

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun Tiaret



Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie civil

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie Civil
Option : Structures

Présenté par :

MEDDAH SABRINA & KOURAK DENIA

Sujet du mémoire

**Etude de la stabilité d'une poutre
(FG-CNT) poreuse reposant sur une
fondation élastique**

Soutenu le: 03 juin 2023. Devant Le Jury Composé de :

Dr.A. SAOULA	Président
Pr.M.ZIDOUR	Encadreur
Dr. T. BENSATTALAH	Examineur
Pr. T.H.DAOUADJI	Examineur

Promotion 2022 /2023



REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail nous tenons à remercier en premier lieu Allah qui nous a donné la force et la patience d'achever ce mémoire Un grand remerciement à notre encadreur Mr. ZIDOUR MOHAMED pour son soutien scientifique. Ses conseils importants durant notre mémoire. Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans lui, qui a toujours su nous consacrer un peu de temps. Qu'il trouve ici l'expression de nos sincères gratitudes.

Nous tenons également à remercier, le président et les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail de fin d'étude

A tous les professeurs et à tous nos collègues du département de Génie Civil de l'Université de Tiaret, nous dirons merci pour les encouragements et le soutien qu'ils n'ont cessé de nous donner.

Enfin, à tous ceux qui ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce projet de fin d'étude.





Dédicace

A ma très chère mère

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit -
ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a
toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

A mon très chère père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que se travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères

NOUR EL DINE RABIE IBRAHIME CHAHINE

Et

Mes belles sœurs : NESRINE NOURHENE

MEDDAH SABRINA





Dédicace

Je dédie ma graduation et ma joie, que j'ai attendues toute ma vie, A celui avec qui j'ai été élevé, à celui qui m'a enseigné des valeurs et des principes, à celui dont le nom est indissociable du mien, à celui qui a été ma source de soutien et de don, à mon cher père "رحمه الله"

A celui qui m'a donné un sens à mon existence , en m'offrant une éducation digne de confiance et celui qui m'a soutenu nuits et jours , et durant tout mon parcours a celui qui ne m'oublie pas de prier pour Ma chère maman.

À tous ceux qui ont eu le grand mérite de m'avoir soutenu après Dieu , mes frères : AMINE ,KARIM ,SOFIAN.

KOURAK DENIA



Résumé

Dans le présent travail de recherche, la stabilité au flambement des poutres poreuses en nano-composites à base de nanotube de carbone reposant sur une fondation élastique type Kerr a été étudiée. Sur la base d'une théorie de déformation par cisaillement d'ordre élevé (TSDT) une méthode analytique est développée pour analyser la charge critique de flambement. Deux types de poutres poreuses supposées être simplement appuyées sont prises en compte, à savoir les poutres à distribution uniforme (UD-CNT) et fonctionnellement graduées (FG-CNT). Les deux types de poutres sont renforcés par des nanotubes de carbone à paroi simple. Le principe de Hamilton est utilisé pour dériver les équations analytiques et les solutions de la charge critique de flambement sont obtenues. Les solutions obtenues sont validées par comparaison avec certains résultats disponibles dans la littérature. L'influence de divers paramètres pour étudier la charge critique de flambement sont analysé et discutés, tels que les rapports géométriques, la fraction volumique, les types de renforcement la rigidité de la fondation élastique et l'effet de la porosité.

Mots - clés : Nanotubes ; Flambement; Cisaillement ; Kerr; Porosité.

Abstract

In this research work, the buckling stability of porous beams made of carbon nanotube-based nano-composites resting on an elastic Kerr-type foundation has been studied. Based on high order shear deformation theory (TSDT) an analytical method is developed to analyze the critical buckling load. Types of porous beams assumed to be simply supported are taken into account, namely uniformly distributed beams (UD-CNT) and functionally graded (FG-CNT). Both types of beams are reinforced with single-walled carbon nanotubes. Hamilton's principle is used to derive the analytical equations and the solutions of the critical buckling load are obtained. The solutions obtained are validated by comparison with certain results available in the literature. The influence of various parameters to study the critical buckling load are analyzed and discussed such as geometric ratios, Volume fraction, Types of reinforcement the stiffness of the elastic foundation and the effect of porosity.

Keywords: *Nanotubes ; buckling; shear ; Kerr; porosity.*

ملخص

في البحث الحالي، تمت دراسة ثبات التواء الروافد المركبة المسامية المدعمة بالأنابيب النانوية الكربونية المرتكزة على أساس كبير المرن. على أساس نظرية تشوه القص عالية الترتيب (TSDT)، تم تطوير طريقة تحليلية لتحليل حمل الالتواء الحرج. تؤخذ نوعان من الروافد في الحسبان أنواع الحزم المسامية التي يفترض أنها مرتكزة على مساند بسيطة، وهي الروافد ذات التوزيع الموحد (UD-CNT) والموزعة تدرجا وظيفيا (FG-CNT). يتم تعزيز كلا النوعين من الروافد بواسطة أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار. يستخدم مبدأ هاميلتون لاشتقاق المعادلات التحليلية ويتم الحصول على حلول الحمل الحرج. يتم التحقق من صحة الحلول التي تم الحصول عليها بالمقارنة مع بعض النتائج المتاحة في الأدبيات. يتم تحليل ومناقشة تأثير مختلف المعاملات لدراسة حمل الانبعاج الحرج، مثل النسب الهندسية، وكسر الكثافة، وأنواع التعزيز، وصلابة الأساس المرن وتأثير المسامية.

الكلمات الرئيسية: الأنابيب النانوية ؛ التواء ؛ القص ؛ كبير ؛ المسامية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Sommaire

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Résumé.....	i
Abstract.....	ii
ملخص.....	iii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	ix
Liste des abréviations.....	xi
Liste des notations.....	xiii
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les Nanotubes de carbone.

I.1. Introduction	04
I.2. Généralités sur le carbone	04
I.3. Le Carbone.....	05
I.4. Les formes traditionnelles du carbone	06
I.4.1. Le graphite	06
I.4.2. Le diamant	06
I.4.3. Carbones "Mal organisés"	07
I.5. Les nouvelles formes du carbone	08
I.5.1. Fullerènes.....	08
I.5.2. Du C60 aux nanotubes monocouches	09
I.6. Structure des nanotubes de carbone.....	12
I.6.1. Nanotubes multi feuillets (ou multi parois).....	13
I.6.2. Nanotubes mono feuillets (mono parois).....	14
I.7. Synthèse de nanotubes	16
I.7.1. Méthode de l'arc électrique	16
I.7.2. Méthode d'ablation laser	18
I.7.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (C-CVD).....	19
I.7.4. Décomposition catalytique (HiPco)	20
I.8. Purification des nanotubes	21
I.8.1. Les méthodes chimiques	21
I.8.2. Les méthodes physiques	21
I.8.3. Ouverture des nanotubes	22

Sommaire

I.9. Propriétés des nanotubes de carbone	23
I.9.1. Propriétés mécaniques	23
I.9.2. Propriétés Thermique	23
I.9.3. Propriétés Optique	24
I.9.4. Propriétés électroniques	24
I.10. Défauts des nanotubes de carbone	25
I.11. Application des nanotubes de carbone	26
I.11.1. Pointes AFM	26
I.11.2. Fibres à base de (NTC)	27
I.11.3. Application des nanotubes de carbone en génie civil	28
I.12. Risques et préventions	29
I.13. Producteurs sur le marché	30
I.14. Conclusion	31

Chapitre II : Nano-composites à base de (polymères/Nanotubes de Carbone).

II.1 Introduction	33
II.2 Généralités sur la structure des polymères	33
II.3 Les polymères	34
II.4 Classification des polymères organiques	35
II.4.1. Selon l'origine	35
a) Les polymères naturels	35
b) Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels)	35
c) Les polymères synthétiques	36
II.4.2 Selon le nombre de type d'unités répétitives	36
a) Les Homopolymères	36
b) Les copolymères	36
II.5 Classification suivant les propriétés	37
II.5.1 Les polymères métalliques	37
II.5.2. Les polymères céramiques	37
II.5.3 Les polymères organiques	37
a) Les Thermoplastiques	37
b) Les thermodurcissables	37
c) Les élastomères	37
II.6 Utilisation des polymères	38
II.7 Présentation des matériaux composites	38

Sommaire

II.7.1 Définition d'un matériau composite.....	38
II.7.2 Les domaines d'application des composites dans la construction civile.....	39
II.7.3 Nano-composite.....	39
II.7.4 Différences entre composite et nano-composite.....	40
II.8 Classification des nano composites.....	40
II.8.1 Classification selon la matrice.....	41
II.8.1.1 Composite à Matrice Métallique CMM.....	41
II.8.1.2 Les composites à matrice céramique.....	41
II.8.1.3 Composite à Matrice de Polymère CMP.....	41
II.9. Propriétés des nano-composites polymères.....	42
II.9.1 Propriétés mécaniques	42
II.9.2 Comportement au feu	42
II.9.3 Conductivité thermiques.....	42
II.10 Interface matrice-renfort dans les nano-composites à matrice polymère.....	43
II.11 Fabrication des nano-composite (CNT/polymère).....	43
II.11.1 Polymérisation in situ.....	43
II.11.2 Mélange en solution.....	44
II.11.3 Mélange à l'état fondu.....	44
II.12 Dispersion des renforts.....	45
II.12.1 Utilisation des ultrasons.....	45
II.12.1.1 Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons.....	46
II.12.2 Dispersion mécanique par tricylindre.....	46
II.13 Les fondations élastiques.....	47
II.13.1 Modèle élastique à un seul paramètre (Winkler).....	48
II.13.2 Modèle de Pasternak (1954).....	48
II.13.3 Modèle de Kerr (1964), modèle à trois paramètres.....	48
II -14 Conclusion.....	49

Chapitre III : Milieux poreux et porosité.

III.1. Introduction	51
III.2. Milieux poreux	51
III.3. Les matériaux poreux (interstices)	52
III.3.1. Porosité	53
III.3.2. Perméabilité	55
III.3.3. Tortuosité	55
III.3.4. Striction	56

Sommaire

III.3.5. Surface spécifique	56
III.3.6. Connectivité	56
III.3.7. Courbure moyenne et courbure gaussienne	56
III.4. La caractérisation de la porosité	57
III.4.1. La Porosimètre par Intrusion d'Eau.....	57
III.4.2. Porosimétrie par intrusion de mercure	58
III.4.3. Stéréologie	58
III.4.4. La micro tomographie	59
III.4.5. Les ultrasons	59
III.4.6. La dégradation chimique	60
III.4.7. La microscopie électronique en transmission (MET)	61
III.5. Effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux	62
III.5.1. Porosité et module d'élasticité longitudinale (le module de Young/porosité)	62
III.5.2. Porosité et le module de cisaillement (le module de cisaillement /porosité)	64
III.5.3. Porosité et le coefficient de Poisson ν (le coefficient de Poisson ν /porosité)	65
III.6. Conclusion.....	65

Chapitre IV : Théories des poutres et développement du présent modèle.

IV.1. Introduction	67
IV. 2.Les différentes théories des poutres	67
IV.2.1 Théorie classique d'Euler Bernoulli	67
IV. 2. 2. La théorie Timoshenko	68
IV.2. 3. La théorie de déformation en cisaillement d'ordre élevé (HSDT)	70
IV.3. Définition des Matériaux Fonctionnellement gradués.....	71
IV.4.Phénomène de flambement	72
IV .5.Concepts et propriétés des poutres FG-CNT.....	73
IV.5.1. Équations de mouvement	75
IV.6. Solution analytique	78
IV.7. CONCLUSION	79

Chapitre V : Résultats et discussion.

V.1. Introduction	81
V.2. Analyse du flambement des poutres CNTRC	81
V.3. Conclusion	89
Conclusion générale.....	91
Références Bibliographique.....	94

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les Nanotubes de carbone.

Figure I.1 : Le tableau périodique des éléments.....	04
Figure I.2 : Le Carbone.....	05
Figure I.3 : Allotropes du carbone.....	05
Figure I.4 : Structure du graphite.....	06
Figure I.5 : La structure de diamant.....	07
Figure I.6 : Le diamant.....	07
Figure I.7 : Formes Allotropiques du carbones "mal organisées".....	08
Figure I.8 : Représentation schématique des différentes formes allotropiques du carbone.....	09
Figure I.9 : Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche.....	11
Figure I.10 : Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches.....	11
Figure I.11 : Coupe transversale d'oignons de carbone observés dans un échantillon de nanotubes monocouches.....	12
Figure I.12 : Représentation de la structure tubulaire creuse.....	13
Figure I.13 : Nanotubes de carbones multi-feuillets observés en microscopie électronique en transmission.....	13
Figure I.14 : Représentation graphique d'un MWNT.....	14
Figure I.15 : Structures possibles des MWNT.	14
Figure I.16 : Nanotubes de carbone mon feuillet (SWNT).....	15
Figure I.17 : Différent structures de carbone.....	15
Figure I.18 : Corde de nanotubes de carbone mono-paroi.....	16
Figure I.19 : Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouche par arc électrique..	17
Figure I.20 : Schéma d'un réacteur à arc électrique pour la production de NTC.....	17
Figure I.21 : Schéma de l'appareillage d'ablation laser.....	19
Figure I.22 : Image de Microscopie Electronique à Balayage de MWNTs Arkema produit par procédé C-CVD, montrant leurs ondulations longitudinales.....	20
Figure I.23 : Représentation d'une CVD catalytique activée activée thermiquement.....	21
Figure I.24 : Structure de bande d'un feuillet de graphène.....	25
Figure I.25 : Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation De diamètre et de chiralité.....	25
Figure I.26 : Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.....	26
Figure I.27 : a. NTC à l'extrémité d'une pointe	27
Figure I.28 : Image MEB de trois types de fibres de carbone.....	28

Listes de figures

Chapitre II : Nano-composites à base de (polymères/Nanotubes de Carbone).

Figure II-1: Les liaisons entre les atomes dans les polymères.....	34
Figure II-2: Les différentes familles des homopolymères.....	36
Figure II-3: Les différentes familles des comopolymères	36
Figure II.4 : Définition morphologique de nano-composites	39
Figure II.5 : Méthodes d'élaborations des nano composites polymères.....	45
Figure II.6: L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons.....	45
Figure II.7: a)Tricylindre Exakt 80 ^E . b)Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre.	46
Figure II.8: Fondation reposant sur un sol modélisé par des ressorts et un élément d'interaction.....	47
Figure II.9: Modèle de Winkler (déplacement sous chargement répartie).....	48
Figure II.10. Modèle de Pasternak.....	48
Figure II.11. Modèle de Kerr.....	49

Chapitre III : Milieux poreux et porosité

Figure III.1 : Deux types de porosité	51
Figure III.2 : Divers types de milieux poreux.....	53
Figure III.3 : (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores.....	54
Figure III.4 : Définition de la tortuosité.....	55
Figure III.5 : Schéma de la cellule (P)	58
Figure III.6 : Principe de la méthode de contrôle non destructif par ultrasons de la qualité d'une pièce stratifiée.	59
Figure III.7 : Clichés MEB et MET d'une SMO de type SBA-15.....	61
Figure III.8 : Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux.....	62

Chapitre IV : Théories des poutres et développement du présent modèle

Figure IV.1: Cinématique d'Euler Bernoulli.....	68
Figure IV.2 : Cinématique de Timoshenko.....	69
Figure IV.3: La distribution (constante) des contraintes de cisaillement.....	70

Listes de figures

Figure IV.4 : Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé.....	70
Figure IV.5 : La distribution (parabolique) des contraintes de cisaillement.....	71
Figure IV.6 : un model fonctionnement graduée.....	72
Figure IV.7 : Le flambement.....	72
Figure IV.8 : distribution du NTC.....	73
Figure IV.9 : Model de poutre type Kerr.....	73

Chapitre V : Résultats et discussion.

Figure V.1: L'effet du paramètre winkler en fonction de paramètre kerr sur la charge critique de flambement.....	84
Figure V.2: L'effet du paramètre du modèle Winkler sur les charges critique de flambement.....	85
Figure V.3: L'effet du paramètre du modèle Pasternak sur les charges critique de flambement.....	85
Figure V.4: L'effet du paramètre du modèle de kerr sur les charges critique de flambement.....	86
Figure V.5: L'effet du rapport géométrique (L/h) et les fractions volumiques pour la distribution (X-CNT).....	86
Figure V.6: L'effet du rapport géométrique (L/h) et de la porosité pour la distribution (X-CNT).....	87
Figure V.7: L'effet du rapport géométrique (L/h) et des fondations élastiques pour la distribution (X-CNT)	88

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre II : Nano-composites à base de (polymères/Nanotubes de Carbone).

Tableau II.1 : Présente la structure chimique de quelques polymères	35
Tableau II.2 : les Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères	40

Chapitre V : Résultats et discussion.

Tableau V.1: comparaison des charges critique de flambement pour les poutres CNTR	81
Tableau V.2: L'effet de la porosité sur la charge critique de flambement	82
Tableau V.3: La charge critique de flambement de la poutre pour les différents types de distributions en fonction du rapport géométrique L/h, la fraction volumique et différentes types de fondation élastique	83

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Liste des abréviations

C-C	La liaison carbone-carbone.
CNTs	Nanotube de carbone.
Co	Monoxyde de carbone.
CO ₂	Dioxyde de carbone.
sp ¹ , sp ² , sp ³	Hybridations.
MWNT	Multi Walled Nanotubes.
SWNT	Single-Walled carbon Nanotube.
HiPCo	Décomposition de CO à haute pression.
CH ₄	Méthane.
HCl	Acide.
AFM	Microscopie à force atomique.
TP	Thermoplastique.
TD	Thermodurcissable.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
FG	Fonctionnellement gradué.
UD	Distribution uniforme.
PE	Le polyéthylène
PP	Polypropylène.
PVC	Le polychlorure de vinyle.
PTFE	Le polytétrafluoroéthylène.
PS	Le polystyrène.
POE	Le poly oxyde d'éthylène.
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle.
PA	Les polyamides avec l'exemple du nylon
CNTRC	Poutre de composite renforcée par des nanotubes de carbone.

Liste des notations

Liste des notations

A_{11}	Rigidité de membrane.
B_{11}	Rigidité de couplage (membrane-flexion).
β	Coefficient de correction.
C60	Fullerène C60.
D_{11}	Rigidité de flexion.
E_{11}	Module de Young équivalente l'axe longitudinal.
E_{22}	Module de Young équivalente l'axe transversal.
E_{11}^{cnt}	Module de Young de nanotube de carbone suivant l'axe horizontale.
E_{22}^{cnt}	Module de Young de nanotube de carbone suivant l'axe verticale.
f_e	La réaction de la force de fondation.
$f(z)$	Fonction de forme.
G_{12}	Module de cisaillement équivalent.
G_{12}^{cnt}	Module de cisaillement de nanotube de carbone.
h	Epaisseur de la poutre.
K_l	Constante de rigidité
K_s	Constante de rigidité
K_u	Constante de rigidité
L	Longueur de la poutre.
N, M_b, N_s	Les efforts résultants.
N_{cr}	La charge critique de flambement.
δU	La variation virtuelle de l'énergie de déformation.
$U(x)$	Déplacement axiale de la fibre moyenne.
$U_m, W_{bm} et W_{sm}$	Des paramètres arbitraires.
δV	La variation virtuelle de l'énergie potentielle.
V_p	Fraction volumique de la matrice polymère.
V_{cnt}^*	Fraction volumique.
W_b	Composante de la flexion du déplacement transversal long du plan médian de la poutre.
$\gamma_{xz}, \varepsilon_x$	Composantes de déformation.
σ_x	Contrainte normale.

Liste des notations

W_s	Composante du cisaillement du déplacement transversal long du planmédian de la poutre.
Q_{ij}	Coefficients de rigidité.
τ_{xz}	Contrainte tangentielle.
G_{12}^{cnt}	Module de cisaillement des nanotubes de carbone.
$\eta_i(1,2,3)$	Les paramètres d'efficacité.
ν	Coefficient de Poisson.
ρ^{cnt}	Masse volumique du nanotube de carbone.
ρ^p	Masse volumique de la matrice polymère.
ν^{cnt}	Coefficient du poisson du nanotube de carbone.
ν^p	Coefficient du poisson de la matrice polymère.
V_{cnt}	Fraction volumique des nanotubes de carbone et de la matrice.
Q_{11}, Q_{55}	Constantes de rigidité.
S_i	Elément de la matrice.

Introduction générale

Introduction

Introduction générale

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont parmi les plus prometteurs nouveaux matériaux pour la nanotechnologie, en raison de leurs propriétés thermiques, chimiques, optiques, et mécaniques supérieures remarquables. Autres études ont montré qu'ils ont de bonnes propriétés de sorte qu'ils peuvent être utilisés pour les nano-composites, nano-outils et nanoélectronique.

L'étude des nano-composites n'est que très récente et s'explique par un besoin grandissant de miniaturisation des appareillages sans pour autant perdre les propriétés des matériaux utilisés, mais La réalisation d'expériences avec des spécimens à l'échelle nanométrique n'est pas seulement très compliquée et difficile, mais aussi très coûteuse, en raison des limites des analyses mécaniques des nanostructures.

Les matériaux fonctionnellement gradué FGM sont des nouveaux concepts de composite fournissent un changement relatif en termes de propriétés matériel sur la distance et la direction. Il existe deux points de vue divergents sur la porosité en particulier dans les matériaux composites. Ce que certain voient comme un défaut et d'autre la considérée comme une qualité rechercher dans les matériaux. La présence de pores à l'intérieur d'un composite dégrade les propriétés mécaniques. Plusieurs approches existent pour modéliser en mécanique, un solide reposant sur un milieu élastique et qui sont divisés en général à des modèles élastiques à un seul paramètre et des modèles élastiques à plusieurs paramètres.

Le but de ce travail est d'analyser la stabilité au flambement des poutres en nano-composites renforcées par des nanotubes de carbone, pour cela on a développé le modèle élastique de la poutre d'ordre élevée raffinée.

Le premier chapitre portera une synthèse bibliographique sur les nanotubes de carbone, nous décrirons les différents types de nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés et les différentes techniques de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), de nombreuses applications seront ensuite présentées.

Ensuit, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone et nous s'intéressons à leurs applications. Le deuxième chapitre présentera une description générale sur les matériaux nano-composites.

Introduction

Le troisième chapitre présentera la porosité, on étudiera l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux, tel que (le module de cisaillement /porosité), (le coefficient de Poisson ν /porosité) et en particulier l'effet de la porosité sur le module d'élasticité longitudinal (le module de Young/porosité).

Le quatrième chapitre regroupera les différentes théories des poutres et consacré aux formulations mathématiques, un développement mathématique des différents modèles sera présenté et qui permettra d'étudier analytiquement les poutres poreuses en nano-composites. Le dernier chapitre présentera les résultats numériques obtenus. Ils seront comparés avec d'autres résultats déjà obtenus par d'autre auteur.

A la fin de ce mémoire, la conclusion rappellera les résultats les plus marquants de ce travail et proposera des perspectives envisagées pour des futurs travaux.

CHAPITRE I

**Synthèse bibliographique sur
les Nanotubes de carbone.**

I.1. Introduction :

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone font l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, notamment du fait de leurs propriétés physiques remarquables. Cette première partie très générale, s'appuyant sur des illustrations et des exemples issus de la littérature, n'a pour but que de présenter les nanotubes de carbone : leur place dans la famille du carbone, leurs méthodes de synthèse et de purification les plus courantes ainsi que leurs propriétés et les applications potentielles qui en découlent. Nous verrons enfin que la mise en œuvre des NTC, notamment leur incorporation dans des matrices organiques ou inorganiques, est encore un défi auquel les fluides supercritiques peuvent apporter une solution.

I.2. Généralités sur le carbone :

Le carbone, sixième élément chimique dans l'ordre du tableau périodique est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers et dans notre système solaire. Contrairement aux trois premiers éléments : hydrogène, hélium et lithium, le carbone ne s'est pas formé durant le big-bang mais dans les étoiles. Au cours de leur vie, les étoiles produisent de l'hélium à partir d'hydrogène. Cet hélium vient s'accumuler en leur cœur des quantités gigantesques d'hélium sont ainsi produites. Lorsque toute la quantité d'hydrogène est épuisée, le cœur de l'étoile s'effondre et la température atteint alors 100 millions de degrés. A cette température les atomes d'hélium fusionnent pour donner du béryllium Be 8 en émettant un rayon gamma. Le béryllium 8 n'est pas stable et se décompose en 2 atomes d'hélium. En revanche si le béryllium 8 a le temps de réagir avec un troisième atome d'hélium alors il forme un atome de carbone C12 stable en émettant un nouveau rayon gamma. Le nom donné à cette réaction de nucléosynthèse est la synthèse triple-alpha du carbone. [Nora Hellal 2017].

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Neon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	*	72 Hf Hafnium	73 Ta Tungstène	74 W Wolfram	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	**	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Uub Ununbium	113 Uut Ununtrium	114 Uuq Ununquadium	115 Uup Ununpentium	116 Uuh Ununhexium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium
* lanthanides		57 La Lanthane	58 Ce Cérite	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhée	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium	
** actinides		89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium	

Figure I.1 : Le tableau périodique des éléments.

I.3. Le Carbone :

Elément chimique non métallique, le carbone est l'un des éléments les plus abondants dans la nature. Essentiel à la vie, on le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques ...) ainsi que sous deux forme allotropiques cristallines : le graphite et le diamant. [Elsa 2010].



Figure I.2 : Le Carbone.

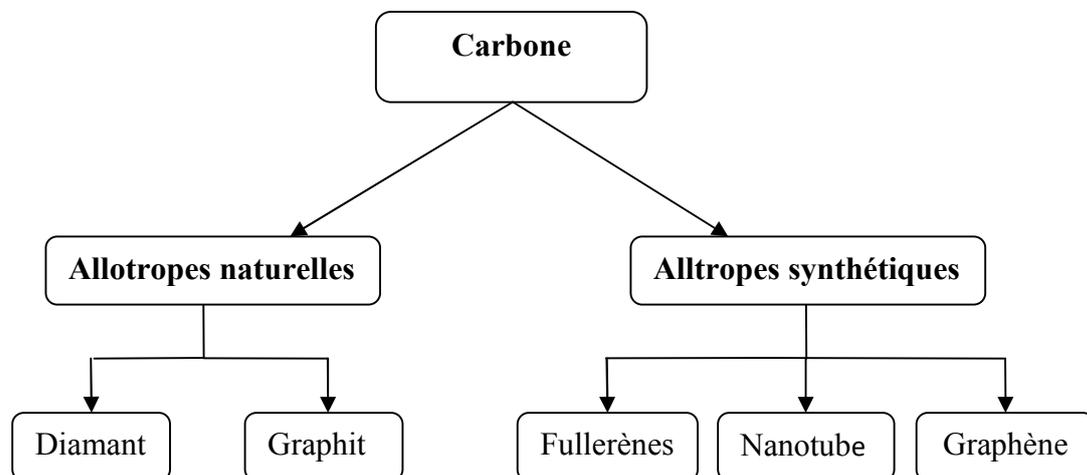


Figure I.3 : Allotropes du carbone.

Le carbone est un matériau présent à l'état naturel sous deux formes cristallines telles que les graphites, diamants, carbones mal organisés. Il continue par la présentation des nouvelles formes du carbone, récemment découvertes. Nous rencontrerons la famille des fullerènes, les nanotubes multi feuilletés, les nanotubes mono feuilletés. [Izard 2004].

I.4. Les formes traditionnelles du carbone :

I.4.1. Le graphite :

Le graphite est la forme naturelle la plus courante du carbone pur et il est doté d'une structure cristallographique bien connue. [Maria CALAFAT 2008].

Sa formule chimique est «C» mais les formes natives permettent de retrouver des traces d'hydrogène «H», d'azote «N», d'oxygène «O», de silicium «Si», d'aluminium «Al», de fer «Fe» ou encore d'argile. La distance entre chaque feuillet est de 3,35 Å et le côté de chaque hexagone (distance entre 2 atomes de carbone voisins dans le même plan) mesure 1,42 Å. Chaque atome de carbone du plan est lié à ses proches voisins par une liaison coplanaire sp^2 . L'angle entre deux liaisons est de 120 degrés. Du fait de la disposition planaire des trois liaisons, le graphite constitue un matériau avec des liaisons covalentes fortes (σ) dans le plan et de faibles liaisons (π) entre les atomes des plans adjacents. Les liaisons hybridés sp^2 lui confèrent des propriétés de conduction électrique et thermique.

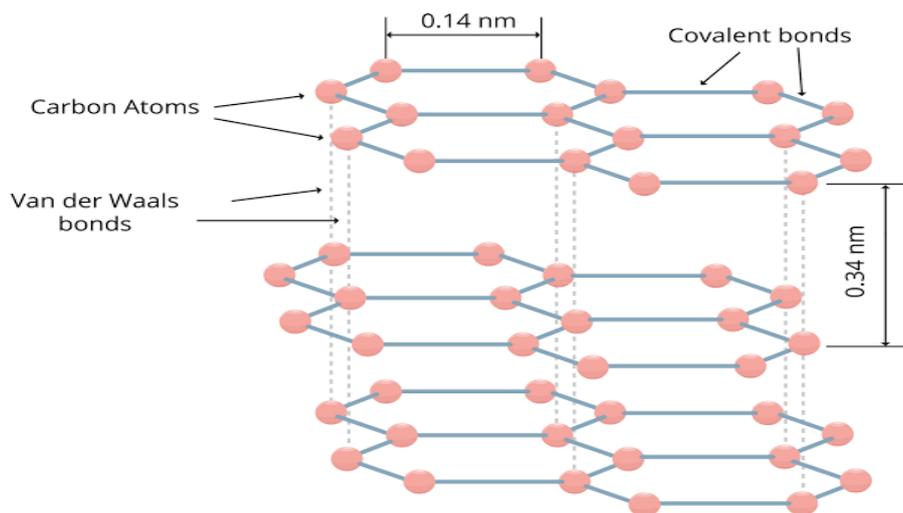


Figure I.4 : Structure du graphite.

I.4.2. Le diamant :

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone, qui donne à la substance son énorme dureté. De manière naturelle, il ne se forme qu'à haute température et haute pression (plus de 1000° ce plusieurs giga pascals) et n'est, en théorie, stable qu'à haute pression. Cependant, c'est une forme métastable du carbone, ce qui lui permet donc d'exister aux conditions ambiantes.

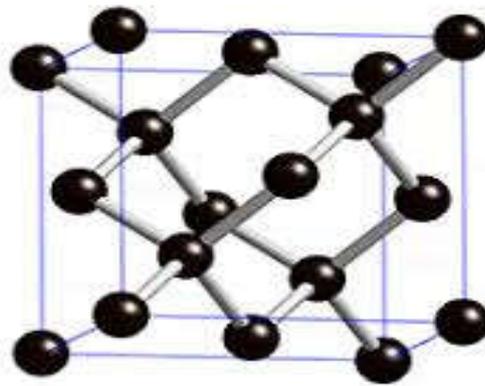


Figure I.5 : La structure de diamant.

Dans la structure du diamant chaque atome de carbone est entouré tétraédrique ment de quatre autres atomes de carbone. Il en résulte un réseau tridimensionnel. D'hexagones déformés. C'est cette structure rigide qui fait du diamant le minéral naturelle plus dur qui soit. Les diamants naturels servent exclusivement à la production de bijoux. Les outils, avec les quels certains matériaux très durs doivent être travaillés, sont munis de diamants synthétiques ou de débris de diamants. [Zemri Amin 2016].



Figure I.6 : Le diamant.

I.4.3. Carbones "Mal organisés" :

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe.

Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone, présentant des états d'hybridation (sp^2 et sp^3). A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il faut aller le chercher dans les particules présentes dans les couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières

d'étoiles. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. Dans ce cas, le carbone amorphe n'est jamais pur, mais légèrement hydrogéné. Notons qu'il est facile de synthétiser du carbone amorphe en laboratoire, en hydrolysant du sucre purifié à (900 °C), en l'absence d'air. [Marcoux 2002].

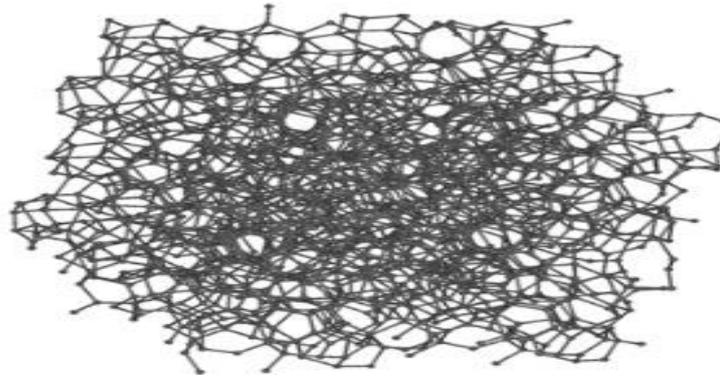


Figure I.7: Formes allotropiques du carbone "mal organisées".

I.5. Les nouvelles formes du carbone :

I.5.1. Fullerènes :

Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme sphérique, ellipsoïdale, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, et sont composés de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Le premier fullerène découvert, le C₆₀ est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Il a une structure identique au dôme géodésique. Pour cette raison, il est appelé « buckminster fullerène », en l'honneur de Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique, ou « footballène ». [Bellifa Hichem 2015].

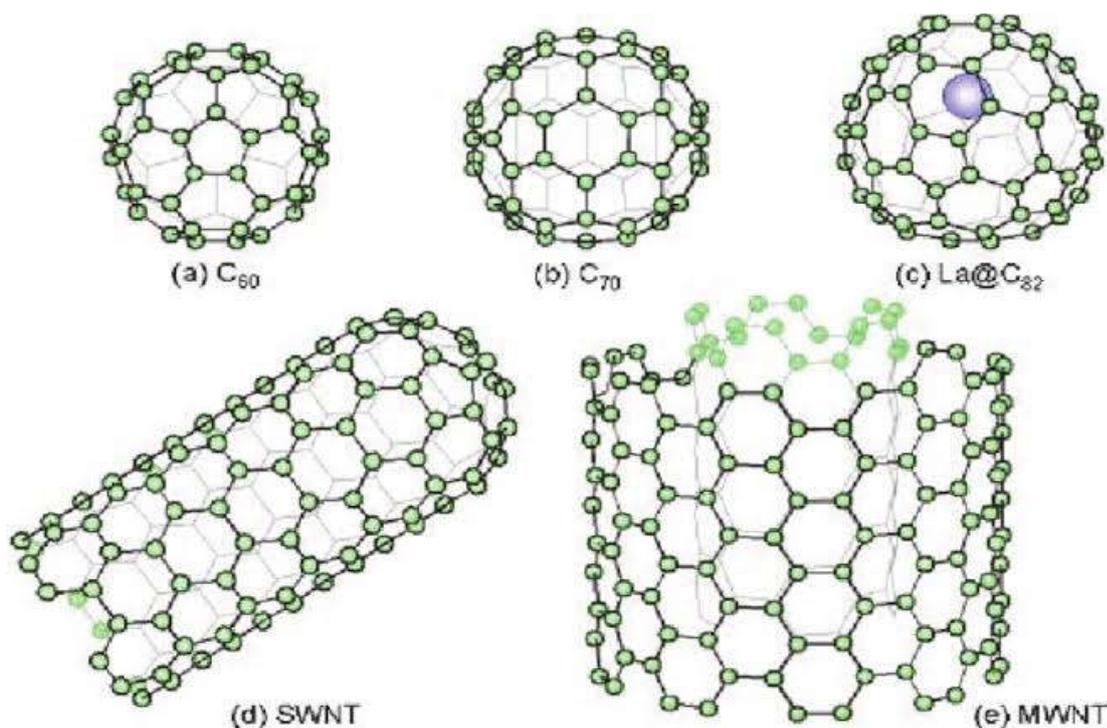


Figure I.8 : Représentation schématique des différentes formes allotropiques du carbone. (a) structure d'un ballon de football C₆₀ (b) C₇₀ (c) La@C₈₂ constitue la présence d'un métal dans la cage de carbone (d) nanotube de carbone mono-feuillet (e) nanotube de carbone multi-feuillets.

I.5.2. Du C₆₀ aux nanotubes monocouches :

L'histoire des fullerènes démarre avec la découverte du C₆₀ à l'Université de Rice, publiée en 1985 et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996.

Le C₆₀ fut à l'origine produit par vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. Un « nuage » de vapeurs de carbone se formait au-dessus de la cible.

Une injection d'hélium entraînait ces vapeurs dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. C'est à ce moment que les molécules de C₆₀ se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse. Le pic dominant, à 720 u.m.a, était la seule preuve de la présence de C₆₀. Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à 840 u.m.a. et attribué à la présence de C₇₀.

Cette signature spectroscopique fut également découverte par une équipe d'Exxon mais ils l'attribuèrent à une espèce polygyne. Peu de temps après, des considérations

théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone. En outre, le groupe de Ric réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée au La. Un fort pic apparaissait dans le spectre à 859 u.m.a, attribué à un atome de La encapsulé dans une cage de C₆₀. Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du C₆₀ et constituait le premier exemple de fullerène rempli.

En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de C₆₀ en grosses quantités : il s'agissait d'une méthode d'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le C₆₀ et le C₇₀ produits étaient isolés du carbone amorphe par sublimation.¹³ Avec l'essor des méthodes de synthèse et de purification (chromatographie en phase liquide), il fut possible d'obtenir des données cristallographiques et spectroscopiques précises sur le C₆₀. Bien qu'aucune application commerciale n'ait émergé des recherches sur le C₆₀ et ses dérivés, il possède quelques propriétés intéressantes qui peuvent être potentiellement utiles.

En 1991, un solide cristallin à base de C₆₀ dopé, le K₃C₆₀, se révéla supraconducteur en dessous de 18 K. Le C₆₀ se révéla également subir une transition de phase vers le diamant à des pressions bien plus basses que le graphite.

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par un microscopiste japonais de NEC, Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, (Figure I.9) furent alors observés par microscopie à transmission. L'année suivante, Thomas Ebbesen, un collègue d'Iijima chez NEC, mettait au point une méthode de synthèse de nanotubes multicouches en grandes quantités. Il s'agissait également d'un réacteur à arc électrique, mais à des pressions en He plus élevées (500 torr) que celles employées pour la synthèse du C₆₀. La suie récoltée contenait un mélange de nanotubes de différents diamètres, longueurs et nombre de couches.

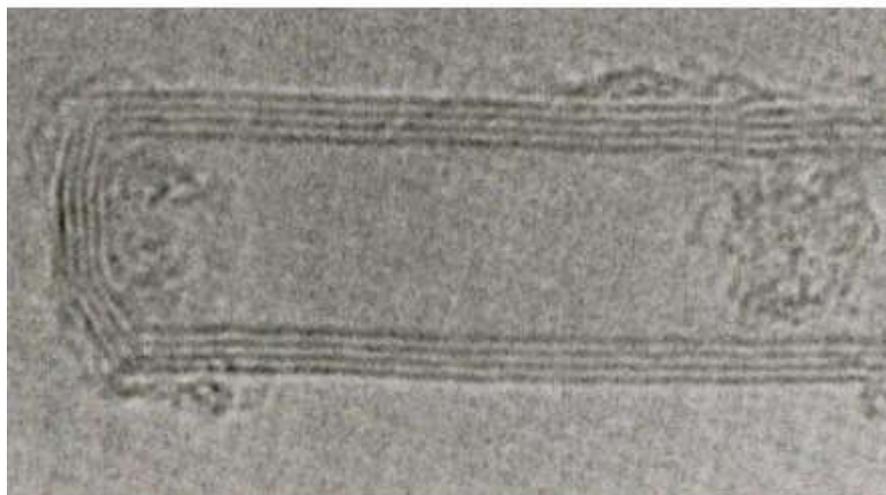


Figure I.9 : Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche.

En 1993, les nanotubes de carbone monocouche (Figure I.10) furent découverts indépendamment par Iijima chez NEC et Bethune et coll. chez IBM. Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condense, les nanoparticules de métal servaient de « germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan.

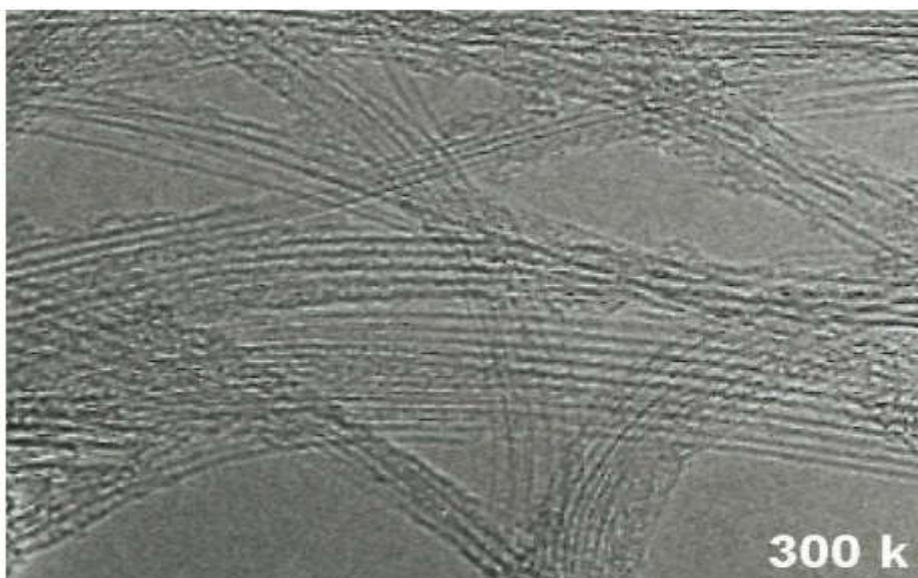


Figure I.10: Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, échantillon employé pour les essais de synthèse de composites MCM-41/SWNTs).

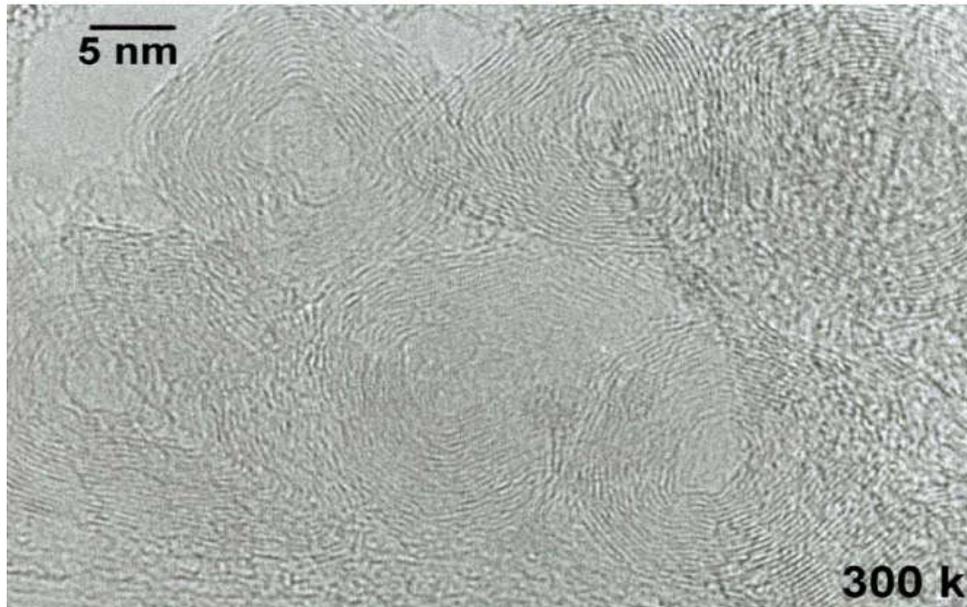


Figure I.11 : Coupe transversale (image MET) d'oignons de carbone observés dans un échantillon de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC).

Un type de fullerène fut découvert avant le C₆₀ et demeure peu étudié à l'heure actuelle : il s'agit de soignons de carbone (ou buckyons), constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée (Figure I.11). L'intérêt porté aux oignons, découverts dès 1980 par Iijima, se développa en 1992 lorsque D. Ugarte découvrit une technique de synthèse reproductible de ces nouvelles structures de carbone. La technique proposée par Ugarte, qui reste à ce jour la plus connue, consiste à irradier dans un MET des nanostructures de carbone qui se transforment progressivement en des objets nanométriques généralement décrits comme des arrangements de sphères de carbone concentriques séparées d'une distance de 3,4Å. Les études portant sur leurs propriétés physiques sont assez peu nombreuses car les différents modes de synthèse (techniques de recuit, de dépôt CVD, implantation ionique) ne peuvent encore en produire que de très faibles quantités. [Marcoux 2002].

I.6. Structure des nanotubes de carbone :

Plusieurs types de nanotubes de carbone existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène qui les composent. Ils sont classés en deux grandes familles :

Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT), bi-paroi (DWNT) et mono-paroi (SWCNT) comme illustré sur (figure I.12) ci-dessous :

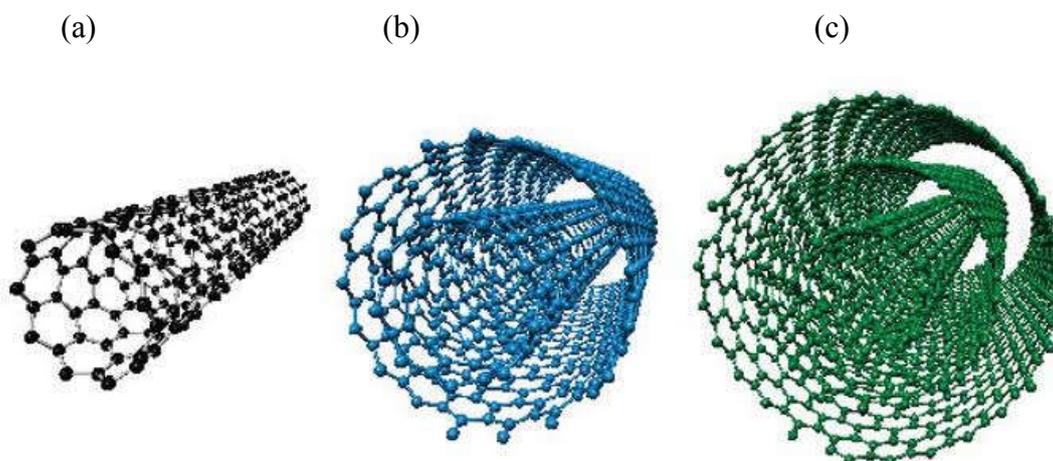


Figure I.12 : Représentation de la structure tubulaire creuse de : a) nanotube mon paroi ; b) nanotube bi-parois et c) nanotube multi-parois.

I.6.1. Nanotubes multi feuillets (ou multi parois) :

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. C'est ainsi que l'attention du monde scientifique s'est (ré) tournée vers les fibres graphitiques, synthétisées depuis plusieurs dizaines d'années. Entretemps, les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, avaient beaucoup progressé. Ces nouvelles techniques permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multi feuillets (Multi Wall Nanotube, MWNT).

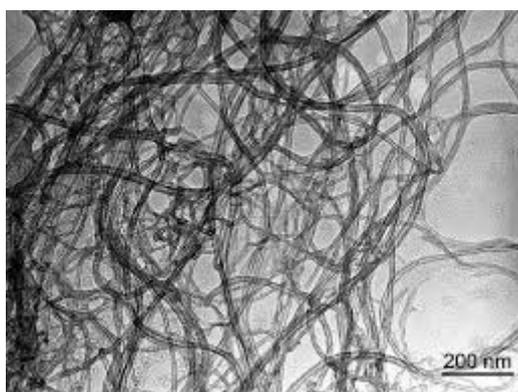


Figure I.13 : Nanotubes de carbones multi-feuillets observés en microscopie électronique en transmission.

Ces nanotubes multi-feuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure. I.9). Cette

structure est appelée communément poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre interne d'un nanotube multi feuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multi feuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

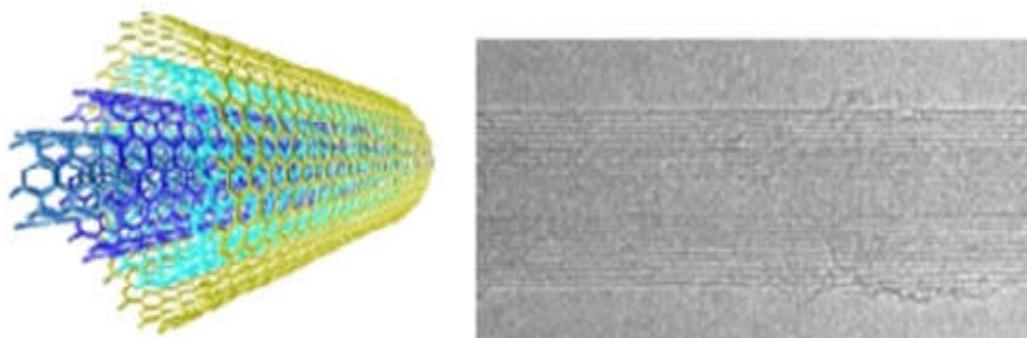


Figure I.14 : Représentation graphique d'un MWNT.

La structure des nanotubes multi feuillets décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales laissent envisager que les nanotubes multi feuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin.

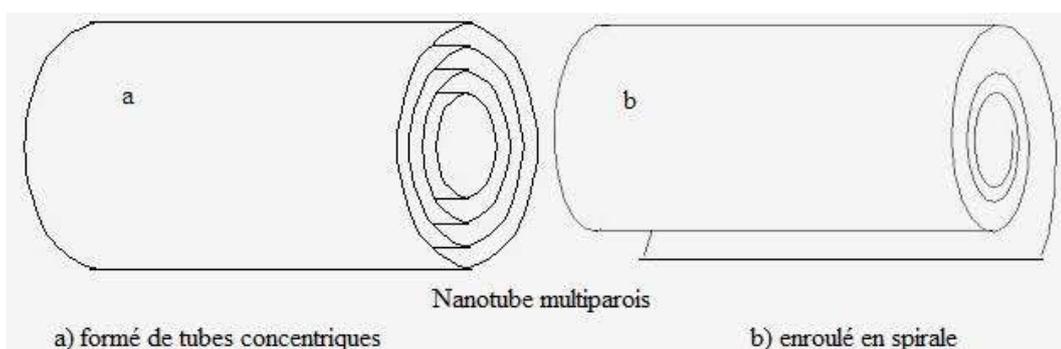


Figure I.15: Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin.

I.6.2. Nanotubes mono feuillets (mono parois) :

Les nanotubes de carbones mono feuillets ont été découverts en parallèle par Béthune et Iijima en 1993. [Iijima 1993], [Béthune 1993] Intéressons-nous donc à la structure de ces fascinants objets, sujets principaux de ce travail de manière à former un cylindre unique. Le nano objet obtenu est alors unidimensionnel.

Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation sp . Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités, qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi fullerènes, mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir la structure et les propriétés du nanotube formé (figure I.16). [Dai 1996].

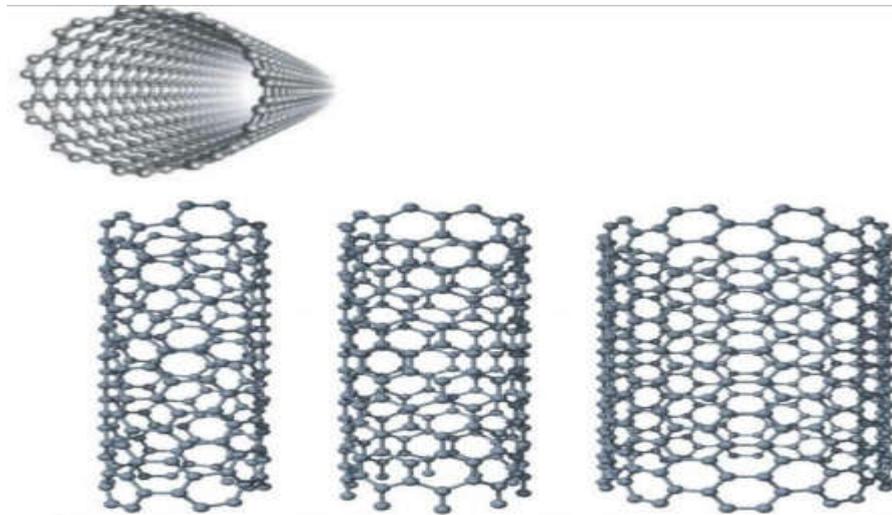


Figure I.16: Nanotubes de carbone mon feuillet (SWNT). À gauche : Nanotube chiral (6,4). -au centre : Nanotube (10,0) zigzag -à droite : Nanotube (10,10) arm chair. Les tubes ont des diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. [Izard 2004].

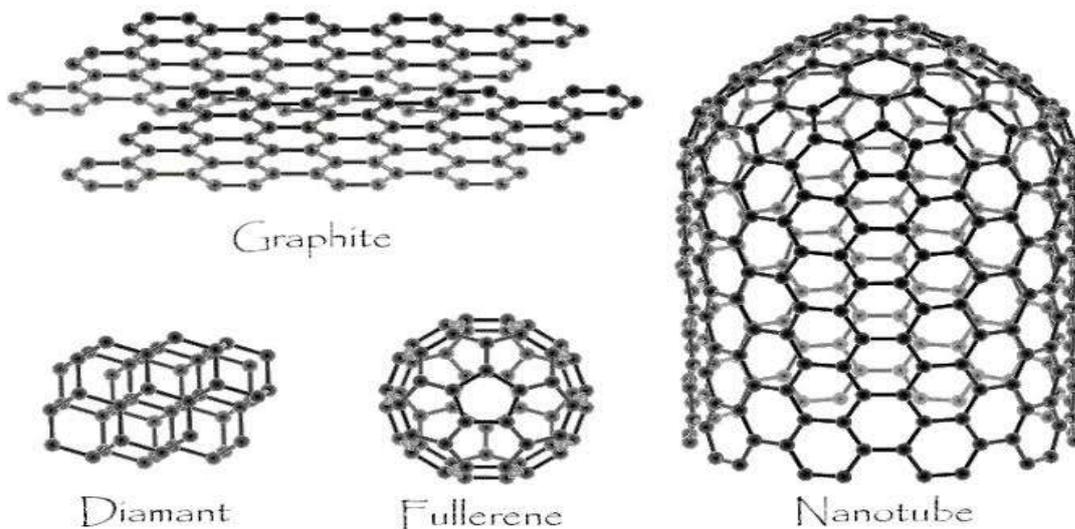


Figure I.17: Différentes structures de carbone.

I.7. Synthèse de nanotubes :

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 [Iijima 1991]. Cette première observation a mis en évidence des nanotubes de carbone multi-paroi. Les nanotubes multi-parois sont plusieurs feuilles de graphite enroulées les unes sur les autres. La forme mono-paroi (une seule feuille de graphite enroulée) des nanotubes de carbone a été observée en 1993.

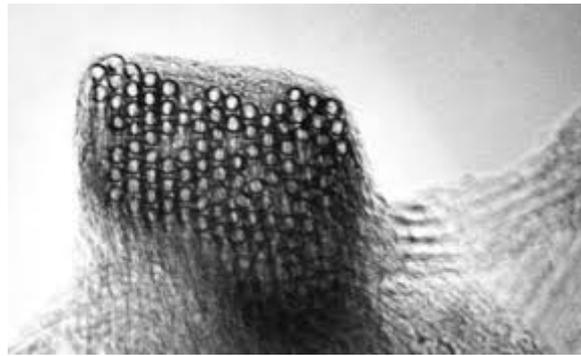


Figure I.18: Corde de nanotubes de carbone mono-paroi.

La différence majeure entre la production de nanotubes multi-parois et de nanotubes mono-paroi est la nécessité d'utiliser un ou plusieurs catalyseurs pour obtenir la forme mono-paroi des nanotubes de carbone. Les recherches sur la synthèse conditionnent toutes les études et les éventuelles applications des nanotubes de carbone, il est donc important de pouvoir comparer les résultats des différentes méthodes de synthèse.

Il existe plusieurs enjeux dans la production des nanotubes de carbone mono paroi. Tout d'abord, il faut avoir un contrôle de la distribution en diamètre et de la chiralité des échantillons. La chiralité, comme nous le verrons plus loin, représente la façon dont la feuille de graphite est enroulée. De plus, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur la "pureté" des échantillons. Enfin, pour ce qui est d'éventuelles applications industrielles, la production de nanotubes en grandes quantités (kg/jour) est la première étape à réaliser.

Nous présentons dans cette partie les procédés de synthèse les plus répandus en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Nous présentons successivement la méthode d'ablation laser, de l'arc électrique, de dépôt chimique en phase vapeur et enfin la méthode dite HiPCo. [Sammah 2010].

I.7.1. Méthode de l'arc électrique :

La méthode à arc électrique, déjà utilisée pour la synthèse des fullerènes, a permis la découverte des nanotubes de carbone. Le réacteur pour la production de CNT est constitué de

deux électrodes de graphite positionnées dans une chambre sous vide dans laquelle on introduit un gaz approprié à une pression donnée.



Figure I.19: Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouche par arc électrique.

La réaction se produit lorsqu'une tension est appliquée et que les électrodes sont rapprochées. Un arc électrique se déclenche et la température monte localement à 3000–4000°C. Dans ces conditions, l'anode peut se vaporiser et former des produits carbonés qui se déposent à la cathode. Les premiers nanotubes obtenus avec cette technique étaient de type multi-parois, mais la sélectivité était vraiment très faible et les CNT étaient accompagnées de produits non désirés tels que de la suie ou des particules encapsulées. Depuis, le procédé a été amélioré et, grâce à l'optimisation des paramètres de réaction comme la tension appliquée, le choix et la pression du gaz inerte ou la présence d'un catalyseur métallique dans les électrodes, la productivité et la sélectivité ont été augmentées.

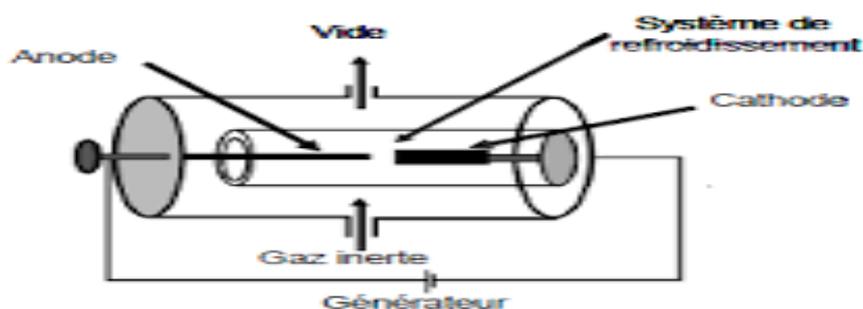


Figure I.20 : Schéma d'un réacteur à arc électrique pour la production de Nanotubes de carbone.

Comme pour les MWNT, l'arc électrique a été la première méthode à partir de laquelle des SWNT ont été produits en 1993 par Iijima et Bethune. Le passage d'une forme de nanotubes à

l'autre a été possible en ajoutant des catalyseurs à base de fer ou de cobalt dans l'anode mais les SWNT étaient produits avec de faibles sélectivités.

Comme dans le cas des MWNT les techniques de production ont évolué et des productions plus importantes, couplées à de meilleures sélectivités, ont été obtenues en optimisant les catalyseurs (Ni-Y ou Ni-Co) en rajoutant du soufre (sous forme de FeS) ou en optimisant la position des électrodes

Ce type de technique présente l'avantage de produire des nanotubes de bonne qualité et de pouvoir les aligner partiellement à l'aide du champ électrique qui est généré dans le réacteur. Il présente néanmoins un inconvénient majeur dans l'optique d'une industrialisation : vu les températures élevées, nécessaires à la vaporisation du graphite, la méthode à arc est très coûteuse et le passage à l'échelle industrielle semble, à ce jour, peu vraisemblable. [Massimiliano 2005].

I.7.2. Méthode d'ablation laser :

Il s'agit de la technique de production des nanotubes de carbone la plus ancienne puisqu'elle a permis en 1985 à Kroto et al de réaliser la première synthèse de fullerènes. Un disque de graphite, en rotation dans une atmosphère d'hélium, est irradié par un faisceau laser pulsé de longueur d'onde 532 nm et d'une énergie d'environ 30 MJ. Le temps de pulse est de 5 ns.

La technique a ensuite sensiblement évolué, faisant appel à un pulse laser complémentaire mais de fréquence différente dans le but d'augmenter le rendement de production. La troisième variante consiste à irradier le tube à l'aide d'un faisceau laser continu de longueur d'onde de 10,6 μm et d'une puissance de 250 W.

Un tube de graphite placé à l'intérieur d'un tube de verre maintenu à 1200°C par un four, est irradié par la source laser pour provoquer la sublimation de la cible. Les vapeurs de carbone sont alors entraînées par un balayage de gaz neutre (hélium ou argon) vers une paroi de cuivre refroidie à l'eau pour y être condensées sous forme de suies contenant des nanotubes de carbone. Cette méthode de synthèse a été abandonnée en raison de sa forte consommation d'énergie (environ dix fois celle consommée par la méthode de l'arc électrique). [Mansour 2007].



Figure I.21: Schéma de l'appareillage d'ablation laser.

I.7.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (C-CVD):

Le dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD) consiste en la décomposition catalytique de précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à base de métaux de transition (Co, Fe, Ni) et de taille nanométrique, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit à l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les catalyseurs employés, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. En adaptant les catalyseurs, il est également possible de contrôler le nombre de parois et d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois.

Bien que les nanotubes ainsi produits contiennent des défauts structuraux qui provoquent une ondulation longitudinale plus ou moins prononcée, cette méthode présente l'avantage de produire de très longs nanotubes de carbone (Figure I .22). Un autre avantage notable du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en source de carbone, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. C'est d'ailleurs ce procédé qui est utilisé par les principaux producteurs industriels de MWNTs tels que Arkem, Bayer et de SWNTs tels que Nanocy, Carbone Nanotechnologies Inc, et Thomas Swan. Par exemple, dans le procédé de synthèse développé par Arkema, un flux d'éthylène assure l'apport en source de carbone et le catalyseur utilisé est à base de fer.

Une des variantes du procédé de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur est le procédé HiPCO (High Pressure CO (carbone monoxide)). Il consiste à décomposer un précurseur carbonyle $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ dans un flux de monoxyde de carbone à des pressions pouvant atteindre 10atm et des températures comprises entre 800 et 1200°C. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer à partir desquelles des faisceaux de SWNTs croissent. Cette méthode présente l'avantage de produire des nanotubes exempts d'impuretés carbonées et où les

particules catalytiques (fer) peuvent être relativement facilement éliminées par traitement acide, mais reste difficile à mettre en œuvre à grande échelle. [Antoine 2009].

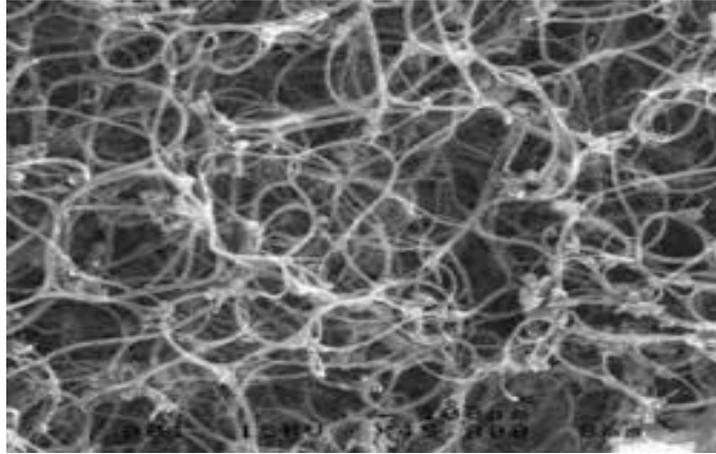


Figure I.22: Image de Microscopie Electronique à Balayage de MWNTs Arkema produit par procédé C-CVD, montrant leurs ondulations longitudinales.

I.7.4. Décomposition catalytique (HiPco) :

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆, généralement en mélange avec H₂) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition. La formation de fibres de carbone par décomposition catalytique de gaz carbonés sur des particules métalliques est connue depuis longtemps et les différents mécanismes de croissance proposés sont débattus depuis de nombreuses années.

De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de particules de carbone reliées ou non aux particules de métal ou de carbone (le cas échéant), de fibres de carbone de divers types de formes tubulaires parmi lesquels des NTC au sens d'Iijima.

Le diamètre des tubes est relié à celui des particules catalytiques et il est donc nécessaire que ces dernières soient de taille nanométrique à la température de synthèse des NTC. La taille des particules dépend de la méthode employée pour les produire [Laurent 1998].

Il est intéressant de noter que les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs (de quelques dizaines de μm à quelques centaines de μm) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser. [Thess 1996].

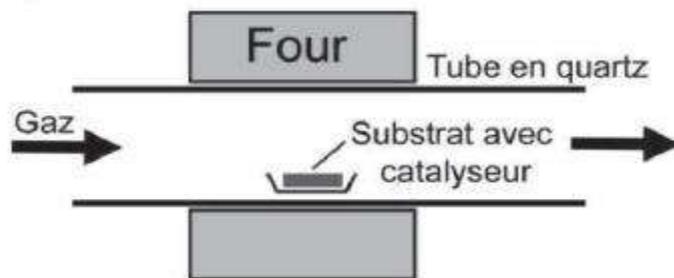


Figure I.23 : Représentation d'une CVD catalytique activée thermiquement.

I.8. Purification des nanotubes :

La purification des NTC constitue encore aujourd'hui un obstacle majeur à la production industrielle et à l'utilisation commerciale des NTC. Les techniques les plus performantes sont souvent très coûteuses et donnent de faibles rendements.

Il existe plusieurs méthodes pour la purification des nanotubes de carbone, mais aucune d'entre elles n'est parfaite. Des conditions très dures sont souvent nécessaires selon la méthode de synthèse utilisée. Les impuretés principales sont des feuilles de graphite, du carbone amorphe, des métaux (catalyseur) et des fullerènes. Évidemment, toutes ces impuretés ont une influence dramatique sur les propriétés désirées. Le but de la purification des NTC n'est pas d'obtenir des tubes sans défauts, mais plutôt d'obtenir une distribution de taille (diamètre et longueur) la plus étroite possible. [Wei 2001].

I.8.1. Les méthodes chimiques :

Basé sur la différence de réactivité entre impuretés et nanotubes, le carbone amorphe et les espèces mal graphitées étant plus réactives. On favorise des réactions d'oxydation et ainsi supprime les impuretés en produits solubles ou gazeux par l'utilisation d'un oxydant liquide (le plus souvent utilisé) ou gazeux. Cette étape permet de séparer le carbone amorphe et les particules métalliques. [Marcoux 2002].

I.8.2. Les méthodes physiques :

Elles basent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. On utilise principalement les techniques de la microfiltration, tangentielle. Ou directe, ou la chromatographie, d'exclusion stérique ou de perméation de gel. Des séparations reposant sur la différence de densité ils agissent de purification par centrifugation. Ces méthodes physiques permettent de se séparer des nanoparticules (catalyseur, graphite, oignons), le carbone

amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes. Tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des SWNT (méthode physique). Un autre exemple de purification de SWNT décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de HCl concentrée. Deux microfiltration directes (une à 1 μm , l'autre à 0,2 μm), en phase aqueuse avec tensioactif permet en fin d'éliminer les nanoparticules. [Saint-aubin 2010].

I.8.3. Ouverture des nanotubes :

Dans la plupart des cas, les nanotubes sont fermés par des hémisphères de type(C60) ou, dans le cas de la synthèse par voie catalytique, par une particule de catalyseur. On distingue deux méthodes principales d'ouverture: Oxydation chimique et thermique. Tsang et al. [Tsang 1994] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes. Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à (140°C). Environ (90%) des tubes sont ouverts. L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des points de courbure en bout de tube. De telles courbures sont engendrées par la présence de cycle à 5 atomes de carbone (à la place de cycles à 6 atomes) dont la tension inhérente fragilise l'extrémité du tube.

L'utilisation de(HCl) permet également d'ouvrir les(MWNT) en employant un léger reflux. Hwang [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de(K₂Cr₂O₇) et (H₂O₂) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour(KMnO₄) en présence de(MnO₂) (85% d'ouverture),(OsCl₃) en présence de(NaIO₄)(81 %) et(RuCl₃) en présence de(NaIO₄)(91%). L'oxydation s'effectue à(100°C), sur une durée comprise entre(30 et 60 minutes). Dans le cas de (RuCl₃(NaIO₄)), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

L'ouverture par reflux dans l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants présentent l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des atomes de carbone en bout de tube (formation de liaison(C=O)et rupture de liaison(C-C) ainsi qu'à celle des parois du tube. [Ago 1999].

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan étal.[Ajayan 1993], les conditions optimales impliquent un chauffage à(700°C)pendant 15minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage

feuillelet par feuillelet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué.

I.9. Propriétés des nanotubes de carbone :

Les propriétés des nanotubes résultent de leur filiation structurale avec le graphite. Ce sont les perturbations apportées au plan de graphène - courbure et réduction de la dimensionnalité - qui sont à l'origine des propriétés particulières des NTC. Cette partie ne se veut pas exhaustive et nous insisterons surtout ici sur les propriétés les plus remarquables du NTC, à savoir ses propriétés (mécaniques, électroniques, thermique.....). [Aurélien 2007].

I.9.1. Propriétés mécaniques :

La résistance des NTCs est estimée entre 100 et 600 Gpa. La rigidité (module d'élasticité) se situe autour du Tera pascal. La densité des NTCs dépend du type de NTC et varie généralement de 1200 kg/m³ à 1500 kg/m³.

Même si le NTC est très solide et rigide, le glissement entre les couches d'un NTCMP ou entre les NTCSPs d'un même faisceau, régi par les interactions faibles de van der Waals, peuvent influencer les propriétés mécaniques observées de ces structures. Pour les NTCMPs, le glissement survient quand la contrainte de cisaillement entre les couches devient supérieure à une valeur qui a été quantifiée de 0,08MPa à 0,66 MPa.

Dans le cas d'un faisceau de NTCSPs plutôt court sur lequel une contrainte en tension est appliquée sur les NTCSPs extérieurs seulement, les interactions de van der Waals faibles ne permettent pas de transmettre les efforts de tension à l'ensemble des NTCSPs par cisaillement. Des modérations ont déterminé que pour sectionner tous les nanotubes du faisceau à une contrainte égale à la contrainte de rupture intrinsèque d'un seul NTCSP, la distance de contact entre les NTCSP du faisceau devrait être entre 10 et 120 μm . [Laberge Lebel 2009].

I.9.2. Propriétés Thermique :

Compte tenu des performances en tant que conducteur thermique du graphite et du diamant, de nombreux chercheurs se sont penchés sur celles des NTC. Les études théoriques ont rapidement montré qu'à basse température un effet de transport balistique des phonons est possible dans les NTC. Des expériences sur des tubes uniques à basses températures ont permis

de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la conduction thermique de tels systèmes. Concrètement, les nanotubes présentent des conductivités thermiques de l'ordre de celle du graphite dans le plan ou encore du diamant, c'est-à-dire de l'ordre de quelque de $\text{kW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante. L'utilisation de NTC tant que conducteurs de chaleur est ainsi envisagée pour des matériaux composites ou dans des microsystèmes tant que dissipateur de chaleur. [Florent 2011].

I.9.3. Propriétés Optique :

Dans cette partie, nous présentons les propriétés optiques des nanotubes de carbone mono feuillets individuels.

Leurs propriétés optiques résultent de la structure électronique des nanotubes de carbone grâce à leurs caractères quasi unidimensionnels et qui est caractérisé par la présence des singularités de Van Hove dans leur densité d'état. La structure électronique dépend directement des indices (n,m) des nanotubes de carbone, donc chaque nanotube a des propriétés d'absorption et d'émission différents.

La densité d'état (Figure I.24) des nanotubes de carbone métalliques n'est pas nulle au niveau de Fermi alors qu'elle s'annule pour les semi conducteurs et leur première transition est plus haute énergie que les deux premières du semi-conducteur. La position de la transition de la première paire de singularité de Van Hove est différente pour des nanotubes de diamètre différents. En général, plus le diamètre est grand plus son gap est faible Par contre cela n'est vrai pour la transition de la deuxième paire de singularité de Van Hove.

I.9.4. Propriétés électroniques :

Pour comprendre les propriétés électroniques remarquables des nanotubes de carbone, il faut considérer la structure de bande d'un feuillet de graphène. Celui-ci est un semi-conducteur à gap nul dont la surface de Fermi se résume à 6 points. Rappelons que ce sont ces points qui assurent le continuum d'énergie entre les bandes de valences et de conduction. Cela signifie donc que seuls 6 états (k_x, k_y) sont responsables de la conduction des électrons dans le plan graphitique (Figure I.24).

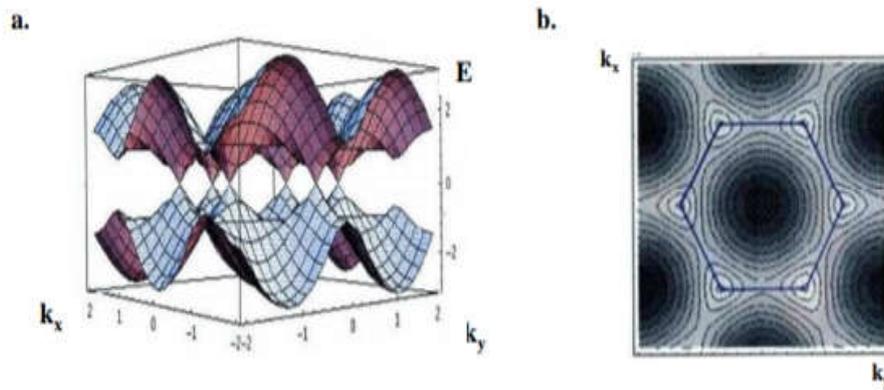


Figure I.24: Structure de bande d'un feuillet de graphène : **a.** Vue 3D **b.** Vue projetée : les sommets de l'hexagone correspondent aux états où $E=E_{\text{Fermi}}$.

I.10. Défauts des nanotubes de carbone :

Parmi les défauts présents dans les nanotubes pouvant avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques, nous distinguons les dislocations, les agglomérats, et les défauts topologiques. Les atomes de carbone peuvent former par exemple des pentagones ou des heptagones plutôt que des hexagones. Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture, alors que les défauts topologiques, lorsqu'ils induisent une courbure locale de la couche de graphite, peuvent diminuer le module élastique effectif d'un nanotube. Les pentagones, supposés à l'origine des courbures observées par TEM, ont été détectés par microscopie à effet tunnel car ils induisent une modification de la densité électronique locale.

Le nanotube multiparois est formé de plusieurs couches concentriques et, comme dans le cas du graphite, chaque couche interagit avec ses voisines par l'action des forces de Van der Waals.

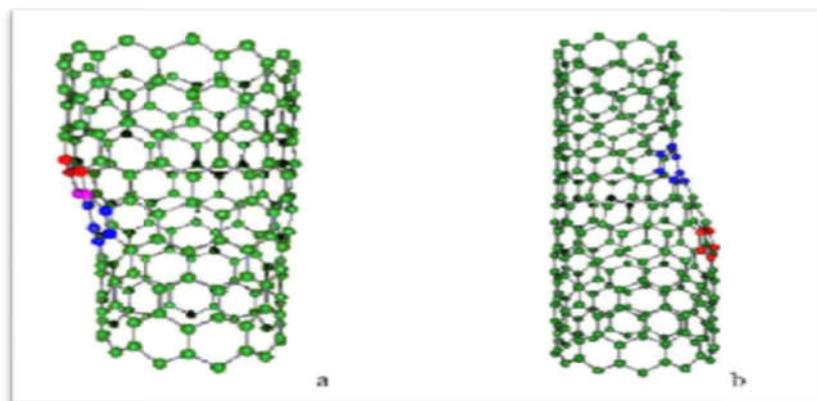


Figure I.25 : Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

Ces forces étant faibles, nous pouvons nous interroger sur la qualité du couplage mécanique entre les couches. La morphologie et la qualité structurale des nanotubes multiparois vont dépendre étroitement de la méthode de synthèse utilisée. Les nanotubes produits par arc électrique contiennent peu de défauts structuraux du fait de la température élevée des atomes de carbone lors du processus de synthèse, et sont en majorité rectilignes. Les courbures observées sur certains nanotubes sont dues à des contraintes mécaniques plutôt qu'à des défauts de structure. [Aissani 2017].

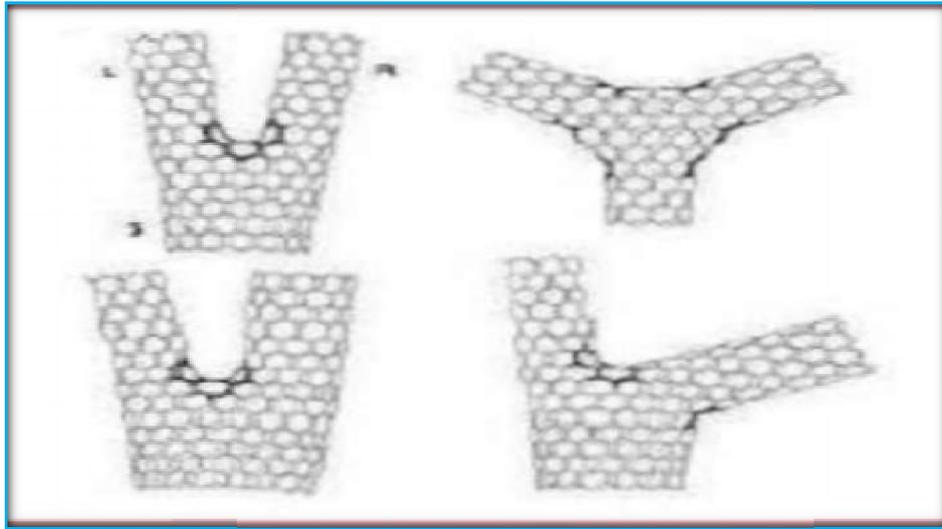


Figure I.26: Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.

I.11. Application des nanotubes de carbone :

La structure électronique unidimensionnelle confère au nanotube de carbone une nature quantique qu'il est intéressant de transposer à l'échelle macroscopique. La communauté scientifique dispose en effet avec le NTC d'un objet bon marché dont les propriétés électroniques peuvent être théoriquement modulable et parfaitement définies. Il a aussi l'avantage d'être l'objet possédant les propriétés mécaniques extrêmes. Il existe ainsi potentiellement un champ d'application immense pour cette macromolécule. [Aurélien Gohier 2007].

I.11.1. Pointes AFM :

Le NTC semble être la structure idéale pour une utilisation comme pointe dans les microscopies à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM). Son premier atout est son facteur de forme (longueur/rayon) souvent supérieur à 100 (Figure I.27), son diamètre peut même être comparable dans le cas de SWNT à de simples molécules. D'autre part, ses propriétés

mécaniques lui confèrent une bonne stabilité et la possibilité de se déformer élastiquement. Finalement, il peut être fonctionnalisé de manière covalente à son extrémité pour réaliser des mesures chimiques ou biochimiques.

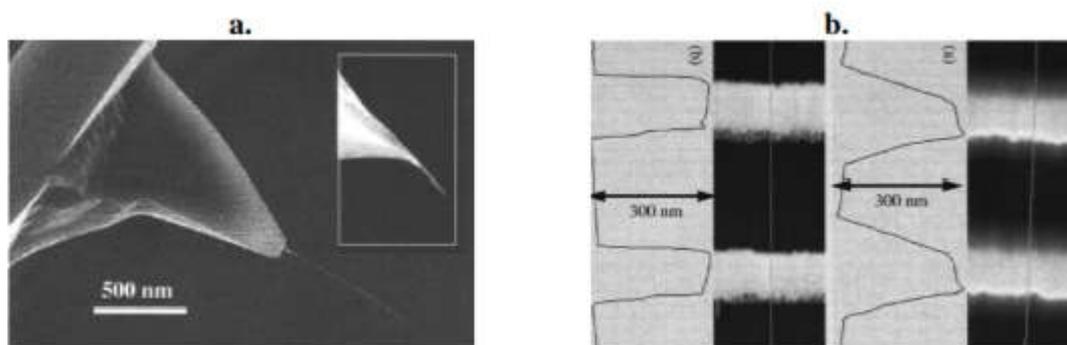


Figure I.27: a. NTC à l'extrémité d'une pointe b. Créneaux imagée avec b. (a) une pointe conventionnelle et b. (b) une pointe + NTC.

Il existe plusieurs méthodes pour accrocher le NTC sur la pointe. Les premières réalisations ont été effectuées en « collant » sous un microscope optique un fagot de nanotube à l'aide d'un adhésif acrylique. Une autre approche consiste à appliquer un champ électrique entre la pointe et un substrat couvert de NTC. Dans cette méthode, le NTC -qui présente un moment dipolaire induit- est attiré par la pointe et s'auto-aligne sur celle-ci. Une dernière technique consiste à faire croître directement le nanotube sur la pointe par CVD.

Les images obtenues à l'aide d'un NTC en guise de pointe affichent un bien meilleure solution qu'avec une pointe conventionnelle à base de silicium (Figure I.29). De plus, la durée de vie de ce type de pointe est plus importante. Notons qu'il s'agit d'une des premières réalisations à base de nanotube à être commercialisée. [Aurélien Gohier 2007].

I.11.2. Fibres à base de (NTC) :

Une fibre de carbone est un matériau dont la teneur en carbone est très élevée (supérieure à 90% en masse). Au niveau atomique, une fibre est composée de feuillets de carbone poly aromatique empilés selon une structure qui peut être très proche de celle du graphite, mais qui peut aussi être plus désordonnée que le graphite (carbone turbostratique dans lequel l'empilement des feuillets de carbone comporte des défauts). On peut citer trois familles principales de fibres utilisées à grande échelle [P. Delhaes, P. Olry .2006]:

- Les fibres ex-cellulose: obtenues par carbonisation de matériaux tels que le papier ou la viscose.
- Les fibres ex-PAN: développées à partir des années 1960 en utilisant du PAN comme précurseur. Elles sont très utilisées comme renfort dans les composites. Deux types de fibres sont actuellement utilisés: les fibres à haute résistance ayant un allongement à la rupture important, et les fibres à haut module de Young.
- Les fibres ex-bras: fabriquées à partir de résidus aromatiques de la distillation du pétrole ou du charbon.

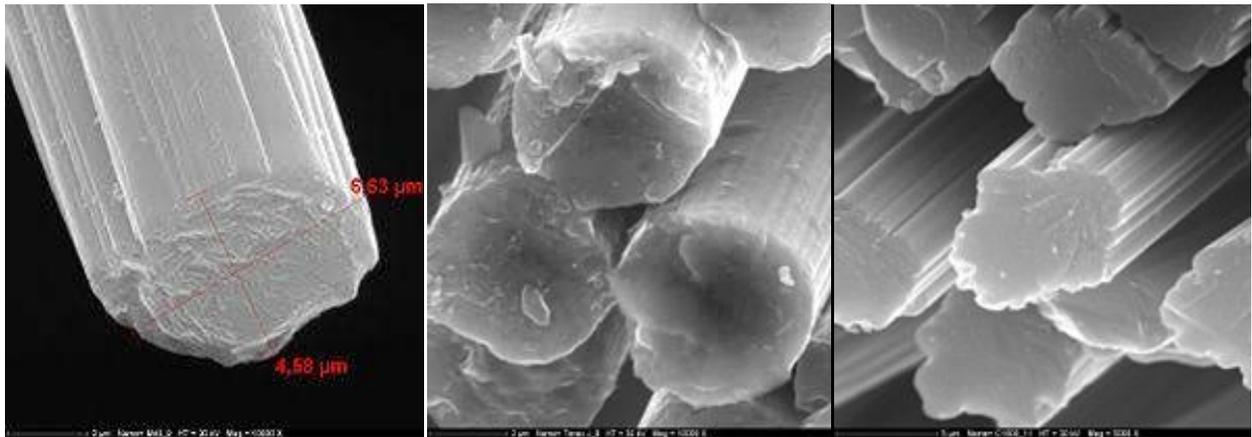


Figure I.28: Image MEB de trois types de fibres de carbone.

I.11.3. Application des nanotubes de carbone en génie civil :

Les propriétés spécifiques des nanotubes de carbone peuvent ainsi être transposées dans des matrices, à condition d'assurer une bonne dispersion de l'additif dans le composite.

Des matériaux composites haute performance ou des polymères conducteurs contenant des nanotubes peuvent ainsi être trouvant leurs applications dans l'automobile (peintures conductrices évitant l'emploi de solvants polaires), l'aéronautique (ailes d'avions, trains d'atterrissage des hélicoptères, etc.), Il existe d'ailleurs déjà des prototypes utilisés par des sportifs de haut niveau (cyclistes utilisant des vélos dont le cadre est un matériau composite contenant des nanotubes, joueurs de tennis utilisant des raquettes à base de nanotubes de carbone, joueurs de hockey utilisant des crosses dopées en nanotubes de carbone. . .). Ils peuvent aussi être utilisés comme une peinture anti-fouling enrichie en nanotubes de carbone. [Bernard 2007].

I.12.Risques et préventions :

Il y a encore très peu d'études sur la toxicité des nanotubes de carbone pour l'homme néanmoins, l'Institut National de Recherche et de Sécurité recommande de prendre le plus de précautions possibles lors de leur manipulation.

La plupart des données toxicologiques proviennent d'études réalisées chez l'animal. Ces travaux sont de surcroît de portée limitée (expositions uniques de courte durée pour la détection rapide d'effets éventuels) et les caractéristiques physiques et chimiques des nanotubes utilisés y sont rarement précisées (types, granulométrie, présence de métaux, etc.). Or les propriétés toxicologiques des nanotubes de carbone sont directement corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques. [Ricaud 2008].

L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration de nanotubes de carbone dans l'organisme humain. Leur finesse les rend volatiles et leur diamètre nanométrique leur permet de pénétrer dans les cellules du corps humain.

Toutes les étapes de la production allant de la réception et de l'entreposage des matières premières jusqu'au conditionnement et à l'expédition des produits finis, en passant par le transfert éventuel de produits intermédiaires peuvent risquer les salariés aux nanotubes de carbone. De même, leur utilisation et, plus précisément, leur manipulation, leur incorporation dans diverses matrices ainsi que l'usinage (découpe, polissage, nettoyage, perçage, etc.) de composites en contenant constituent des sources d'exposition supplémentaire. Leur nature (poudre, suspension dans un liquide, intégration dans une matrice polymère, etc.), les méthodes de synthèse utilisées, le degré de confinement des différentes étapes, la quantité de produits manipulée, les moyens de protection mis en place et la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré de risque.

La zone de travail doit être signalisée, délimitée et restreinte aux seuls salariés directement concernés par la fabrication ou l'utilisation des nanotubes de carbone. Les zones susceptibles d'exposer aux nanotubes de carbone doivent être clairement identifiées et séparées des zones «propres». Le passage des uns aux autres doit comporter les installations nécessaires au changement d'équipements de protection éventuels. L'installation de vestiaires doubles permet d'éviter tout risque de contamination à l'extérieur des aires de travail. Les sols et les surfaces de travail (de préférence lisses avec des coins arrondis) doivent être régulièrement et soigneusement nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité à fin

de réduire la contamination des lieux et la remise en suspension dans l'air des nanotubes de carbone déjà déposés. Tout renversement doit être immédiatement nettoyé selon une procédure établie en fonction du risque. La présence sur les lieux de travail d'éviers et de douches est nécessaire pour la décontamination des régions cutanées exposées aux nanotubes de carbone. Si le captage est insuffisant dans les ateliers de production ou d'utilisation des nanotubes de carbone, il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire ; en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite. Pour les travaux exposants (fabrication, manipulation, transfert de nanotubes de carbone, etc.), il est recommandé de porter un appareil isolant à apport d'air externe, à savoir un masque, une cagoule ou une combinaison complète à adduction d'air comprimé. [Hure 2002].

I.13. Producteurs sur le marché :

La capacité de production de nanotubes a fortement augmenté ces dernières années. En 2004, 65 tonnes ont été produites au plan mondial, correspondant à une valeur de 144 millions d'euros. En 2010, ce chiffre devrait dépasser 3 milliards d'euros soit une progression annuelle de 65%. Les Etats-Unis sont pour l'instant les leaders, mais ils seront probablement dépassés par la Chine et la Corée d'ici quelques années. L'Europe et le Japon représentent deux autres producteurs non négligeables. Le prix des nanotubes devrait chuter d'un facteur 10 à 100 d'ici 5 ans, ce qui rendra les nanotubes compétitifs pour de nombreuses applications. Les capacités actuelles de production des unités de production sont de l'ordre de quelques kilogrammes par jour. Carbon Nanotech Inc (CNI), bien placé sur le marché grâce au procédé HiPCO, produit près de 40kg de nanotubes mono-parois par jour avec sa dernière unité de production. Les prix sont très variables en fonction de la pureté, de la qualité cristalline et du type de produit. Un gramme de mono-parois purifiés (>90%) se vend entre 150\$ et 2000\$. Les nanotubes multi parois sont moins chers, de l'ordre de quelques dizaines de dollars le gramme.

On assiste aujourd'hui à une compétition internationale pour l'acquisition de propriétés intellectuelles sur les méthodes de production. Les Etats-Unis sont actuellement au premier plan, mais l'Europe et l'Asie se montrent également très actives. Compte tenu de leurs propriétés étonnantes, de la multitude d'applications très prometteuses et variées et des futurs marchés qui en découleront, il devient nécessaire d'obtenir une synthèse reproductible, contrôlée et à grande échelle de nanotubes de carbone.

Les méthodes hautes températures sont peu adaptées à des changements d'échelle mais beaucoup de procédés se sont développés et se développent encore sur des méthodes CVD

moyennes températures. Une faible réussite est rencontrée à l'heure actuelle en ce qui concerne les nanotubes mono-parois : un seul procédé est développé à grande échelle, le procédé HiPCO, mais des unités de production industrielle De nanotubes multi parois se développent à travers le monde (principalement aux Etats Unis, en Europe et en Asie). [R. Delville 2006].

I.14.Conclusion :

Ce chapitre, nous a permis de constituer une recherche bibliographique sur les nanotubes de carbone et de montrer leur importance. Les nanotubes de carbone représentent l'exemple typique des nanoparticules divisant l'opinion publique entre promesses technologiques et craintes toxicologiques. Leurs dimensions particulières ainsi que leurs propriétés diverses ouvrent à l'industrie des perspectives d'innovations nombreuses et prometteuses. Nous avons détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles.

Dans une seconde partie, nous avons vu les différentes propriétés d'un nanotube de carbone. En effet, la propriété remarquable d'être métallique ou semi-conducteur suivant son élicité. La toxicité, un inconvénient majeur des (NTC), est directement liée à leur taille nanométrique et surtout à leur grand facteur de forme. En effet, tout comme les fibres d'amiante, les(NTC) peuvent facilement infiltrer les cellules et provoquer à long terme des cancers. En raison des propriétés physiques remarquables, Les nanotubes de carbone font l'objet d'une attention particulière.

La combinaison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques renforcées avec des densités très faibles font penser que les (CNT) sont les candidats idéaux pour des matériaux composites polymères haute performance.

CHAPITRE II

**Nanocomposites à base de
(polymères/Nanotubes de Carbone).**

II.1 Introduction :

Un matériau composite est une combinaison de deux matériaux non miscibles, constitués de deux (ou plusieurs) phases non miscibles aux propriétés et fonctions différentes, l'une est continue, appelée matrice, et l'autre est discontinue, appelée Renforcements, qui doivent identifier physiquement les composants, doivent sont devenus des interfaces indépendantes entre eux. Nous recherchons généralement la complémentarité à travers de telles combinaisons pour créer une synergie, résultant en des matériaux avec des propriétés globales améliorées.

Par conséquent, dans ce chapitre, nous présenterons les différents types de matrices existantes ainsi que leur classification et leurs propriétés. Plus précisément, nous nous intéresserons aux nano-composites à matrice polymère et renfort (NTC). nous traitons plus particulièrement de la dispersion des matériaux de renfort dans les matrices polymères et de la production mondiale à base de nano-composites (polymères/NTC).

Enfin, Nous avons parlé de fondations élastiques et modélisation d'un système solide reposant sur milieu élastique.

II.2 Généralités sur la structure des polymères :

Le terme polymère est très ancien puisque, dès 1866, M. Berthelot mentionnait que « le styrolène (aujourd'hui appelé styrène), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».

Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leurs Aptitudes à être facilement mis en forme. Ces qualités sont liées à la structure qui se décline à différents niveaux : de l'agencement des différents atomes et groupes d'atomes qui constituent la molécule de polymère (macromolécule) jusqu'à celui du matériau constituant l'objet final. Le terme générique de matière plastique ne désigne pas un matériau unique.

Comme le terme métal ne désigne pas uniquement le fer ou l'aluminium, la matière plastique désigne de manière générique des matériaux qui diffèrent les uns des autres par leurs Structures, leurs modes d'obtention, leurs compositions et leurs propriétés. Tous les plastiques ont néanmoins une chose en commun : ils sont constitués de grandes Chaînes moléculaires aussi appelées macromolécules. L'unité de base de ces chaînes est Les monomères, ces macromolécules, et donc par extension les matières plastiques, sont également appelés polymères (poly = plusieurs). La définition d'un polymère est : Produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de

groupes d'atomes (motifs constitutionnels) reliés entre eux en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutionnel

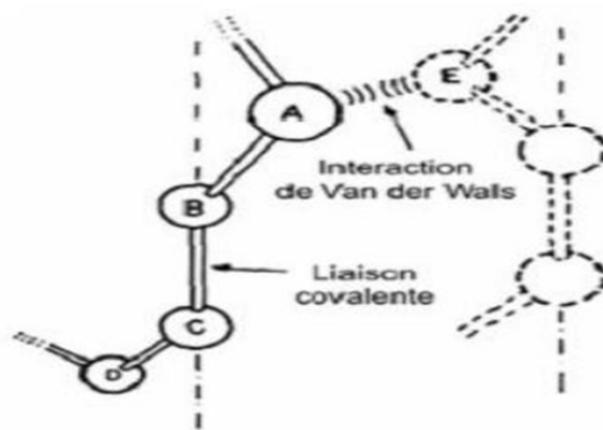


Figure II-1: Les liaisons entre les atomes dans les polymères.

Il s'agissait là d'une idée extrêmement originale. Après tout, l'existence des atomes n'avait été totalement reconnue par la communauté scientifique que peu de temps auparavant! [Zemri 2016].

II.3 Les polymères :

Les polymères sont des macromolécules, organique ou inorganique, de poids moléculaire élevé, formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités structurales uniques, appelées monomères, assemblées de manière régulière. La réaction par laquelle les monomères se combinent pour former un polymère est connue sous le nom de polymérisation. [Gowariker et al. 2005]

c) Les polymères synthétiques :

Ils sont constitués de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Cependant, les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [Zidou 2012].

II.4.2 Selon le nombre de type d'unité répétitive :

Sur la base de nombre de type d'unités répétitive, on trouve :

A) Les Homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Exemple le polyéthylène.

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles, nous trouvons :

- les homopolymères linéaires : A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A
- les homopolymères branchés :



- Les homopolymères étoilés :

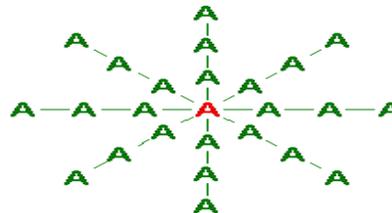


Figure II-2: Les différentes familles des homopolymères.

b) Les copolymères :

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Ils sont classés dans différentes familles :

- Le mode statistique : A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
- Le mode alterné : A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B
- - Le mode séquencé : A-A-A-A-A-A- B-B-B-B-B-B
- Le mode greffé :

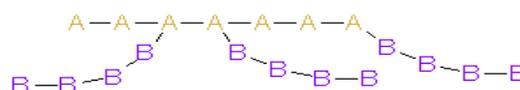


Figure II-3: Les différentes familles des comopolymères.

II.5 Classification suivant les propriétés

II.5.1 Les polymères métalliques :

Les polymères métalliques ou les matrices métallique ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été menés aux États-Unis et en France dans les années 60 autour d'un composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. L'utilisation de matériaux composites à des températures supérieures à (300°C). Les plus employées sont les métaux légers et leurs alliages en particulier l'aluminium, le titane et le nickel. [Zidour 2010].

II.5.2. Les polymères céramiques:

Dans les années 80, la disponibilité de nombreux nouveaux matériaux céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise. Lorsque les températures d'utilisation sont supérieures à (1000°C), on a recours aux polymères céramiques. Ces matériaux sont développés essentiellement dans le domaine aérospatial en tant que structure thermique en raison de leur haute résistance thermomécanique spécifique. [AIT ATMANE 2010].

II.5.3 Les polymères organiques :

Généralement, les polymères organiques sont utilisés comme matrices dans les matériaux composites, elles assurent le transfert des charges entre les renforts du composite, de les protéger des chocs, des frottements et de l'environnement extérieur. En outre, elle présente l'avantage d'être chimiquement réactive, ce qui permet de liaisons fortes avec le renfort. Elle apporte aussi la tenue chimique de la structure et enfin d'assurer la forme choisie selon le domaine d'utilisation du matériau composite. Cela a donné différentes matrices utilisées selon la fonction pour laquelle le composite est destiné. Ce qui a donné naissance à un matériau nouveau, modulable et adaptable aux caractéristiques mécaniques exigées. Il existe trois grandes familles de polymères : Polymères thermoplastiques, Polymères thermodurcissables et Élastomères. [LFMC 2001]

a) Les Thermoplastiques : se sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.

b) Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.

c) Les élastomères : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.

II.6 Utilisation des polymères :

Depuis l'aube de la civilisation, l'homme a utilisé des polymères naturels comme matière à partir de laquelle il pourrait produire des armes, des outils, des vêtements, et un abri. Aujourd'hui, les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier ont été par des certaines de polymères synthétiques, communément connu sous le nom de plastique.

Les polymères, ces dernières années, ont trouvé une utilisation dans une variété d'application. Certains sont utilisés dans des applications dentaires et médicales. Leur excellente isolation les rend bien adaptés aux applications électriques. En outre, ils ont un usage intensif comme matériaux d'emballage. En termes d'application mécanique, dans certains systèmes, les roulements, les pignons, les joints sont faits de plastique. En remplacement des métaux, ils sont maintenant largement utilisés pour la fabrication des tubes pour le transport des fluides. [Hachour 2010]

II.7 Présentation des matériaux composites :

II.7.1 Définition d'un matériau composite :

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux phases élémentaires différentes. L'une de ces phases est continue, c'est la matrice (résistance mécanique faible) à l'intérieur de laquelle est dispersée la seconde phase, nommée renfort (résistance mécanique plus élevée). Lorsqu'une contrainte est exercée sur un matériau composite, c'est la matrice qui va emmagasiner les contraintes puis les transmettre vers les renforts. L'intérêt élémentaire d'une structure composite est par conséquent la rigidité mécanique. Cependant, du fait de leurs différentes propriétés exceptionnelles, les CNTs peuvent idéalement servir de renforts dans les matrices polymères pour des applications électroniques ou thermiques. [Chemi 2018]

Ces dernières années, les matrices métalliques sont étudiées dans le monde entier, en raison de leur potentiel de résistance et de rigidité avec des caractéristiques prometteuses, telles qu'une conductivité thermique élevée et un faible coefficient de dilatation thermique, les rendant adaptées à un grand nombre d'applications fonctionnelles et structurelles. La combinaison de différentes matrices céramiques avec des nanoparticules améliore les propriétés mécaniques, la perméabilité aux gaz, à l'eau et aux hydrocarbures. La dernière catégorie est celle à base de polymères qui sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur flexibilité et facilité de production. Cependant, il existe certains inconvénients pour les polymères comme la faible

résistance et la rigidité par rapport aux céramiques et aux métaux. Ainsi, l'incorporation de plaquettes, fibres, whiskers ou nanoparticules inorganiques dans une matrice polymère est une approche très efficace pour l'amélioration de leurs propriétés mécaniques.[Bencharki 2021]

II.7.2 Les domaines d'application des composites dans la construction civile:

L'utilisation des composites dans la construction civile est un nouveau créneau, qui commence à intéresser nos bâtisseurs. Le nombre de dégâts causés par les séismes à travers le monde a poussé les chercheurs à s'intéresser aux composites. Le handicap majeur de l'utilisation des matériaux composites dans la construction civile, reste leur cout, qui est encore excessif. L'utilisation des composites renforcés de fibres de carbone, en complément des composites à fibre de verre (TD et TP) pourra se développer dans le secteur de la construction civile lorsque leur prix deviendra inférieur à 6€/kg. [Menail 2009].

II.7.3 Nanocomposite:

De manière générique, ce terme désigne tout matériau biphasé ou multiphasé solide, pour les quels, au moins, l'une de dimensions du renfort est de l'ordre de nanomètre (inférieure à 100 nm). La structure nanométrique de ces composites conduits à des propriétés mécaniques thermiques optique, et physico- chimique améliorées par rapport à celles de leurs composants individuels. [Zerrouki 2022].

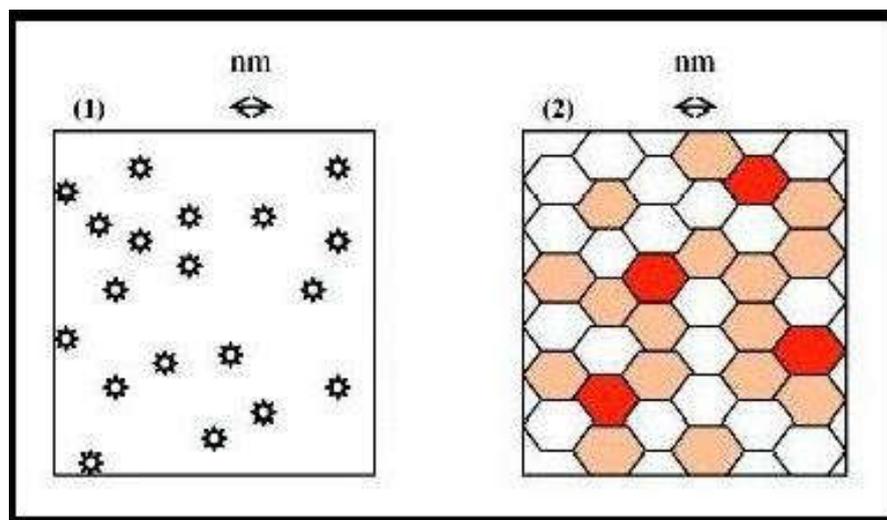


Figure II.4 : Définition morphologique de nano-composites : 1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale à un nanomètre 2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres. [Tagrara 2017].

Les nano-composites sont également composé d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre .Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nanosphères).

Tableau II.2 : les Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères. [Koo 2006].

Propriétés améliorées	Inconvénients
- Propriétés mécaniques (ténacité , rigidité). -Barrière aux gaz. -Retardateur de flammes. -Conductivité thermique. -Résistance chimique. -Renforcement.	-Augmentation de la viscosité (processabilité) -Difficultés de dispersion. -Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées

II.7.4 Différences entre composite et nanocomposite :

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique. [Ciarlet 2004].

Ce qui diffère dans le cas des nano-composites, est la taille des charges qui sont présentes dans la matrice. Leurs tailles sont de l'ordre de 10 nm et ils sont présents sous différentes Formes: monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (graphène et argile) ou tridimensionnelles (nanosphère). L'os est un exemple de nano-composite.

Les nano-composites présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques.

II.8 Classification des nano composites:

- selon la matrice.
- selon le renfort

II.8.1 Classification selon la matrice

Les matériaux composites sont classés principalement suivant la nature de matrice en trois groupes différents :

- Composite à matrice métallique
- Composite à matrice céramique.
- Composite à matrice de polymère.

II.8.1.1 Composite à Matrice Métallique CMM:

La plupart des recherches sont orientées vers le développement des matrices à base d'alliages légers de type Al, Mg, Ti, mais on peut noter également quelques réalisations de CMM à matrice acier qui sont essentiellement étudiés pour leur résistance à l'abrasion. La matrice la plus utilisée dans les CMM est la matrice aluminium, qui présente une faible masse volumique et des propriétés mécaniques et physiques relativement élevées [Hottebart 1994].

II.8.1.2 Les composites à matrice céramique:

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution. [Zidour 2012]

Les CMC sont des composites produits pour des critères recherchés aux matériaux de faibles densités, réfractaires, tenaces, à bonne résistance thermomécanique pour des domaines de températures supérieures à 1000°C et pouvant atteindre 2000°C, et même de l'ordre de 3000°C [Besnard 2019].

II.8.1.3 Composite à Matrice de Polymère CMP:

Les composites à matrice polymère (CMP) constituent une catégorie majeure de matériaux composites avec un large éventail d'applications. Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau nanocomposite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation. Les thermodurcissables et les thermoplastiques sont les deux types de base de résine utilisés dans la fabrication de CMP.[Zerrouki 2022]

II.9. Propriétés du nano-composites polymère :

II.9.1 Propriétés mécaniques:

L'incorporation de CNTs dans une matrice polymère peut potentiellement produire des matériaux structuraux avec un module de Young et une résistance considérablement accrue. Le comportement mécanique des composites CNT/polymères est fortement déterminé par la contribution de chaque composant, ainsi que par la morphologie de phase développée pendant le mélange des CNTs et des polymères et l'adhésion interfaciale entre les phases. Cependant, la résistance des composites polymères/CNT dépend principalement de deux variables :

- Le degré de transfert de charge entre la matrice et les nanotubes. Si l'adhésion interfaciale entre les phases est faible, les nanotubes se comportent comme des trous ou des défauts nanostructurés, induisant des concentrations de contraintes locales et les CNTs dans ce cas peuvent être détachés de la matrice.
- La dispersion des CNTs dans la matrice polymère : les nanotubes doivent être bien dispersés. S'ils sont mal dispersés, les nanotubes ont tendance de se séparer de la matrice polymère plutôt que la déformation des CNTs lui-même, qui entraînant une résistance significativement réduite.

Matrice et les charges possèdent une énergie interfaciale suffisante pour permettre le transfert des efforts de la matrice au renfort. La dispersion des nanotubes dans une matrice polyéthylène téréphtalate permet d'augmenter le module d'Young du polymère de (1,5 GPa à 1,9 GPa) ainsi que la contrainte à la rupture de (60 MPa à 68 MPa) avec (2%) de (NTC) [Kim 2007].

II.9. 2 Comportement au feu:

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO₂. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile. [Bettayab , Boucif 2019].

II.9. 3 Conductivité thermiques:

La conductivité thermique élevée des CNTs a conduit à penser que les CNTs peuvent améliorer beaucoup La conductivité thermique des nanocomposites polymères. Le rapport conductivité thermique de CNTs à la conductivité thermique de polymère est de 104 [Moniruzzaman et Winey (2006)].

L'augmentation était plus importante que prévu par une extrapolation linéaire à partir des résultats à faible teneur en CNTs, ce qui indique un effet de percolation, c'est-à-dire que la chaleur est conduite à travers le composite via un réseau de CNTs hautement conducteurs thermiquement. [Zerrouki 2022]

II.10 Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère:

De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à l'interface [Ajayan 2000]. Il s'agit principalement de travailler au niveau de la cohésion entre les deux éléments constitutifs du composite. Ceci peut être réalisé grâce à une modification de surface des CNTs avant leur insertion dans la matrice.

Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les (CNTs) est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées.

La liaison entre la matrice et les renforts est un phénomène physico-chimique fondamental qui est créé lors de la phase d'élaboration du matériau composite. C'est l'interface (matrice/renfort) qui sera déterminante au niveau des propriétés finales du composite, et notamment du point de vue mécanique. [Ajayan 2007]

II.11 Fabrication des nanocomposite (CNT/polymère):

Pour les composites structuraux, les propriétés mécaniques uniques des CNTs, telles que le module de Young élevé, et la contrainte à la rupture, sont explorées pour obtenir des matériaux structuraux aux propriétés mécaniques beaucoup améliorées. Pour les composites fonctionnels, de nombreuses autres propriétés uniques des CNTs, telles que les propriétés électriques, thermiques, et optiques, sont utilisées pour développer des composites fonctionnels pour des applications dans différents domaines, tel que la résistance à la chaleur, la détection chimique, la gestion électrique et thermique, la photoémission, l'absorption électromagnétique, et le stockage d'énergie, etc. [Zerrouki 2022].

II.11.1 Polymérisation in situ:

La polymérisation in situ est une méthode efficace pour réaliser une dispersion uniforme des CNT dans un polymère thermodurcissable. Dans cette méthode, les CNT sont mélangées à des monomères, soit en présence ou en l'absence d'un solvant, puis ces monomères sont polymérisés par addition ou condensation avec un durcisseur ou des agents de durcissement à une

température élevée. L'un des principaux avantages de cette méthode est que la liaison covalente peut être formé entre les CNT et la matrice de polymère, ce qui permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des composites grâce à de fortes liaisons interfaciales. Les nano-composites à base d'époxy constituent la majorité des rapports qui utilisent des méthodes de polymérisation in situ. [Goj 2004].

II.11.2 Mélange en solution:

Le mélange en solutions est la méthode la plus courante pour la fabrication de nano composites de CNT/polymères. Généralement, Le mélange par solutions implique trois étapes principales :

- Dispersion des CNTs dans un solvant approprié (acétone par exemple) par mélange mécanique, agitation magnétique ou par sonication. Le solvant peut également dissoudre les résines polymères.
- Par la suite, les CNT dispersés sont mélangés à une matrice de polymère à température ambiante ou élevée.
- Le nano-composite est finalement obtenu par précipitation ou coulée du mélange.

Cette méthode est souvent utilisée pour préparer des films composites. [Zerrouki 2022].

II.11.3 Mélange à l'état fondu:

Le principal avantage de cette méthode est qu'aucun solvant n'est utilisé pour disperser les CNTs. Le mélange fondu utilise une température élevée et une force de cisaillement élevée pour disperser les CNTs dans la matrice. Pour cela, des équipements spéciaux, tels que l'extrudeuse, la machine d'injection, qui sont capables d'être actionnés à une température élevée et de générer des forces de cisaillement élevées. Les mélanges fondus ou les variantes de cette technique sont fréquemment utilisés pour produire des fibres composites CNT/polymère. Par rapport aux méthodes de mélange en solution, cette technique est généralement considérée comme moins efficace pour disperser les CNTs dans les polymères que celle du mélange en solution, et son application est également limitée à de faibles concentrations de remplissage dans les matrices thermoplastiques [Moniruzzaman, Winey2006]

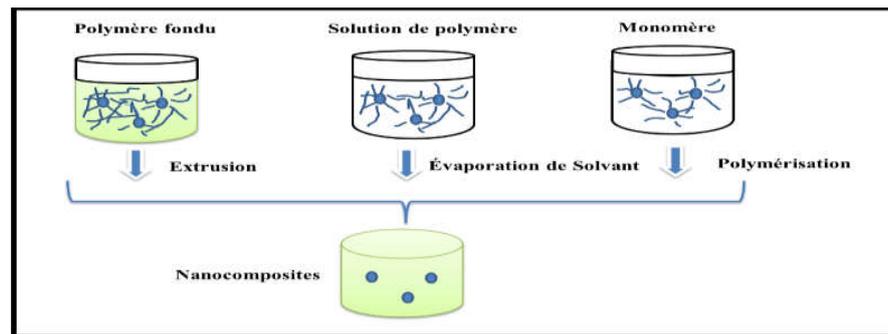


Figure II.5 : Méthodes d'élaborations des nano composites polymères : **a)** mise en œuvre dans le fondu, **b)** mise en solution / **c)** polymérisation in situ.

II.12 Dispersion des renforts :

II.12.1 Utilisation des ultrasons :

L'usage des ultrasons, est une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine [Xiong 2006]. Ce procédé consiste à utiliser les vibrations de la solution dans un bain US pour casser les enchevêtrements de (CNTs) en deux étapes:

- dans un premier temps, la masse appropriée de (CNTs) est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant (~ 1 heure), jusqu'à l'évaporation du solvant.
- ensuite la poudre de (CNTs) est ajoutée à la base et à nouveau soumis aux ultrasons durant (1 heure).

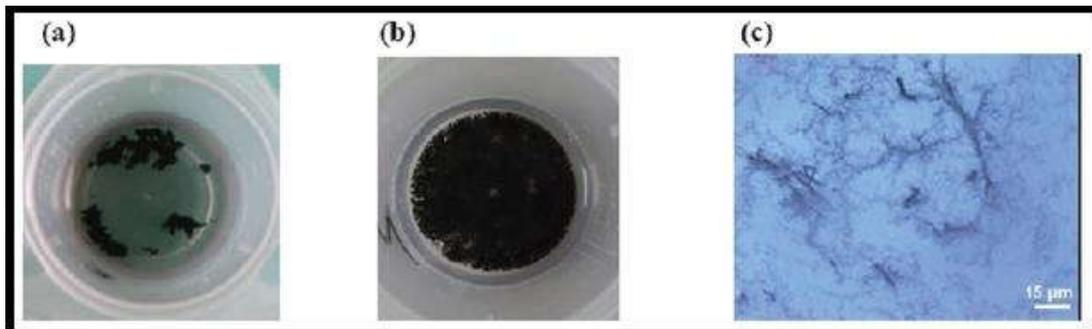


Figure II.6: L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. [Bozlar 2009].

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à rajouter le catalyseur à la solution précédente pour procéder à la réticulation du polymère. Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de (CNTs). Cependant, des observations au microscope optique sur

une gouttelette de la solution constituée de base + (CNTs) (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent

II.12.1.1 es inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.
- Nécessite des liquides de basse viscosité pour qu'elle soit efficace.
- l'US n'engendre pas suffisamment de force de cisaillement pour «désagglomérer» les (NTC).
- Des recherches ont montré que l'énergie fournie par les vibrations aux fréquences ultrasonores induit des défauts, voire même la coupure des (NTC).

Malgré ces points négatifs, l'utilisation d'ultrasons reste bien souvent nécessaire pour disperser les (NTC) lorsque ceux-ci sont en suspension dans un solvant (avant de mélanger ce dernier à la matrice polymère). Les ultrasons permettent en effet de séparer les amas de tubes, allant même jusqu'à les individualiser. L'étude réalisée par [Liao 2004] montre l'importance de l'utilisation des ultrasons pour améliorer la dispersion des (NTC).

II.12. 2Dispersion mécanique par tricylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (fig II.7 a). Son utilisation pour disperser les (CNTs) est récente. Thostenson et al [Thostenson 2006], ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNTs) dans une résine époxy. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons). Dispersion mécanique par tricylindre:

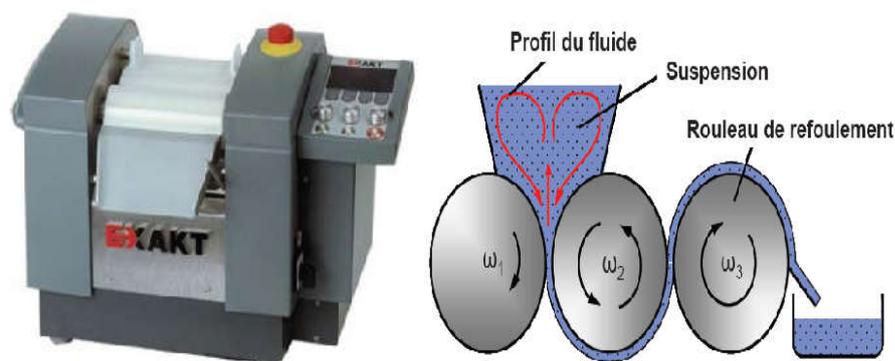


Figure II.7 :a) Tricylindre Exakt 80E. b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre. [Bozlar 2009].

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces de cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire. La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement ω_3 (tr/min), qui peut varier entre (30 et 600 tr/min). Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que. [Bozlar 2009]

$$\begin{cases} \omega_2 = \frac{1}{3} \omega_3 \\ \omega_1 = \frac{1}{3} \omega_3 \end{cases}$$

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre (5 et 130 μm). La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) et la distance (pression exercée sur le fluide). L'avantage que nous voyons à ce procédé est qu'il permet une grande cadence de fabrication.

II.13 Les fondations élastiques:

Le modèle Winkler, développé à l'origine pour l'analyse des voies ferrées, s'est avéré efficace. Commencé par Boussines 1885, ce modèle traite le problème d'un milieu semi-infini élastique linéaire isotrope homogène soumis à une charge verticale concentrée [Jahangir 2008], qui a été encore amélioré par Pasternak en 1954 en utilisant un modèle similaire dans la forme et l'équation à Filanenko. Le modèle de Borodich, mais les interactions de traction sont remplacées par des interactions de cisaillement. Comme mentionné dans le modèle de Reissner, qui en 1958 a présenté un modèle qui introduit la contrainte et le déplacement et simplifie les équations de base de l'isotropie en linéaire. Le continuum élastique et le modèle de Kerr (1964)

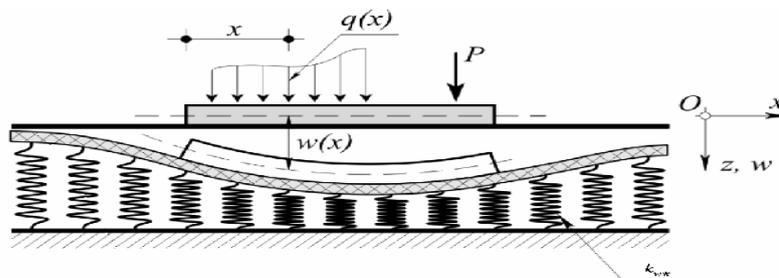


Figure II.8: Fondation reposant sur un sol modélisé par des ressorts et un élément D'interaction. [Jahangir 2011]

II.13.1. Modèle élastique à un seul paramètre (Winkler) :

Winkler suppose dans sa modélisation une poutre posée sur un support (fondation) élastique, modélé par une série de ressorts verticaux indépendants, identiques, infiniment rapprochés, sans effet d'accouplement, linéairement élastiques et d'une raideur constante. [Karasin2014]

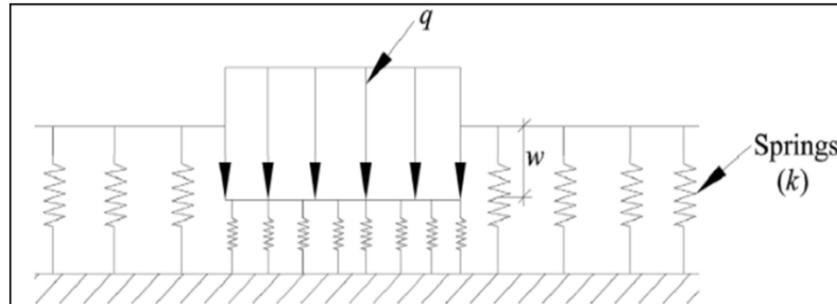


Figure II.9: Modèle de Winkler (déplacement sous chargement répartie).

II.13.2. Modèle de Pasternak (1954) :

Pasternak en 1954 a utilisé un modèle semblable à celle de Filanenko Borodich dans sa forme et équation, mais l'interaction de traction a été remplacé par une interaction de cisaillement entre les ressorts en reliant les extrémités des ressorts à une couche constituée d'éléments verticaux incompressibles qui ne se déforment que par cisaillement transversal [Emile 1994]. C'est le modèle Winkler-Pasternak.

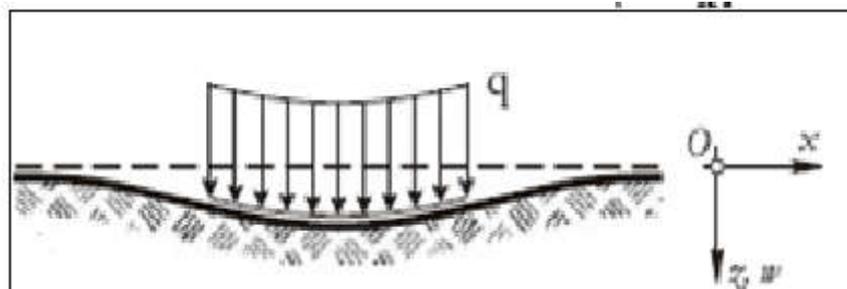


Figure II.10: Modèle de Pasternak

II.13.3. Modèle de Kerr (1964), modèle à trois paramètres :

En tant que généralisation du concept de Pasternak, Kerr a proposé en 1964 un modèle de fondation à trois paramètres composé de deux couches de ressorts élastiques de raideurs différentes et reliées entre elles par une couche de cisaillement d'un module de cisaillement L . L'équation différentielle régissant la réponse de ce modèle est donnée par [Celep2007]

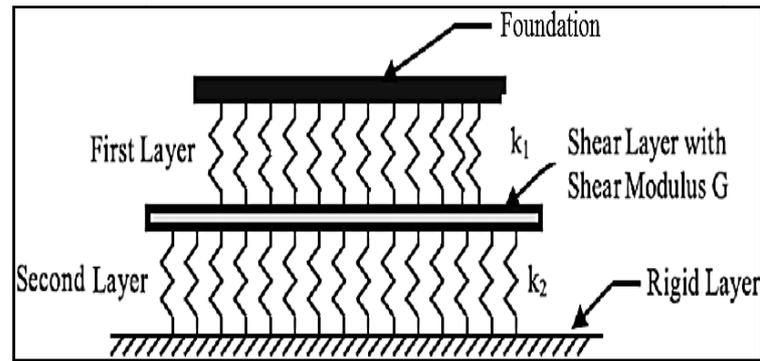


Figure II.11. Modèle de Kerr.

II .14 Conclusion:

Les polymères présentent une grande variété de propriétés qui en font des candidats appropriés idéal pour réaliser des nano-composites, notamment ceux renforcés de nanotubes de carbone. Le terme nano-composite décrit un matériau biphasé dont la phase renforçante a des dispersions nanométriques. Les substrats peuvent être métalliques, céramiques ou polymère. On connaît trois principales techniques thérapeutiques, à savoir la polymérisation en solution, la polymérisation par fusion et la polymérisation in situ ont chacune leurs avantages uniques : Nanofabrication

Le Composite NTC/polymère, bien que des solutions de mélange de composites de haute qualité produit, mais les composés de décoloration sont plus simples et sont le choix pour la production sur une grande Scale. Maximiser les propriétés mécaniques de la matrice Les polymères sont observés dans le cas de la polymérisation in situ qui produit des liaisons covalentes entre les NTC et la matrice polymère ; mais a un impact négatif sur les propriétés électroniques du composite.

Ensuite, les NTC sont idéales pour fabriquer des polymères Composite, mais certains défauts doivent être aplanis avant de pouvoir être entièrement réalisés Les propriétés extraordinaires des nano-composites (nanotubes de carbone dans les polymères).

Enfin, Permet d'introduire plusieurs méthodes de modélisation qui existent en mécanique, solides sur milieux élastiques, généralement divisées en modèles élastiques à un seul paramètre et modèles élastiques à paramètres multiples : pour le premier modèle donné par Winkler, la déformation est seule la partie chargée est considérée et il n'y a pas de cisaillement, et la déformation est proportionnelle à la rigidité du sol. Pour le deuxième modèle, cette déformation est considérée comme continue même pour la partie non chargée.

Nous pouvons conclure que différentes représentations et modélisations des couches élastiques sont envisagées pour résoudre le problème. Pour la représentation des dalles composites, le modèle Kerr est plus réaliste que les modèles Winkler et Pasternak car il contrôle principalement le degré de fondation - la continuité de surface entre les régions chargées et non chargées du système de fondation structurelle offre une plus grande flexibilité.

CHAPITRE III

Milieux poreux et porosité.

III.1. Introduction :

Il existe deux points de vue divergents sur la porosité en particulier dans les matériaux composites. Ce que certains voient comme un défaut, lors de la synthèse de ces matériaux l'apparition de la porosité est inévitable, la présence de pores à l'intérieur d'un composite dégrade les propriétés mécaniques en statique et en fatigue où les pores peuvent agir comme un point d'initiation de fissures. Et pour des taux plus élevés de la porosité, les propriétés mécaniques comme le module d'Young, le module de cisaillement, le coefficient de poisson ou les contraintes à la rupture sont affectées de manière significative.

Une notre vision de la porosité, c'est de la considérée comme une qualité rechercher dans les matériaux, Certains matériaux plus technologiques tirent leur fonctionnalité de leur grande surface spécifique, que les chimistes cherchent à contrôler finement en guidant la formation de leur porosité.

III.2. Milieux poreux :

Un milieu poreux est constitué par une matrice solide et des vides appelés pores. Ces vides peuvent être remplis par de l'eau, de l'air ou d'autres fluides. D'une manière générale, on distingue deux types de porosité. La porosité d'interstice (voir figure III.1.a) et la porosité de fissure (voir figure III.1.b). La porosité d'interstice représente les vides autour

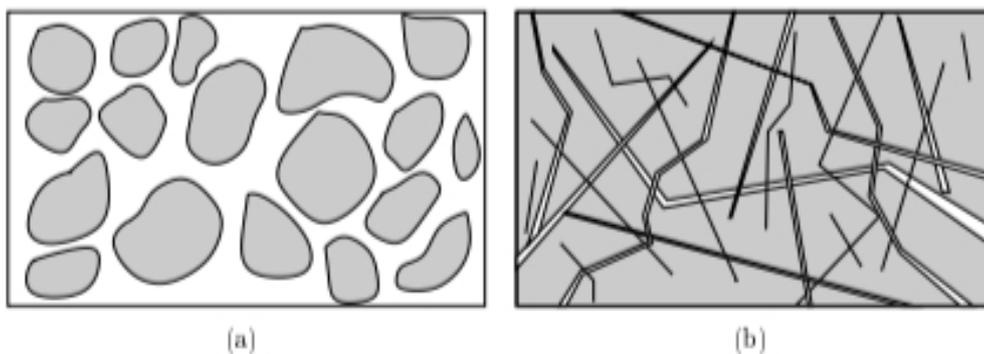


Figure III.1 : Deux types de porosité : **a)** la porosité d'interstice, **b)** la porosité de fissure.

De particules solides plus ou moins liées les unes aux autres. Tandis que la porosité de fissure correspond à des fractures, dans le matériau. En général, ces deux types de porosité peuvent cohabiter comme dans les roches par exemple. D'une manière générale la porosité P est définie par le rapport :

$$P = \frac{\text{volume des vides}}{\text{volume total de l'échantillon}} \quad (3.1)$$

La porosité est aussi liée au rapport C entre le volume de matière et le volume total par la relation $P = 1 - C$. C est appelé la compacité. On définit également une autre grandeur sans dimension qui est le rapport entre le volume des pores sur le volume du solide. Ce rapport est appelé indice des vides.

Dans tout ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement au premier type de porosité c'est-à-dire à la porosité d'interstice. Lors des études en laboratoire, il est souvent commode de considérer un milieu poreux modèle dont la géométrie (forme des grains, porosité...) peut être contrôlée facilement. C'est pourquoi, on a souvent recours à des empilements de grains sphériques. [Franck 2007].

III.3. Les matériaux poreux (interstices) :

Les milieux poreux se rencontrent quasiment par tout autour de nous, que ce soit dans la matière vivante (peau humaine, cartilage ...), inerte (sols, couches sédimentaires, roches, ...) ou industrielle (bétons, ciments, poudres, textiles, ...) (Figure III.2). Les phénomènes de transports et les écoulements au sein de la matière poreuse ont occupé et continuent à stimuler une forte activité de recherche (pétrole, séquestration de CO_2 , stockage d'énergie, ...). Comme dans tout système poly dispersé, on assiste dans les milieux poreux à une très forte dépendance des phénomènes de transport avec la distribution de tailles des pores (DTP1) qui les constituent. L'objectif de cette étude est motivé par la proposition et le test d'une nouvelle méthode non-polluante, simple et économique, contrairement aux autres procédés existants actuellement. [Oukhlef 2011].

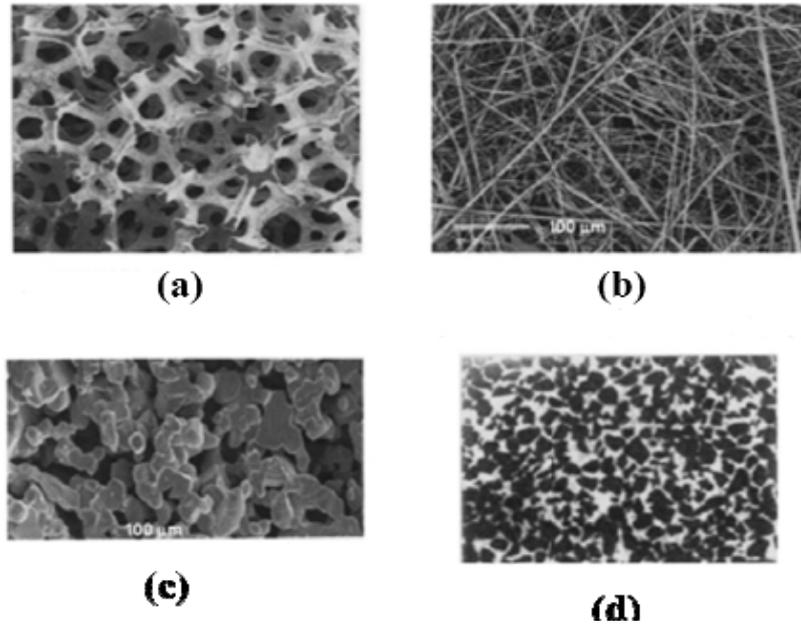


Figure III.2 : Divers types de milieux poreux; **(a)** : mousse métallique, **(b)** : matériau fibreux, **(c)** : matériau céramique, **(d)** : sable de Fontainebleau.

III.3.1. Porosité :

Selon le glossaire international d'hydrologie, la porosité peut être définie comme étant la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. Elle peut être exprimée comme étant le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu.

La porosité est donc définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes, sans dimension). D'après cette définition, il est possible de se représenter le défaut de porosité dans un matériau composite comme étant de très petites cavités emprisonnant à priori de la matière gazeuse (tâches noires sur la Figure III.3 (a)). Distingue deux catégories de pores représentés sur la figure (Figure III.3 (b)) :

- Les porosités ouvertes composées de vides inter communicants connectés à la partie extérieure du matériau et ?
- Les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.

Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux font appel à des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée à la (Figure III.3 (c)). En se référant à la gamme des tailles moyennes des interstices d'un milieu poreux et aux états physiques de l'eau contenue en leur sein, une seconde classification des porosités avait préalablement été proposée. Celle-ci définit un micropore (ou pore matricielle) comme une cavité de diamètre inférieur à 0,1 μm et une macro pore (ou porosité structurale) comme une cavité de diamètre supérieur à 2,5 mm. Les mésoporosités (ou porosité texturale ou capillaire) sont donc les interstices de diamètre intermédiaire compris entre 0,1 μm et 2,5 mm (Figure III.3 (d)).

La porosité est donc un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores. Seuls les volumes sont considérés. Néanmoins, il est important de signaler que pour les matériaux composites, le concept de porosité correspond à des interstices de petites tailles (ordre millimétrique et inférieur) par rapport aux fissures, diaclases ou délaminages. [Ledru2009].

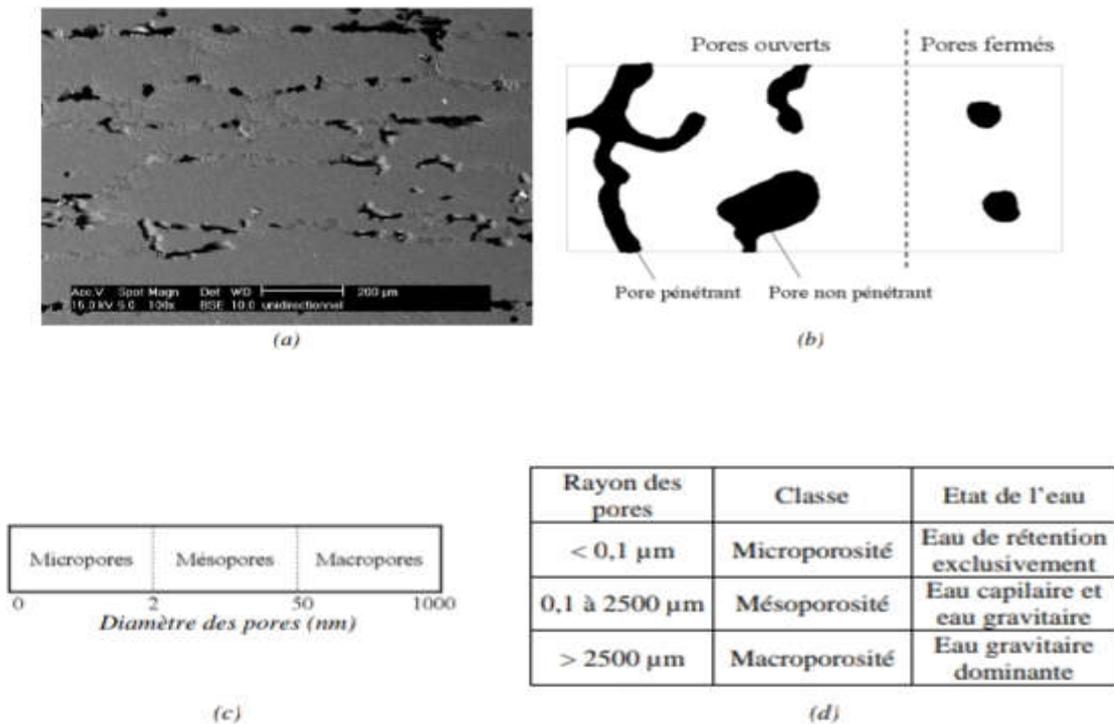


Figure III.3 : (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores.

III.3.2. Perméabilité :

La loi décrivant l'écoulement moyen, à faible nombre de Reynolds, d'un visqueux de viscosité dynamique μ , de vitesse débitante de filtration μ' à travers une épaisseur L d'un milieu poreux saturé soumis à un gradient de pression ∇P est donnée par la loi Darcy :

$$\mu' = -\frac{k}{\mu}(\nabla P - \rho g) \quad (3.2)$$

Où ρ et g sont respectivement la masse volumique de fluide et l'accélération de la pesanteur. Dans cette expression, k est un paramètre qui a les dimensions du carré de la taille moyenne des pores : c'est la perméabilité du milieu. Elle indique l'aptitude de ce milieu à être traversé par un écoulement k est indépendant de la nature du fluide. Elle ne dépend que de la structure du réseau de pores du matériau. [Oukhlef 2011].

Exemple : pour les grès $5 \cdot 10^{-12} < k < 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$; pour les soles $3 \cdot 10^{-9} < k < 10^{-7} \text{ cm}^2$.

III.3.3. Tortuosité :

Cette notion permet de rendre compte de la complexité du chemin parcouru par le fluide dans le milieu poreux. Pour un échantillon de longueur L , la longueur L_c d'un canal tortueux qui le traverse de part et d'autre est généralement plus grande que L (Figure III.4). On définit alors la tortuosité comme le rapport de ces deux longueurs (ou du carré de ces longueurs) :

$$T = \frac{L_c}{L} \quad \text{ou} \quad T = \left(\frac{L_c}{L}\right)^2 \quad (3.3)$$

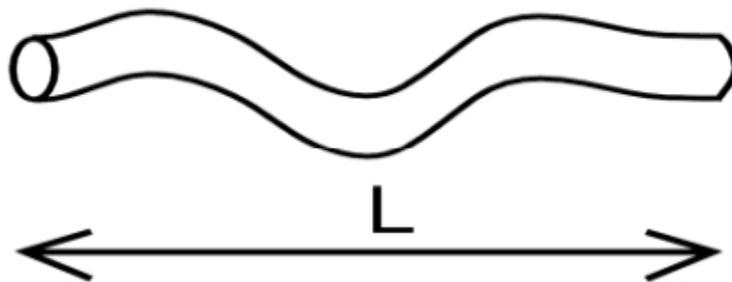


Figure III.4 : Définition de la tortuosité.

Dans le cas où les canaux sont rectilignes, nous avons $T=1$. Pour des canaux quelconques, $T>1$. Pour des matériaux faiblement poreux, la valeur de la tortuosité peut être très supérieure à

l'unité : pour les mousses métalliques ou céramiques, des valeurs légèrement supérieures à 1, ont été mesurées. [Loretz 2008].

III.3.4. Striction :

Le phénomène de striction apparaît de manière assez naturelle. En effet, un simple test de traction sur une éprouvette plan permet de constater la formation, dans le domaine plastique, à partir d'une certaine limite de déformation, d'une bande étroite appelée « bande de striction ».

Ainsi le terme de striction est tantôt représentatif de l'amincissement localisé, et plus souvent associé à l'apparition de bandes de cisaillement. [Arnauld 2008].

III.3.5. Surface spécifique :

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains soit à l'unité de volume de l'échantillon (surface volumique), soit à l'unité de masse (surface massique) de solide.

Plus la pression partielle dans le milieu est élevée, la quantité de composé adsorbée par unité de masse d'absorbant est importante. L'isotherme d'adsorption permet d'accéder à la surface spécifique. Les surfaces spécifiques sont calculées selon la méthode BET (Brunauer Emmett et Teller). [Patrick 2014].

III.3.6. Connectivité :

Sauf dans quelques rares cas (les végétaux, par exemple), les pores percolant communiquent entre eux et constituent un réseau. La connectivité C est le nombre de boucles qu'il est possible de former en passant une seule fois par chaque port. La connectivité d'une surface fermée est égale au nombre de coupes de "branches" qu'il est possible de réaliser sans la séparer totalement en deux. Elle permet de construire des modèles de réseaux, de discriminer les pores isolés et les bras morts du réseau percolant. [Martys1999].

III.3.7. Courbure moyenne et courbure gaussienne :

Dans l'espace, la courbure d'une surface suffisamment régulière se définit par la donnée de ses rayons de courbures principaux R_1 et R_2 . La courbure moyenne de l'interface sur l'ensemble de l'échantillon s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R1} + \frac{1}{R2} \right) \quad (3.4)$$

La courbure gaussienne d'une surface est l'inverse du produit de ses deux rayons de courbure principaux. C'est une grandeur topologique qui caractérise la quantité de connexion entre les pores dans le matériau. Elle s'écrit comme suit :

$$k = \left(\frac{1}{R1} \cdot \frac{1}{R2} \right) \quad (3.5)$$

On dit qu'un milieu poreux est ouvert quand $K > 0$ (les pores sont totalement isolés), c'est le cas par exemple d'un empilement de billes. Si $K < 0$ les pores du milieu sont connectés (sols, éponges, bétons, poudres...). [Oukhlef 2011].

III.4. La caractérisation de la porosité :

Les méthodes de caractérisation de la porosité sont très souvent liées à une classification des matériaux poreux suivant des critères donnés. Les matériaux poreux peuvent être classés suivant le type de porosité dominante (fermée ou ouverte), l'origine de la porosité (inter ou intra particule), la résistance mécanique (rigide ou fragile) ou la taille des pores. [Inagaki 2009].

III.4.1. La Porosimètre par Intrusion d'Eau :

Les propriétés d'intrusion d'eau d'un matériau soumis à une forte pression ont été déterminées en mesurant le volume d'eau qui pénètre dans la porosité d'un échantillon hydrophobe pour une pression donnée.

Le volume d'eau qui pénètre dans les pores est alors déterminé par la mesure de la hauteur du mercure présent dans le capillaire en fonction de la variation de pression. La hauteur du mercure dans le capillaire est déterminée précisément par une mesure de capacité électrique. Les deux caractéristiques qui peuvent être déduites d'une isotherme d'intrusion d'eau sont:

- V_{int} : le volume intrusé correspondant au volume total d'eau qui remplit la porosité.
- P_{int} : la pression d'intrusion correspondant à la valeur de pression à laquelle la moitié du volume intrusé est occupé. [Benamor 2011].

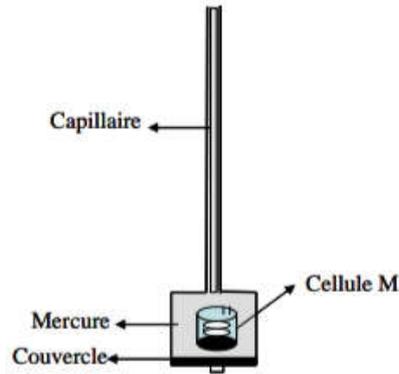


Figure III.5 : Schéma de la cellule (P) utilisée en intrusion de mercure, nommée pénétromètre, dans le quel se trouve la cellule (M) contenant l'échantillon dans l'eau.

III.4.2. Porosimétrie par intrusion de mercure :

Rappelons qu'elle permet d'établir une courbe cumulative des volumes de mercure entrés dans un échantillon sous l'effet de pressions croissantes. La loi de Jurin permet de transformer ces pressions. [Jeandet 1984].

En termes de diamètre équivalent d'entrée des pores selon la relation :

$$D = - \frac{4 \sigma \cos \theta}{P} \quad (3.6)$$

Avec :

σ : Tension superficielle du mercure,

θ : Angle de raccordement du ménisque à la paroi,

P : différence de pression de part et d'autre du ménisque,

D : diamètre du capillaire équivalent au pore au niveau du ménisque.

III.4.3. Stéréologie :

Elle consiste à observer au moyen d'un microscope optique ou électronique une coupe du matériau dont l'image peut être traitée pour augmenter le contraste entre les pores et la matrice. Cette méthode permet d'obtenir certaines caractéristiques géométriques de la porosité comme, entre autres, le rapport de la surface des pores à celle de la matrice pour une image (surface) de la coupe considérée. [Haynes 1973]

III.4.4. La micro tomographie :

La tomographie par transmission consiste à recueillir sur un détecteur et sous différentes incidences les photons transmis à travers l'objet contrôlé. Dans le cas des scanners médicaux, le générateur de rayons X et le détecteur tournent autour du patient alors que généralement, dans l'industrie, le générateur et le détecteur sont fixes et les projections sont obtenues par rotation de la pièce inspectée. Dans la suite de cette partie, on décrit plus en détail le principe d'acquisition d'une image volumique par tomographie RX. [Germaneau 2016].

III.4.5. Les ultrasons :

Très utilisée dans le milieu industriel car non destructif, cette méthode permet d'analyser rapidement la totalité du volume d'une pièce et d'évaluer la quantité de porosité. En effet, la présence de porosité dans les matériaux en général vient perturber fortement la propagation d'ondes ultrasonores. La comparaison d'amplitude entre le signal d'entrée et le signal de sortie donne une estimation de la quantité de porosités présentes dans la pièce peut être déterminée.

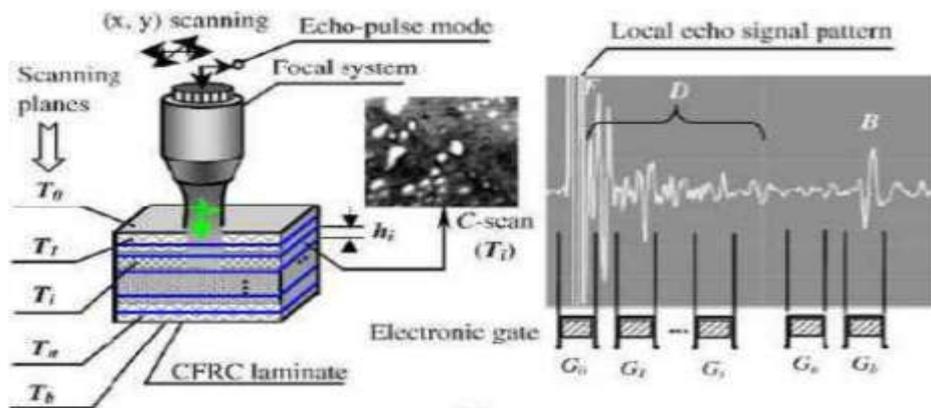


Figure III.6 : Principe de la méthode de contrôle non destructif par ultrasons de la qualité d'une pièce stratifiée. Le graphe présenté correspond à des séries successives de C-Scan, avec F, D et B les réponses respectives données par la réflexion de l'onde sur la surface, l'intérieur et le fond de la pièce.

Cette technique repose sur la comparaison de l'atténuation mesurée sur la pièce par rapport à l'atténuation mesurée sur des éprouvettes étalons. Des estimations sur le taux volumique de porosité et sur l'homogénéité générale des pièces (répartition de la porosité, répartition de la matrice...) sont ainsi obtenues. Ce type d'analyse donne peu d'informations relatives à la répartition de la porosité dans l'épaisseur, à leurs morphologies, ni de valeur précise de leur taux volumique au sein de la pièce peuvent être avancées. Liu arrive à localiser précisément quelques

défauts de structures, dans un stratifié, à l'aide de pulsations ultrasoniques convergentes à très haute fréquence. Ces défauts doivent cependant être de dimensions spatiales supérieures à $60 \mu\text{m}^2$ et situés à une profondeur supérieure à $80 \mu\text{m}$, ce qui est largement plus grand que la taille des plus petites porosités observées. De plus, la conception et la quantification des défauts au sein des éprouvettes étalons peuvent amener quelques interrogations, car hormis le microtome graphique, aucune méthode ne donne de valeur précise du taux volumique de porosité. [Ledru2009].

III.4.6. La dégradation chimique :

La dégradation chimique consiste dans un premier temps, à évaluer la densité du matériau composite en mesurant, par exemple, la poussée d'Archimède exercée sur l'éprouvette placée dans de l'eau distillée. La balance de Mohr autrement appelée balance hydrostatique, peut être utilisée pour l'évaluation de ce paramètre, en suivant le protocole décrit par la norme NF EN ISO 1183. La masse de l'éprouvette en gramme est notée m_1 et son volume en cm^3 $V_{\text{épreuve}}$. Dans un second temps, le réseau fibreux du composite est séparé de la matrice soit par calcination, soit par dégradation chimique. La calcination consiste à chauffer l'échantillon sous air à haute température (ASTM D2734), pour provoquer la combustion et la vaporisation de la matrice. Contrairement au composite à base de fibre de verre, cette technique n'est pas adaptée pour mesurer le taux de porosité d'un composite à renfort en fibre de carbone.

Le carbone réagit avec le dioxygène de l'air pour former du CO ou CO₂. Les fibres se volatilisent en même temps que la résine. Cette technique ne pourra donc pas être utilisée dans cette étude.

La dégradation par attaque acide se fait par voie chimique (dégradation du réseau polymère macromoléculaire à l'aide d'acide sulfurique concentré, d'eau oxygénée et de la température), et est détaillée par la norme NF EN 2564. Ce procédé est très employé dans le milieu industriel comme dans le milieu de la recherche. Cette technique sera utilisée par la suite afin de comparer les taux volumiques de porosité obtenus à l'aide de plusieurs méthodes différentes.

Une fois les fibres séparées de la matrice, elles sont pesées (m_2). Connaissant les densités des fibres (ρ_f) et de la matrice (ρ_r), il est alors facile de calculer le taux volumique de porosité, V_0 selon l'équation :

$$\frac{V_0}{100} = 1 - \frac{m_1 - m_2}{\rho_r V_{\text{épreuve}}} + \frac{m_2}{\rho_f V_{\text{épreuve}}} \quad (3.7)$$

Cette technique destructive, nécessite le prélèvement d'échantillons représentatifs, et ne donne aucune information sur la répartition, ni sur la morphologie de la porosité. De plus, elle n'est pas très précise : une erreur de 1% sur les valeurs des densités de la résine ou de la matrice entraîne une modification de $\pm 0,5\%$ (valeur absolue) sur le taux de porosité déterminé. La même erreur de mesure sur les masses m_1 ou m_2 induit une modification de $\pm 0,3\%$ (valeur absolue) sur ce même taux. [Ledru2009].

III.4.7. La microscopie électronique en transmission (MET) :

Cette technique permet d'observer l'arrangement local des pores du matériau et ne peut donc pas se substituer à la diffraction de rayons X qui donne une vue globale de la structure du composé.

L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image. Le microscope utilisé est un Philips CM20 caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV, un grossissement maximal de 750000x et une résolution de 0,19 nm. Le matériau à analyser est mis en suspension dans de l'eau distillée. Après dispersion, quelques gouttes du mélange ont été déposées sur une grille de cuivre recouverte de polymère. Après évaporation du solvant, le dépôt est contrôlé par microscopie optique.

Les images MEB de SMO de type SBA-15, obtenues en suivant un protocole de synthèse classique, représentent des agrégats allongés ($35 \times 5 \mu\text{m}^2$) constitués à partir de particules primaires en forme de bâtonnets ($1,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$) présentés sur la (Figure III.7). Les clichés MET eux montrent un arrangement uniforme de pore présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille". [Benamor 2011].

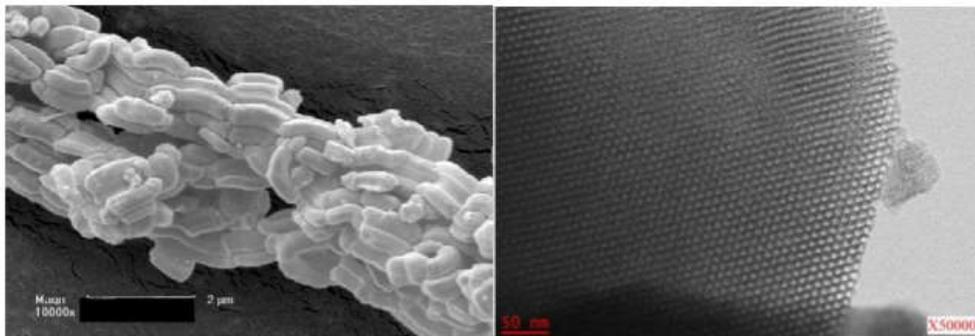


Figure III.7 : Clichés MEB et MET d'une SMO de type SBA-15.

III.5. Effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux :

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux poreux se résume généralement à déterminer une corrélation entre la porosité et les propriétés mécaniques : une augmentation de la fraction volumique de pores implique une diminution des propriétés mécaniques (Figure, III.8).

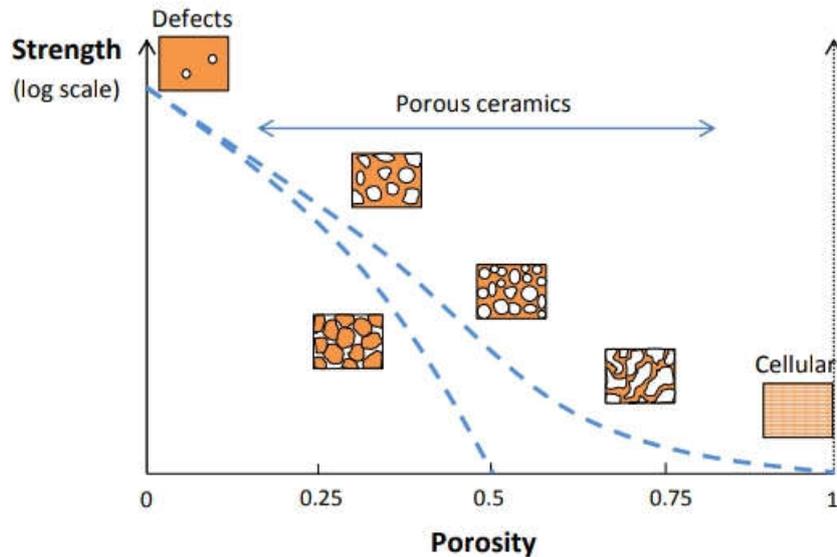


Figure III.8 : Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux. Les deux courbes pointillées décrivent l'évolution des propriétés de deux microstructures différentes.

Les modèles les plus simples sont empiriques, c'est-à-dire fondés sur des lois mathématiques approximant l'évolution d'un paramètre mécaniques en fonction du taux de porosité. [Clément 2013].

III.5.1. Porosité et module d'élasticité longitudinale (le module de Young/porosité) :

De vastes travaux expérimentaux et théoriques ont été entrepris pour relier l'interaction complexe de la microstructure et des propriétés mécaniques. Dans le cas de notre étude on s'est focalisé sur l'effet de la porosité sur le module d'élasticité longitudinale (le module de Young/porosité). Les expressions (relations empiriques) suivantes sont celles utilisées le plus souvent pour décrire ce comportement :

$$E = E_0 (1 - b_p) \quad (3.8)$$

Ou :

- E : est le module de Young à la porosité P.
- E₀: le module de Young à porosité nulle.
- b : Paramètre dépend de la nature et de la géométrie du matériau.

Ce modèle linéaire (3.9) repris dans la théorie de l'élasticité d'Einstein [Einstein 1906], qui l'utilisait pour décrire le comportement élastique d'un fluide avec une suspension de sphères dures

$$E = E_0 (e^{-bP}) \quad (3.9)$$

Cette relation exponentielle (3.4) a été utilisée pour la première fois par [Spriggs 1961] pour analyser l'effet de la porosité sur le module élastique de la matière réfractaire poly cristalline, oxyde d'aluminium.

$$E = E_0 (1-P) / (1+bP) \quad (3.10)$$

Ce modèle non linéaire (3.11) à été proposé par [Hasselman 1962] est directement basé sur les expressions obtenues par [Hashin 1962] pour les modules de matériaux avec suspensions diluées de pores sphériques.

$$E = E_0 (1 - bP^{2/3}) \quad (3.11)$$

Cette relation (3.12) à puissance (2/3) a été dérivée par Martin et Haynes en 1971 pour le module de Young des matériaux poreux et a été utilisée tardivement pour analyser les données de plusieurs matériaux.

Le principal inconvénient de ces modèles est qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour toute la plage de porosité. Il semble que certaines conditions doivent être remplies par un bon modèle pour toute la plage de porosité : il doit être aussi simple que possible, doit posséder le plus petit nombre possible de paramètres d'ajustement et il est nécessaire d'intégrer la porosité critique (seuil de percolation) [Kovacik 2008] au modèle. Pour cette raison, le modèle exponentiel de Knudsen et Spriggs équation (11) ne convient pas car aucun seuil de percolation n'est pris en compte. De plus, il est également inapplicable pour les mousses, car il ne satisfait pas la condition limite $E = 0$ pour $P = 1$ (E est le module de Young et P est la porosité).

Au cours des dernières années, les progrès dans la prédiction des propriétés élastiques des matériaux poreux sur toute une plage de porosité ont été étroitement liés à la relation empirique loi-puissance de Phani et de Niyogi [Phani 1996]

$$E = E_0 (1 - P/P_c)^{f_E} \quad (3.12)$$

Où P est la porosité critique (seuil de percolation) à laquelle le module de Young effectif devient égal à zéro et f_E est le paramètre dépendant de la morphologie du grain et de la géométrie des pores du matériau poreux [Kovacik 2008] Comme l'ont noté [Wang et al 1991]. Les ajustements des données expérimentales à cette équation donnent souvent $P_c=1$ [Phani 1987] et n'expliquent pas les données avec précision. Dans des travaux expérimentaux récents, soit $P_c=1$ est utilisé de préférence [Maitra 1994], soit un modèle linéaire ($f_E=1$) [Lam 1994] est utilisé, où P_c est considéré comme une porosité initiale de la poudre, car les matériaux poreux sont de préférence préparés à partir de poudres dont la taille et la forme des particules peuvent varier de manière significative. Pendant la consolidation de la poudre, différentes porosités peuvent être obtenues en faisant varier les paramètres technologiques tels que la température, la pression externe ou le temps.

III.5.2. Porosité et le module de cisaillement (le module de cisaillement /porosité) :

Le même modèle de percolation est valable pour le module de cisaillement de matériaux poreux.

$$G = G_0 \left(1 - \frac{P}{P_c}\right)^{f_G} \quad (3.13)$$

Où f_G est l'exposant caractéristique du module de cisaillement. Du point de vue de la stabilité mécanique du système, on peut s'attendre à ce que le seuil de percolation soit évidemment le même pour le module de Young et le module de cisaillement. Cependant, les exposants caractéristiques du module de Young et du module de cisaillement ne sont pas identiques en général. Il existe de nombreux paramètres qui influencent le module de Young et le module de cisaillement des matériaux poreux. Les principales sont : L'influence de la taille de la poudre et de sa distribution de la méthode de préparation et de la forme et de la distribution de la poudre. [Kovacik 2006].

III.5.3. Porosité et le coefficient de Poisson ν (le coefficient de Poisson ν /porosité) :

Dans le cas de matériaux isotropes homogènes, le coefficient de Poisson ν peut être déterminé à l'aide du module d'élasticité E et du module de cisaillement G comme suit :

$$\nu = \frac{-E}{2G} - 1 \quad (3.14)$$

Après le remplacement des équations (3.13) et (3.14) dans l'équation (3.15) nous obtenons

$$\nu = \frac{E_0}{2G_0} \left(\frac{P_c - P}{P_c} \right)^{f_E - f_G}, \quad -1 \text{ Pour } P \leq P_c \quad (3.15)$$

Puisque $E_0/2G_0$ détermine le coefficient de Poisson du matériau solide, nous pouvons simplifier l'équation comme suit

$$\nu = (\nu_0 + 1) \left(\frac{P_c - P}{P_c} \right)^{f_\nu}, \quad -1 \text{ Pour } P \leq P_c \quad (3.16)$$

Dans ce cas, le seuil de percolation est à nouveau considéré comme identique du point de vue de la stabilité mécanique. Cependant, comme les exposants caractéristiques du module de Young et du module de cisaillement ne sont pas toujours les mêmes, il est nécessaire de reconsidérer un nouvel exposant caractéristique pour le coefficient de Poisson où $f_\nu = f_E - f_G$. [Kovacic 2006].

III.6. Conclusion :

Un grand nombre d'études a été développé afin de caractériser les matériaux poreux, dont on a inspiré les informations pour développer ce chapitre. Nous avons commencé par expliquer l'existence de deux points de vue divergents sur la porosité en particulier dans les matériaux composites. Ce que certains voient comme un défaut et d'autre la considérée comme une qualité rechercher dans les matériaux. Ensuite et après une synthèse bibliographique sur la porosité on a essayé de développer différents modèles de l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux, tel que (le module de cisaillement /porosité), (le coefficient de Poisson ν /porosité) et en particulier l'effet de la porosité sur le module d'élasticité longitudinal (le module de Young/porosité). Il convient de noter que toutes les idées présentées considèrent la porosité comme un défaut, et que la présence de pores à l'intérieur d'un composite dégrade les propriétés mécaniques.

CHAPITRE IV

**Théories des poutres et
développement du présent modèle.**

IV.1. Introduction :

Résoudre les problèmes avec des structures qui ont des poutres comme éléments structurels. Dans le domaine élastique, il faut choisir une bonne théorie pour décrire correctement le comportement statique de la structure et appliquer la méthode de résolution. La théorie des poutres est un modèle utilisé dans le domaine de la résistance des matériaux. Trois modèles ont été utilisés :

- La théorie d'Euler-Bernoulli, qui néglige l'influence du cisaillement..
- La théorie de Timoshenko qui prend en compte l'effet du cisaillement en exigeant un facteur de correction.
- La théorie d'ordre élevé qui prend en compte l'effet du cisaillement

IV. 2.Les différentes théories des poutres :

IV.2.1 Théorie classique d'Euler Bernoulli :

Dans La théorie classique des poutres (classical beam theory - CBT) les modèles sont basés sur une distribution linéaire des déplacements suivant l'épaisseur de la poutre. L'hypothèse dans cette théorie :

- Après déformation, les déformations dues au cisaillement transversal sont négligées (pas de cisaillement sur la hauteur de la poutre).
- La section reste perpendiculaire à la ligne moyenne de la poutre et la section plane reste plane.

Pour le cas des poutres élancées et d'après la théorie classique des poutres, le déplacement d'un point M est donné par les deux composantes suivantes :

$$u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} \quad (4.1)$$

$$w(x, z) = w_0(x) \quad (4.2)$$

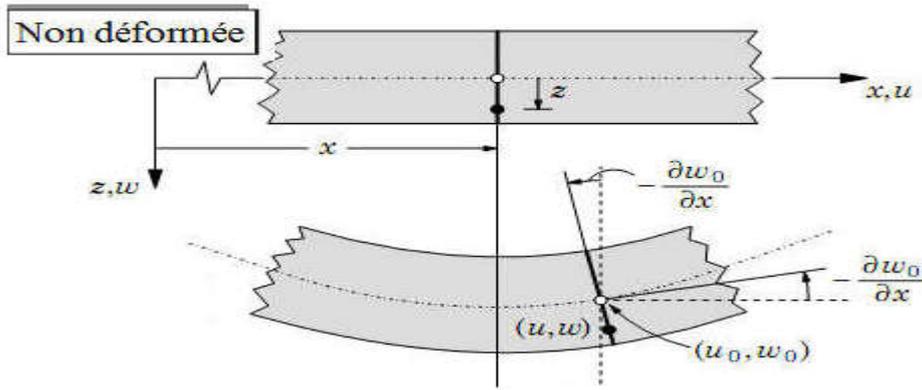


Figure IV.1: Cinématique d'Euler Bernoulli.

$u(x, z)$: C'est le déplacement suivant x

$w(x, z)$: Le déplacement dans la direction de Z ou bien la flèche.

Sous ces considérations, les sections droites de la poutre ne subissent aucun glissement, en

Effet :

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial w_0}{\partial x} \quad (4.3)$$

Qui en résulte une contrainte nulle de cisaillement :

$$\tau_{xz} = G\gamma_{xz} = 0 \quad (4.4)$$

$u_0(x)$ et $w_0(x)$ sont les composantes de déplacement au milieu de la section et sur la ligne moyenne de la poutre, respectivement le long des axes x et z.

Lorsque cette théorie est utilisée pour l'analyse des fréquences naturelles des poutres, les flèches sont sous-estimées. Ceci est la conséquence de négliger la déformation transversale.

IV. 2. 2. La théorie Timoshenko :

La théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (théorie de Timoshenko) a prolongé la théorie classique des poutres en tenant compte de l'effet de cisaillement transverse, et cela à travers ces hypothèses. L'hypothèse de base porte sur une schématisation du champ de déplacement à l'intérieur du solide (hypothèse cinématique) : le solide est assimilé à un milieu curviligne, le champ de déplacement du milieu continu étant ensuite évalué à partir de la solution trouvée en supposant qu'une section droite initialement plane et perpendiculaire à la "ligne moyenne" ainsi définie reste plane mais non perpendiculaire. En

un point quelconque du milieu curviligne, il est donc possible de résumer la solution du problème par la connaissance de trois composantes de déplacement (selon x , y , z), et de trois rotations (de type flexion autour de y et z , et de type torsion autour de x). Pour le cas d'une poutre plane chargée dans son plan, il ne subsiste que trois inconnues, deux translations de la ligne moyenne (respectivement $U(s)$ et $V(s)$ selon x et z à l'abscisse s), et une rotation (angle $\theta(s)$, caractérisant la flexion autour de y). Le champ de déplacement pour un point $M(x, z)$ quelconque s'exprime en fonction de ces inconnues : [Zmari 2016]

$$u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + z \phi_x \tag{4.5}$$

$$w(x, z) = w_0(x) \tag{4.6}$$

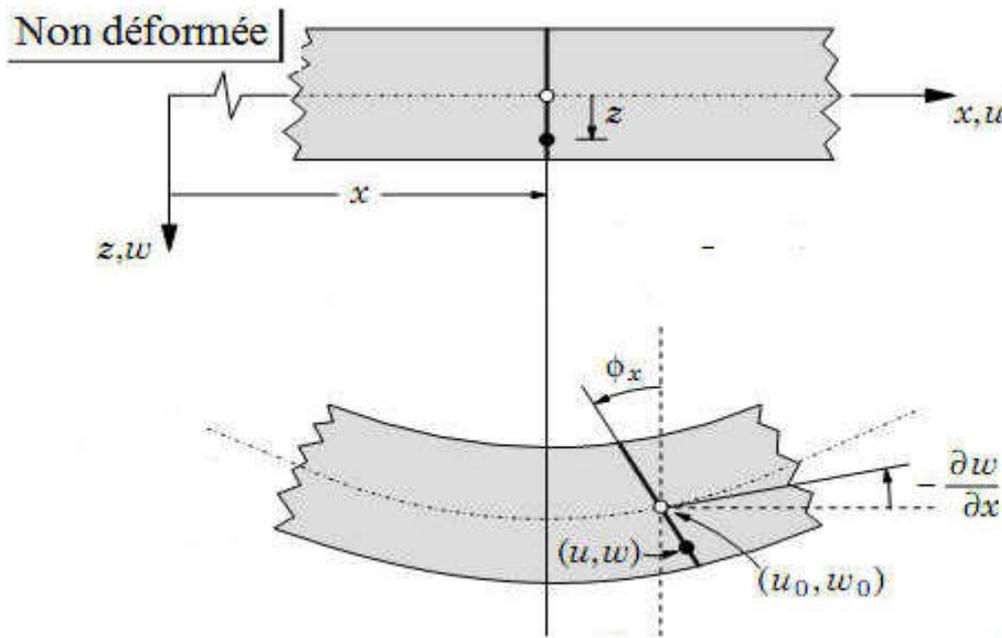


Figure IV.2 : Cinématique de Timoshenko.

Le déplacement dû au cisaillement $z\Phi_x$, où Φ_x est la rotation due au cisaillement.

Si on veut calculer la contrainte de cisaillement :

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial w_0}{\partial x} + \phi_x = \phi_x \tag{4.7}$$

$$\tau_{xz} = G\gamma_{xz} \neq 0 \tag{4.8}$$

Donc, cette théorie a corrigé le défaut de la théorie classique qui ne tient pas compte du cisaillement transverse, mais au même temps ces contraintes sont constantes à travers l'épaisseur, ce qui ne représente pas la réalité. Pour cela, les chercheurs ont trouvé des coefficients correcteurs pour régler ce problème.

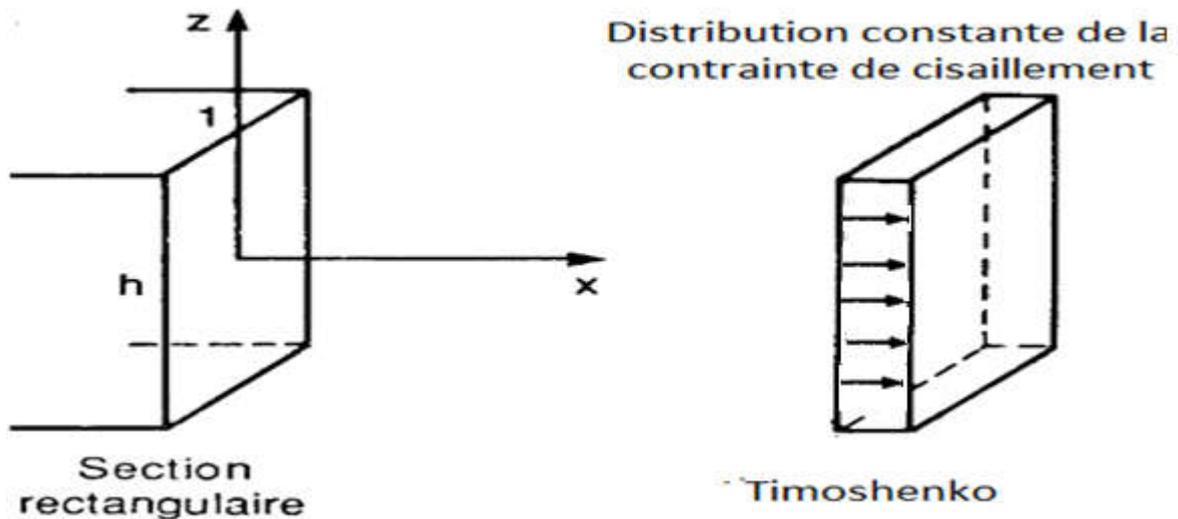


Figure IV.3: La distribution (constante) des contraintes de cisaillement.

D’ailleurs pour éviter l’introduction d’un facteur de correction, des théories de déformation en cisaillement d’ordre élevée ont été développées.

IV.2. 3. La théorie de déformation en cisaillement d’ordre élevé (HSDT) :

Dans cette théorie la distribution des champs de déplacement est non linéaire selon l’épaisseur de la poutre. Elle est plus précise que la théorie du premier ordre puisqu’elle introduit une fonction qui tient compte du phénomène de *gauchissement*. Ce phénomène apparaît lorsque la section transversale de la poutre perd sa planéité. La fonction $\Phi(z)$ représente le gauchissement et sa dérivée $\Phi'(z)$ le cisaillement.

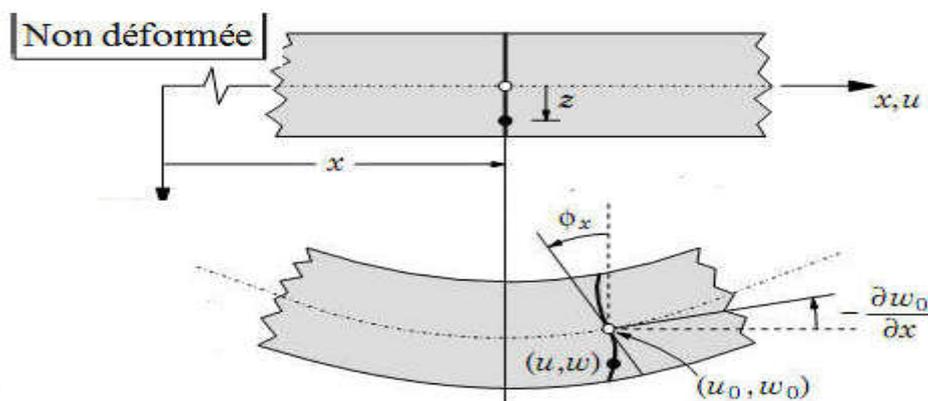


Figure IV.4 : Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé.

Dans ce cas, le champ de déplacement devient :

$$u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + \psi z \phi_x \tag{4.9}$$

$$w(x, z) = w_0(x) \tag{4.10}$$

Dans cette théorie a corrigé le défaut de la théorie Timoshenko et pour assurer la continuité sur la face supérieure et la face inférieure. D'ailleurs cette théorie est plus proche de la réalité

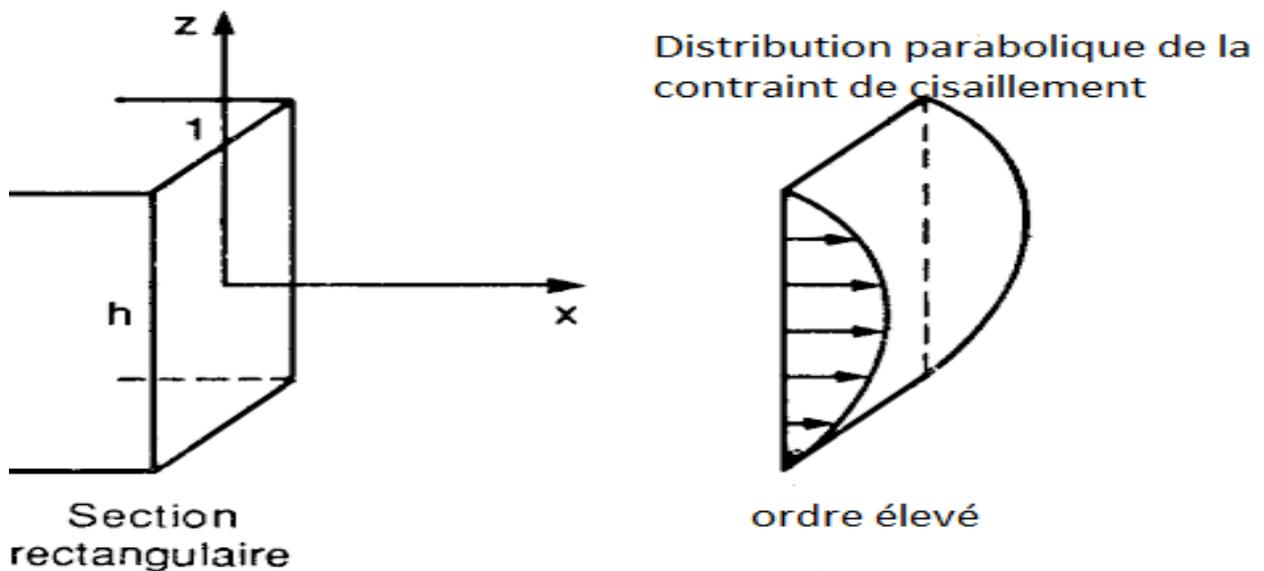


Figure IV.5 : La distribution (parabolique) des contraintes de cisaillement.

IV.3. Définition des Matériaux Fonctionnellement gradués :

Un matériau fonctionnellement gradué est un matériau composite qui a des propriétés mécaniques variables en suivant une fonction dans une direction donnée, en général c'est l'épaisseur de la poutre, il est fabriqué en mélangeant les particules des phases de deux matières différentes.

Une nouvelle classe de matériaux composites dont les propriétés varie selon une loi de fonction continue ou discret à travers l'épaisseur, il entraîne une transition en douceur des propriétés d'un composant à l'autre ; ils pourraient alors éliminer les problèmes liés à l'interface. Plusieurs méthodes d'analyse ont été développées afin de mieux concevoir et évaluer la structure FGM.

Une poutre fonctionnellement graduée est définie comme une poutre dont les fractions volumiques de deux ou trois matériaux varient continuellement en suivant une fonction à travers l'épaisseur. [Cooley W.G, 2005]:

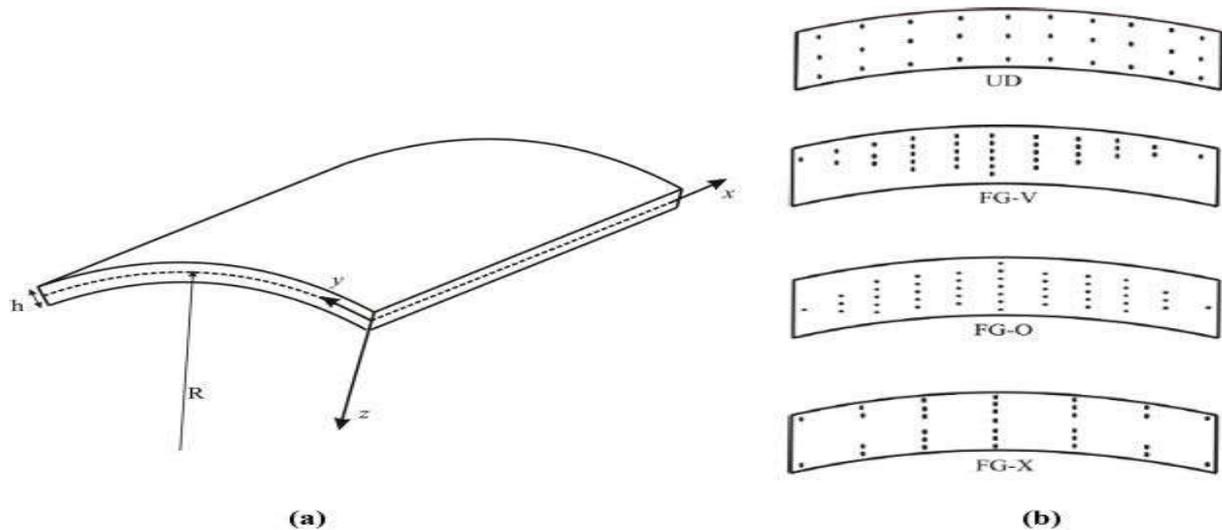


Figure IV.6: un model fonctionnement graduée. a) structure gradient renforcée de CNT. b) Distribution du CNT.

IV.4. Phénomène de flambement :

Le flambage est un phénomène physique relevant des principes de la résistance des matériaux. Lorsqu'une structure est comprimée dans le sens de la longueur, elle a tendance à fléchir perpendiculairement à l'axe de la force appliquée, en raison d'un phénomène d'instabilité élastique.

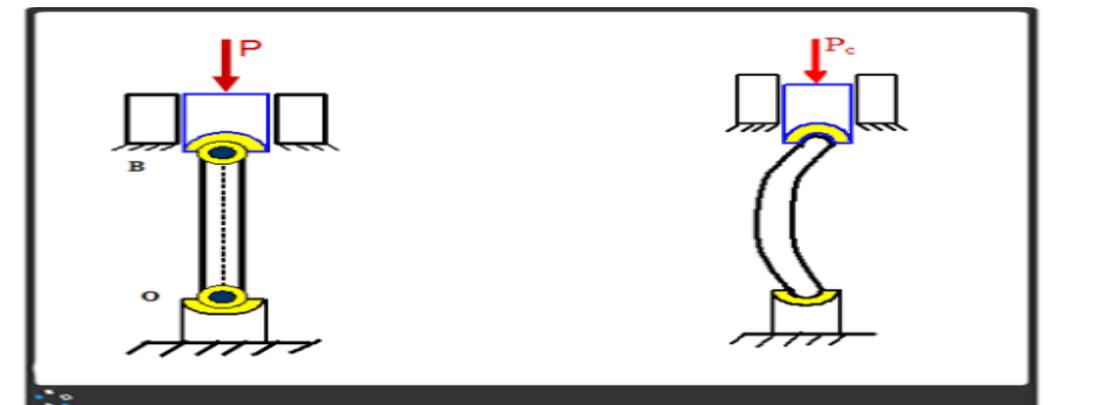


Figure IV.7: Le flambement.

Cette phénomène d'instabilité d'une structure, qui soumise à un effort normal de compression, a tendance à fléchir et à se déformer dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression. [Makhlouf , Mansour 2019]

IV .5.Concepts et propriétés des poutres FG-CNT:

Il ya Trois formes différentes de la distribution des CNTs à travers l'épaisseur sont pris en considération, dont l'une de ces formes à une distribution uniforme (UD-CNT), et les autres formes ont une distribution fonctionnellement graduée (X-CNT et O-CNT).

La poutre FG-CNT est supposée être supportée par la fondation élastique **Kerr** (Figure IV.8).

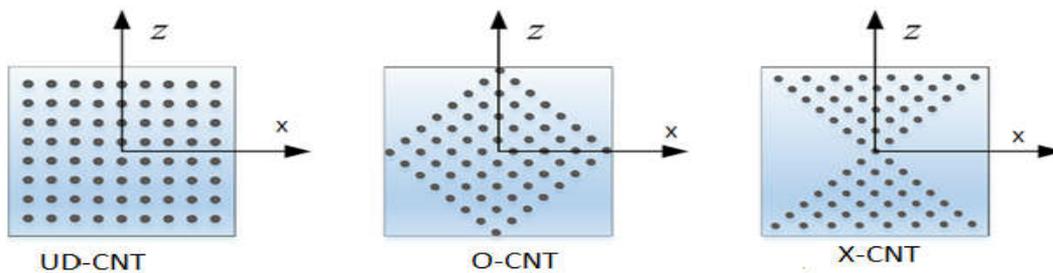


Figure IV.8 : distribution du NTC.

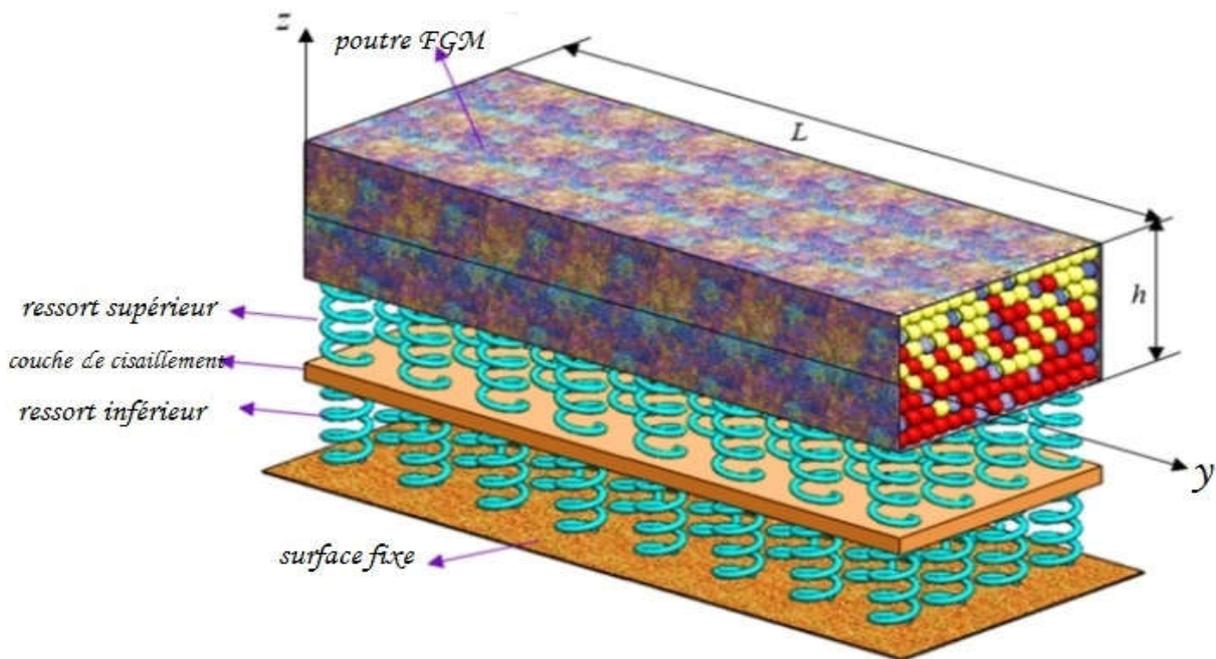


Figure IV.9 : Model de poutre type Kerr.

En utilisant le modèle de règle de mélange, le module de Young et le module de cisaillement efficaces fabriqués à partir d'un mélange de SWCNT et d'une matrice polymère isotrope peuvent être exprimés comme[Wattanasakulpong Ungbhakorn 2013].

$$E_{11} = \eta_1 V_{cnt} E_{11}^{cnt} + V_p E^p \quad (4.11.a)$$

$$E_{22} = \eta_2 \frac{E_{22}^{cnt} E^p}{V_p E_{22}^{cnt} + V_{cnt} E^p} \quad (4.11.b)$$

$$G_{12} = \eta_3 \frac{G_{12}^{cnt} G^p}{V_{cnt} G^p + V_p G_{12}^{cnt}} \quad (4.11.c)$$

$E_{11}^{cnt}, E_{22}^{cnt}, E^p$ Et G_{12}^{cnt}, G^p indiquer le module de Young et le module de cisaillement des SWCNT et de la matrice polymère, respectivement. Cette règle inclut les paramètres d'efficacité CNT (η_1, η_2, η_3) afin de tenir compte du matériau dépendant de l'échelle les propriétés sont données par[Yas et Samadi 2012] :

$$\eta_1 = 1.2833 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 1.0566 \text{ pour } V_{cnt}^* = 0.12$$

$$\eta_1 = 1.3414 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 1.7101 \text{ pour } V_{cnt}^* = 0.17$$

$$\eta_1 = 1.3238 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 1.7380 \text{ pour } V_{cnt}^* = 0.28$$

La masse volumique (ρ) et le coefficient de poisson (ν) des poutres s'écrivent:

$$\rho = V_{cnt} \rho^{cnt} + V_p \rho^p \quad (4.12.a)$$

$$\nu_{12} = V_{cnt} \nu_{12}^{cnt} + V_p \nu^p \quad (4.12.b)$$

$$V_{cnt} + V_p = 1 \quad (4.12.c)$$

V_{cnt} Et V_p sont les fractions volumiques du NTC et du polymère, respectivement.

Le module de Young de la matrice polymère, sous porosité, qui peut être fonction du changement de porosité, est défini par [Kovacik 1999].

$$E^p = E_0^p \left(1 - \left(1 - \sqrt{1-P}\right) \left(2/\pi\right)\right)^2 \quad (4.13.a)$$

$$\rho^p = \rho_0^p \left(1 - \left(1 - \sqrt{1-P}\right) \left(2/\pi\right)\right) \quad (4.13.b)$$

E^p, ρ^p est le module de Young et la masse volumique effectifs de la matrice poreuse avec porosité P , E_0^p, ρ_0^p est le module de Young et la masse volumique de la matrice sans porosité

Pour l'analyse du flabement, la fraction volumique CNT le long de la direction de l'épaisseur de la poutre devient une fonction [Yas etSamadi 2012]

$$V_{cnt} = \begin{cases} V_{cnt}^* & UD-CNT \\ 2\left(1 - 2\frac{|z|}{h}\right) V_{cnt}^* & O-CNT \\ 4\frac{|z|}{h} V_{cnt}^* & X-CNT \end{cases} \quad (4.14)$$

V_{cnt}^* la fraction volumique des CNT

$$V_{cnt}^* = \frac{W_{cnt}}{W_{cnt} + (\rho^{cnt} / \rho^p)(1 - W_{cnt})} \quad (4.15)$$

Voici W_{cnt} la fraction massique des CNT.

IV.5.1. Équations de mouvement :

Basé sur la base de la théorie de cisaillement du troisième ordre , le champ de déplacement raffinée avec seulement trois inconnues est utilisé dans le présent travail. Le déplacement transversal de tout point du poutre est donné par [Tagrara et al. 2015]

$$\begin{cases} u(x, z, t) = u_0 - z \frac{\partial w_b}{\partial x} - f(z) \frac{\partial w_s}{\partial x} \\ w(x, z, t) = w_b(x, t) + w_s(x, t) \end{cases} \quad (4.16)$$

u_0 est le déplacement axial, w_b et w_s sont les composantes de flexion et de cisaillement du déplacement transversal le long du plan médian de la poutre. La fonction de forme $f(z)$ est choisie sur la base d'une théorie de déformation par cisaillement du troisième ordre (TSDT) comme [Reissner 1945] :

$$f(z) = z - \frac{5}{4}z\left(1 - \frac{4z^2}{3h^2}\right) \quad (4.17)$$

La relation déformation-déplacement linéaire dans les déformations planes et transversals peut être exprimée comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u_0}{\partial x} - z \frac{\partial^2 w_b}{\partial x^2} - f(z) \frac{\partial^2 w_s}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (4.18.a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{xz} = g(z) \frac{\partial w_s}{\partial x} \end{array} \right. \quad (4.18.b)$$

$$g(z) = 1 - \frac{df(z)}{dz} \quad (4.18.c)$$

La contrainte normale et la contrainte de cisaillement sont données par la loi de comportement élastique linéaire comme

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_x = Q_{11}(z) \varepsilon_x \\ \tau_{xz} = Q_{55}(z) \gamma_{xz} \end{array} \right. \quad (4.19.a)$$

$$(4.19.b)$$

Les équations du mouvement sont obtenues par le principe de **Hamilton** :

$$\delta U + \delta V = 0 \quad (4.20)$$

δ Représente le symbole virtuel. U, V sont l'énergie de déformation, l'énergie potentielle du faisceau.

L'énergie de déformation virtuelle de la poutre se manifeste comme suit :

$$\begin{aligned} \delta U &= \int_0^L \int_{-h/2}^{h/2} (\sigma_x \delta \varepsilon_x + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz}) dz dx \\ &= \int_0^L \left(N \frac{d\delta u_0}{dx} - M_b \frac{d^2 \delta w_b}{dx^2} - M_s \frac{d^2 \delta w_s}{dx^2} + Q \frac{d\delta w_s}{dx} \right) dx \end{aligned} \quad (4.21)$$

Les efforts internes N, Mb, Ms, Q sont définies comme

$$(N, M_b, M_s) = \int_0^L (1, z, f) \sigma_x dz, \quad Q = \int_{-h/2}^{h/2} g \tau_{xz} dz \quad (4.22)$$

Le travail virtuel effectué (δV), par la charge transversale (q), et la densité de la force de réaction de la fondation f_e peut être exprimé comme suit :

$$\delta V = - \int_0^L \left[\left(N_{x0} \frac{d^2}{dx^2} - f_e \right) (\delta w_b + \delta w_s) \right] dx \quad (4.23)$$

Dans cette étude, il est supposé que les poutres CNTRC reposent sur la fondation élastique de Kerr composée de deux couches de ressort interconnectées par une couche de cisaillement

(Kerr 1965, [Vancauwelaert et al. 2002]. Ainsi, l'énergie potentielle virtuelle résultant de la fondation élastique est nécessaire pour être impliquée dans cette enquête.

f_e est donné par (Shahsavari et al. 2018)

$$f_e = \left(\frac{K_l}{\frac{K_l}{K_u} + 1} \right) (w_b + w_s) - \left(\frac{K_s}{\frac{K_l}{K_u} + 1} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (w_b + w_s) \quad (4.24)$$

K_l , K_u et K_s sont les constantes de rigidité des couches de ressort inférieure, supérieure et de cisaillement, respectivement, de la fondation élastique de Kerr qui peuvent être exprimées en paramètres sans dimension :

$$K_l = \beta_l \frac{D_{00}}{L^2} \quad (4.25.a)$$

$$K_u = \beta_u \frac{D_{00}}{L^2} \quad (4.25.b)$$

$$K_s = \beta_s D_{00} \quad (4.25.c)$$

β_w est β_s sont le facteur de constante de ressort correspondant. D_{00} est la rigidité d'extension d'une poutre homogène constituée d'un matériau de matrice pur.

Notez que pour ($k_u = \infty$), la couche de ressort supérieure devient plus rigide et fusionne avec la poutre, donc l'équation (4.24) se transforme en fondation élastique de Pasternak :

$$f_e = (K_l)(w_b + w_s) - (K_s) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (w_b + w_s) \quad (4.26)$$

Notez en outre que pour, la couche de ressort supérieure et la couche de cisaillement disparaissent et l'équation (4.24) se transforme en fondation élastique de **Winkler** :

$$f_e = (K_l)(w_b + w_s) \quad (4.27)$$

En substituant les expressions de, δV et δU des Eqs. (4.21), Eqs. (4.23) dans l'équation (4.20) et en intégrant par parties, et en collectant les coefficients de δu_0 , δw_b , et δw_s , les équations suivantes de mouvement du faisceau CNTR

$$\begin{cases} \delta u_0 : \frac{dN}{dx} = 0 \\ \delta w_b : \frac{d^2 M_b}{dx^2} + N_{x0} \frac{d^2(w_b + w_s)}{dx^2} - f_e = 0 \\ \delta w_s : \frac{d^2 M_s}{dx^2} + \frac{dQ}{dx} + N_{x0} \frac{d^2(w_b + w_s)}{dx^2} - f_e = 0 \end{cases} \quad (4.28)$$

À partir des relations ci-dessus, toutes les résultantes de contrainte peuvent être écrites sous la forme de composants de rigidité du matériau et de déplacements comme suit :

La rigidité de la poutre peut être définie par

$$\begin{cases} N = A_{11} \frac{du_0}{dx} - B_{11} \frac{d^2 w_b}{dx^2} - B_{11}^s \frac{d^2 w_s}{dx^2} \\ M_b = B_{11} \frac{du_0}{dx} - D_{11} \frac{d^2 w_b}{dx^2} - D_{11}^s \frac{d^2 w_s}{dx^2} \\ M_s = B_{11}^s \frac{du_0}{dx} - D_{11}^s \frac{d^2 w_b}{dx^2} - H_{11}^s \frac{d^2 w_s}{dx^2} \\ Q = A_{55}^s \frac{dw_s}{dx} \end{cases} \quad (4.29)$$

$$\begin{cases} (A_{11}, B_{11}, D_{11}, B_{11}^s, D_{11}^s, H_{11}^s) = \int_{h/2}^{h/2} Q_{11}(1, z, z^2, f(z), zf(z), f^2(z)) dz \\ A_{55}^s = \int_{h/2}^{h/2} Q_{55}[g(z)]^2 dz \end{cases} \quad (4.30)$$

En remplaçant l'expression de l'équation (4.29) des résultantes de contrainte dans l'équation (4.28), on obtient

$$\begin{cases} A_{11} \frac{d^2 u_0}{dx^2} - B_{11} \frac{d^3 w_b}{dx^3} - B_{11}^s \frac{d^3 w_s}{dx^3} = 0 \\ B_{11} \frac{d^3 u_0}{dx^3} - D_{11} \frac{d^4 w_b}{dx^4} - D_{11}^s \frac{d^4 w_s}{dx^4} + N_{x0} \frac{d^2(w_b + w_s)}{dx^2} - f_e = 0 \\ B_{11}^s \frac{d^3 u_0}{dx^3} - D_{11}^s \frac{d^4 w_b}{dx^4} - D_{11}^s \frac{d^4 w_s}{dx^4} + \frac{d^2 w_s}{dx^2} + N_{x0} \frac{d^2(w_b + w_s)}{dx^2} - f_e = 0 \end{cases} \quad (4.31)$$

IV.6. Solution analytique :

Pour la solution numérique, la méthode de résolution de Navier pour une poutre FG-CNT simplement appuyée reposant sous la fondation élastique de Winkler est adoptée. Ainsi, les développements suivants des déplacements (u_0 , w_b , w_s) sont supposés être :

$$\begin{Bmatrix} u_0 \\ w_b \\ w_s \end{Bmatrix} = \sum_{m=1}^{\infty} \begin{Bmatrix} U_m \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \\ W_{bm} \sin(\lambda x) e^{i\omega t} \\ W_{sm} \sin(\lambda x) e^{i\omega t} \end{Bmatrix} \quad (4.32)$$

U_m , W_{bm} et W_{sm} sont des paramètres arbitraires à déterminer, est la fréquence propre associée au même mode de flambement propre , et $\lambda = m\pi/L$.

En substituant les développements de u_0 , w_b et w_s des Eqs.(4.32) dans les équations de mouvement Eq(4.31), les solutions analytiques peuvent être déterminés à partir des équations suivantes :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} U_m \\ W_{bm} \\ W_{sm} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (4.33)$$

ou

$$\begin{aligned} S_{11} &= A_{11}\lambda^2; \quad S_{12} = -B_{11}\lambda^3; \quad S_{13} = -B_{11}^s \lambda^3; \\ S_{22} &= D_{11}\lambda^4 - N_{x0}\lambda^2 + \left(\frac{K_l}{K_l/K_u + 1}\right) + \left(\frac{K_s}{K_l/K_u + 1}\right)\lambda^2; \\ S_{23} &= D_{11}^s \lambda^4 - N_{x0}\lambda^2 + \left(\frac{K_l}{K_l/K_u + 1}\right) + \left(\frac{K_s}{K_l/K_u + 1}\right)\lambda^2; \\ S_{33} &= H_{11}^s \lambda^4 + A_{55}^s \lambda^2 - N_{x0}\lambda^2 + \left(\frac{K_l}{K_l/K_u + 1}\right) + \left(\frac{K_s}{K_l/K_u + 1}\right)\lambda^2; \end{aligned} \quad (4.34)$$

La formule adimensionnelle suivante est utilisée pour présenter les résultats numériques pour le flambage des poutres CNTRC : $\bar{N} = \frac{N_{x0}}{A_{110}} \quad D_{00} = \int_{-h/2}^{h/2} E_0^p / (1 - \nu_p^2)$

IV.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu des différentes théories des poutres, à savoir la théorie classique des poutres (Euler-Bernoulli), la théorie des déformations de cisaillement du premier ordre (Timoshenko) et la théorie des déformations de cisaillement du premier ordre. et des études analytiques ultérieures de flambage de poutres nano-composites renforcées par de nanotubes de carbone.

Les équations du mouvement sont dérivées du principe de Hamilton. Ces solutions ont été obtenues à l'aide de la solution de Navier. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats, où nous calculons la charge critique de flambement.

CHAPITRE V

Résultats et discussion.

V.1. Introduction :

Les caractéristiques matérielles effectives des poutres CNTRC utilisées tout au long de ce travail sont indiquées ci-après. Le PMMA (polymère) est utilisé comme matrice dans laquelle les propriétés des matériaux sont: $\nu^p = 0.3$, $\rho_0^p = 1190Kg/m^3$ et $E^p = 2.5GPa$

Pour les matériaux de renforcement, le type armchaire SWCNT (10,10) est choisi avec les propriétés suivantes selon l'étude de Zhu et al. (2012):

$$\nu^{cnt} = 0.19, \rho^{cnt} = 1400Kg/m^3, E_{11}^{cnt} = 600GPa, E_{22}^{cnt} = 10GPa \text{ et } G_{12}^{cnt} = 17.2GPa.$$

Afin de vérifier le modèle mathématique de la théorie, les résultats obtenus ont été utilisés et il l'a comparé aux résultats existants dans le tableau 1.

V.2. Analyse du flambement des poutres CNTRC :

Dans cette section, les résultats numériques du flambement des poutres CNTRC sont discutés. Selon l'étude de flambement, la poutre X-CNT est la plus rigide et qui prend la plus grande charge du flambement, suivie par la poutre UD-CNT et la poutre O-CNT.

Tableau V.1: comparaison des charges critique de flambement pour les poutres CNTR :

source	$\beta l = 0, \beta s = 0,$ $\beta u = \infty$			$\beta l = 0.1, \beta s = 0.02,$ $\beta u = \infty$		
	UD-CNT	O-CNT	X-CNT	UD-CNT	O-CNT	X-CNT
[Wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013] FSDT	0.1032	0.0604	0.1367	0.1333	0.0905	0.1668
[Wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013] TSDT	0.0985	0.0575	0.1291	0.1287	0.0876	0.1590
[Tegrara 2015]	0.0985	0.0575	0.1291	0.1286	0.0876	0.1592
Present	0.0984	0.0576	0.1289	0.1286	0.0878	0.1590

D'après ce tableau, on remarque qu'il y a un bon accord entre les résultats de la présente théorie et les résultats trouvés par [Tegrara 2015],[Wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013], cela pour les différents types de renforcement avec et sans milieu élastique ($V_{cnt} = 0.12$), ($L/h=15$).

Tableau V.2: L'effet de la porosité sur la charge critique de flambement :

P	$\beta l = 0, \beta s = 0, \beta u = \infty$			$\beta l = 0.3, \beta s = 0.04, \beta u = 0.6$		
	UD-CNT	X-CNT	O-CNT	UD-CNT	X-CNT	O-CNT
0	0.1642	0.1999	0.1056	0.2111	0.2469	0.1525
0.1	0.1590	0.1926	0.1030	0.2060	0.2395	0.1500
0.2	0.1534	0.1846	0.1002	0.2004	0.2315	0.1471
0.3	0.1473	0.1759	0.0971	0.1942	0.2229	0.1440
0.4	0.1404	0.1665	0.0935	0.1873	0.2134	0.1405
0.5	0.1326	0.1559	0.0895	0.1796	0.2029	0.1364
0.6	0.1238	0.1441	0.0847	0.1707	0.1910	0.1316

L'effet de la porosité sur la charge critique de flambement sur les poutres CNTR avec et sans fondation élastique est présenté dans le tableau V.2. On remarque que la poutre en type X-CNT donne la plus grande valeur de la charge critique. Pour les différents pourcentages de porosité tandis que la poutre en O-CNT donne la plus faible valeur.

On remarque aussi que l'augmentation de la porosité P conduit à une diminution de la valeur de la charge critique ce dernier diminue pour tous les types de renforcement. Cette diminution est attribuée à l'influence de la porosité sur la rigidité des poutres.

Le tableau V.3 montre l'effet des fractions volumiques des nanotubes de carbone, différents types de distributions, le rapport géométrique L/h et différentes types de fondation élastique sur la charge critique de flambement. La diminution des fractions volumiques des CNT conduit à la réduction des charges critique de flambement. Ce décroissement considérable de la charge critique est observé lorsqu'on change le rapport géométrique, donc l'augmentation de rapport géométrique entraîne une diminution de la charge critique de flambement, ce dernier diminue pour tous les types de renforcement.

La poutre X-CNT donne la plus grande valeur de la charge critique de flambement tandis que la poutre en O-CNT donne la plus faible valeur de la charge critique de flambement. On

remarque aussi une diminution de la charge critique pour les poutres longue et une augmentation en présence du milieu élastique.

Tableau V.3: La charge critique de flambement de la poutre pour les différents types de distributions en fonction du rapport géométrique L/h , la fraction volumique et différents types de fondation élastique :

β			L/h	$V_{cnt}=0.12$			$V_{cnt}=0.28$		
β_l	β_s	β_u		UD-CNT	X-CNT	O-CNT	UD-CNT	X-CNT	O-CNT
0	0	∞	10	0.1590	0.1926	0.1030	0.3435	0.3942	0.2360
			40	0.0182	0.0262	0.0096	0.0422	0.0603	0.0222
0.3	0	∞	10	0.1894	0.2230	0.1334	0.3739	0.4246	0.2664
			40	0.0486	0.0566	0.0400	0.0726	0.0907	0.0526
0.3	0.04	∞	10	0.2294	0.2630	0.1734	0.4139	0.4646	0.3064
			40	0.0886	0.0966	0.0800	0.1126	0.1307	0.0926
0.3	0.04	0.6	10	0.2060	0.2395	0.1500	0.3905	0.4411	0.2830
			40	0.0651	0.0732	0.0565	0.0892	0.1072	0.0691

Pour mieux comprendre l'impact du paramètre Kerr sur l'effet de la fondation élastique Winkler, une comparaison a été effectuée entre trois valeurs de $\beta_u = 0.1, 0.2, 0.3$. La figure V-1 illustre l'effet du paramètre Winkler sur la variation la charge critique de flambement adimensionnel de la poutre X-CNT.

La (Figure V.1) montrent l'effet du paramètre Winkler sur la charge critique de flambement adimensionnel des poutres CNTRC en fonction de paramètre kerr . Lorsque la valeur $\beta_l = 0.1$ on remarque que la charge critique diminue avec l'augmentation de la valeur du paramètre Winkler. Pour une valeur proche de 0.2 on remarque que la variation du paramètre Winkler n'a pas une influence sur les charges critiques. Pour les valeurs élevées de β_l , la charge critique augmente à mesure que la valeur du paramètre kerr augmente.

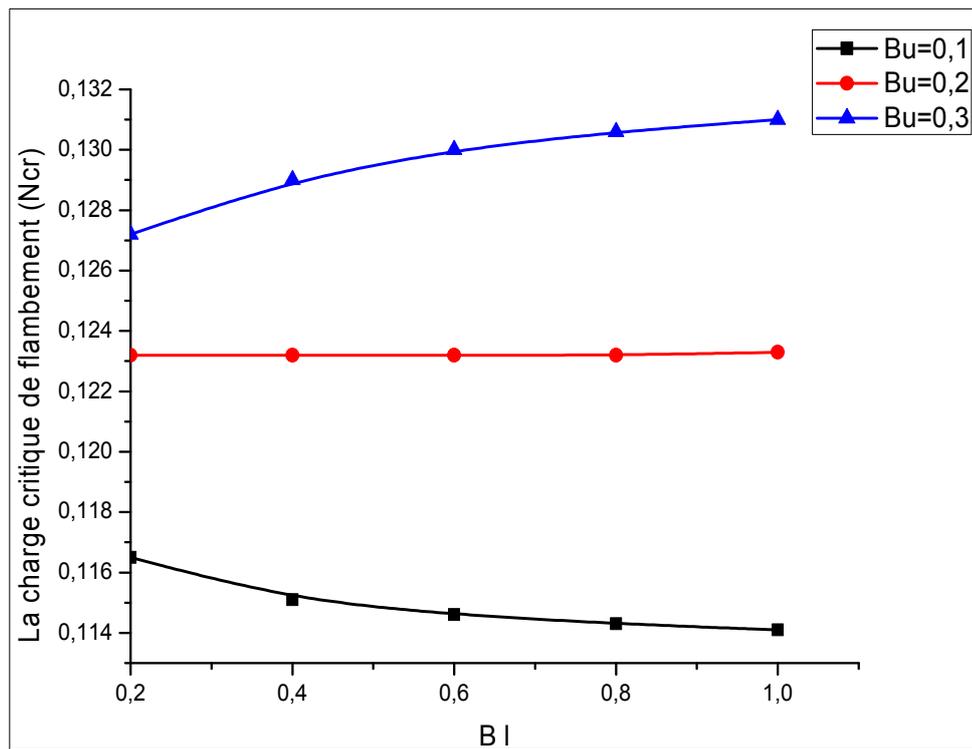


Figure V.1: L'effet du paramètre winkler sur la charge critique de flambement de la poutre X-CNT en fonction de paramètre kerr ($V_{cnt}=0.12$, $\beta_s=0.02$, $L/h=10$)

Les figures V.2, V.3 et V.4 montrent respectivement l'influence des trois paramètres le modèle Winkler, le modèle Pasternak et le modèle de kerr sur la charge critique pour les différentes types des poutres CNTRC.

On observe que les charges critiques augmentent avec l'augmentation des facteurs de la rigidité de la fondation élastique.

La poutre X-CNT donne la plus grande valeur de la charge critique tandis que la poutre en O-CNT donne la plus petite valeur, les poutres UD-CNT est intermédiaire, on peut dire que la poutre la plus souple est la poutre en O-CNT, tandis que la poutre en X-CNT représente la poutre la plus rigide.

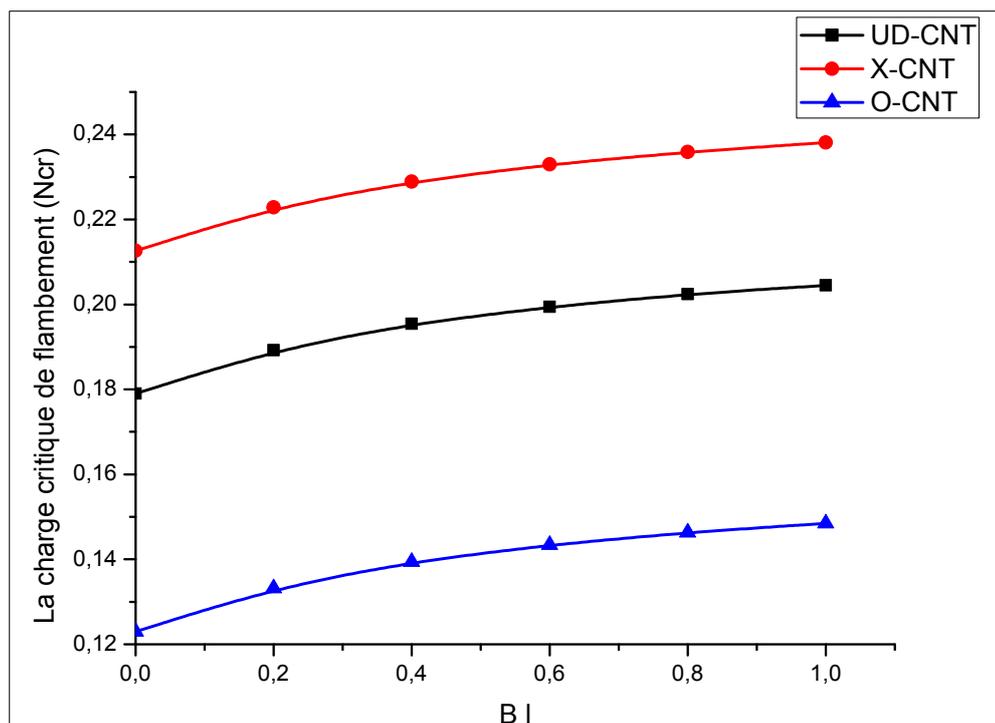


Figure V.2: L'effet du paramètre du modèle Winkler sur les charges critique de flambement des poutres CNTRC ($V_{cnt}=0.12$, $\beta_s=0.02$, $\beta_u=0.6$, $L/h=10$, $P=0.1$).

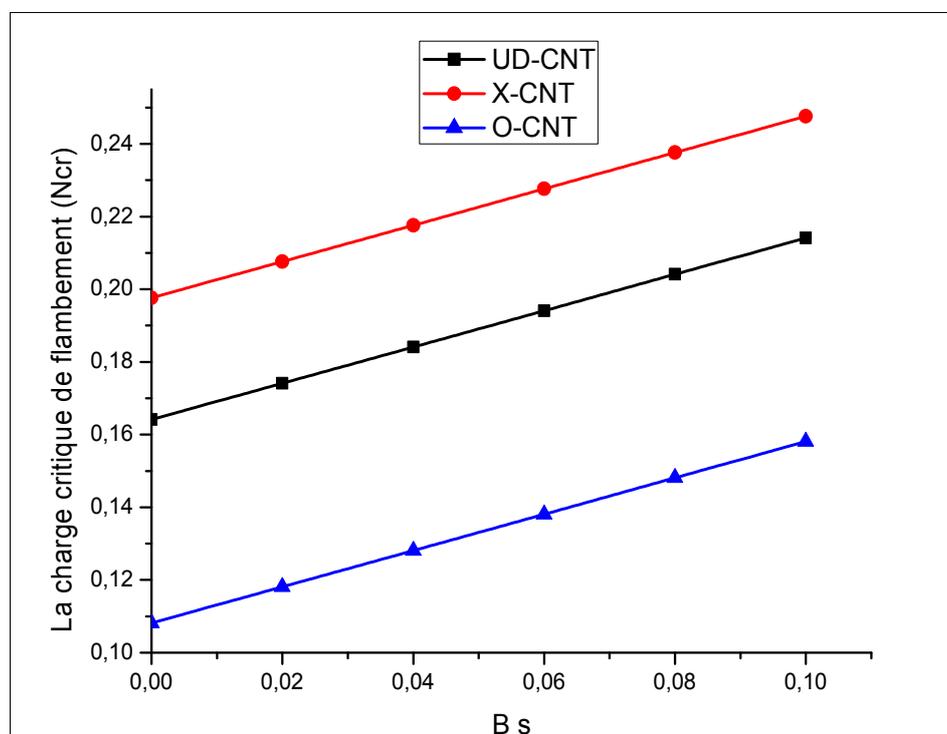


Figure V.3: L'effet du paramètre du modèle Pasternak sur les charges critique de flambement des poutres CNTRC ($V_{cnt}=0.12$, $\beta_l=0.1$, $\beta_u=0.1$, $L/h=10$, $P=0.1$).

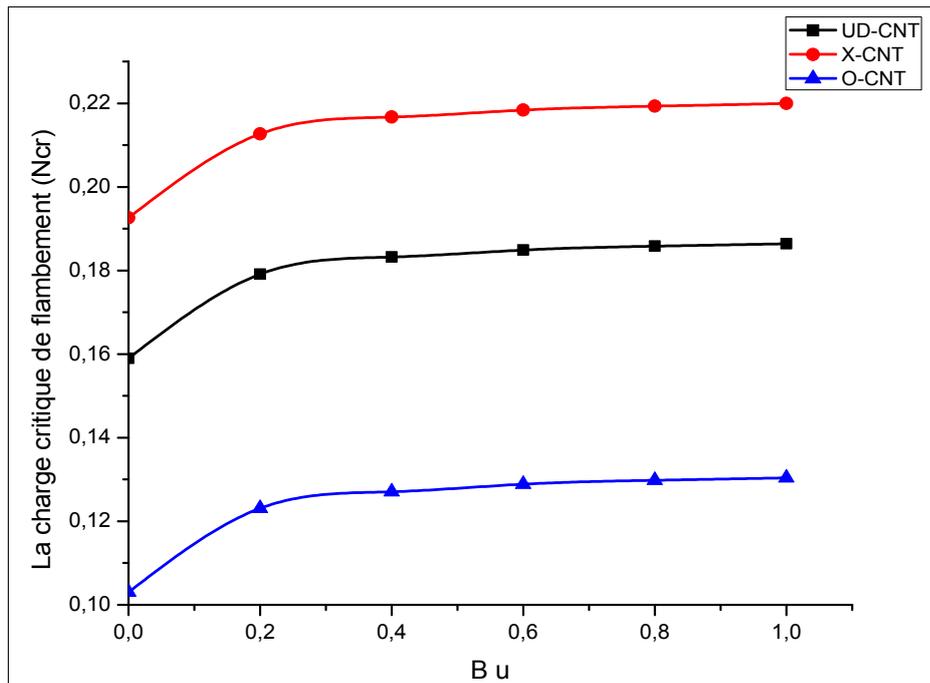


Figure V.4: L'effet du paramètre du modèle kerr sur les charges critique de flambement des poutres CNTRC ($V_{cnt}=0.12$, $\beta_s=0.02$, $\beta_l=0.1$, $L/h=10$, $P=0.1$).

Il est à noter dans les deux figures V.2 et V.4 que la variation de la charge critique du flambement adimensionnelle est importante pour des valeurs de β_u et β_l Jusqu'au 0.5, au delà de cette valeur la variation est moins importante.

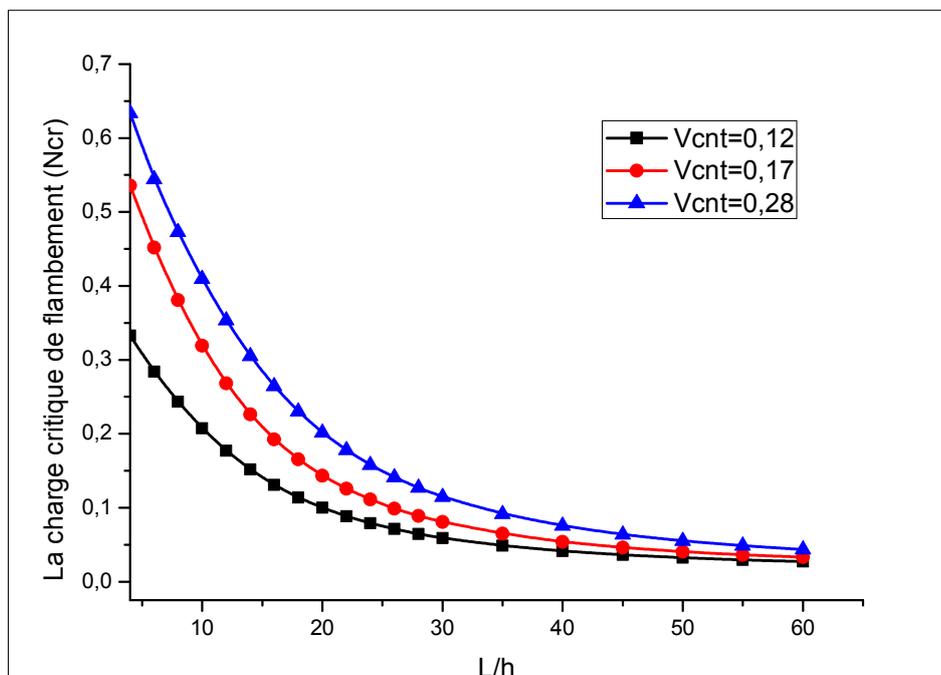


Figure V.5: L'effet du rapport géométrique (L/h) et les fractions volumiques pour la distribution (X-CNT) avec ($\beta_s=0.02$, $\beta_l=0.1$, $\beta_u=0.1$, $P=0.1$).

Le (Figure V.5) présente l'effet du rapport de géométrie (L/h) et des fractions volumiques pour la distribution (X-CNT). Selon les résultats, il est clair que l'augmentation de la fraction volumique de nanotubes de carbone rend la poutre plus rigide.

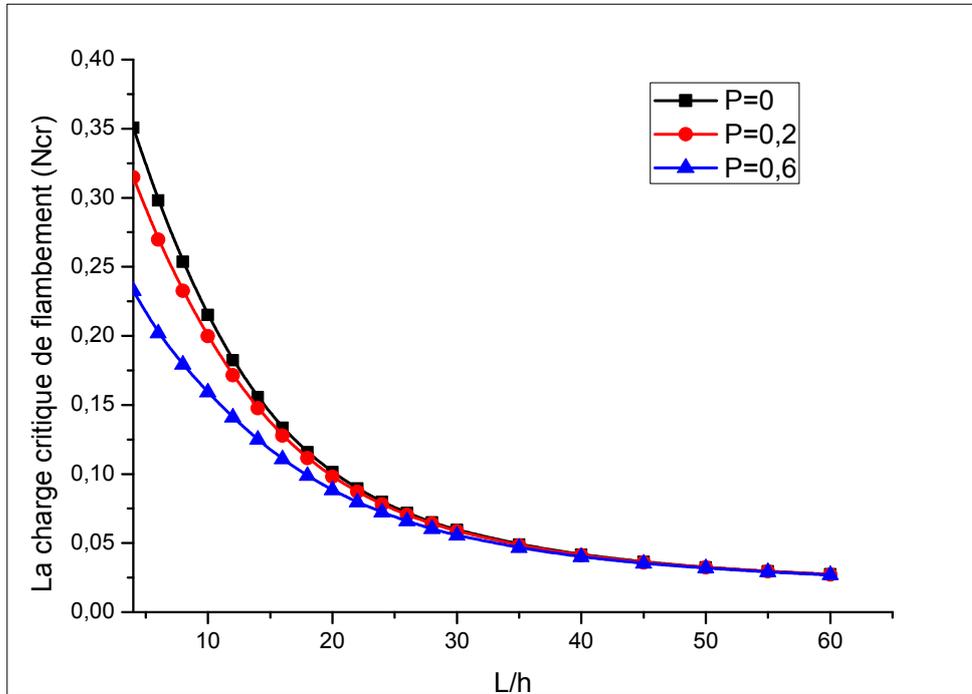


Figure V.6: L'effet du rapport géométrique (L/h) et de la porosité pour la distribution (X-CNT) avec ($V_{cnt}=0.12$).

La (figures V.6) illustre l'effet du rapport de forme (L / h) sur les charges critiques de flambement de la poutre poreuse renforcée pour X-CNT et divers porosité ($P=0$, $P=0.2$, $P=0.6$) sont considéré. On prend La fraction volumique de nanotubes carbone $V_{cnt}=0.12$. On observe sur cette figure que l'augmentation ou la diminution des charges critiques de flambement renforcées est affectée par la variation de la longueur de la poutre.

De plus, les charges critiques de flambement sont réduites en augmentant la porosité qui influe directement sur la rigidité.

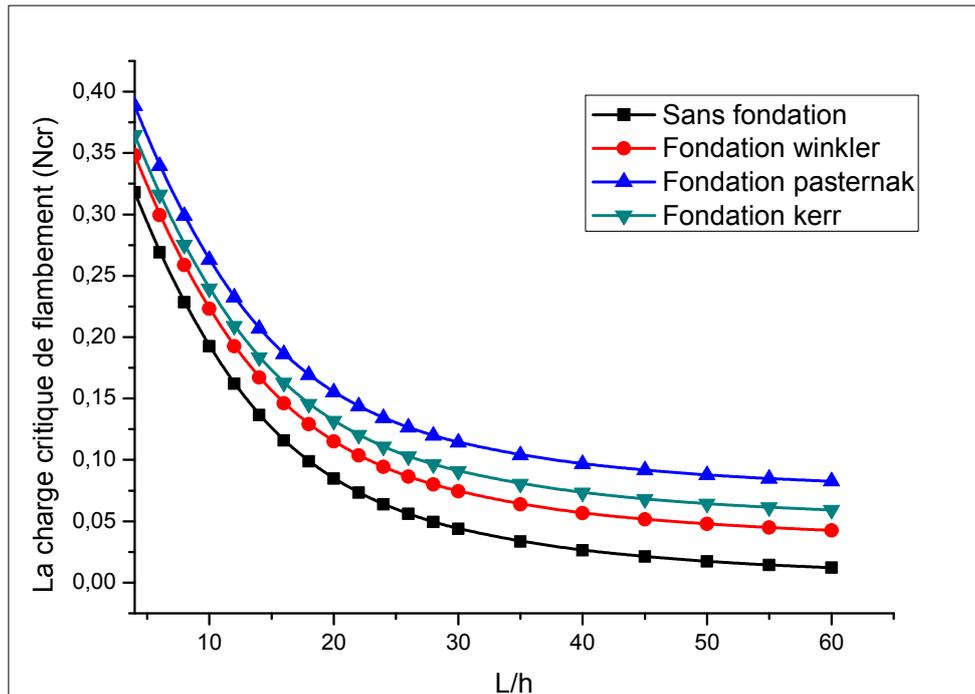


Figure V.7: L'effet du rapport géométrique (L/h) et des fondations élastiques pour la distribution (X-CNT) avec ($V_{cnt}=0.12, P=.0.1$).

La (figures V.7) illustre l'effet du rapport géométrique (L/h) sur les charges critiques de flambement. Cette figure montre aussi une comparaison entre divers modèles de milieu élastique. On constate que le type de milieu élastique Pasternak donne les valeurs les plus élevées de la charge critique de flambement, tandis que les poutres sans fondation donnent les valeurs les plus petites.

On peut conclure que la fondation impose sans existence, notamment la fondation de modèle Kerr qui représente une approximation proche de la réalité, par rapport au modèle de Pasternak qui met en contact directe la couche de cisaillement avec la surface de la structure de la poutre, or le modèle de Kerr les séparent avec une couche élastique. En termes de rigidité le modèle de Winkler a un impact faible par rapport aux autres modèles de fondation proposées.

On observe que les valeurs de la charges critiques de flambement se changes rapidement pour les poutres courtes $L/h < 20$, par contre dans la partie $L/h > 20$ la variation ou la diminution est faible. Cette variation est due à l'élancement de la poutre.

V.3 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de porosité, la distribution du renfort, le milieu élastique et d'autres paramètres sur la charge critique de flambement dans une poutre poreuse en nano composites renforcées par des nanotubes de carbone et on a discuté leurs résultats numériques qui indique que la disposition des nanotubes de carbone dans la matrice polymère et les dimensions de la poutre influe sur leur rigidité, on a trouvé que la poutre X-CNT est la plus rigide par rapport aux autres types des poutres poreuses CNTRC avec des charges critiques plus élevées. Les poutres contenant des fractions volumiques les plus élevées ont des charges critiques les plus importantes. Les valeurs des charges critiques diminuent avec l'augmentation du rapport (L/h) et augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique V_{cnt} .

À partir des résultats obtenus, il est conclu que le modèle Kerr offre une approximation proche de la réalité, par rapport au modèle de Pasternak qui met en contacte directe la couche de cisaillement avec la surface de la structure de la poutre, or le modèle de Kerr les séparent avec une couche élastique. En termes de rigidité le modèle de Winkler a un impact faible par rapport aux autres modèles de fondation proposées.

En termes d'analyses de porosité, on constate que les charges critiques de flambement de la poutre poreuse renforcée diminuent en augmentant la porosité de la poutre en polymère.

Conclusion générale

Conclusion

Conclusion Générale

Une nouvelle révolution industrielle est en train de croître, basée sur le monde du nanomatériau, où le carbone dans sa nouvelle forme nanotube de carbone occupe une place privilégiée.

L'objectif de ce travail consistait à l'étude du phénomène d'instabilité d'une poutre poreuse en nano-composite à base de nanotube de carbone (NTRC), et de mettre en œuvre l'effet de la porosité sur la charge critique de flambement des poutres poreuses composites renforcées par des NTRCs reposant sur une Fondation élastique type Kerr.

A partir des résultats exposés par la formulation proposée, on peut dire que la disposition des nanotubes de carbone dans la matrice polymère influe sur la charge critique de flambement, il est clairement constaté que la poutre X-CNT est la plus rigide par rapport aux autres types avec des charges critiques importantes. Cela est attendu puisque les renforts en CNT répartis près de la face sont plus efficaces en termes de la rigidité des poutres CNTRC que ceux qui sont distribués près du plan médian.

La charge critique de flambement adimensionnel des poutres sont plus significatifs lorsque la fraction volumique de NTRC est plus importante, car la rigidité des poutres CNTRC est plus grande lorsque la valeur de la fraction volumique NTRC est plus élevée. On a constaté que si le rapport longueur / épaisseur de la poutre augmente, Les valeurs des charges critiques diminuent avec l'augmentation du rapport (L/h) et augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique V_{cnt} . De plus, pour toutes les différentes distributions de NTRC, la grande influence estimée est la variation de la porosité.

À partir des résultats numériques, il est conclu que le type de milieu élastique Pasternak donne les valeurs les plus élevées de la charge critique de flambement, tandis que les poutres sans fondation donnent les valeurs les plus petites. On peut conclure que la fondation élastique a un effet sur la charge critique de flambement notamment la fondation de modèle Kerr qui représente une approximation proche de la réalité, par rapport au modèle de Pasternak qui met en contact directe la couche de cisaillement avec la surface de la structure de la poutre, or le modèle de Kerr les séparent avec une couche élastique. En termes de rigidité le modèle de Winkler a un impact faible par rapport aux autres modèles de fondation proposées.

Conclusion

En perspective, il est intéressant d'étudier des poutres et des plaques avec d'autres types d'appuis et différentes théories, introduire de l'effet de la température pour l'analyse de la charge critique de flambement aussi on utilisant la méthode des éléments finis, tout en changeant le chargement et la fonction de cisaillement. Il est intéressant d'étudier aussi des poutres et des plaques hybrides renforcées par des fibres et des nanotubes de carbones.

Enfin, cette étude peut servir comme une base de données pour les futurs chercheurs dans le but de développer et d'approfondir les connaissances dans le domaine d'utilisation des nanocomposites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.

Références Bibliographique

[A]

- [Ago1999]:Ago, H., Kugler, T., Cacialli, F., Salaneck, W. R., & Shaffer, M. S. (1999). P.; Windle, AH; Friend. J. Phys. Chem. B, 103(38), 8116-8121.
- [Aissani 2017] : Aissani Khadidja, Etude du comportement mécanique des macros etnano structures sur des fondations élastiques,université Djilali Abes de sidi Bel Abbes,(2017).
- [AIT ATMANE 2010] : Ait athmane Hassen, Vibration des structures composites en tenant compte de l'effet du cisaillement, Université Djilali Liabes de Sidi bel Abbes, (2010).
- [Ajayan1993(2)]:Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., & Hiura, H. (1993). Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. Nature, 362, 522-525.
- [Ajayan2000]:Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Giannaris, C., & Rubio, A. (2000). Single-walled carbon nanotube–polymer composites: strength and weakness. Advanced materials, 12(10), 750-753.
- [Ajayan2007]:Ajayan, P. M., & Tour, J. M. (2007). Nanotube composites. Nature, 447(7148), 1066-1068.
- [Antoine 2009] : Antoine lucas, Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone, L'université Bordeaux, (2009).
- [Arnauld2008] : Michelet, D., Arnauld, M. C., & Nondédéo, P. (2008). Río Bec (Basses Terres mayas) 2002-2008. Les Nouvelles de l'archéologie, (111/112), 109-115.
- [Aurélien 2007]: Aurélien Gohier, Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientes par procède plasma Matériaux, Université de Nantes, (2007).

[B]

- [Bellifa 2015]: Bellifa Hichem, Application de la théorie du gradient de déformation à l'étude de la réponse des structures multi échelles. Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes,(2015).
- [Benamor 2011] : Taissire Benamor, Synthèse et caractérisation de silices méso poreuses hydrophobes à porosité contrôlée, Université de Haute Alsace, (2011).
- [Bencharki 2021] : Christmann, S., Bencharki, Y., Anougmar, S., Rasmont, P., Smaili, M. C., Tsivelikas, A., & Aw-Hassan, A. (2021). Farming with Alternative Pollinators benefits pollinators, natural enemies, and yields, and offers transformative change to agriculture. Scientific Reports, 11(1), 18206.
- [Bernard 2007] : Bernard C, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nano sondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, l'Université Bordeaux I, (2007).
- [Besnard 2019] : Besnard, X., Brunel, M., Couvert, N., & Roy, D. (2019). Les proches aidants des seniors et leur ressenti sur l'aide apportée. Résultats des enquêtes «CARE» auprès des aidants (2015-2016)». Les Dossiers de la DREES, 45.
- [Bettayab, Boucif 2019] : Boucif Abdelkader, Bettayab Ahmed, La charge critique de flambement d'un Nano-composite à base de Nanotube de carbone, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, (2019).
- [Béthune 1993] : Bethune, D. S., Kiang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, 363(6430), 605-607.
- [Bozlar 2009] : Michael Bozlar, Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électro généré pour la réalisation de nano-composites multifonctionnels, thèse de doctorat, l'Université« ÉCOLE CENTRALE PARIS » école normal supérieure de cachan- Paris, (2009).

[C]

- [Celep 2007]: Celep, Z., & Demir, F. (2007). Symmetrically loaded beam on a two-parameter tensionless foundation. Structural engineering and Mechanics, 27(5), 555-574.
- [Chemi 2018] : Chemi Awda, La charge critique de flambement d'un nanotube de carbone, l'Université Djilali Liabes, Sidi Bel-Abbes, (2018).
- [Ciarlet 2004]: El Achaby, M. (2012). Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques (Doctoral dissertation, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat).
- [Clément 2013] : Clément, P. (2013). Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).

Références bibliographique

[Cooley W.G, 2005]: Cooley, W.G. (2005). Application of functionally graded materials in aircraft structures. [D]

[Dai 1996]: Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 260(3-4), 471-475.

[E]

[Elsa 2010]: Elsa Garrido, Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques, L'université de Bordeaux, (2010).

[Emile 1994] : Emile Youssef, Etude théorique et expérimentale du flambement des pieux, Matériaux, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1994).

[F]

[Florent 2011] : Florent Seichepine, Réalisation d'inter connexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone bi parois pour la microélectronique, Université Toulouse III Paul Sabatier, (2011).

[Franck 2007] : Franck Lominé, Ecoulements de particules dans un milieu poreux. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics. data-an]. Université Rennes 1, (2007).

[G]

[Germaneau 2007]: Arnaud Germaneau, Développement de techniques de mesure dans le volume: photoélasticimétrie 3D par découpage optique et corrélation volumique par tomographie optique et rayons X, Application à l'étude des effets mécaniques 3D dans les structures et les biomatériaux, Biomécanique [physics.med-ph], Université de Poitiers, (2007).

[Goj 2004]: Gojny, F. H. (2004). M. H, G, Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler & K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64(15), 2363-2371.

[Gowariker 2005] : Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V., & Sreedhar, J. (2005). *Polymer Science New Age Publication (P) Ltd. New Delhi, India*, 230-245.

[H]

[Hachour 2010] : Hachour. K, Contribution a l'élaboration d'un critère de plasticité pour le Pehd, université mouloud mammeri, tizi ouzou, (2010).

[Hashin 1962] : Hashin, Z. A., & Shtrikman, S. (1962). On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10(4), 335-342.

[Hasselman 1962] : Hasselman, D. P., & Shaffer, P. T. (1962). Factors affecting thermal shock resistance of polyphase ceramic bodies (No. WADD-TR-60-749 (Pt. II)). Carborundum Co., Niagara Falls, NY.

[Haynes 1973]: Haynes J.M, Stereological analysis of pore structure, Matériaux et construction, (1973).

[Hottebart 1994] : Hottebart. P, Etude d'un composite à matrice métallique Al-SiC de fonderie: caractérisation microstructurale et comportement mécanique monotone et cyclique (Doctoral dissertation, Lille 1), (1994).

[Hure 2002]: Bockelée-Morvan, D, Gautier, D, Hersant, F, Huré, J.M, Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets, *Astronomy Astrophysics*, 384(3), 1107-1118, (2002).

[I]

[Iijima 1991]: Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.

[Iijima 1993]: Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430), 603-605.

[Inagaki 2009]: FGF21 induces PGC-1 α and fatty acid metabolism during the adaptive starvation response. *Proceedings of The National Academy of Science*, (2009).

Références bibliographique

[Izard 2004]: Nicolas Izard, Nanotubes de Carbone: Systèmes pour la limitation optique. Matériaux. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, (2004).

[J]

[Jahangir 2011] : Jahangir E, Phénomènes d'interaction sol-structure vis-à-vis de l'aléa retrait gonflement pour l'évaluation de la vulnérabilité des ouvrages, (2011).

[Jeandet 1984] : Jean-Claude Fies, Claude Jeandet, Analyse de la répartition du volume des pores dans les assemblages argile-squelettes: comparaison entre un modèle d'espace poral textural et les données fournies par la porosimétrie au mercure, Agronomie, (1984).

[K]

[Karasin 2014]: Karaşin, A., & Doğruyol, M. (2014). An experimental study on strength and durability for utilization of fly ash in concrete mix. *Advances in Materials Science and Engineering*,

[Koo 2006]: Koo J.H, *Polymer Nano composites: Processing, characterization, and applications*, Editeur: MC Graw – Hill, (2006).

[Kovacik 2006]: Kovacik, J , Correlation between shear modulus and porosity in porous, *journal of materials science letters* 18(13),1007-1010, (2006).

[Kovacik 2008]: J. Correlation between elastic modulus, shears modulus, Poisson's ratio and porosity in porous materials. *Advanced Engineering Materials*, *Advanced Engineering Materials*, 10(3), 250-2052, (2008).

[Kim 2007]: Kim, J. Y., Park, H. S., & Kim, S. H. (2007). Multiwall-carbon-nanotube-reinforced poly (ethylene terephthalate) nanocomposites by melt compounding. *Journal of applied polymer science*, 103(3), 1450-1457.

[L]

[Laberge 2009]: Laberge Lebel, Fabrication de structures tridimensionnelles de nano composites polymères chargés de nanotubes de carbone à simple paroi [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal], Poly Publie, (2009).

[Lam 1994]: David CC, LANGE, Fred F, et EVANS, Anthony G. Mechanical properties of partially dense alumina produced from powder compacts. *Journal of the American Ceramic Society*, (1994).

[Lancu 2008] : Armesto, N., Borghini, N., Jeon, S., Wiedemann, U. A., Abreu, S., Akkelin, S. V., ... & Tywoniuk, K. (2008). Heavy-ion collisions at the LHC—last call for predictions. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, 35(5), 054001.

[Laurent 1998]: Laurent. C, Flahaut. E, Peigney. A, Rousset. A, Metal nano particles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes, (1998).

[Ledru 2009]: Yohann LEDRU. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques, L'université de Toulouse (2009).

[LFMC 2001] : LFMC L'industrie française des matériaux composites Etude stratégique réalisée par NODAL CONSULTANTS Rapport final (17 décembre 2001).

[Liao 2004]: Y.H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, *Materials Science and Engineering A*, vol.385, 2004.

[Loretz 2008] : Mathilde. Caractérisation des Propriétés Thermiques de Mousses Céramiques et Métallique sa partir d'Analyses Tomographiques aux Rayons X. Thèse de doctorat. PhD Thesis, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, Villeurbanne, France, (2008).

[M]

[Maitra 1994] : A. K. et PHANI, Kalyan Kumar. Ultrasonic evaluation of elastic parameters of sintered powder compacts. *Journal of materials science*, (1994).

Références bibliographique

[Makhlouf,Mansour 2019] : MAKHLOUF Omar, MANSOUR Nabil, Etude de flambement des structures métalliques, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2019).

[Mansour 2007] : Ali jawad Mansour, Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc électrique en vue du contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone mono paroi. Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2007).

[Maria 2008] : Maria Calafat, Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie, (2008).

[Marcoux 2002] : Marcoux. P. R, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant, Université d'Angers, (2002).

[Martys 1999]: Martys, N. S. (1999). Diffusion in partially-saturated porous materials. *Materials and Structures*, 32, 555-562.

[Massimiliano 2005]: Massimiliano Corrias, Nouvelle classe de catalyseurs pour la production massive en lit fluidisé de nanotubes de carbone multi-parois. L'institut National Poly Technique de Toulouse, Chimie Organométallique et de Coordination, (2005).

[Menail 2009] : Menail Younès, Analyse de l'effet du vieillissement à l'air, dans l'eau douce et dans l'eau sale, sur le tenue en fatigue de composites à matrice organique, renforcée par des fibres de verre, thèse de doctorat UBM, Anaba , (2009).

[Moniruzzaman,Winey2006]: Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39(16), 5194-5205.

[N]

[Nora Hellal 2017] : Nora HELLAL Ep. BEZZI. Préparation de nouveaux matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition; application à l'électro catalyse. Université Ferhat Abbas, Setif-1, (2010).

[O]

[Oukhlef 2011]: Aimad OUKHLEF. Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux. L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2011).

[P]

[Patrick 2014]: ATHEBA, P., GBASSI, G. K., DONGUI, B., BAMBA, D., YOLOU, F. S., & TROKOUREY, A. (2014). Études de la porosité, de la surface spécifique et des fonctions de surface de charbons actifs préparés après carbonisation artisanale des coques de noix de coco. *Les technologies de laboratoire*, 8(34).

[P.Delhaes,P.Olry.2006] : Delhaes, P., & Olry, P. (2006). Fibres de carbone et matériaux composites. *Actualité chimique*, 295, 42.

[Phani 1996] : Boccaccini, A. R., Ondracek, G., & Mombello, E. (1996). Determination of stress concentration factors in porous materials. *Journal of materials science letters*, 15, 534-536.

[R]

[Reissner 1945] : Reissner, E. (1945). The effect of transverse shear deformation on the bending of elastic plates.

[R.Delville 2006] : Lerouge, C., Herino, R., Delville, R., & Allegre, R. (2006). Research and photovoltaic industry at the United States; Recherche et industrie photovoltaïque (PV) aux Etats-Unis.

[Ricaud 2008] : Parizot, B., Laplaze, L., Ricaud, L., Boucheron-Dubuisson, E., Bayle, V., Bonke, M., ... & Nussaume, L. (2008). Diarch symmetry of the vascular bundle in Arabidopsis root encompasses the pericycle and is reflected in distich lateral root initiation. *Plant Physiology*, 146(1), 140-148.

[S]

[**Saint-aubin 2010**]: K. Saint-aubin, Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés, l'Université Bordeaux I, (2010).

[**Sammah 2010**]: Sammah Abdelwahd. Application du modèle de Timoshenko sur le nanotube en carbones à double paroi. Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes, (2010).

[T]

[**Tagrara et al.2015**] : Tounsi, A. (2015). On bending, buckling and vibration responses of functionally graded carbon nanotube-reinforced composite beams. Steel and Composite Structures, An International Journal, 19(5), 1259-1277.

[**Tagrara 2017**] : Tagrara Samira Hassiba, Analyse de la flexion statique, le flambement et la vibration des structures composites renforcées par des nanotubes de carbone, l'Université de Djilali Liabes Sidi Bel-Abbes, (2017).

[**Thess 1996**]: Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., ... & Smalley, R. E. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. science, 273(5274), 483-487.

[**Thostenson 2006**]: Thostenson, E. T., & Chou, T. W. (2006). Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. Carbon, 44(14), 3022-3029.

[**Tsang 1994**] :Tsang, S. C., Chen, Y. K., Harris, P. J. F., & Green, M. L. H. (1994). A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. Nature, 372(6502), 159-162.

[V]

[**Vancauwelaert et al.2002**] : Van Cauwelaert, F., Stet, M., & Jasienski, A. (2002). The general solution for a slab subjected to centre and edge loads and resting on a Kerr foundation. International Journal of Pavement Engineering, 3(1), 1-18.

[W]

[**Wattanasakulpong Ungbhakorn 2013**] : Wattanasakulpong, N., & Ungbhakorn, V. (2013). Analytical solutions for bending, buckling and vibration responses of carbon nanotube-reinforced composite beams resting on elastic foundation. Computational Materials Science, 71, 201-208.

[**Wei 2001**]: Wei, B. Q., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2001). Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. Applied physics letters, 79(8), 1172-1174

[X]

[**Xiong 2006**] : Xiong, J., Zheng, Z., Qin, X., Li, M., Li, H., & Wang, X. (2006). The thermal and mechanical properties of a polyurethane/MWCN composite. Carbon, 44(13), 2701-2707.

[Y]

[**Yas et Samadi 2012**] : Yas, M. H., & Samadi, N. (2012). Free vibrations and buckling analysis of carbon nanotube-reinforced composite Timoshenko beams on elastic foundation. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 98, 119-128.

[Z]

[**Zemri 2016**] : Zemri Amin. Etude comparative entre la théorie locale et non locale d'élasticité: Application aux structures homogènes. Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes, (2016).

[**Zerrouki 2022**] : Zerrouki Rachid, Etude de l'Influence de la Distribution des Nanocharges sur le Comportement Mécanique du Nano-composite, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, (08/03/2022).

[**Zidour 2012**] : Zidour M, Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère, Option : Structures et matériaux, Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes, (2012).