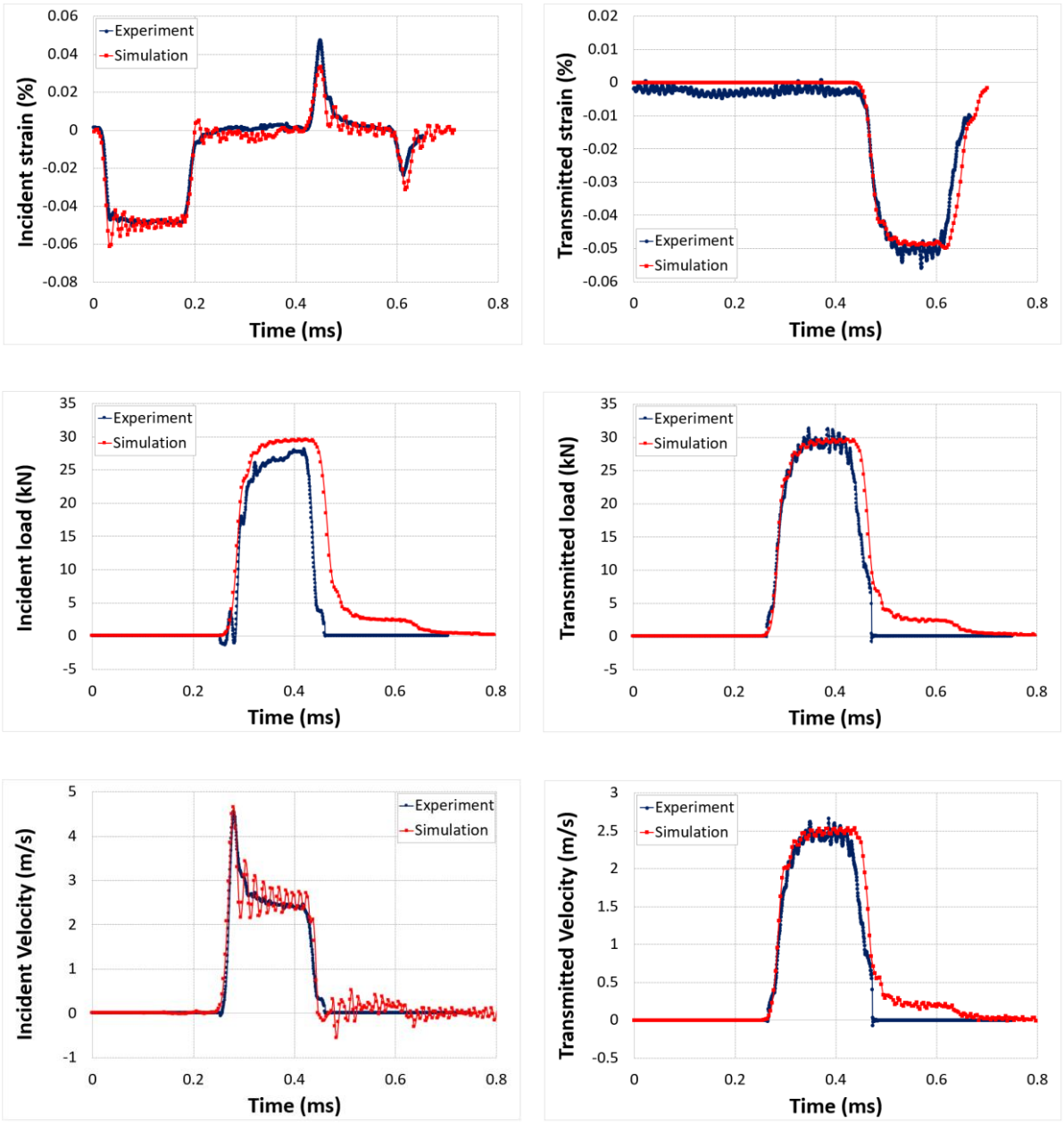


(c) 1 wt.% GNP

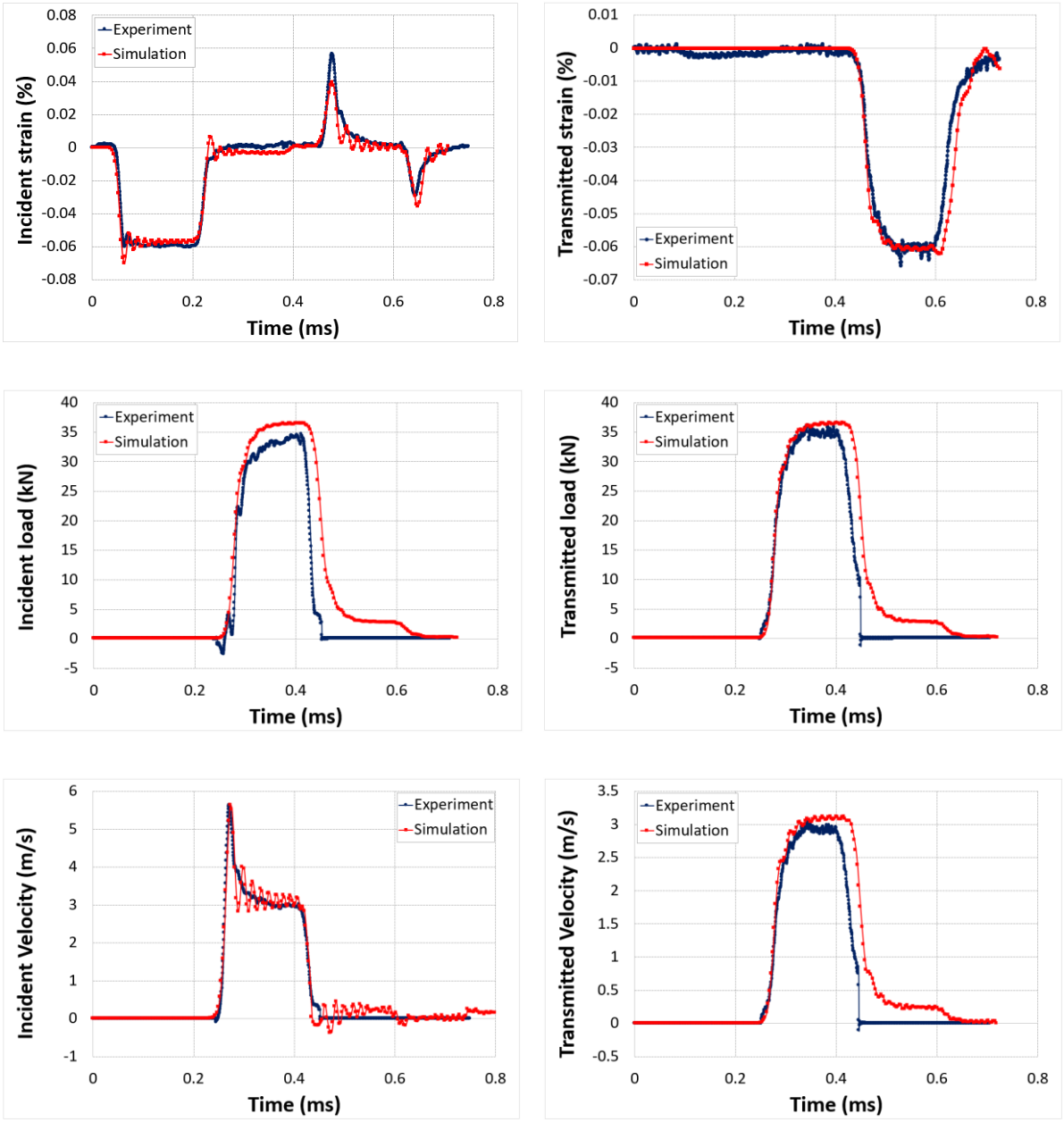


(d) 2 wt.% GNP

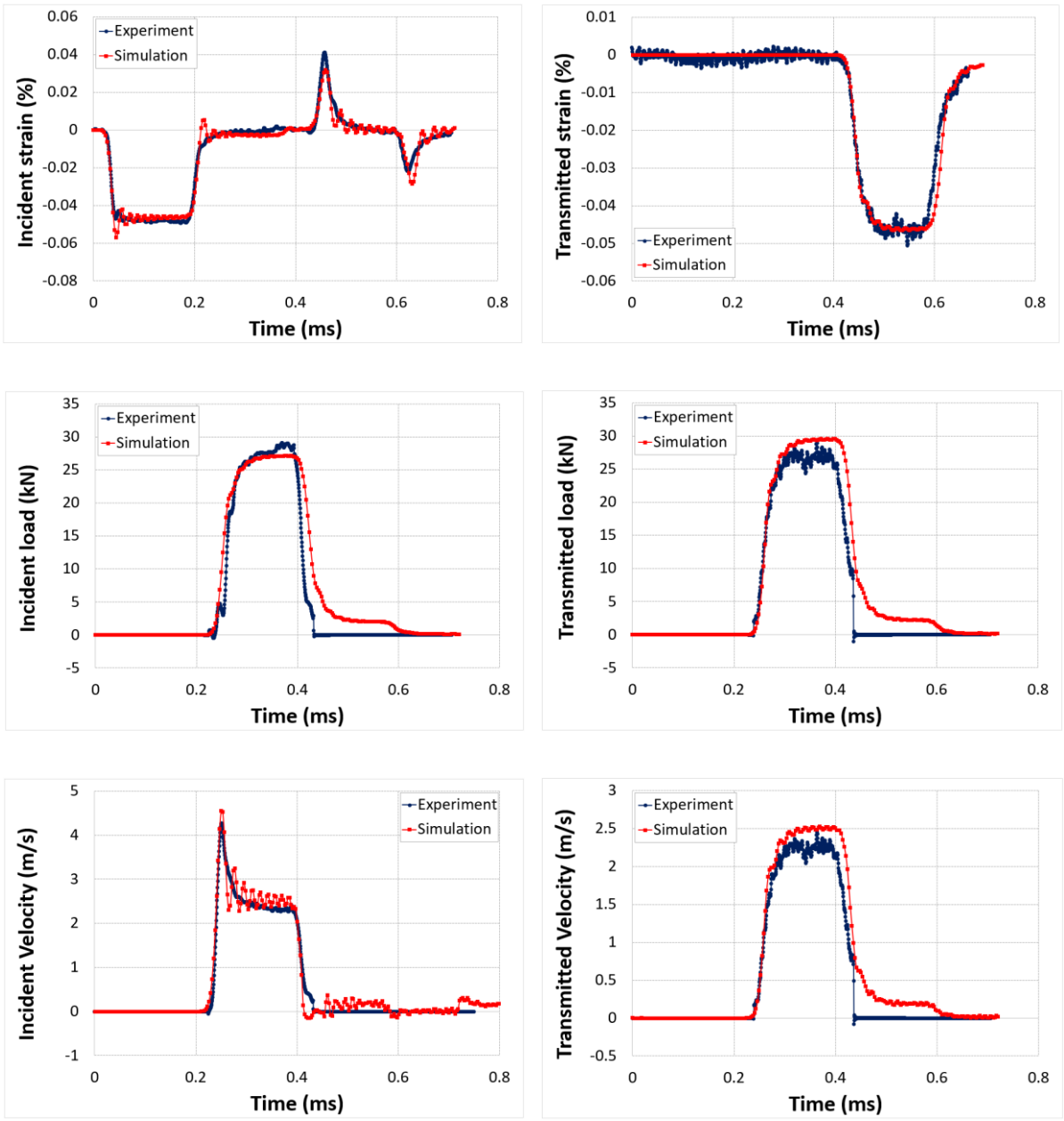
A.IV. 2 : Effet de la vitesse de déformation sur le comportement dynamiques pour les différents matériaux testés, GNP (IP)



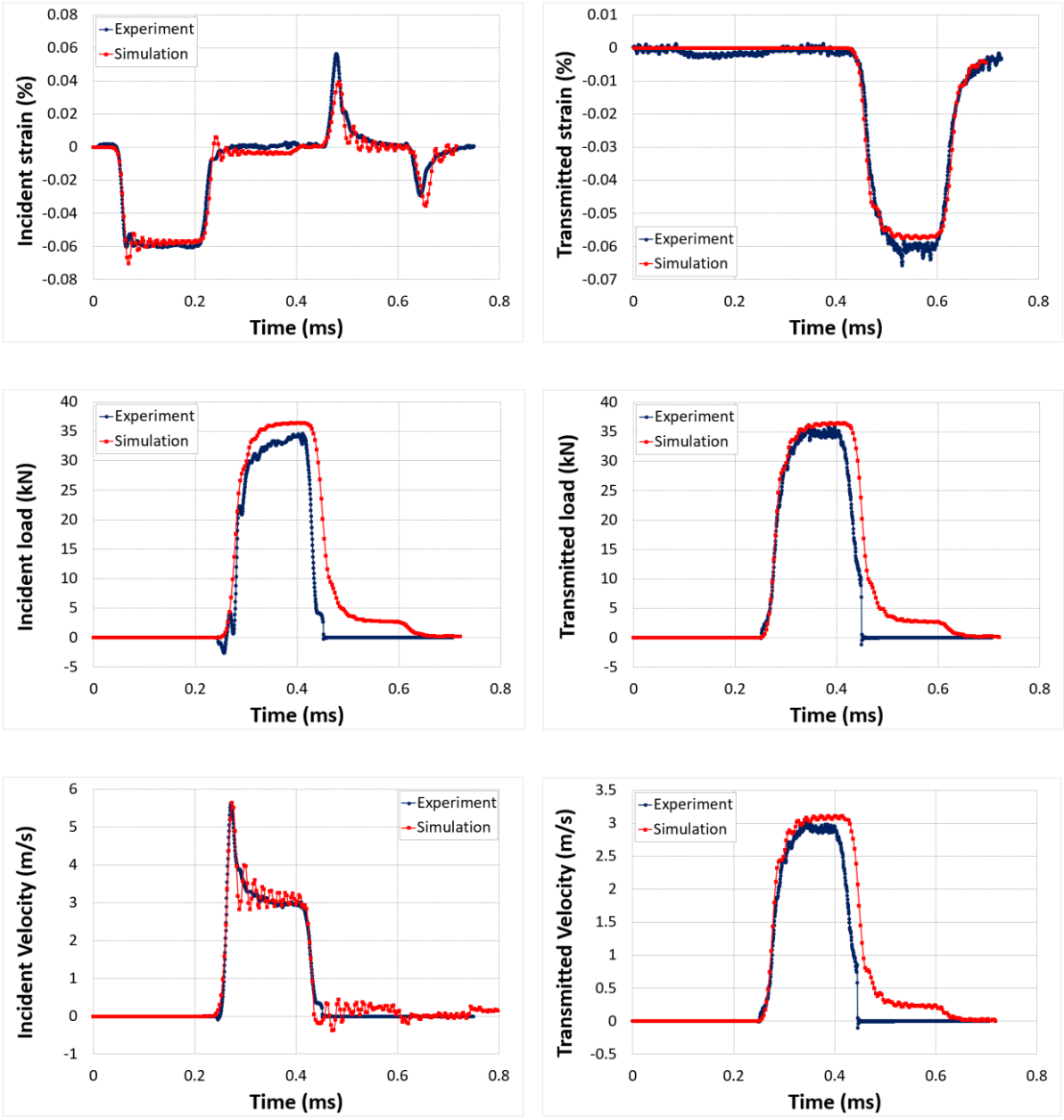
A.IV. 3 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 0.5% NTC sollicité dans le plan à une pression de 1.4 bar



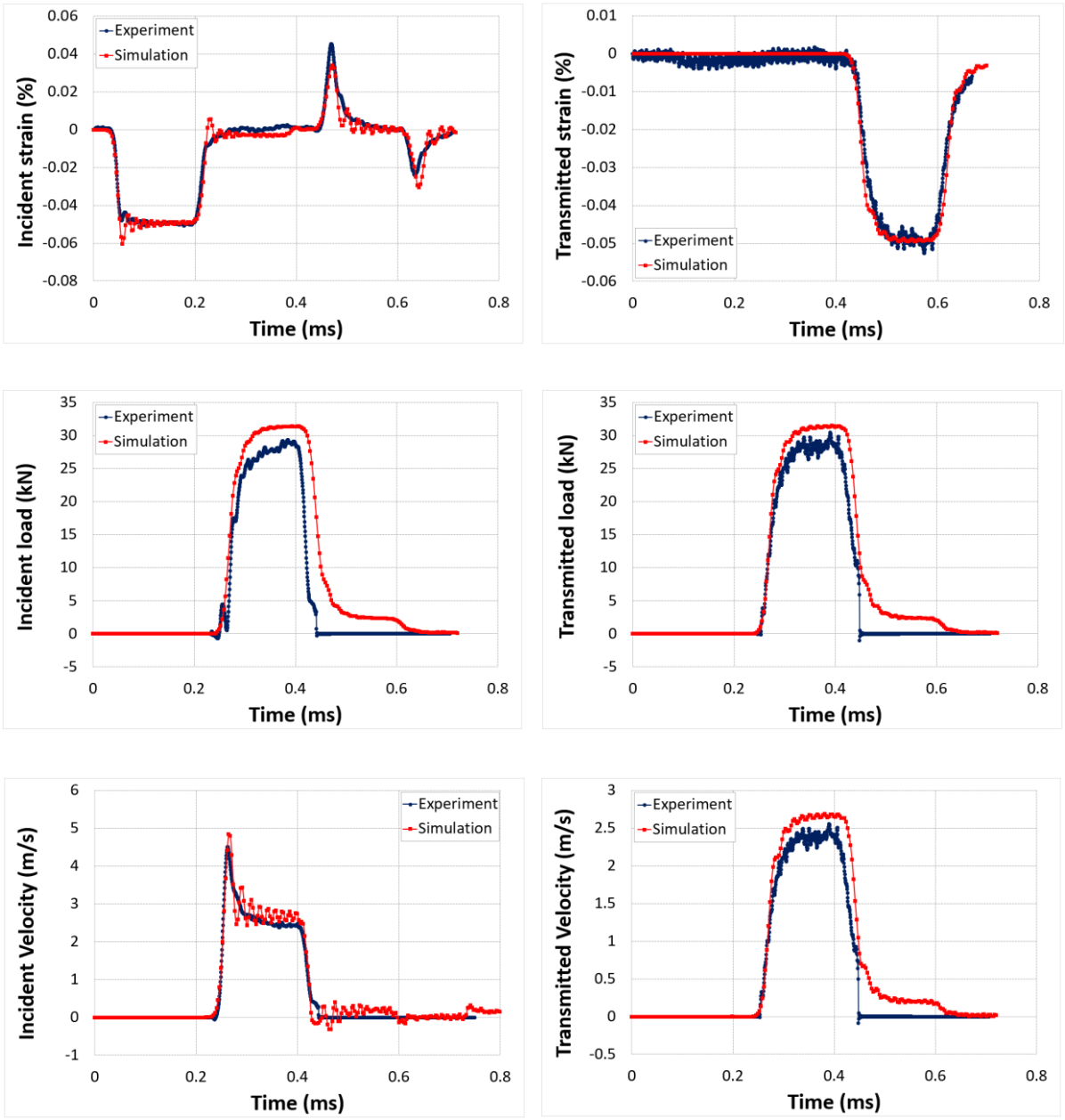
A.IV. 4 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 0.5% NTC sollicité dans le plan à une pression de 1.6 bar



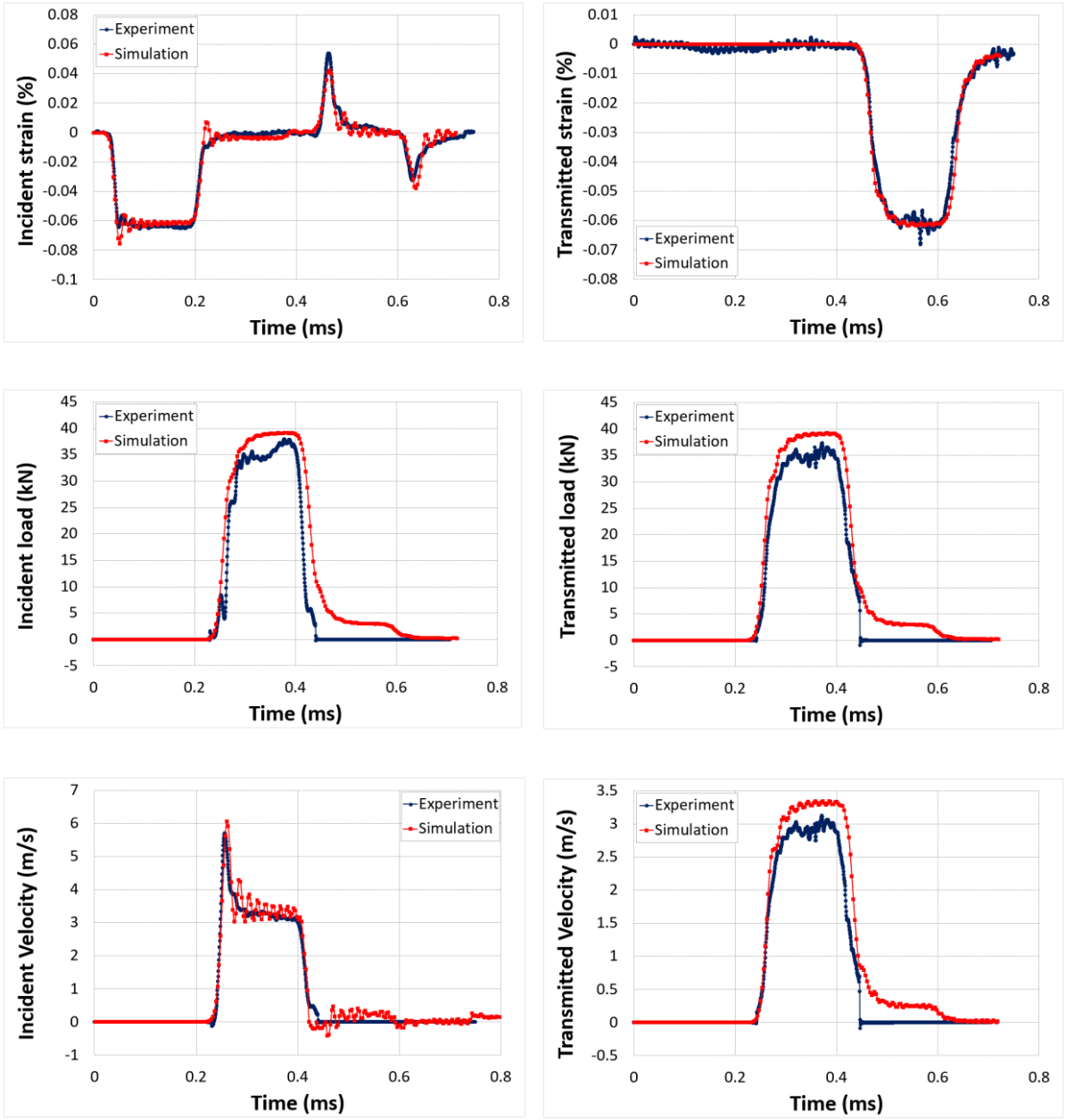
A.IV. 5: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 1% NTC sollicité dans le plan à une pression de 1.4 bar.



A.IV. 6: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 1% NTC sollicité dans le plan à une pression de 1.6 bar.



A.IV. 7: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 2% NTC sollicité dans le plan à une pression de 1.4 bar.



A.IV. 8: Comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour un composite 2% NTC sollicité dans le plan à une pression de 1.6 bar.