

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 :

DJELOUAT Sohaib Ali

Sujet du mémoire

Etude statique d'une poutre poreuse en nano-composite (FG-CNT)

Soutenu publiquement le 14/09/2021 devant le jury composé de :

Pr. T.H.DAOUADJI

Président

Pr. M.ZIDOUR

Encadreur

Dr. T. BENSATTALAH

Examineur

Dr. A. SAOULA

Examineur

Année universitaire 2020-2021

Remerciement

*Tout d'abord nous remercions avant tous, **Allah** le tout puissant qui nous a donné le courage, et la volonté pour atteindre notre objectif, et tous les enseignants qui ont contribué à notre formation durant tous les cycles et particulièrement le chef de département **Mr. BOUAKAZ Khaled**.*

*Nous remercions vivement, notre promoteur **Mr : ZIDOOUR Mohamed** de nous avoir pris en charges, son aide et ses précieux conseils.*

Ainsi ne saurons oublier de remercier les honorables membres du Jury qui nous ont fait l'immense honneur de Présider et d'examiner ce modeste travail.

A tous ceux ou celles qui nous ont apportés leur soutien, trouvent ici, l'expression de nos vives et sincères reconnaissances.

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.

Nous ne saurons oublier de remercier les honorables Membres du Jury qui nous ont fait l'immense honneur de Présider et d'examiner ce Modeste travail.

Dédicaces

Au nom de dieu Allah

Avec toute ma reconnaissance Je dédie ce modeste travail :

- mes parents :

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

- ma sœur et à Mon frère.

- toute ma famille ma nièce et mes neveux, Et mes amies (Djilali, Brahim, Nabil ...)

- tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis

Merci.



Résumé

Dans ce travail, la théorie des poutres de déformation par cisaillement de premier ordre (FSDT) est utilisée pour étudier le comportement mécanique d'une poutre nano-composite à base de nanotube de carbone (NTCR), la particularité dans le présent travail, c'est l'étude analytique de l'effet de la porosité sur le comportement statique des poutres poreuses renforcées par des NTCRs. Deux types de distributions de matériaux de renforcement sont utilisés: Plaques à distribution uniforme des nanotubes de carbone (UD-CNT) et fonctionnellement graduées (FG-CNT). Les équations analytiques du modèle sont dérivées et les solutions exactes pour les déplacements et les contraintes des poutres sont obtenues.

les solutions actuelles sont validées numériquement par comparaison avec certaines solutions disponibles dans la littérature. L'influence de divers paramètres sur les déplacements et les contraintes des poutres poreuses renforcées par des NTCs, tels que les rapports géométriques, la fraction volumique, les types de renforcement et le degré de la porosité sont traités.

Mots-clés: poutre nano-composites ; nanotubes de carbone ; flexion; déformation par cisaillement; porosité.

ملخص

في هذا العمل تستخدم نظرية حزم تشوه القص من الدرجة الأولى (FSDT) لدراسة سلوك الميكانيكي لشعاع مركب نانو الكربون (FTCR), الغاية من العمل الحالي هي دراسة التحليلية لتوزيع مواد التسليح, التوزيع الموحد للأنابيب النانوية الكربونية (UD-CNT) و الألواح المتدرجة وظيفيا (FG-CNT) , ثم اشتقاق المعادلات التحليلية للنموذج و الحصول على الحلول الدقيقة لحالات النزوح و الضغوط الخاصة بالحزم.

يتم التحقق من صحة الحلول الحالية عدديا بالمقارنة مع حلول المعينة المتوفرة. تمت مناقشة تأثير المعلمات المختلفة على عمليات الإزاحة و الضغوط للحزم المسامية المعززة بواسطة الأنابيب النانوية الكربونية, مثل النسب الهندسية و جزء الحجم و أنواع التعزيز و درجة المسامية.

الكلمات المفتاحية : شعاع نانو المركب, أنابيب الكربون النانوية, انثناء, تشوه القص, المسامية.



Abstract

In this work, the theory of first order shear deformation beams (FSDT) is used to study the mechanical behavior of a carbon nanotube-based nano-composite beam (NTCR), the feature in the present work is the analytical study of the effect of porosity on the static behavior of porous beams reinforced by NTCRs. Two types of distribution of reinforcing materials are used: Uniform distribution of carbon nanotubes (UD-CNT) and functionally graduated (FG-CNT) plates. The analytical equations of the model are derived and the exact solutions for the displacements and stresses of the beams are obtained.

the current solutions are validated numerically by comparison with certain solutions available in the literature. The influence of various parameters on displacements and stresses of porous beams reinforced by CNTs, such as geometric ratios, volume fraction, types of reinforcement and degree of porosity are discussed.

Keywords : nano-composite beam , carbon nanotubes, flexion , sheardeformation , porosity.

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	i
ملخص.....	ii
Abstract	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Liste des abréviations	vi
Liste des notations	ix
Introduction générale	

----- Erreur ! Signet non défini.

Synthèse Bibliographique

Chapitre I Nano-charge de carbone

I.1	Introduction	4
I.2	Carbone	4
I.3	Les formes traditionnelles du carbone	5
I.3.1	Le graphite	5
I.3.2	Le diamant	6
I.3.3	Carbones "mal organisés"	7
I.4	Les nouvelles formes du carbone	7
I.4.1	Les Fullerènes	7
I.4.2	Du (C 60) aux nanotubes monocouches	8
I.4.3	Nanotubes multi-feuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes)	9
I.4.4	Nanotubes mono-feuillets, SWNT (Single Walled Nanotube)	10
I.5	Synthèse de nanotubes	10
I.5.1	Méthode d'ablation laser	11
I.5.2	Méthode de l'arc électrique	12
I.5.3	Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	13
I.5.4	Décomposition catalytique (HiPCO)	14
I.6	Purification des nanotubes	15
I.6.1	Les méthodes chimiques	16
I.6.2	Les méthodes physiques	16
I.6.3	Ouverture des nanotubes	16
I.7	Propriétés des nanotubes de carbone	17
I.7.1	Propriétés mécaniques	17
I.7.2	Propriétés thermiques	18
I.7.3	Propriétés optiques	19
I.7.4	Propriétés de capillarité	20
I.7.5	Propriétés électroniques	20
I.8	Défauts des nanotubes de carbone	21
I.9	Applications des nanotubes de carbone	23
I.9.1	Pointes AFM	23
I.9.2	Fibres à base de (NTC)	24
I.10	Risques et préventions	25
I.11	Producteurs sur le marché	25
I.12	Conclusion	26



Chapitre II Nano-Composite (polymère/CNTs)

II.1	Introduction	29
II.2	Généralités sur la structure des polymères	29
II.3	Classification des polymères	31
II.3.1	Classification suivant l'origine	31
II.3.2	Classification en fonction de l'architecture	31
II.3.2.1	Les copolymères	32
II.3.3	Classification suivant les propriétés	33
II.3.3.1	Les polymères métalliques	33
II.3.3.2	Les polymères céramiques	33
II.3.3.3	Les polymères organiques	33
II.3.3.3.1	Les matrices thermoplastiques (TP)	34
II.3.3.3.2	Les matrices thermodurcissables (TD)	34
II.4	Structures moléculaires des polymères solides	35
II.4.1	Structure amorphe et cristallin	35
II.4.2	Structure semi-cristalline	36
II.5	Les nano composites et différences avec les composites « classiques »	36
II.5.1	Classification des nano composites	37
II.5.1.1	Classification selon la matrice	37
II.5.1.2	Les composites à matrice métallique	38
II.5.1.3	Les composites à matrice céramique	38
II.5.2	Propriétés des nano composites (polymère/NTC)	38
II.5.2.1	Comportement mécanique	38
II.5.2.2	Comportements thermiques	38
II.5.2.3	Propriétés mécaniques	38
II.5.2.4	Evolution du comportement à la rupture des nano composites lamellaires	39
II.5.2.5	Propriétés barrière à la migration de petites molécules	39
II.5.3	Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère	40
II.5.4	Techniques de mise en œuvre	41
II.5.4.1	Polymérisation in situ	41
II.5.4.2	Mélange en solution	41
II.5.4.3	Mélange à l'état fondu	42
II.5.5	Dispersion des renforts	42
II.5.5.1	Utilisation des ultrasons	42
II.5.5.2	Dispersion mécanique par tri cylindre	43
II.5.6	Application des nano composites dans le domaine de Génie civil	44
II.6	Conclusion	45

Chapitre III La porosité

III.1	Introduction	47
III.2	Milieux poreux	47
III.3	Les matériaux poreux (interstices)	48
III.3.1	Porosité	49
III.3.2	Perméabilité	49
III.3.3	Tortuosité	50
III.3.4	Striction	50
III.3.5	Surface spécifique	50
III.3.6	Connectivité	51

III.3.7	Courbure moyenne et courbure gaussienne -----	51
III.4	La caractérisation de la porosité -----	51
III.4.1	La Porosimètre par Intrusion d'Eau -----	52
III.4.2	Porosimétrie par intrusion de mercure -----	52
III.4.3	Stéréologie -----	52
III.4.4	La microtomographie -----	53
III.4.5	Diffusion de rayonnement -----	53
III.4.6	Les ultrasons -----	53
III.4.7	Pycnomètre -----	54
III.4.8	La dégradation chimique -----	54
III.4.9	Adsorption de gaz -----	55
III.4.10	Thermoporosimétrie -----	55
III.4.11	La microscopie électronique en transmission (MET) -----	56
III.4.12	La tomographie électronique -----	56
III.5	Effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux -----	57
III.5.1	Porosité et module d'élasticité longitudinale (le module de Young/porosité) -----	58
III.5.2	Porosité et le module de cisaillement (le module de cisaillement /porosité) -----	59
III.5.3	Porosité et le coefficient de Poisson ν (le coefficient de Poisson ν /porosité) -----	60
III.6	Conclusion -----	60

Etude théorique

Chapitre IV Les théories des poutres et ledéveloppement mathématique du présent modèle

IV.1	Introduction -----	62
IV.2	Les différentes théories des poutres -----	62
IV.2.1	Théorie classique d'Euler Bernoulli -----	62
IV.2.2	Théorie de Timoshenko -----	63
IV.2.3	Théorie d'ordre élevé -----	65
IV.3	Développement Mathématique par le model Timoshenko -----	67
IV.4	Conclusion -----	72

Chapitre V Résultats et discussion

V.1	Introduction -----	74
V.2	Analyse statique des poutres CNTRC -----	74
V.3	Conclusion -----	80

Conclusion générale et perspectives

Références bibliographique

Liste des figures

Figure I.1 Carbone pur et le diamant -----	5
Figure I.2 a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite. [DHAHRI 2017]. -----	6
Figure I.3 Structure de diamant -----	6
Figure I.4 Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge. [Marcoux 2002] -----	8
Figure I.5 Types de nanotube mono parois. -----	9
Figure I.6 Représentation des structures moléculaires d'un nanotube mono-feuillet (SWNT) et d'un nanotube multi-feuillet (MWNT). [Penu2008]. -----	10
Figure I.7 Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite. -----	12
Figure I.8 Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par décharge Par arc électrique. -----	13
Figure I.9 Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007] -----	14
Figure I.10 Production de nanotubes par méthode HiPCo [6] -----	14
Figure I.11 Image TEM de nanotubes HiPCO [Nikolev 1999]. -----	15
Figure I.12 a. Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] -----	20
Figure I.13 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouche en fonction de leurs indices de chiralité (n, m). -----	21
Figure I.14 Influence du type de cycle sur la courbure de la surface. -----	22
Figure I.15 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). -----	22
Figure I.16 Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : a. Un coude ; b. Des jonctions Y ; c. un changement de diamètre -----	22
Figure I.17 NTC à l'extrémité d'une pointe. [Gohier 2007] -----	24
Figure I.18 a. Fibres composites à base de (SWNT) [Vigolo 2000] b. (A~C) Fibres et tresses à partir de (MWNT). [Zhang 2004] -----	24
Figure II.1 Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988] -----	30
Figure II.2 Présentation chimique d'homopolymère. -----	31
Figure II.3 Définition morphologique de nano composites : -----	37
Figure II.4 Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nano composites. -----	40
Figure II.5 Méthodes d'élaborations des nano composites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ [Althues et al 2007] -----	42
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] -----	43
Figure II.7 a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TU Braunschweig, Allemagne). [Bozlar 2009]. -----	44
Figure III.1 (a) la porosité d'interstice, (b) la porosité de fissure [Franck 2007] -----	48
Figure III.2 Exemples de matériaux poreux. [Oukhlef 2011] -----	48
Figure III.3 Schématisation d'un milieu poreux -----	49
Figure 29 Définition des paramètres géométriques de la tortuosité et de l'orientation d'un pore [Malvault 2013] -----	50
Figure III.4 Schéma de la tomographie électronique [Frank 2007] -----	57
Figure III.5 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 [Meille 2014] in [Clement 2013] -----	57
Figure IV.1 Cinématique d'Euler Bernoulli. -----	62
Figure IV.2 Cinématique de Timoshenko. [Timoshenko et al 1972]. -----	64
Figure IV.3 Variation de la fonction de gauchissement $f(z) = z$ et $f'(z)$ en fonction de l'épaisseur. -----	64



Figure IV.4 Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé. ----- 65

Figure IV.5 Variation de la fonction de gauchissement $f(z)$ des différents modèles en fonction de l'épaisseur.
----- 66

Figure IV.6 Variation de la fonction de gauchissement $f'(z)$ des différents modèles en fonction de l'épaisseur. ----- 66

Figure IV.7 Model de la poutre----- 67

Figure IV.8 Type de renforcement----- 67

Figure V.1 Effet du rapport de forme (l/h) et de la porosité sur la flèche sous une charge uniformément répartie avec ($V_{cnt}=0.12$)----- 78

Figure V.2 Effet du rapport de forme (l/h) et de la porosité sur la flèche sous une charge sinusoïdale avec ($V_{cnt}=0.12$)----- 79

Figure V.3 Effet de porosité sur les déplacements transversaux adimensionnels de poutre poreuse sous des charges uniformément réparties ($V_{cnt} =0.12$, $L/h=10$).----- 79

Figure V.4 Effet de porosité sur les déplacements transversaux adimensionnels de poutre poreuse de type X-CNT sous des charges uniformément réparties ($L/h=10$).----- 80

**Liste des tableaux**

Tableau II.1 Structures chimiques de quelques polymères. [Zidour 2012]	30
Tableau II.2 Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères. [Koo 2006].	37
Tableau V.1 Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre type UD-CNT sous une charge sinusoïdale.	75
Tableau V.2 Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre type UD-CNT sous une charge uniformément répartie.	75
Tableau V.3 L'effet de porosité de différents types de renforcement de la poutre poreuse sur les déplacements sous des charges sinusoïdale et des charges uniformément réparties.	76
Tableau V.4 L'effet de porosité de type de renforcement X-CNT sur les déplacements dans des différents fractions volumiques sous une charge uniformément répartie.	76
Tableau V.5 L'effet de porosité sur les déplacements et les contraintes adimensionnels de la poutre type X-CNT sous une charge uniformément répartie.	77

Liste des abréviations

NTC	Nanotube de carbone.
EG Le	Graphite expansé.
GNP	Les nano plaquettes de graphite.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
CBS	Carbon Black Suspensions.
SWNT	Single-Walled carbon NanoTube.
MWNT	Multi Walled Nanotubes.
SWCNT	Les nanotubes de carbones mono-feuillets.
HiPCo	Décomposition de CO à haute pression.
CO	Monoxyde de carbone.
CO ₂	Dioxyde de carbone.
sp ¹ , sp ² , sp ³	Hybridations.
MWCNT	Multi Wall Carbon Nanotubes.
C-C	La liaison carbone-carbone.
CH ₄	Méthane.
Na	Sodium.
K	Potassium.
H ₂ SO ₄	L'acide sulfurique.
HNO ₃	Nitrique.
HCl	Acide.
C=O	Formation de liaison.
CC	Rupture de liaison.
AFM	Microscopie à force atomique.
PE	Le polyéthylène.
PP	Polypropylène.
PCV	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.
TP	Thermoplastique.
TD	Thermodurcissable.
NC	Nano composite.
CPC	Polymères conducteurs.
CNTs	Nanotube de carbone.
MAO	Metallocènes activés au methylaluminoxane.
FSDBT	Le modèle de Timoshenko ou bien la théorie du premier ordre.
CLBT	La théorie des poutres classiques.
CNTRC	Poutre de composite renforcée par des nanotubes de carbone.

Liste des notations

A	La surface de la section d'un nanotube.
C60	Fullerène C60.
d_{002}	Distance entre deux plans de graphite.
d	diamètre du nanotube interne.
T	La force de cisaillement
X	L'axe des coordonnées axiales.
Y	Coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale.
T	L'épaisseur de la couche d'un nanotube.
$\Phi(z)$	La fonction de gauchissement.
u	Déplacement axial.
w	Déplacement transversale.
$u_0(x)$	Déplacement axial de la fibre moyenne.
$w_0(x)$	Déplacement transversale de la fibre moyenne.
g_{xz}, e_x	Composantes de déformation.
zf_x	Déplacement due au cisaillement.
f_x	La rotation due au cisaillement.
t_{xz}	Contrainte tangentielle.
G_{xz}	Le module de cisaillement.
$f(z)$	Fonction de forme.
j_x	La rotation autour d'axes x.
β	Coefficient de correction.
L	Longueur de la poutre.
h	Epaisseur de la poutre.
$E_{11}^{CNT}, E_{22}^{CNT}$	Modules de Young des nanotubes de carbone.
G_{12}^{CNT}	Module de cisaillement des nanotubes de carbone.
G_p, E_p	propriétés matérielles de la matrice polymérique.
E_{11}	Module de Young longitudinal.
E	Module de Young.
V_{cnt}	Fraction volumique des nanotubes de carbone et de la matrice.
V_p	Fraction volumique de la matrice polymère.
ρ^{cnt}	Masse volumique du nanotube de carbone.
ρ^p	Masse volumique de la matrice polymère.
V_{cnt}	Fraction volumique du nanotube de carbone.
S_x	Contrainte normale dans la direction x.
dU_s	La variation virtuelle de l'énergie de déformation.
dV	La variation virtuelle de l'énergie potentielle.
N, M, Q	Les efforts résultants.
A_{11}	Rigidité de membrane.
B_{11}	Rigidité de couplage.
C_{11}	Rigidité de flexion.
q	La charge transversale.
du_0, dw_0	Champ virtuel de déplacement.
Θ	Angle chiral.
U, W, Θ_x	paramètres arbitraires.
w	La fréquence propre.
Q_m	L'amplitude de la charge.
∂	Dérivée partielle.
S	Elément de la matrice.
\bar{w}	L'amplitude de déflexions des tubes externes.

Introduction



Introduction générale

De nos jours, la science des matériaux fait face à une multitude de défis dont la flambée massive des prix des matières premières ou encore les nouvelles contraintes environnementales imposées par les autorités nationales. Tous ces éléments poussent les chercheurs et scientifiques à redoubler d'efforts pour améliorer, voire créer, de nouvelles familles de matériaux. Ainsi, on a vu naître les matériaux nano-composites, tout particulièrement les nano-composites à base de nano-carbone.

Cette technologie a pu voir le jour grâce aux récents exploits qui ont été réalisés en matière de microscopies électroniques. Ainsi, on a pu découvrir une nouvelle gamme de matériaux encore méconnus et dont on ignorait l'existence. Une nano-charge est un renfort qui possède au moins une dimension de l'ordre nanométrique. Parmi les plus connues on cite : les nanotubes de Carbone, le fullerène, les nano-argiles ou encore les poudres métalliques. Tous ces éléments (nano-charges) représentent les ingrédients clefs des matériaux du futur. Ils permettent même sous de faibles taux de charges d'améliorer les propriétés des résines en fonction du besoin ou du cahier de charges que l'on veut lui imposer.

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. Enfin, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone et nous nous intéressons à leurs applications. Le deuxième chapitre présentera une description générale sur les matériaux nano-composites. 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 des différents modèles sera présenté et qui permettra d'étudier analytiquement les poutres poreuses en nano-composites graduée soumise à un chargement statique. Le dernier chapitre présentera les résultats numériques obtenus. Ils seront comparés avec d'autres résultats déjà obtenus par d'autre auteur.

Synthèse
Bibliographique

Chapitre I
Nano-charge de
Carbone



I.1 Introduction

Les nanotubes de carbone ont été largement étudiés dans la dernière décennie cela en raison de leur propriétés électriques, mécaniques, optiques et thermiques uniques. En fonction de leurs paramètres structuraux les nanotubes de carbone peuvent être métalliques et semi-conducteurs. Ils sont l'unique matériau qui possède cette propriété. Il est possible de synthétiser les nanotubes de carbone par différentes méthodes, cependant toutes conduisent à des nanotubes de chiralité, de diamètre et de longueurs différents. Donc au sein d'un même échantillon il y a un mélange de nanotubes de propriétés différentes. [Diana 2012]

Les nanotubes de carbone représentent l'exemple typique des nanoparticules divisant l'opinion public entre promesses technologiques et craintes toxicologiques. Leurs propriétés exceptionnelles en font des nano-charges de choix dans le but de conférer aux nano-composites, résistance mécanique, conductivité électrique ou encore conductivité thermique.

Si des fibres de carbone creuses étaient déjà étudiées depuis de nombreuses années, c'est en 1991 qu'Iijima rapportait le premier l'observation de tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les mettait en relation avec les fullerènes récemment découvert. Depuis lors, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriquement ont permis d'améliorer les méthodes de synthèses des NTC, de déterminer leur structure, de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques. [Haddou 2019]

I.2 Carbone

Le carbone est l'élément chimique non métallique de symbole **C** et de numéro atomique 6, est l'élément le plus léger du groupe 14 du tableau périodique. Le corps simple carbone présente plusieurs formes allotropiques dont principalement le graphite et le diamant. L'élément carbone forme divers composés inorganiques comme le dioxyde de carbone CO_2 , et une grande variété de composés organiques et de polymères. C'est l'élément de base de toutes les formes de vie connues.

Le carbone est un matériau présent à l'état naturel sous trois formes cristallines, telles que les graphites, diamants et les carbones mal organisés. Il continue par la présentation des nouvelles formes du carbone, récemment découvertes. Nous rencontrerons la famille des fullerènes, les nanotubes multicouches ainsi que les nanotubes monocouches. [Buchoux 2011], [Izard 2004]



Figure I.1 Carbone pur et le diamant

I.3 Les formes traditionnelles du carbone

I.3.1 Le graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante et sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924 [Bernal 1924].

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.

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir de précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de carbonisation, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de près de (1300°C). A ce stade, il subsiste du carbone amorphe et du graphite polycristallin. Un traitement thermique à (2500°C) permet ensuite une graphitisation de ce carbone pour donner le graphite. [Lassagne 2006]

C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbonne. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles.

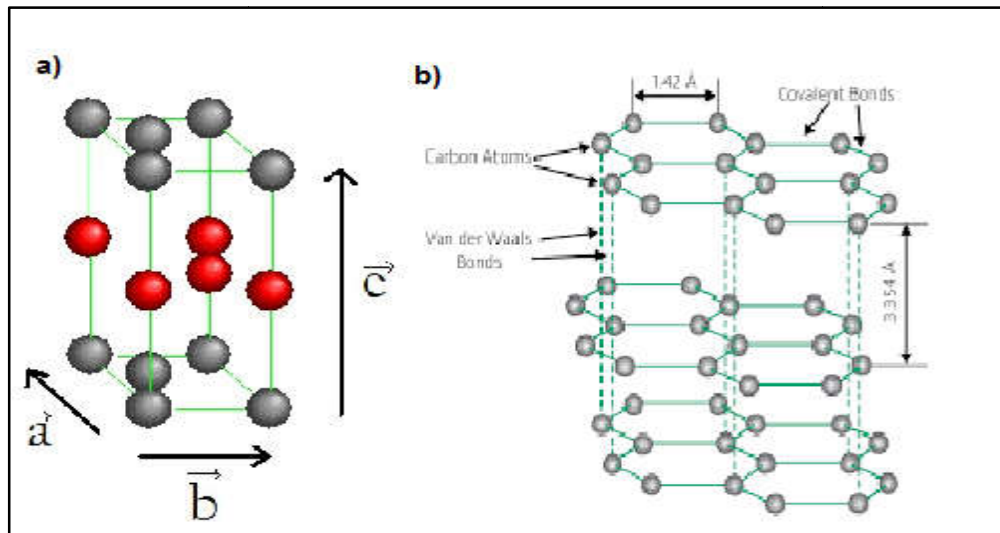


Figure I.2 a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite. [DHAHRI 2017].

I.3.2 Le diamant

Le diamant est l'allotrope de haute pression du carbone, métastable à basses températures et pressions. Moins stable que le graphite qui sont les deux autres formes de cristallisation du carbone, sa renommée en tant que minéral lui vient de ses propriétés physiques et des fortes liaisons covalentes entre ses atomes arrangés selon un système cristallin cubique.

Le diamant est la forme allotropique ne comportant que des carbones sp^3 . Il consiste en des atomes liés comme indiqués sur la Figure 3. Les liaisons C-C ont pour longueur 1,514 Å. Le diamant est thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence d'enthalpies libres est de 2,88 kJ.mol⁻¹), mais la transformation diamant \rightarrow graphite est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD. [Marcoux 2002].

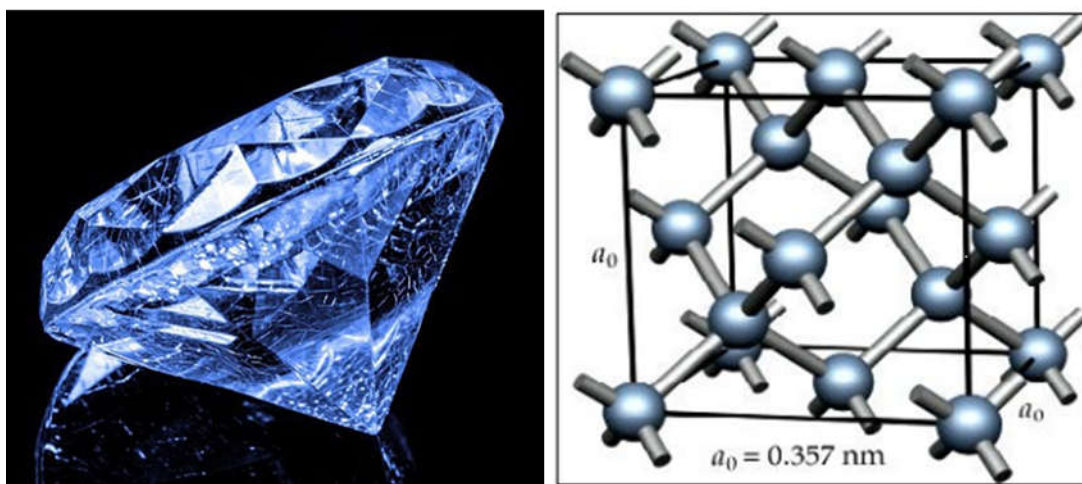


Figure I.3 Structure de diamant



I.3.3 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 pyrolysant du sucre purifié à ($900\text{ }^\circ\text{C}$), en l'absence d'air. [Marcoux 2002]

Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, ou dans les suspensions de noir de carbone (Carbon Black Suspensions : CBS), est une autre forme de carbone mal organisée. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire. [Izarde 2004]

I.4 Les nouvelles formes du carbone

I.4.1 Les Fullerènes

Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes sont la troisième forme connue du carbone.

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.

Le premier fullerène découvert est le C_{60} , il se compose 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 ou à un ballon de football.

Ce fullerène a deux types de liaisons (C-C) : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées liaisons 6-6, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées liaisons 5-6. En coupant en deux parties égales le (C_{60}) et en ajoutant des atomes de carbone avant

de refermer la structure, on peut construire le (C70) (25 hexagones, 12 pentagones) et le (C80) (30 hexagones, 12 pentagones).

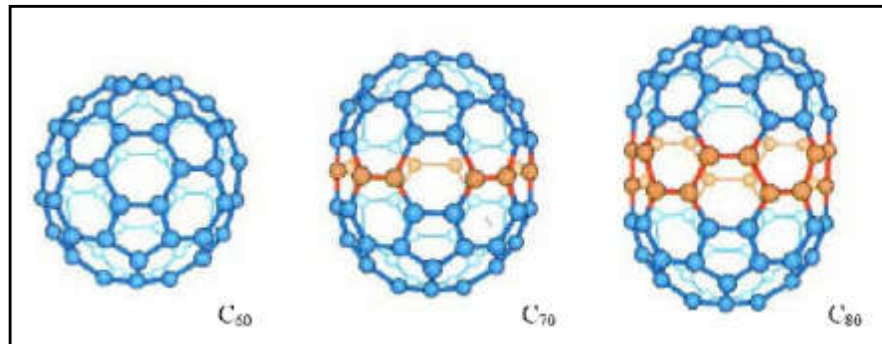


Figure I.4 Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge. [Marcoux 2002]

I.4.2 Du (C 60) aux nanotubes monocouches

Comme son nom l'indique, un nanotube monocouche est constitué d'un seul feuillet graphène. L'acronyme SWNT (Single-Walled carbon NanoTube) est couramment employé pour les désigner. Les valeurs de diamètres de SWNTs se situent typiquement autour de 1 nm.

Les longueurs quant à elles peuvent aller jusqu'à quelques μm . Reprenons le « principe de construction » des fullerènes : on prend un feuillet graphène fini et on le repli de manière à former un tube, comme schématisé sur la Figure. Le feuillet graphène possède deux types de bord, nommés armchair et zigzag du fait de leur apparence. Traçons une ligne parallèlement au bord zigzag, replions le feuillet graphène en un rouleau et raccordons ses deux bords armchair de manière à former un tube : on obtient un nanotube zigzag. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube.

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. [Krätschme 1990]

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par le japonais Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. [Iijima 1993] Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, furent alors observés par microscopie à transmission. En 1992, Thomas Ebbesen, un collègue d'Iijima, mettait au point une méthode de synthèse de nanotubes multicouches en grandes quantités. [Ebbesen 1992] 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. De plus, J. W.

Mintmire [Mintmire 1992], N. Hamada [Hamada 1992], R. Saito [Saito 1992] et les autres collègues développèrent des expériences de Conductivité électrique des nanotubes multicouches. [Marcoux 2002]

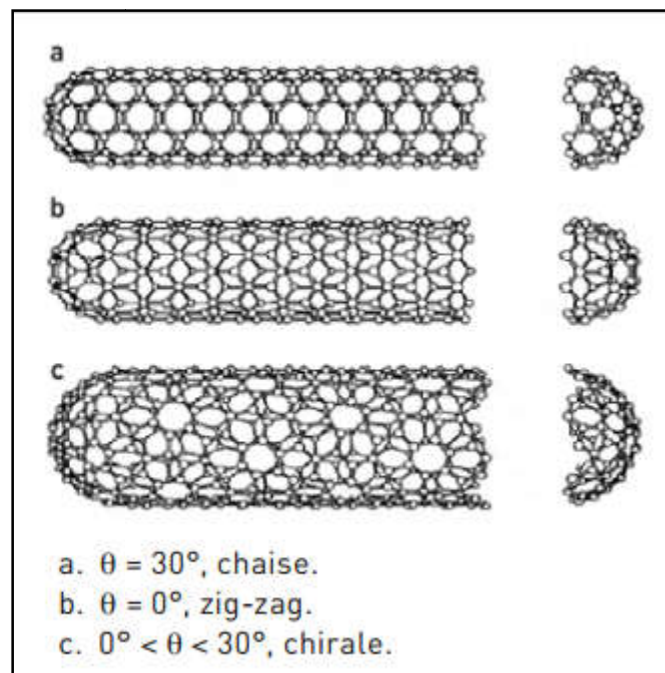


Figure I.5 Types de nanotube mono parois.

I.4.3 Nanotubes multi-feuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes)

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 tournée et retournée vers les fibres graphitiques, synthétisées depuis plusieurs dizaines d'années [Bacon 1960].

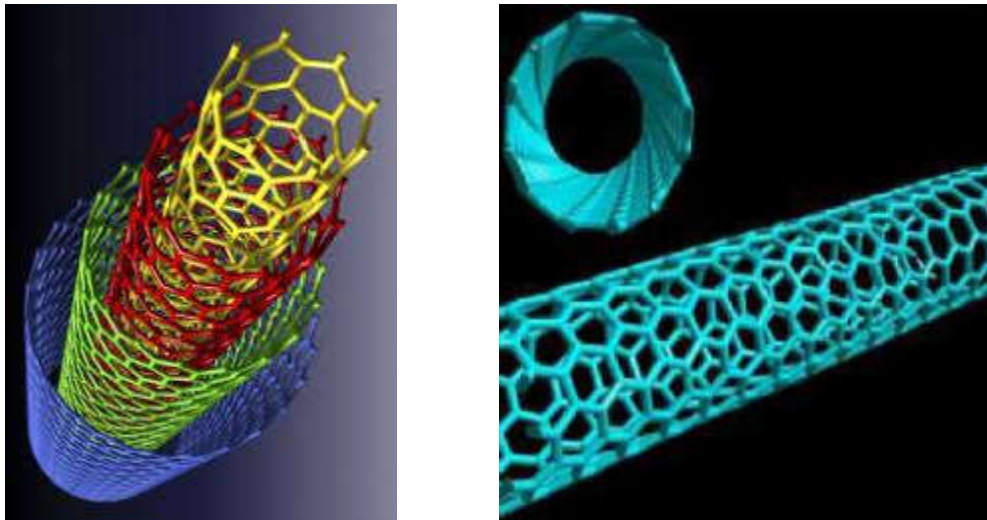
Le nanotube central détermine le diamètre interne des nanotubes multi-feuillets puis les nanotubes successifs s'arrangent les uns sur les autres, le dernier nanotube représentant le diamètre externe. Un MWNT à deux parois sera souvent différencié des autres MWNT par son appellation DWNT (double walled). 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.

La longueur moyenne des tubes est de l'ordre du micromètre et peut cependant atteindre la centaine de micromètres, ce qui leur procure alors un facteur de forme (rapport longueur/diamètre) exceptionnellement grand (de 100 à 100 000). Ces paramètres dépendent fortement des conditions de synthèse des nanotubes. [TAGRARA 2015].



I.4.4 Nanotubes mono-feuillets, SWNT (Single Walled Nanotube)

Les nanotubes mono-parois sont constitués d'un seul feuillet de graphènes. Ils ont un diamètre (d) de l'ordre de 1 nm. [Anne-Carine 2009]. Les nanotubes de carbones monofeuillets (SWCNT) dont la structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. Les atomes de carbone restent dans un état hybridation sp^2 , La façon dont le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même définit un paramètre appelé élicité qui fixe la structure du nanotube. [Haddad 2010].



MWNT

SWNT

Figure I.6 Représentation des structures moléculaires d'un nanotube mono-feuillet (SWNT) et d'un nanotube multi-feuillet (MWNT). [Penu2008].

I.5 Synthèse de nanotubes

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leur synthèse. Les premiers nanotubes de carbone ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement contenant un gaz inerte.

Les nanotubes de carbone peuvent également être synthétisés par une technique d'ablation laser produisant des nanotubes de haute qualité mais avec un rendement moins important. Une méthode simple de synthèse des nanotubes de carbone est réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) à une forte température. La différence majeure entre la production de nanotube multi-parois et de nanotubes mono-parois est la nécessité d'utiliser un catalyseur, allié à un gaz carboné, le tout à une température adaptée afin d'obtenir la forme mono-paroi des nanotubes de carbone.

Nous présenterons ici les procédés de synthèse les plus répandus en exposant les avantages et les inconvénients de chacun d'eux.



I.5.1 Méthode d'ablation laser

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode d'ablation laser a été décrite pour la première fois en 1996 [Thess 1996]. Les nanotubes de carbone sont produits lors de la vaporisation d'une cible, composée de graphite et de catalyseurs métalliques, sous l'effet d'une forte irradiation laser.

La cible de graphite dopée est placée dans un four (autour de 1200°C). Sous l'effet du laser (un laser Nd-YAP à 1,08 μm avec une fréquence de répétition de 15 Hz, des impulsions de 20 ns et une énergie par impulsion de 300 mJ), la cible de graphite est vaporisée et les nanotubes se forment.

A l'aide d'un flux de gaz inerte (flux d'argon à 1,6 Lh^{-1}) la suie produite est transportée jusqu'à un collecteur en cuivre sur lequel elle se condense. C'est ce condensat qui constitue le produit de la synthèse. Les catalyseurs additionnés à la cible de graphite sont le plus souvent le nickel et le cobalt. Le travail "titanesque" qu'effectuent les producteurs de nanotubes de carbone est de faire varier de façon systématique les différents paramètres de synthèse afin d'améliorer le rendement, le contrôle de la chiralité, la pureté etc...

Ils font notamment varier la nature des catalyseurs, leur proportion, la puissance du laser, son taux de répétition, la température du four, le flux de gaz inerte, sa nature etc. [Jost 1999] ... Cette méthode produit des nanotubes de carbone mono-paroi qui sont organisés en corde comme sur la figure. Au sein d'une corde, les nanotubes sont liés les uns aux autres par des liaisons de Van-der-Waals de l'ordre de 500 eV par micron de contact inter-tubes [O'Connell 2002] et la distance entre nanotubes est de l'ordre de 0,315 nm. [Saito 1998]

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi (g/Jour). Les rendements sont très élevés, 70% à 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de $\sim 5\%$. [Thess 1996], [Jost 1999].

En revanche, un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse contient de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes.

Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes. Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre".

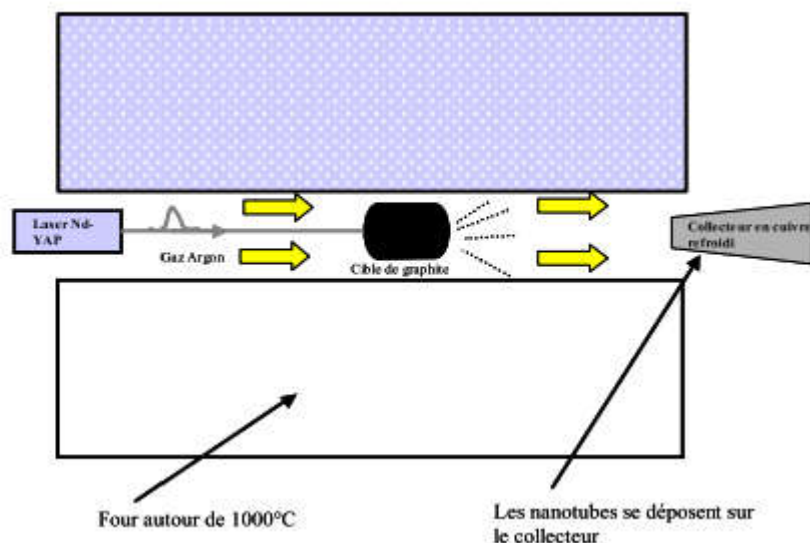


Figure I.7 Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.

I.5.2 Méthode de l'arc électrique

La méthode de synthèse de nanotubes de carbone mono-paroi par arc électrique a été décrite pour la première fois par Iijima.

La méthode est schématisée sur la figure I.8. Dans cette méthode, on utilise des électrodes de carbone d'environ 5-20 mm de diamètre, séparées d'environ 1 mm. Entre ces électrodes, on applique une tension de 20 - 25 V et un courant continu d'environ 50 - 120 A.

L'expérience s'effectue généralement sous une pression d'hélium d'environ 500 torrs et avec un flux d'environ 5 - 15 mL.s⁻¹. Lorsque l'arc électrique est en fonctionnement, un dépôt de carbone se forme autour de la cathode. C'est dans ce dépôt qu'on trouve les nanotubes de carbone. D'une façon générale, la méthode de synthèse par arc électrique produit des nanotubes avec un diamètre $\leq 1,5$ nm [Iijima 1993]. Comme pour la méthode d'ablation laser, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs pour obtenir des nanotubes de carbone mono-paroi. Ce sont les mêmes types de catalyseurs qui sont utilisés dans les deux méthodes.

Le produit brut contient lui aussi du carbone amorphe, des fullerènes (en faible quantité), et des restes de catalyseur. Il est donc nécessaire, comme pour la méthode d'ablation laser, de purifier le produit brut avant de pouvoir disposer d'un échantillon ne contenant que des nanotubes, avec les conséquences néfastes que cela entraîne sur la qualité des nanotubes. Enfin, comme la méthode

d'ablation laser, la méthode de l'arc électrique permet de produire d'assez grandes quantité de nanotubes de carbone mono-paroi (de l'ordre du gramme/Jour). [Journat 1997]

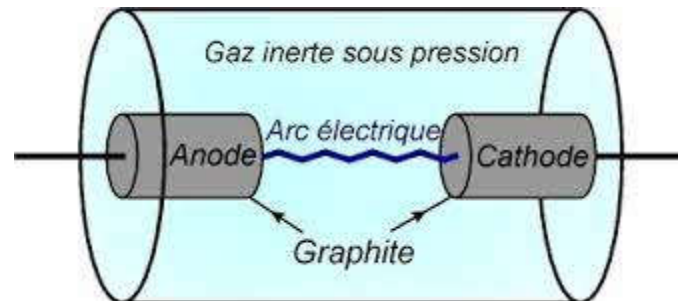


Figure I.8 Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par décharge Par arc électrique.

I.5.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur a été effectuée pour la première fois en 1995 par Endo. [Endo 1995]

Dans cette méthode, des hydrocarbures (CH_4 , C_6H_6 etc...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni etc...), le tout dans un four porté à haute température ($\sim 1000^\circ C$). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs. L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple).

On peut espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs et permettant un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité [Saito 1998]. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité. Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nanoélectronique, par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone [Wei 2000]. De plus, on peut facilement aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface.

On obtient alors des "pelouses" de nanotubes [Avigal 2001]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. En revanche, un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes mono-paroi.

En effet, autant la production de nanotubes de carbone multi-parois est relativement facile autant celle de nanotubes de carbone mono-paroi est difficile. Enfin, le fait de faire croître les

nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer).

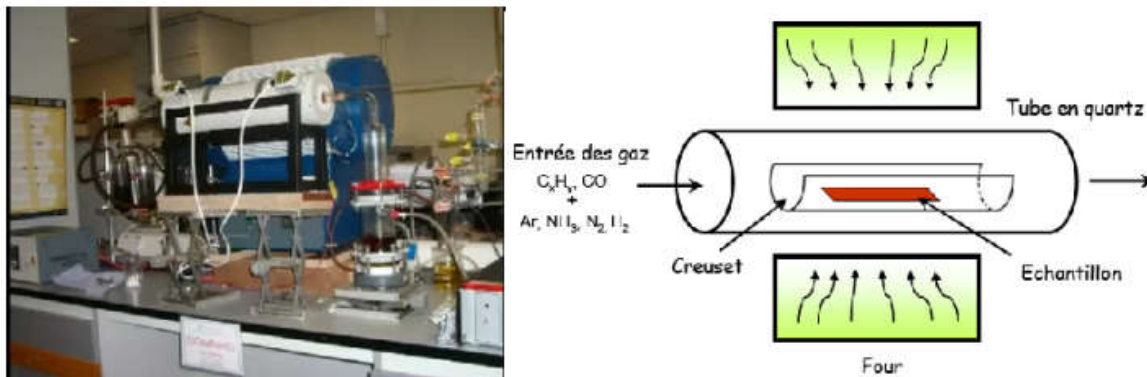


Figure I.9 Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]

I.5.4 Décomposition catalytique (HiPCO)

La méthode de synthèse de nanotubes de carbone dite "HiPCo" a été publiée en 1999 par le groupe de R. E. Smalley à Rice University [Nikolev 1999]. La synthèse HiPCO est une méthode de croissance catalytique continue en phase gazeuse. Elle consiste en la décomposition d'un penta carbonyle sous haute pression et sous un flux de monoxyde de carbone.

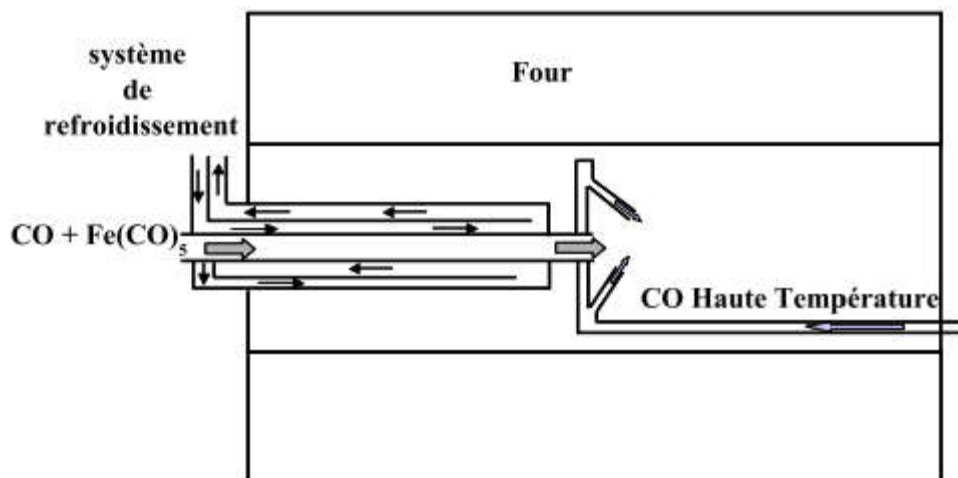


Figure I.10 Production de nanotubes par méthode HiPCo [6]

Le schéma de principe de l'expérience est décrit sur la figure. Deux gaz sont envoyés dans un four. Le premier gaz, composé de monoxyde de carbone et de fer penta carbonyle ($Fe(CO)_5$), est maintenu à température ambiante jusqu'à l'intérieur du four. Le deuxième gaz est du monoxyde de carbone qui est préchauffé (800–1200°C) à l'entrée du four. Le modèle qui est proposé pour la croissance est le suivant : des clusters de métal se forment en premier jusqu'à atteindre des tailles de l'ordre du futur diamètre des nanotubes.

Ensuite, le monoxyde de carbone se sépare au contact des clusters suivant la réaction $CO + CO \rightarrow C(s) + CO_2$ et les atomes de carbone se fixent sur ces clusters. Enfin, les nanotubes de carbone se forment de façon continue à partir de ces atomes de carbone. L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques.

D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser. D'après les auteurs elle permettra certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme. [Nikolev 1999] De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit (de l'ordre de 0,7 nm), ce qui est un avantage pour ce qui est des propriétés optiques puisque cela ramène la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs vers des régions spectrales où les détecteurs sont les plus sensibles.

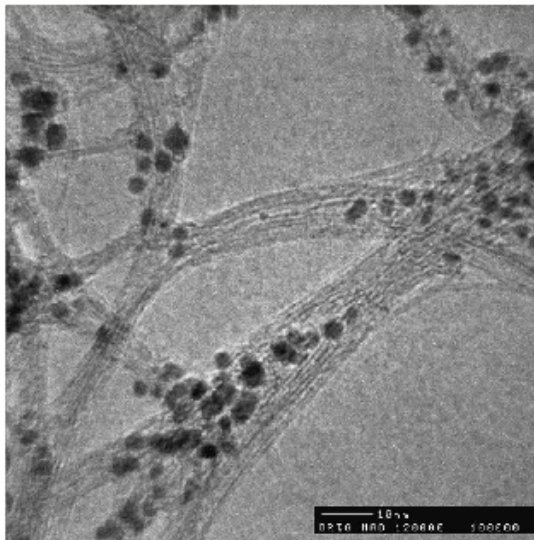


Figure I.11 Image TEM de nanotubes HiPCO [Nikolev 1999].

I.6 Purification des nanotubes

Il existe plusieurs méthodes pour la purification des nanotubes de carbone, mais aucune d'entre elles n'est parfaite. Dans la plupart des cas, un mélange de nanotubes, de carbone amorphe et de résidus catalytiques est récupéré à l'issue de la synthèse. L'utilisation des nanotubes implique, quel que soit leur type et la méthode de synthèse, la mise en œuvre d'un processus de purification préalable pour éliminer les impuretés.

On peut distinguer :

- Les impuretés solubles : des fullerènes (C60, C70), des hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- Les impuretés insolubles : du carbone amorphe, des particules de graphite, des oignons de carbone, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques).



Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au (CS₂) [Bandow 1997] ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit.

I.6.1 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.6.2 Les méthodes physiques

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. [Marcoux 2002] 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 sont principalement les techniques de la microfiltration, tangentielle. Ou directe, ou la chromatographie, d'exclusion stérique ou de permutaton de gel. Des séparations reposant sur la différence de densité il s'agit de purification par centrifugation.

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 µmØ, l'autre à 0,2 µm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules. [Saint-Auban 2010].

I.6.3 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 cycles 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 [Sloan 1998]. 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 présente 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 et al. [Ajayan 1993 (2)], les conditions optimales impliquent un chauffage à (700°C) pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet 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. [Ugarte 1998]

I.7 Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles.

- Très faible déformation sous charge : module d'Young axial (270-950 GPa) pour (MWNT) et (550-1060 GPa) pour (SWNT) contre 210 pour l'acier au carbone,
- Très forte résistance à la traction : (150 GPa), plus de 100 fois supérieure à l'acier ultrarésistant.
- Très forte conductivité thermique : (3000-6000 W m⁻¹K⁻¹) contre 400 pour le cuivre,
- Conductivité électrique : même niveau que le cuivre. Evident, la meilleure dispersion des nanotubes dans le matériau composite permet d'atteindre les mêmes performances.

I.7.1 Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques uniques, à cause de forte liaison chimique carbone-carbone du graphite, dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de 348



kJ/mol. Les travaux théoriques ont prévu un module de Young très élevé de 0.97 et 1.1 TPa pour les nanotubes mono parois et multi parois, respectivement [Lu 1997].

Ces propriétés varient aussi selon la nature du nanotube. Les nanotubes multi-feuillets sont beaucoup plus résistants que les nanotubes mono feuillets. Il a montré aussi que les propriétés mécaniques sont indépendantes des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre...).

Les nanotubes de carbone peuvent être soumis à d'importantes contraintes sans montrer de signe de fracture fragile ou de déformation plastique [Yakobson 1996]. Par AFM, il faut exercer une contrainte de 0.40 TPa pour briser la corde d'un nanotube de carbone à simple paroi (SWCNT : Single Wall Carbon Nanotube).

La déformation maximale de SWCNT à la rupture tend vers 5.3 % [Yu MR 2000]. Des mesures semblables sur les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT : Multi Wall Carbon Nanotubes) montrent que la déformation de rupture est d'environ de 12 %. [Yu MF 2000]. [GOUMRI 2017].

I.7.2 Propriétés thermiques

De même que pour les propriétés électroniques, l'unidimensionnalité des nanotubes laisse espérer des propriétés thermiques originales. Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour environ (10^3 à $300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Le plan de graphène possède une conductivité comparable, mais le graphite présente des propriétés moindres dues à l'anisotropie. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être grande le long de l'axe du nanotube. [Lassagne 2006]

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme les nanotubes est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multi-feuillets. Leur conductivité est grande, mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube mono-feuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite. [Izard 2004]

L'étude des propriétés thermiques des nanotubes est un domaine assez peu exploré, en partie à cause des difficultés expérimentales. Des études sont encore nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes, en particulier dans le domaine des hautes températures, où les données expérimentales sont quasiment inexistantes. [Izard 2004] Les matériaux carbonés sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité

thermique. C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire [Ruoff 1995] pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques de nanotubes, qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées.

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de (1800 à 6000 W.m⁻¹.K⁻¹) pour un fagot isolé et à température ambiante. [Hone 1999] Des valeurs aussi élevées sont imputées à un libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons (de l'ordre de 100 nm). Une valeur de (6600 W.m⁻¹.K⁻¹) fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante, [Berber 2000] ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé. [Marcoux 2002]

1.7.3 Propriétés optiques

Par ailleurs, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés optiques intéressantes. En effet, le matériau le plus noir jamais conçu par l'homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs l'Université Rice autour du professeur Pulickel Ajayan ; avec un indice de réflexion de 0,045%, il est 30 fois plus sombre que le carbone, ce qui lui permet d'absorber 99,9 % de la lumière qu'il reçoit. C'est 3 fois « mieux » que ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre.

Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaires, de la communication, de l'énergie (solaire notamment), de l'observation, des colorants, etc.... De plus la photo physique des nanotubes en fait un matériau très prometteur pour la conception d'une nouvelle famille de détecteurs infrarouge. En effet, les nanotubes se comportent comme un semi-conducteur à gap direct, dont la valeur varie typiquement entre 0,1eV et 1eV, en fonction du diamètre des nanotubes et selon leur géométrie spatiale (symétrie) ou leur composition (mono- ou Multi-feuillet).

Les nanotubes présentent donc des propriétés d'absorption intéressantes dans l'infrarouge. Des chercheurs d'IBM ont indiqué avoir réussi à faire émettre de la lumière infrarouge par des nanotubes de carbone semi-conducteurs placés dans une géométrie de transistor. Les nanotubes non dopés et soumis à un champ électrique généré par une grille peuvent conduire le courant par l'intermédiaire d'électrons (tension de grille négative) ou de trous (tension de grille positive). Si on soumet en plus le nanotube à une tension drain-source (entre les deux extrémités du tube), le courant est transporté par des trous à une extrémité et des électrons à l'autre (transistor ambipolaire).

À l'endroit où ces deux types de porteurs se rencontrent (par exemple au milieu du tube si la tension de grille est nulle), il y a recombinaison de paires électron-trou et émission d'un photon. Cependant, les nanotubes restent un objet peu connu en ce que les propriétés dépendent largement

du processus de fabrication (ablation laser, dépôt en phase vapeur, conditions associées.). Malgré les grands progrès réalisés et la maturité incontestable des techniques de croissance et de manipulation, il reste nécessaire, pour chaque laboratoire utilisant des nanotubes, d'acquérir les savoir-faire technologiques de fabrication des dispositifs les mettant en œuvre et de se faire sa propre opinion expérimentale de leurs propriétés. [BELLIFA 2015].

I.7.4 Propriétés de capillarité

Le nanotube peut être considéré comme un « nanofil » creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux [Ajayan 1993], [Grobert 1999] ou bien des macromolécules comme des fullerènes [Suenaga1 2000]. Ces structures à base de fullerène appelées « peapods » ont été observées la première fois par Smith et al. [Smith 1998]

Des métallo-fullerènes (un fullerène qui possède un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure cage carbonée) peuvent être aussi encapsulés dans les (SWNT).

De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [Suenaga1 2001]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée. [Gohier 2007]

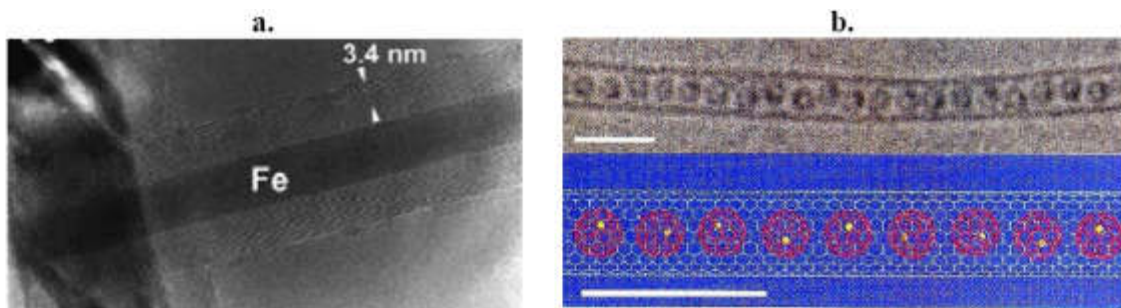


Figure I.12 a. Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999]

b. C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga1 2000]

I.7.5 Propriétés électroniques

Le lien existant entre leur structure spatiale et leurs propriétés électroniques représente une des caractéristiques importantes des NTC. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre. Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas suivants : [Mintmire 1993].

-Les nanotubes de configuration armchair (n, n) sont métalliques.

- Les tubes (n, m) avec $(n-m)$ multiple de 3 non nul sont des semi-conducteurs de faible gap.
 - Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou des isolants.
- Plus généralement, on considère que les nanotubes de configuration (n, m) sont métalliques si $n-m$ est un multiple de 3. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs. La figure I.13 résume ces résultats.

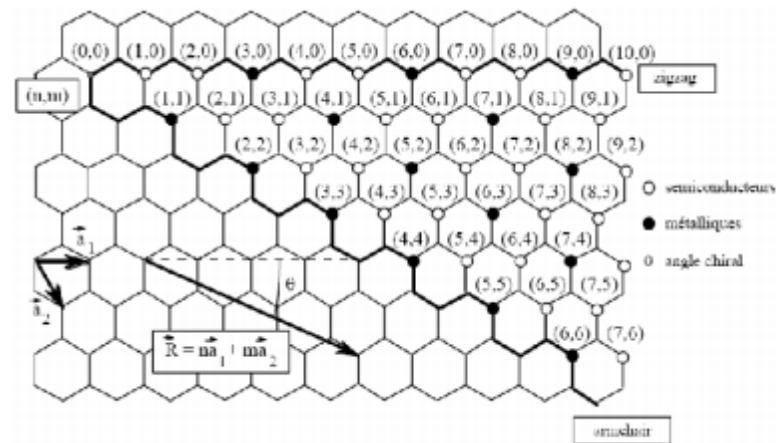


Figure I.13 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouche en fonction de leurs indices de chiralité (n, m) .

Les nanotubes de carbone peuvent supporter une forte densité de courant de $(100 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2})$ [Wei 2001] et ont une résistivité de l'ordre de $(10^{-4} \text{ }\Omega\cdot\text{cm})$ dans le cas des (MWNTs), en comparaison celle du cuivre est de $(10^{-6} \text{ }\Omega\cdot\text{cm})$. Ainsi, une des applications les plus prometteuses pour les nanotubes de carbone est l'apport de la conduction électrique dans les polymères en utilisant une très faible quantité de nanotubes tout en conservant les propriétés de la matrice polymère. [Saint-aubin 2010]

I.8 Défauts des nanotubes de carbone

Les nanotubes peuvent être considérés comme des fullerènes (les fullerènes sont des structures fermées composées de carbone trivalents formant $(n-20)/2$ hexagones et 12 pentagones.) lorsque leurs extrémités sont fermées par deux calottes hémisphériques. Pour cela, il est nécessaire d'introduire des défauts dans la structure hexagonale. La courbure positive est obtenue par la présence de pentagones figure I.14 Il faut ainsi six pentagones à chaque extrémité, soit douze au total, pour satisfaire la condition de fermeture (condition bien connue des mathématiciens sous le nom de théorème d'Euler).

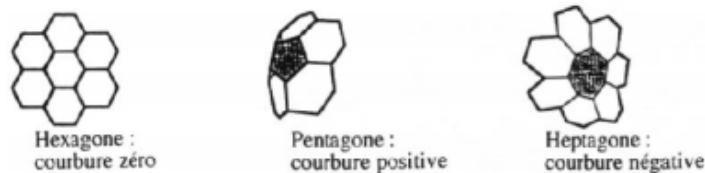


Figure I.14 Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales [Stones 1986]) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube.

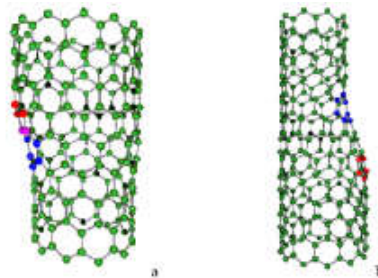


Figure I.15 Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.)

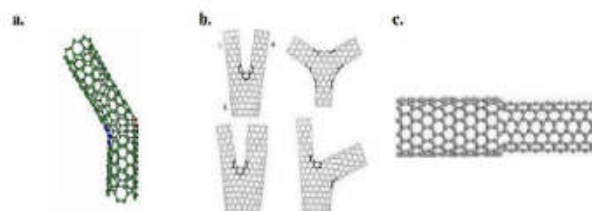


Figure I.16 Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : a. Un coude ; b. Des jonctions Y ; c. un changement de diamètre

En plus de ces défauts qu'on pourrait qualifier d'intrinsèques, il faut tenir compte d'impuretés, carbonées ou non, s'ajoutant aux nanotubes. La nature de ces impuretés dépend naturellement du mode de synthèse des nanotubes : [Marcoux 2002]

1. Lorsqu'un catalyseur métallique est employé dans la synthèse on le retrouve dans l'échantillon brut. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est le plus souvent sous forme de particules nanométriques (rendant difficile une séparation par filtration ou centrifugation) et recouvert de plusieurs feuillets graphitiques (rendant peu efficace une élimination par oxydation).

2. Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des particules de graphite et du carbone amorphe plus ou moins structuré. Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du (C60) ou des hydrocarbures poly-aromatiques. [Marcoux 2002]

I.9 Applications des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone et Grâce à Leur dimension nanométrique et leurs propriétés spécifiques sont des matériaux très intéressants du point de vue des applications. De par leur très important facteur de forme, ils sont d'excellents émetteurs d'électrons sous faible champ. Cela intéresse particulièrement l'industrie des écrans plats. Ils peuvent stocker une quantité importante d'hydrogène et intéressent donc l'industrie des batteries.

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]

Nous verrons par la suite que leur rigidité, leur grande flexibilité et leur très faible diamètre les nanotubes de carbone sont utilisés comme pointes dans les microscopies à force atomique, de plus, sous forme de fibres macroscopiques. [Bernard 2007]

I.9.1 Pointes AFM

La microscopie électronique projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. 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, 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. [Gohier 2007]

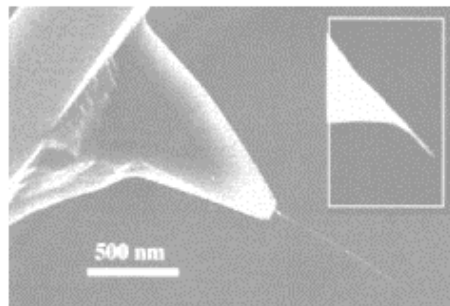


Figure I.17 NTC à l'extrémité d'une pointe. [Gohier 2007]

Les images obtenues à l'aide d'un (NTC) en guise de pointe affichent une meilleure résolution qu'avec une pointe conventionnelle à base de silicium [Guo 2004], [Stevens 2000]. 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. [Gohier 2007]

I.9.2 Fibres à base de (NTC)

La réalisation de fibres en (NTC) possédant des propriétés mécaniques se rapprochant au maximum de celle du (NTC) individuel intéresse au plus haut point la communauté scientifique. Le premier défi dans ce domaine a été d'« assembler » les (NTC) sous forme de fibres macroscopiques. Une avancée majeure dans ce domaine a été effectuée en 2000 par Vigolo et al [Vigolo 2000] qui ont confectionné les premières fibres (d'un diamètre de $15\mu\text{m}$) de (SWNT) alignés et intégrés dans une matrice polymère. Le procédé utilisé par Vigolo et al, a été amélioré depuis et a permis de fabriquer des fibres composites de 100 mètres de longueur. [Dalton 2003]

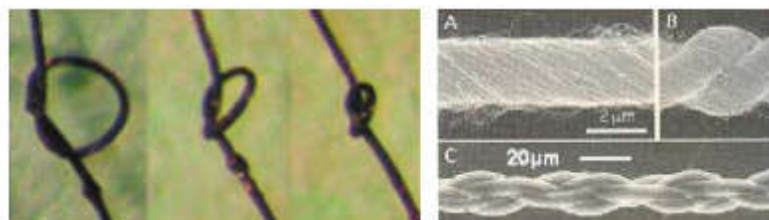


Figure I.18 a. Fibres composites à base de (SWNT) [Vigolo 2000]

b. (A~C) Fibres et tresses à partir de (MWNT). [Zhang 2004]

Les valeurs restent cependant un ordre de grandeur inférieure aux valeurs mesurées sur des (NTC) individuels (4,2 GPa pour Kumar et al.) [Kumar 2002]. Les propriétés de conduction électrique sont néanmoins plus intéressantes pour les fibres constituées uniquement en (NTC).

Ces fibres conductrices, possèdent une résistance cinq fois supérieure à celle de la soie d'araignée, cette résistance est une propriété recherchée dans les textiles de protection comme les casques, les gants, les vêtements, de manutention ou les gilets pare-balles. [Gohier 2007]

I.10 Risques et préventions

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]

Les nanotubes de carbone ont été au cœur de nombreuses études toxicologiques ces dernières années. Le risque représenté par ces nanoparticules est en cours d'évaluation. La définition « mathématique » du risque est la valeur moyenne des conséquences d'évènements affectés de leur probabilité. D'un point de vue industriel, le risque est défini comme l'existence d'une probabilité de voir un danger se concrétiser, dans un ou plusieurs scénarios, associée à des conséquences dommageables sur des biens ou des personnes. En d'autres termes, le risque est la multiplication de l'intensité du danger potentiel par la probabilité que celui-ci intervienne, à savoir l'exposition à celui-ci. [Maxime 2013].

Le danger est la propriété par laquelle une substance, un objet, une activité, etc..., présente un potentiel d'effets néfastes ou nuisibles. L'exposition est une mesure quantitative de la portée d'un danger donné. C'est la probabilité d'occurrence de ce danger. Pour qu'une personne soit exposée, il faut que le danger soit présent dans une certaine quantité (même très faible). Si les nanotubes de carbone suscitent l'inquiétude des chercheurs, c'est principalement à cause de leur grand facteur de forme qui conduit entre autres au parallèle avec le comportement des fibres d'amiante.

Lorsqu'elles pénètrent le corps humain, les fibres d'amiante peuvent causer l'apparition de pathologies affectant les poumons, la cavité abdominale ou encore l'enveloppe du cœur. Ceci résulte d'une part, de la toxicité directe des fibres longues et d'autre part, de la toxicité indirecte d'oxydants et d'enzymes produits par les macrophages de l'organisme, suite à une phagocytose incomplète de ces mêmes fibres. La cancérogénicité des fibres longues avait été mise en avant dès 1977 par Stanton et al avec un effet de plus en plus prononcé à mesure que le diamètre des fibres décroît. [Stanton et al 1978].

I.11 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. CarbonNanotechInc (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.12 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. On notera également que la voie de synthèse par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD est plus prometteuse connaît un grand succès. Il permet de réaliser la croissance des (NTC) de manière localisée et orientée perpendiculaire au substrat.



Dans une seconde partie, nous avons vu les différentes propriétés d'un nanotube de carbone. On notera également que la structure géométrique du nanotube a une grande influence sur ses propriétés électroniques. 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

Nano-composite

(Polymère/CNTs)



II.1 Introduction

Les matières plastiques sont de nos jours tellement présentes dans notre environnement quotidien qu'on en oublie presque que la notion de macromolécule n'existe que depuis 1920. La production industrielle des matières plastiques à grande échelle a commencé seulement après la seconde guerre mondiale et n'a cessé d'augmenter depuis, produisant ainsi (1.5 millions) de tonnes en 1950 contre (245 millions) en 2005. Néanmoins, (81%) de cette production est dédiée à six polymères d'usage courant (PE, PP, PVC, PS, PET, PUR).

Le reste de la production est consacrée à d'autres matières plastiques dites à haute valeur ajoutée. Ces matières présentent des propriétés exceptionnelles permettant des emplois spécifiques à contraintes particulières. Dans cette famille de matières plastiques à haute valeur ajoutée on trouve des homopolymères comme le (PTFE) ou le poly-para-phénylènetéréphtalamide. Enfin, l'ajout de charges à une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux composites avec des propriétés particulières. Récemment, une nouvelle classe de matériaux présentant de nouvelles propriétés a vu le jour. Ces derniers sont appelés nano-composites (NC).

Dans cette partie, on introduira les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nano-composite à matrice polymère et à renforts de (NTC). Enfin, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nano-composites à base (polymère / NTC).

II.2 Généralités sur la structure des polymères

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.

La structure de la macromolécule est définie par la composition chimique du monomère, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques (l'architecture). En général, les polymères sont formés à partir des 9 éléments chimiques suivants : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor, le silicium, le phosphore, le soufre et le chlore. [Kau 2001]

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 constitutionnels. [REACH 2011].

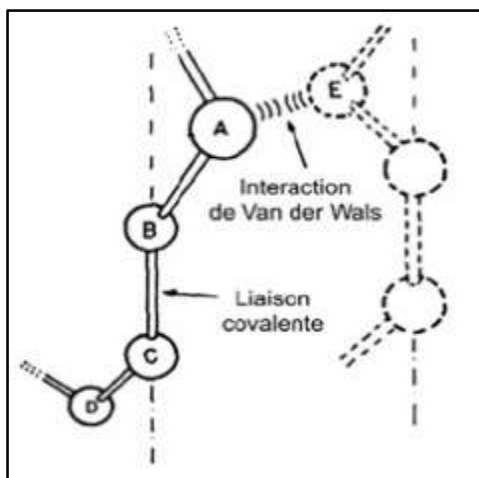


Figure II.1 Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]

Tableau II.1 Structures chimiques de quelques polymères. [Zidour 2012]

Type de polymère	structure chimique	Domaine d'utilisation
(PE) polyéthylène	$H_2C=CH_2$ $\left[-C(H_2)-C(H_2)- \right]_n$	C'est le matériau d'emballage par excellence. Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons,
(PP) polypropylène	$H_2C=CH$ CH_3 $\left[-C(H)-C(H)CH_3- \right]_n$	C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie. Bouteilles rigides, intérieures de lave vaisselles, cordes
(PVC) Le polychlorure de vinyle	$H_2C=CH$ Cl $\left[-C(H)-C(H)Cl- \right]_n$	Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
(PTFE) Le polytétrafluoroéthylène	$F_2C=CF_2$ $\left[-C(F)-C(F)- \right]_n$	Tuyaux, joints et raccords. Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents
(PS) Le polystyrène	$H_2C=CH$ Ph $\left[-C(H)-C(H)Ph- \right]_n$	emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents.
(POE) Le polyoxyde d'éthylène	$H_2C-O-CH_2$ $\left[-C(H_2)-O-C(H_2)- \right]_n$	On l'utilise en cosmétique
(PMMA) Le polyméthacrylate de méthyle	$H_2C=C$ CH_3 O_2C-OCH_3 $\left[-C(CH_3)-C(O_2C-OCH_3)- \right]_n$	Plaques pour vitres, globes feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
(PA) Les polyamides avec l'exemple du nylon	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ $\left[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO- \right]_n$	On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.



II.3 Classification des polymères

La classification des polymères peut se faire en adoptant un point de vue physique ou chimique. Ils peuvent donc être classés suivant des critères tels que : L'origine, L'architecture ou Les propriétés du matériau.

II.3.1 Classification suivant l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

–Les polymères naturels

Ils sont très nombreux et existent dans la nature. On les divise généralement suivant leur provenance végétale, animale ou minérale.

–Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)

Leur constituant de base est d'origine naturelle mais ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères.

–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. [Zidour 2012].

II.3.2 Classification en fonction de l'architecture

Il existe deux types de polymères : Les homopolymères et Les copolymères.

II.3.2.1 Les homopolymères

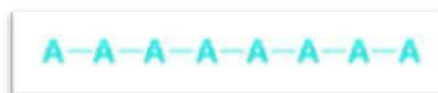
Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.



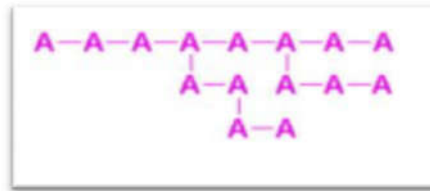
Figure II.2 Présentation chimique d'homopolymère.

Il existe différents types d'homopolymères :

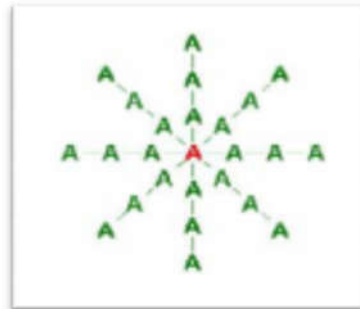
– Les homopolymères linéaires (linear).



– Les homopolymères branchés (branched).



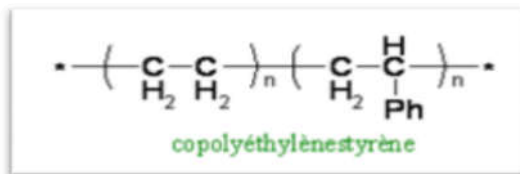
– Les homopolymères tridimensionnels (crosslinked).



Où (A) est l'unité de l'homopolymère.

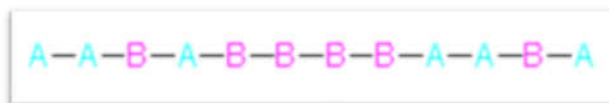
II.3.2.1 Les copolymères

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition.

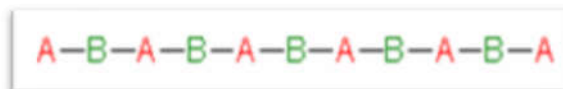


Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

- le mode statistique.



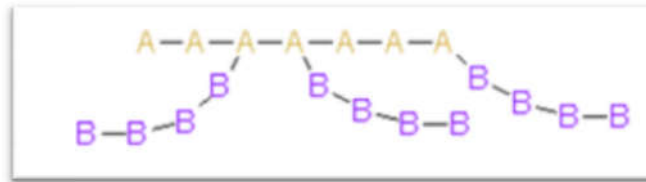
- le mode alterné.



- le mode séquencé.



- le mode greffé.



Ou (A) et (B) seront deux unités différentes du copolymère.

Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents. La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler. [Zidour 2012].

II.3.3 Classification suivant les propriétés

II.3.3.1 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 à matrice métallique. Ce 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 2012]

II.3.3.2 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.3.3.3 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 de la structure. Les polymères organiques sont choisis 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]

II.3.3.3.1 Les matrices thermoplastiques (TP)

L'emploi de ces matrices s'est développé à partir des années 1970. Ils se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible et ces polymères sont recyclés par simple chauffage. Ils sont de loin les plus employés du fait de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle. [Menail 2009] Les principales matrices TP utilisées (possédant tous une tenue en température supérieure à (100 °C) sont les suivantes :

- Polyamide (PA) : tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
 - Polytéréphtalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité.
 - Polycarbonate (PC) : tenue au choc.
 - Polysulfure de phénylène (PPS) : résistance à l'hydrolyse.
 - Polyoxyméthylène (POM) : bonne tenue à la fatigue.
 - Polysulfure (PSU et PPS) : bonne stabilité chimique, peu de fluage, tenue au chaud.
 - Polypropylène (PP): peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.
- De plus en plus, on utilise des thermoplastiques (tenue thermomécanique est de l'ordre de 140°C), en particulier les suivants: - Polyamide-imide (PAI); - Polyéther-imide (PEI); - Polyéther-sulfone (PES); - Polyéther-éther-cétone (PEEK).

II.3.3.3.2 Les matrices thermodurcissables (TD)

Les composites à matrice thermodurcissable représentent 70% des composites utilisés en Europe. Pour les besoins de grandes consommations donc de gros volumes (90 tonnes en France et 600000 tonnes aux états unis), ces résines sont très utilisées pour des raisons de prix et de facilité de mise en œuvre. Ils sont formés de macromolécules orientées selon un réseau tridimensionnel et polymérisent selon la forme souhaitée par une transformation irréversible, qu'il est très difficile à rompre, sinon par l'apport d'une importante quantité de chaleur. Cette caractéristique confère à ces résines de meilleures performances thermomécaniques. Ces polymères ne sont pas recyclables, et ce phénomène pose un problème, qui n'a pas encore de solution fiable. [Menail 2009].



II.3.3.3 Elastomères

Les élastomères, sont fortement répandus dans le domaine de l'industrie. La multiplicité des utilisations des élastomères provient de caractéristiques mécaniques très intéressantes :

– Capacité à subir de grandes déformations sous faible compressibilité.

– Capacité à dissiper de l'énergie, phénomène qui permet d'obtenir des propriétés d'isolation vibratoire et acoustique.

Le préfixe "élasto" rappelle les grandes déformations élastiques possibles, tandis que le suffixe "mère" évoque leur nature de polymères, et donc leur constitution macro moléculaire. A l'état brut, le caoutchouc n'a guère de possibilités d'emploi pratique. Pour obtenir un produit présentant de meilleures propriétés mécaniques, le caoutchouc brut doit subir un traitement chimique appelé vulcanisation : ce procédé consiste à malaxer du caoutchouc brut, à y ajouter du soufre et à chauffer le mélange. L'ensemble se transforme en un matériau élastique, stable dans une gamme de température beaucoup plus large, et résistant au fluage sous contrainte. Ce procédé de vulcanisation, fut découvert accidentellement par Goodyear en 1839. [Sawi 2010]

On citera quelques exemples de matière élastomère :

- le polyisoprène (caoutchouc naturel)
- le polybutadiène (caoutchouc artificiel)
- le polychloroprène (néoprène).

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la définition des polymères amorphes et semi-cristalline.

II.4 Structures moléculaires des polymères solides

A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance.

II.4.1 Structure amorphe et cristallin

Il n'existe pas d'ordre à longue distance dans l'architecture globale du polymère. Ils peuvent être représentés schématiquement par une structure de pelote statistique. Comme dans le cas des verres, on peut définir pour les polymères amorphes une température de transition vitreuse correspondant au changement d'état entre un matériau dit caoutchoutique (mou et visqueux à haute température car le glissement les unes par rapport aux autres des chaînes macromoléculaires liées par des liaisons faibles est facile) et un matériau dit vitreux (dur et cassant à basse température).



II.4.2 Structure semi-cristalline

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelle cristalline, séparées entre elles par une phase amorphe. Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps. [Haudin 1995], [Nitta 1999]

II.5 Les nano composites et différences avec les composites « classiques »

Les nano composites (NTC/Polymère) font l'objet d'une littérature très abondante. [Yam 1995], [Tho 2001], [Rak 2001], [Lau 2002], [Pet 2003], [Pop 2004], [Tho 2005], [Col 2006].

Ils sont également composés 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 nano charges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nano sphères).

Les (NC) présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface inter faciale entre les nano charges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les (NC) ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les (NC) présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques. [Penu 2008]

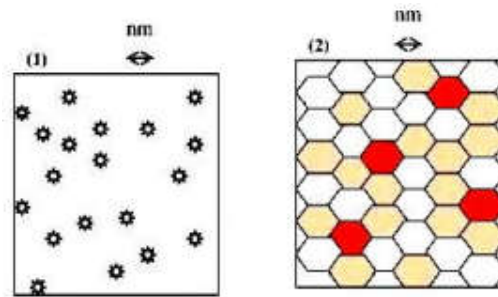


Figure II.3 Définition morphologique de nano composites :

- (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre
- (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en taille caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres.

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

Propriétés améliorées	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité) -Barrière aux gaz. -Retardateurs de flammes. -Expansion thermique. -Conductivité thermique. -Résistance chimique. -Renforcement. 	<ul style="list-style-type: none"> -Augmentation de la viscosité (processabilité). -Difficultés de dispersion. -Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.

II.5.1 Classification des nano composites

On peut appliquer l'ancienne classification des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas (200 à 300°C), alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à (600°C) pour une matrice métallique et jusqu'à (1000°C) pour une matrice céramique. [Zidour 2012]

II.5.1.1 Classification selon la matrice

1) Nano composites à matrice organique ou polymère : les températures de fabrication varient entre 200 0C et 300 0C, matériaux sont très développés du fait de maîtrise de processus de fabrication.

2) Nano composites à matrice métallique : les températures de fabrication atteignent les 600 0C, les processus de fabrication sont inspirés de la métallurgie

3) Nano composites à matrice céramique : les températures dépassent les 1000 0C.

Pour Les premiers composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile. [Haddou 2017]



II.5.1.2 Les composites à matrice métallique

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés (MMCs) (metal-matrix composites) se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

II.5.1.3 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]

II.5.2 Propriétés des nano composites (polymère/NTC)

Les propriétés macroscopiques des matériaux composites dépendent de la nature des constituants, de leur arrangement spatial et de la qualité de l'adhésion entre constituants. Des modifications supplémentaires de comportement peuvent également apparaître quand on s'intéresse aux particules renforçant et de tailles nanométriques. Dans cette section nous allons citer les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des nano composites.

II.5.2.1 Comportement mécanique

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nano composites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans une matrice polymère. A la lecture de cette bibliographie, deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés par l'apport des nano feuillets. Nous allons décrire l'évolution de ces deux paramètres géométriques. [Junior al 2012].

II.5.2.2 Comportements thermiques

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de (40%) de la conductivité thermique d'une résine epoxy ou du polyuréthane chargée à (0,5%) en masse de (CNTs). [Cai 2008], [Wang 2009]

II.5.2.3 Propriétés mécaniques

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères ne tient pas uniquement aux excellentes propriétés des nanotubes. En effet, la liaison inter faciale entre les charges et la matrice ainsi que la dispersion des charges sont également à prendre en compte. Ainsi la



contrainte à la rupture peut être diminuée par la présence de défauts associés aux agglomérats de nanotubes [Andrews 2002]. La résistance à la rupture de ces composites est améliorée lorsque la matrice et les charges possèdent une énergie inter faciale 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].

Avec ce même taux de charge une augmentation de (214%) du module d'élasticité est observée dans une matrice polyamide [Liu 2004]. Dans une matrice polyéthylène une amélioration de (89% et 56%) respectivement du module d'Young et de la contrainte à la rupture peut être observée à (10%) de charges. [Xiao 2007]

II.5.2.4 Evolution du comportement à la rupture des nano composites lamellaires

Tout comme pour la rigidité, le comportement à la rupture des nano composites est fonction de l'état de dispersion des nano charges, comme le montrent les résultats des travaux réalisés par Grgur et al [Gergur, al 2012].

Ils étudient l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de magadiite (phyllo silicate naturel), pour différents états d'intercalation et d'exfoliation dans une matrice poly époxy. Leurs résultats présentent l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de nano charges pour une morphologie exfoliée montre un accroissement linéaire pour de faibles taux de nano charges (<5% en poids), puis une stabilisation pour des taux supérieurs.

Une étude similaire, effectuée sur un poly imide/argile nano composite [Chiang 1978] montre la même évolution, et même une chute des propriétés à la rupture pour des taux de nano charges supérieures à 5% en poids. Ce comportement, similaire à celui observé pour l'évolution de la rigidité en fonction du taux de nano charges, est aussi expliqué par l'agglomération des feuillets, et donc une proportion de feuillets intercalés plus importante. L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères est observée si les feuillets se présentent sous forme unitaire, c'est-à-dire si l'état de dispersion (exfoliation) est achevé. Cela permet la conservation d'un facteur de forme élevé et d'une dimension de particule nanométrique. [Haddou 2017]

II.5.2.5 Propriétés barrière à la migration de petites molécules

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nano composites afin d'augmenter les propriétés barrière ont été réalisées par Yano et al [Shirakawa 1994], [Chen2003]. En introduisant un faible pourcentage en poids de nano charges lamellaires dans une matrice poly imide, la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau a été fortement diminuée jusqu'à 10 fois par rapport à celle du polymère.

D'après la littérature les conditions qui permettent l'augmentation des propriétés barrière sont l'exfoliation, la conservation du facteur de forme, l'orientation préférentielle des feuillets mais aussi les interactions possibles [Green 1910].

Toutefois, à cause de sa friabilité, de sa faible capacité à plier et de sa faible résistance à l'abrasion, il est inadéquat pour de nombreuses applications. De plus, l'indium se fait rare et son coût s'en trouve en conséquence augmenté. Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde d'indium-étain, tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les téléphones cellulaires. Canestraro et al [Canestraro 2006], ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de (NTC) dans un film de poly-3-hexilthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques.

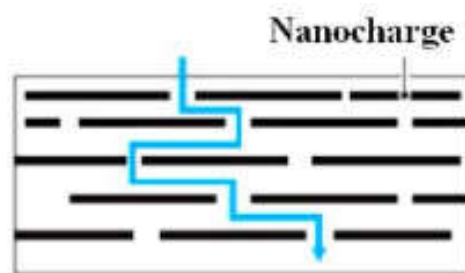


Figure II.4 Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nano composites.

L'orientation des feuillets exfoliés est donc un critère indispensable qui soulève la question du contrôle de l'orientation lors de la mise en forme du matériau. [BOUABIDA 2017].

II.5.3 Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère

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]

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 [Gao 2005]. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des (CNTs) à l'intérieur de la matrice. De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à



l'interface [Wei 2006], [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.

II.5.4 Techniques de mise en œuvre

Les méthodes d'élaboration des nano composites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toutefois par le type de phase organique et par le traitement à effectuer ensuite : traitement thermique, élimination du solvant éventuel.

II.5.4.1 Polymérisation in situ

La fabrication de (NC) par un procédé de polymérisation in situ est divisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents. Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation. Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide) :

Le premier avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants qui sont coûteux et difficiles à éliminer. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion notamment grâce au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité. [Penu 2008]

II.5.4.2 Mélange en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère.

D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [Theng 1979], ce qui favorise la formation du nano composite. Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du poly oxyde d'éthylène [Aranda 1992], [Wu 1993], [Choi 2001] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles. [Anthony 2006].

II.5.4.3 Mélange à l'état fondu

Cette méthode est la plus simple. Dans ce cas, le polymère et les nanotubes sont incorporés, dans une extrudeuse chauffée. Le cisaillement apporté par la rotation des vis est l'élément déterminant dans la qualité de la dispersion des charges. Les (NTC) peuvent ainsi circuler au sein du polymère fondu. Des nano composites à base de polyéthylène, polypropylène, polyamide, polycarbonate, polyéthylène téréphtalate, polylactide, poly méthacrylate de méthyle et autres polymères thermoplastiques ont été obtenus par cette méthode. [Aubry 2009]. L'inconvénient de cette méthode est que la viscosité augmente considérablement avec le taux de (NTC) [Lee 2008].

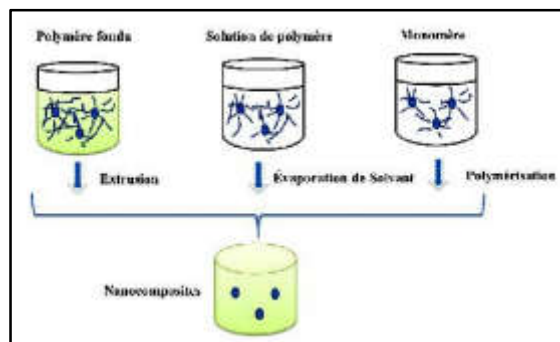


Figure II.5 Méthodes d'élaborations des nano composites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ [Althues et al 2007]

La mise en forme de matériaux composites à matrice polymère, nécessite la mise en place de procédés très précis afin d'obtenir un matériau de qualité. En effet, la synthèse d'un polymère thermodurcissable s'avère plus complexe que celle d'un thermoplastique. Le second paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion des renforts au sein de la matrice. La dispersion des renforts est certainement l'étape fondamentale du procédé de fabrication de composites.

II.5.5 Dispersion des renforts

II.5.5.1 Utilisation des ultrasons

L'usage des ultrasons, est une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine [Xiong 2006], [Sluzarenko 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 soumise aux ultrasons durant (1 heure).

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.



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]

Les 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 [Lu 1996], [Gu 2008] 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.5.5.2 Dispersion mécanique par tri cylindre

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

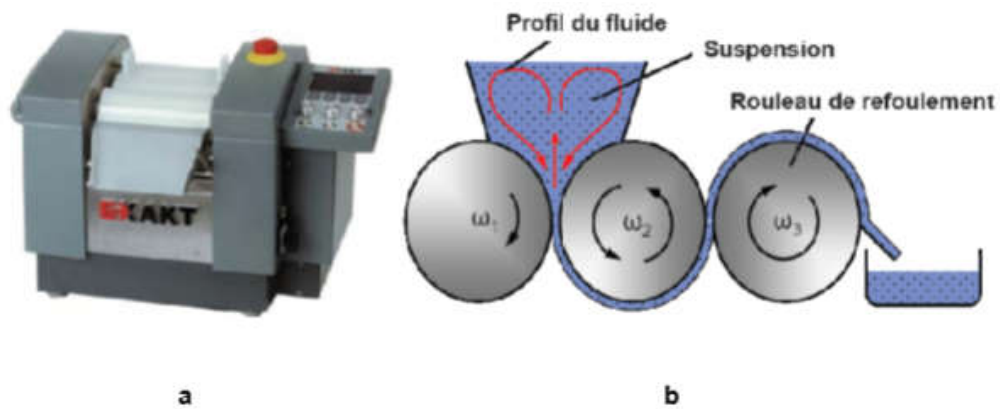


Figure II.7 a) TricylindreExakt 80E (Source : ExaktVertriebsGmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TU Braunschweig, Allemagne).[Bozlar2009].

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison déformations 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]

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

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. Ce procédé a été récemment utilisé par les membres de l'équipe de K. Schulte à Hambourg [Goj 2004] et celle de Thostenson à Virginia Tech. (USA) [Tho 2005] pour disperser des (NTC) dans des polymères époxyde.

II.5.6 Application des nano composites dans le domaine de Génie civil

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nano poudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine.



L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes.

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction. Une des réalisations exceptionnelles touche le secteur des matériaux cimentaires. Un nouveau procédé basé sur les nanotechnologies permet en effet le remplacement de la fumée de silice, une ressource peu accessible employée dans les bétons haute performance. « La nano poudre de verre ou nano silice provenant des déchets recyclés est transformée en fine poudre, explique le professeur Arezki Tagnit-Hamou de l'Université de Sherbrooke. « Les nano sphères contenues dans la poudre de verre densifient le béton, le rendant encore plus résistant et moins perméable. »

Une avenue qui laisse présager un bel avenir pour cette ressource, quand on sait que la production de béton dans le monde dépasse les quatre milliards de mètres cube par année et constitue la matière la plus utilisée sur la terre après l'eau. [TAGRARA 2015].

II.6 Conclusion

Les nano composites, à l'image des nanotechnologies plus généralement, suscitent de nombreux espoirs du fait de leur potentiel et d'un certain engouement médiatique. Les nano composites présentent des avantages face aux composites classiques :

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.

- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible, permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface. La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nano composites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques.

Chapitre III

La 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 [Almeida 1994]. Et pour des taux plus élevés de la porosité [Yokota 1978], [Yoshida 1986], [Tang 1987], [Bowles 1992], [Costa 2001], 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 [Gauthier 2017], [Ledru 2009].

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. C'est le cas exemple, des zéolites – des céramiques cristallines dotées de pores d'une taille inférieure à 2nm – qui sont utilisées comme catalyseurs dans l'industrie chimique. Une autre propriété rechercher c'est l'allégement des structures, c'est l'une des voies ou l'industrie aéronautique s'est engagée en faisant appel à des matériaux plus légers des matériaux poreux, d'où une diminution du besoin énergétique pour remplir les mêmes fonctions [Heyvaert 2015]. Pour mieux cerner la compréhension du phénomène de la porosité dans les matériaux, nous avons consacré ce chapitre aux matériaux poreux et porosité.

III.2 Milieux poreux

Un milieu poreux est constitué par une matrice solide qui peut être, consolidée quand l'espace poreux est creusé dans la matrice solide. Dans ce cas, la matrice solide compacte ne peut pas se diviser en grains ou fibres (roches calcaires, béton, grès, argiles, bois, céramiques, poudres frittées, tissus végétaux et animaux...), non consolidée (granulaire) la phase solide est formée d'un empilement de grains ou de fibres non soudés entre eux (graviers, sables, limons, billes de verre et d'acier, matériaux divers...). Et de petits espaces de vide ou de cavités appelés pores, remplie de fluides et peuvent être connectés ou non. D'une manière générale on distingue deux types de porosité [Franck 2007], la porosité d'interstices et la porosité de fissure. La porosité d'interstices (figure, 1a) représente les vides autour des particules solides plus ou moins liées les uns aux autres. Tandis que la porosité de fissure correspond à des fractures, fissures dans le matériau (figure, 1b). Dans ce chapitre on s'intéresse exclusivement à la porosité d'interstices.

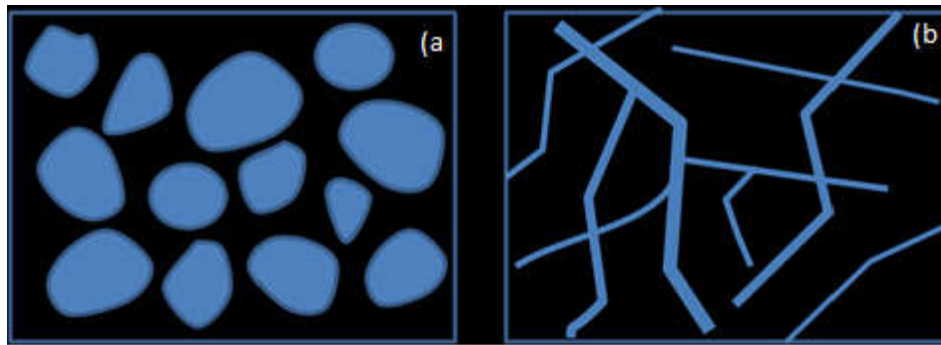
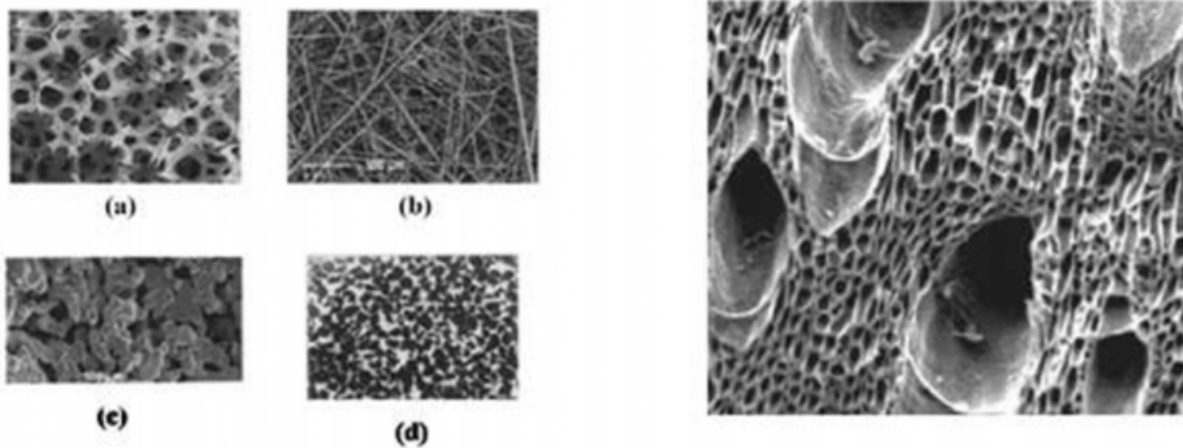


Figure III.1 (a) la porosité d'interstice, (b) la porosité de fissure [Franck 2007]

III.3 Les matériaux poreux (interstices)

Les matériaux poreux, comme son nom l'indique son composé d'atomes liés les uns aux autres de façon à former des interstices, ils se rencontrent quasiment partout autour de nous [Oukhlef 2011], que ce soit dans la matière vivante (peau humaine, cartilage, os, ...), inerte (sols, couches sédimentaires, roches, ...) ou industrielle (bétons, ciments, poudres, textiles, ...).



Divers types de milieux poreux

Micrographie d'un morceau de bois

- (A)mousse métallique,
- (b) matériaux fibreux,
- (c) matériaux céramique,
- (d) sable.

Figure III.2Exemples de matériaux poreux. [Oukhlef 2011]

Les propriétés des matériaux poreux sont gouvernées par : le nombre, la distribution de la taille et la forme des pores ainsi que par leurs connectivités.

(International Union of Pure and Applied Chemistry) (IUPAC) a procédé à une classification des pores en fonction de leur taille : [Everett 1972] Les microporeux (diamètres des pores inférieurs à 2 nm), Les méso poreux (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm), les macroporeux (diamètres des pores supérieurs à 50 nm), Les nano poreux sont les micros et méso poreux. D'une manière générale, les matériaux poreux sont définis principalement par des invariants

macroscopiques et microscopiques tels que la porosité, la perméabilité, la tortuosité, la surface spécifique et la distribution de tailles de pores.

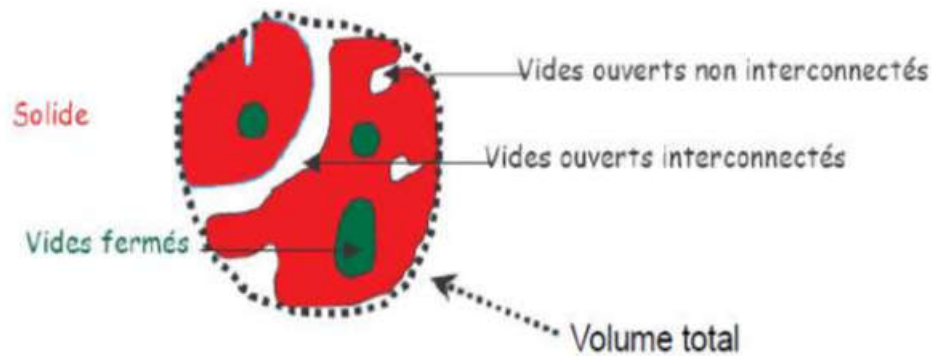


Figure III.3 Schématisation d'un milieu poreux

III.3.1 Porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique comprise entre 0 et 1 (ou, en pourcentage, entre 0 et 100 %), qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat.

La porosité est aussi une valeur numérique définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux :

$$\varphi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (3.1)$$

où : φ est la porosité,

V_{pores} le volume des pores,

V_{total} le volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores.

III.3.2 Perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux, notée k , caractérise l'aptitude de se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient pression. Cette constante caractéristique d'un milieu poreux, dépend de la forme des grains, de la porosité et de la connectivité des pores [Robinet 2008] [Saouli 2013]. Donc, indépendante des caractéristiques du fluide. Elle représente le volume de fluide traversant en une unité de temps, sous l'effet d'une unité de gradient de pression une unité de section orthogonale à la direction d'écoulement. Elle s'exprime en cm^2 les dimensions du carré de la taille moyenne des pores :

Exemples :	-	pour les grés	$5 \cdot 10^{-12} \leq k \leq 3 \cdot 10^{-8} cm^2$
	-	Pour les sols	$3 \cdot 10^{-9} \leq k \leq 10^{-7} cm^2$

III.3.3 Tortuosité

Cette notion permet de rendre compte de la complexité du chemin parcouru par le fluide dans le milieu poreux. Comme son nom l'indique, la tortuosité T traduit le caractère sinueux du chemin qu'emprunte une particule fluide pour traverser le milieu poreux. Elle est définie par le ratio entre la longueur réellement parcourue L_p à travers l'échantillon et la longueur L de cet échantillon.

$$T = \frac{L_p}{L} \quad (3.2)$$

On trouve également dans la littérature la définition $T = (L_p/L)^2$ (3.3)

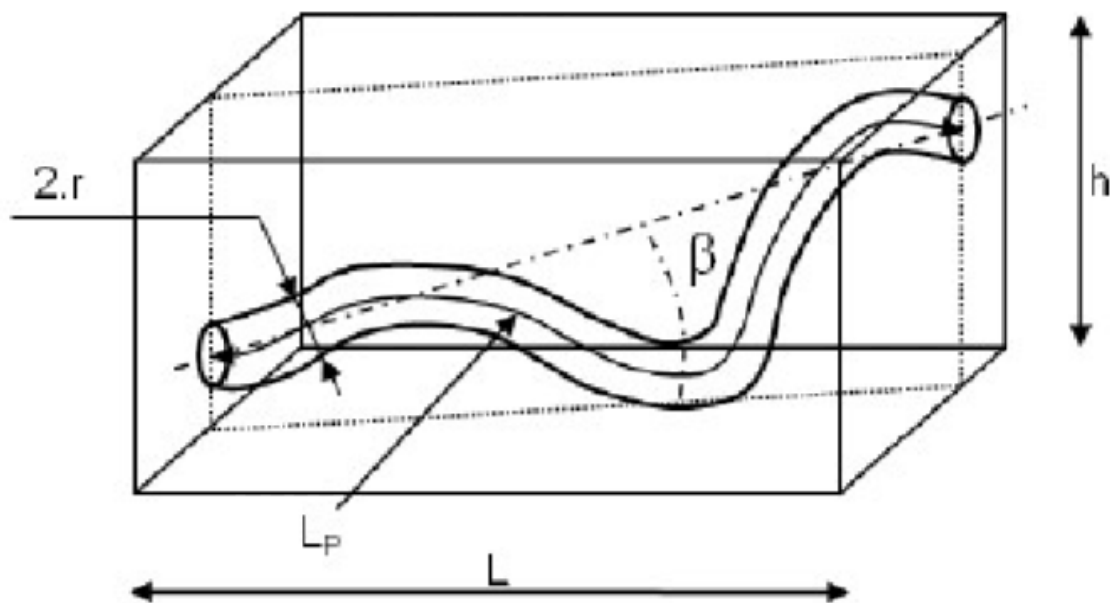


Figure III.4 Définition des paramètres géométriques de la tortuosité et de l'orientation d'un pore [Malvault 2013]

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

Lorsque la forme d'un pore varie le long de son parcours, la plus petite section définit une striction. Ces contractions conditionnent l'écoulement des fluides à seuil d'écoulement, quelle que soit l'origine de ce seuil (pression capillaire, adsorption isotherme, thermo-porosimétrie, ...), car ce sont les petits diamètres qui contrôlent l'écoulement dans le pore-percolant.

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)



du solide. Elle s'exprime respectivement en $L2/L3$ ou en $L2/M$. C'est un des principaux facteurs des actions physicochimiques d'interface (pore/matrice) fluide/grain (phénomènes d'adsorption). La surface spécifique croît fortement lorsque le diamètre des grains diminue. Cette surface de contact est le lieu des échanges thermique, chimique, électronique, de l'adsorption, du mouillage, etc., entre le fluide et la matrice, d'où l'intérêt de la maximiser dans un volume restreint. Plus la microstructure est petite, plus La surface spécifique est grande.

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 [Martys 1999].

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 $R1$ et $R2$. La courbure moyenne de l'interface sur l'ensemble de l'échantillon s'écrit sous la forme suivante :

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \quad (3.4)$$

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 :

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{R_1} \cdot \frac{1}{R_2} \right\rangle \quad (3.5)$$

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...) [Jaffel 2006].

III.4 La caractérisation de la porosité

La variété des méthodes d'évaluation de la porosité est liée à la diversité des matériaux poreux et aux objectifs de chaque approche. Ainsi, dans l'étude d'un adsorbant ou d'un matériau utilisé dans la catalyse, une mesure de la surface spécifique, par exemple, peut être privilégiée. Par contre, si l'objectif concerne le contrôle de la taille des pores, les méthodes de détermination de la distribution de taille seront une préférence [Félix 2012].

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

La porosimètre à l'eau est une technique reposant sur l'exploitation de pesées d'un échantillon de matériau poreux à différents états hydriques. Cette technique simple permet notamment de mesurer la porosité totale accessible à l'eau, le volume apparent d'un échantillon et la saturation en eau. Grâce à la taille des molécules d'eau, la porosimétrie à l'eau permet d'investir des pores jusqu'à 0,5 nm de diamètre (taille de deux molécules d'eau) [Gallé 2001].

III.4.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) permet d'obtenir rapidement sur les caractéristiques géométriques d'un réseau poreux pour des diamètres de pores compris entre 3nm et 800µm. Les caractéristiques déterminées sont notamment : le volume des pores accessibles au mercure, la surface spécifique, le volume introduit en fonction de la taille des cols d'accès aux pores, et la répartition en taille des cols d'accès aux pore[Frevel 1963],[Schuth 2002]. Grâce à son caractère non-mouillant, le mercure ne peut pas entrer de lui-même dans les pores d'un matériau : il faut exercer une pression afin qu'il puisse y pénétrer. Si le pore est supposé cylindrique, la relation entre pression exercée et rayon du pore considéré est donnée par l'équation de Washburn [Boher 2012]

$$P_{Hg} = \frac{2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos\theta}{r_p} \quad (3.6)$$

Avec P_{Hg} , la pression exercée sur le mercure [Pa], γ_{Hg} la tension superficielle du mercure [N.m-1], θ l'angle de contact entre le mercure et la surface du pore, et r_p , le rayon du pore considéré [m].

Connaissant le volume de mercure injecté en fonction de la pression exercée lors de la mesure PIM, il est possible de déterminer le volume cumulé de mercure introduit en fonction de la taille du col d'accès aux pores(r_p), répartition en taille de pores.

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 microtomographie

La microtomographie est une technique non destructive d'analyse 3D très récente, fournissant une image volumique de la répartition du coefficient (μ) d'absorption linéaire des rayons X [Ledru 2009]. Lorsque l'échantillon considéré est un multi matériau dont les constituants présentent des différences marquées de valeur de μ , il est possible d'extraire par segmentation une image 3D de la distribution spatiale des différents constituants. Les matériaux organiques d'une part, inorganiques d'autre part et le gaz de l'atmosphère n'ayant pas les mêmes coefficients d'absorption des rayons X, il est possible d'obtenir une cartographie 3D du réseau fibreux d'un matériau composite à renfort fibre de verre et matrice époxy [Schell 2006]. Ces mêmes travaux montrent qu'il est aussi possible d'obtenir une cartographie 3D des porosités présentes dans ce matériau. Il est alors facile de calculer le pourcentage volumique de ces interstices dans ce matériau, mais aussi d'analyser leur morphologie, leurs répartitions etc...). Cependant, cette technique reste actuellement relativement onéreuse et surtout applicable à de très petits volumes pas forcément représentatifs de la pièce, notamment en raison du très grand nombre de données générées par échantillon.

III.4.5 Diffusion de rayonnement

Cette technique n'est applicable que sur des solides dont les pores et la matrice présentent des caractéristiques (distribution de la taille et de la répartition des pores. . .) accessibles à partir de la mesure de la distribution angulaire de l'intensité du rayonnement diffusé [Mazumder 2004].

La surface du matériau est placée sous un faisceau incident d'un rayonnement électromagnétique monochromatique (rayon lumineux ou rayon X) ou de neutrons. Cette technique est particulièrement adaptée pour les pores de dimension moléculaire. Mais l'effet de la rugosité de surface, entre autres, doit être pris en compte, puisqu'elle peut avoir une influence sur la diffusion du rayonnement.

III.4.6 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 qu'elle renferme. En effet, la présence de porosité dans ces matériaux vient perturber fortement la propagation d'ondes ultrasonores. En comparant la différence d'amplitude entre le signal d'entrée et le signal de sortie, une estimation de la quantité de porosités présentes dans la pièce peut être déterminée [Mascaro 2006].

Cependant, cette technique repose sur la comparaison de l'atténuation mesurée sur la pièce par rapport à l'atténuation mesurée sur des éprouvettes étalons. On obtient ainsi des estimations sur le taux volumique de porosité et sur l'homogénéité générale des pièces (répartition de la porosité, répartition de la matrice...). En revanche, 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.

De plus, la conception et la quantification des défauts au sein des éprouvettes étalons peuvent amener quelques interrogations, car hormis la microtomographie, aucune méthode ne donne de valeur précise du taux volumique de porosité. Cela constitue par ailleurs l'objectif majeur de cette étude.

III.4.7 Pycnomètre

Elle permet de déterminer la masse volumique apparente à partir de la pénétration d'un fluide, par exemple d'un liquide, dans les pores ouverts [Wade 2015]. Le choix du liquide est primordial pour la détermination de la porosité. Si le liquide « mouille » mal le solide, il ne pourra pas pénétrer complètement dans les pores et s'il « mouille » très bien le solide, il aura tendance à pénétrer dans tous les pores accessibles à ses molécules. Dans ce cas, on peut s'attendre à une augmentation de la porosité ouverte quand la taille de la molécule sonde diminue. Cette méthode suppose que la masse volumique du liquide considéré reste constante jusqu'à la surface du solide, c'est-à-dire que l'effet d'adsorption du liquide demeure négligeable. De plus, il faut utiliser un liquide parfaitement dégazé, qui soit compatible avec le solide et, en particulier, qu'il ne provoque pas un gonflement ou une désagrégation du matériau. Dans certains cas, il est souvent préférable d'utiliser un gaz plutôt qu'un liquide [Chang 1988], [Zauer 2013]. Par exemple avec de l'hélium, on peut mesurer la masse volumique absolue du matériau. Ainsi pour les roches, la méthode repose sur les mesures séparées de la masse sèche de poudre de roche par pesée et celle de son volume au moyen d'un pycnomètre à hélium.

III.4.8 La dégradation chimique

La dégradation chimique consiste à :

- Dans un premier temps, à évaluer la densité du matériau composite. Celle-ci peut être déterminée par exemple en mesurant la poussée d'Archimède exercée sur l'éprouvette lorsque celle-ci est placée dans de l'eau distillée. La masse de l'éprouvette en gramme sera notée (m_1), et son volume en g/cm^3 ($V_{\text{éprouvette}}$) [Ledru 2009].
- Dans un second temps, le réseau fibreux du composite est séparé de la matrice soit par calcination, soit par dégradation chimique. 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 volatiliseront en même temps que la résine.

Une fois les fibres séparées de la matrice, elles sont pesées (m_2). Connaissant les densités des fibres (ρ_{fibre}) et de la matrice ($\rho_{\text{résine}}$), il est alors facile de calculer le taux volumique de porosité :

$$\frac{\%_{\text{porosité}}}{100} = 1 - \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{résine}} V_{\text{éprouvette}}} - \frac{m_2}{\rho_{\text{fibre}} V_{\text{éprouvette}}} \quad (3.7)$$

Cette technique est cependant destructive, nécessite le prélèvement d'échantillons représentatifs, et ne donne aucune information sur la répartition, ni sur la morphologie de la porosité. De plus, il est important de noter qu'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, et 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.

III.4.9 Adsorption de gaz

Cette méthode est utilisée pour caractériser la capacité de physisorption de matériaux poreux (zéolites, catalyseurs, adsorbants industriels. . .) [Sweatman 2001], [Feldblyum 2013]. Il existe plusieurs techniques de mesure de quantité adsorbée. Par exemple, on met en œuvre des méthodes volumétriques pour déterminer les isothermes en utilisant de l'azote ou bien du krypton à basse température ou des méthodes gravimétriques pour l'adsorption de vapeur à température ambiante. On peut également déterminer l'aire de la surface accessible à l'adsorption en appliquant une la méthode de condensation capillaire BJH (Barrett, Joyner, Halenda [Barrett 1951]) adaptée aux mésopores (diamètre de pore entre 2 nm et 50 nm).

III.4.10 Thermoporosimétrie

La thermoporosimétrie est une méthode utilisée pour la détermination de la taille et la distribution des pores [Nguegang 2010] et [Brun 1977]. Les bases théoriques et les premières applications de cette technique furent publiées à la fin des années 70 par l'équipe de Brun [Brun 1977] [Habib 2013]. Elle est basée sur la mesure de la variation des températures de transition thermiques (fusion, cristallisation, transition allotropique...) des liquides confinés. Par exemple l'eau confinée dans un milieu poreux de taille moyenne de pore de 2,5 nm peut rester liquide jusqu'à -45°C . L'abaissement de la température de cristallisation de l'eau confinée est d'autant plus grand que le rayon des pores est petit.



III.4.11 La microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission et ses différents modes (champ clair, champ sombre, haute résolution, diffraction d'électrons, spectroscopie de rayons X et perte d'énergie d'électrons) permet d'examiner les matériaux dans les plus petits détails jusqu'à l'échelle atomique [Perret 2015]. Les informations fournies sont d'ordre morphologique, cristallographique, chimique ou magnétique. Lorsqu'elle est utilisée de façon classique, elle donne une information d'ordre bidimensionnel. La principale contrainte de la microscopie électronique est la taille de l'échantillon : l'épaisseur de celui-ci doit être faible (<100 nm). Deux modes d'utilisation sont possibles : en mode imagerie ou diffraction. Le mode diffraction permet l'analyse de la cristallographie du matériau, le mode imagerie permet d'observer la structure de l'échantillon.

a) Mode imagerie conventionnelle

En microscopie électronique dite conventionnelle, l'image peut être obtenue selon deux modes [Perret 2015]. Le mode champ clair consiste à éliminer tous les faisceaux diffractés à l'aide d'un diaphragme de contraste situé dans le plan focal de l'objectif, ainsi seule la tache centrale contribue à la formation de l'image. L'intensité de l'onde diffusée dépend de plusieurs paramètres comme : la nature des atomes constituant la zone observée, l'épaisseur du cristal et son orientation par rapport au faisceau. Les variations de ces facteurs au sein de la région observée produisent un contraste dans l'image. Par contre en mode champ sombre, l'image est formée avec un faisceau diffracté sélectionné. Ce mode est notamment utile pour la caractérisation microstructurale des matériaux à plusieurs phases ou à plusieurs orientations, car pour l'onde sélectionnée, seules les régions ayant donné naissance au faisceau diffracté apparaissent en clair et le reste demeure sombre.

b) Mode imagerie Haute résolution

En mode haute résolution, la formation de l'image est basée sur un principe différent de celui opérant en microscopie conventionnelle, il s'agit du principe de contraste de phase [Perret 2015]. L'imagerie de contraste de phase résulte des interférences reconstruites à partir des ondes diffractées par colonnes atomiques de l'objet. L'image représentée par ce mode est la projection des colonnes atomiques suivant la direction de propagation des électrons incidents (typiquement avec une résolution entre les colonnes avoisinant les 2 Å sans correcteur d'aberration).

III.4.12 La tomographie électronique

Grace aux images en deux dimensions obtenues en MET, il est possible de reconstruire un volume d'échantillon en faisant appel à une procédure inverse à celle utilisée pour obtenir une projection, c'est la tomographie électronique [Zecevic 2013], [Midgley 2003]. Les micrographies sont obtenues à différentes orientations de l'échantillon puis traitées ensemble numériquement grâce à un logiciel de reconstruction. Plusieurs algorithmes de reconstruction sont possibles, pour

prendre au mieux en compte le fait que les échantillons plans ne peuvent pas être tournés sur 180° (présence d'images manquantes).

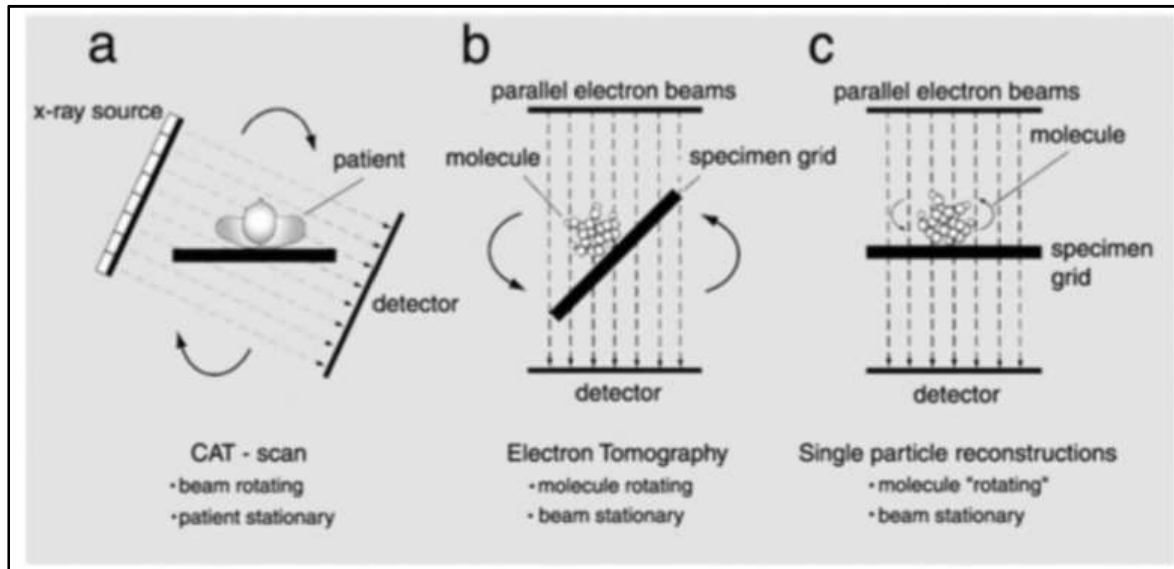


Figure III.5 Schéma de la tomographie électronique [Frank 2007]

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 [Clement 2013].

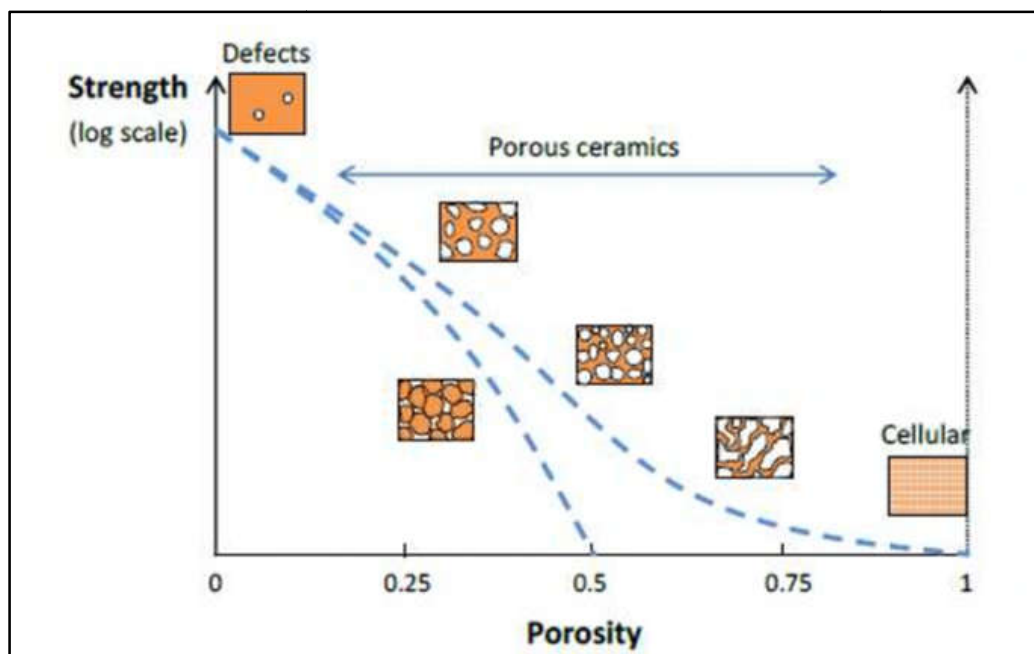


Figure III.6 Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux. Les deux courbes pointillées décrivent l'évolution des propriétés de deux microstructures différentes [Meille 2014] in [Clement 2013]

La majorité des études disponibles dans la littérature portent sur l'effet du taux de porosité, qui reste le principal facteur d'influence [Ogasawara 2006], La forme des pores, la distribution de leur taille ou encore la nature des interconnexions entre les particules solides ont également une influence sur la corrélation entre les propriétés mécaniques et la porosité.

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 focaliser sur l'effet de la porosité sur le module d'élasticité longitudinal (**le module de Young/porosité**). Les expressions (relations empiriques) suivantes sont celles utilisées le plus souvent pour décrire ce comportement :

$$E = E_0(1 - bP) \text{ [Dean 1983]} \quad (3.8)$$

Où :

- E : est le module de Young à la porosité P
- E_0 : le module de Young à porosité nulle
- b : Paramètre dépend de la nature et de la géométrie du matériau

Ce modèle linéaire (3.8) 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** (3.9) a été utilisée pour la première fois par SPRIGGS [Spriggs 1961] pour analyser l'effet de la porosité sur le module élastique de la matière réfractaire polycristalline, oxyde d'aluminium.

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

Ce modèle **non linéaire** (3.10) a été proposé par Hasselman en 1962 est directement basé sur les expressions obtenues par Hashin en 1962 pour les modules de matériaux avec suspensions diluées de pores sphériques.

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

Cette relation (3.11) 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 (10) 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]

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

Où P_c 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. [Wagh 1991]. Les ajustements des données expérimentales à cette équation donnent souvent $P_c = 1$ [Phani 1996], 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 [Kovach 2001] 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 [Kovacik 2006] 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.

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 3.12 et 3.13 dans l'équation 3.14 nous obtenons

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

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

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

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 considérer un nouvel exposant caractéristique pour le coefficient de Poisson Où $f_\nu = f_E - f_G$ [Kovacik 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 recherchée 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

*Les théories des poutres et le
développement mathématique
du présent modèle*

IV.1 Introduction

Pour résoudre les problèmes des structures ayant comme éléments structuraux des poutres dans le domaine élastique, il est nécessaire de choisir la bonne théorie écrivant correctement le comportement statique de la structure ainsi que la méthode de résolution à appliquer. La théorie des poutres est un modèle utilisé dans le domaine de la résistance des matériaux. On utilise trois modèles:

- 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 cette théorie, 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.

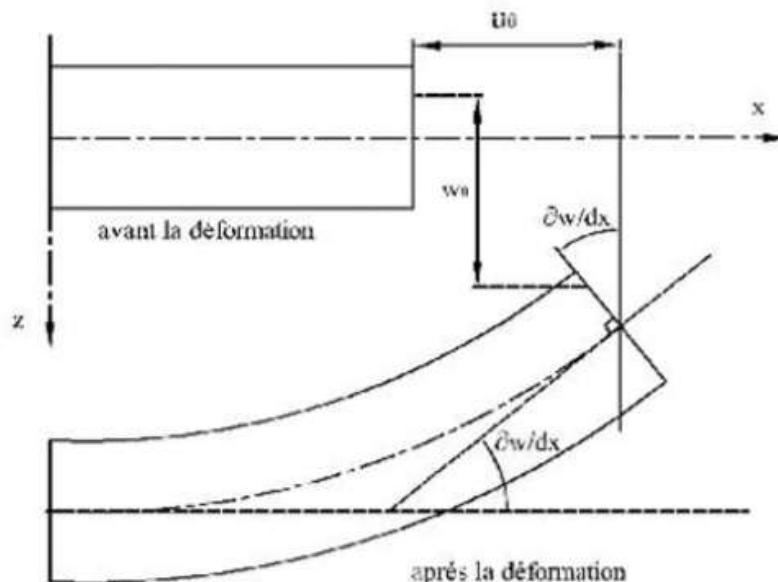


Figure IV.1 Cinématique d'Euler Bernoulli.

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 :

$$\begin{aligned} u(x, z) &= u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} \\ w(x, z) &= w_0(x) \end{aligned} \tag{4.1}$$

$u(x, z)$: C'est le déplacement suivant x et $w(x, z)$ est 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, Qui en résulte une contrainte nulle de cisaillement :

$$\begin{aligned} g_{xz} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial w_0}{\partial x} \\ t_{xz} &= Gg_{xz} = 0 \end{aligned} \tag{4.2}$$

$u_0(x)$ 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 Théorie de 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

Le champ de déplacement est évalué en supposant qu'une section droite initialement plane et perpendiculaire à la "ligne moyenne" reste plane mais non perpendiculaire.

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 :

Le déplacement d'après Timoshenko s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} u(x, z) &= u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + z\phi_x \\ w(x, z) &= w_0(x) \end{aligned} \tag{4.3}$$

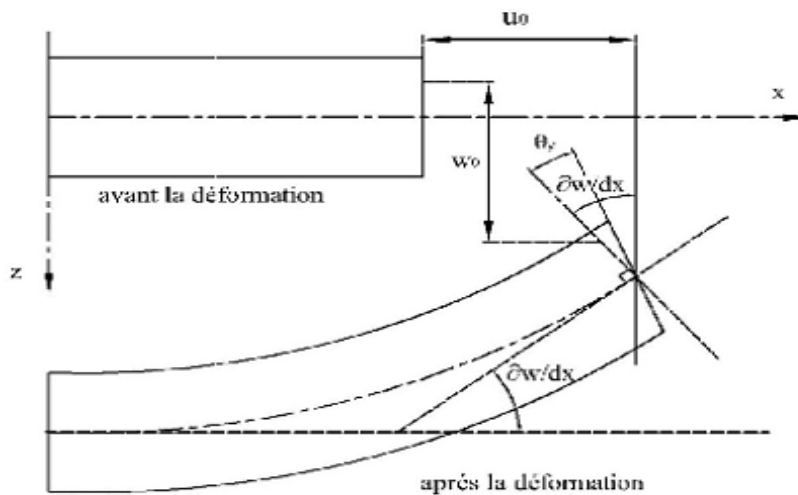


Figure IV.2 Cinématique de Timoshenko. [Timoshenko et al 1972].

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

Sachant que la contrainte de cisaillement est égale :

$$t_{xz} = Gg_{xz} \neq 0 \quad (4.4)$$

G : est le module de cisaillement transversal qui est supposé constant.

Avec cette théorie, les contraintes tangentielles de cisaillement sont constantes et uniformes sur toute l'épaisseur de la poutre ; cela veut dire qu'elles existent même sur les bords supérieurs et inférieurs de la poutre et pourtant il n'y a aucun chargement qui induit le cisaillement. Cette contradiction mène à introduire des coefficients de correction pour mieux considérer le cisaillement transversal. Ces coefficients correcteurs notés "b" dépendent de la forme géométrique de la poutre considérée (par exemple, pour une poutre de section rectangulaire $b = 5/6$).

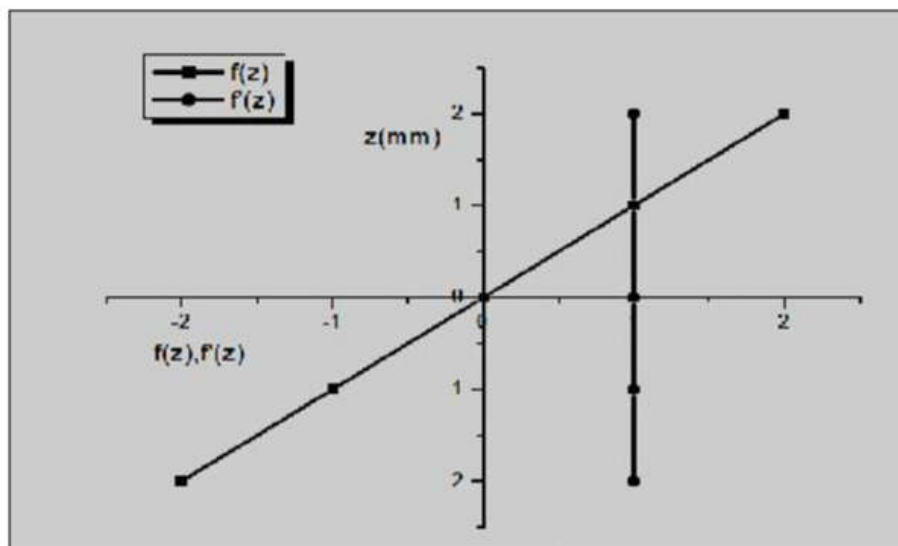


Figure IV.3 Variation de la fonction de gauchissement $f(z) = z$ et $f'(z)$ en fonction de l'épaisseur.

Les non nullité des contraintes tangentielles sur les bords extrêmes de la poutre et l'introduction des coefficients de correction de cisaillement ont menés d'autres chercheurs à essayer

de trouver une autre théorie pouvant ne pas tenir compte de ces facteurs ; c'est "la théorie d'ordre élevé".

IV.2.3 Théorie d'ordre élevé

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.

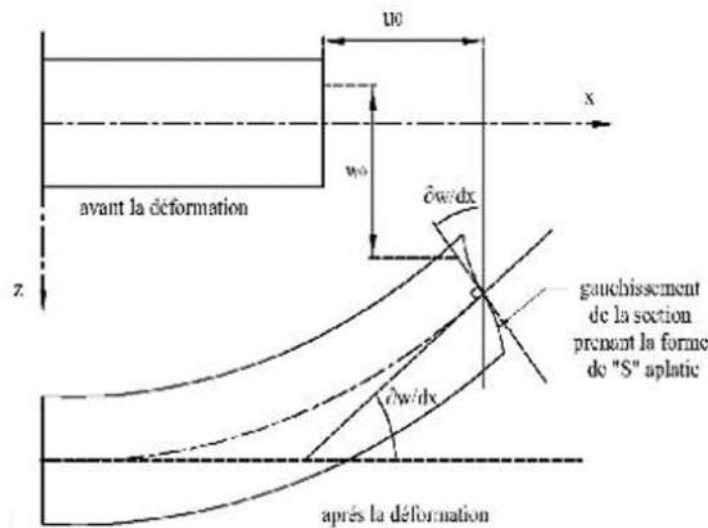


Figure IV.4 Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé.

Dans ce cas, le champ de déplacement devient :

$$U(M) = \begin{cases} u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + \psi(z) \phi_x \\ w(x, z) = w_0(x) \end{cases} \quad (4.5)$$

Selon l'expression de la fonction de gauchissement $\Phi(z)$, quelques modèles sont présentés dans la littérature des nano-poutres :

1. Le modèle Euler-Bernoulli (la théorie des poutres classiques) (CLBT):

$$\Phi(z) = 0 \quad (4.6)$$

2. Le modèle de Timoshenko ou bien la théorie du premier ordre (FSDBT):

$$\Phi(z) = z \quad (4.7)$$

3. Le modèle d'ordre élevé, avec l'approche de [Levinson 1980], [Murthy 1981] et [Reddy 1984]:

$$\Phi(z) = z \left(1 - \frac{4z^2}{3h^2} \right) \quad (4.8)$$

4. Le modèle exponentiel proposé par [Afaq 2003] :

$$\Phi(z) = ze^{-2\left(\frac{z}{h}\right)^2} \tag{4.9}$$

5. Le modèle d'Aydogdu [Aydogdu 2005]:

$$\Phi(z) = za^{\frac{-2\left(\frac{z}{h}\right)^2}{\ln a}} \tag{4.10}$$

Avec, h: étant l'épaisseur de la poutre.

Le choix de la fonction exponentielle permet un développement en puissance pair et impair de la variable z alors que la fonction "sinus" de Touratier ne permet qu'un développement en puissance impair.

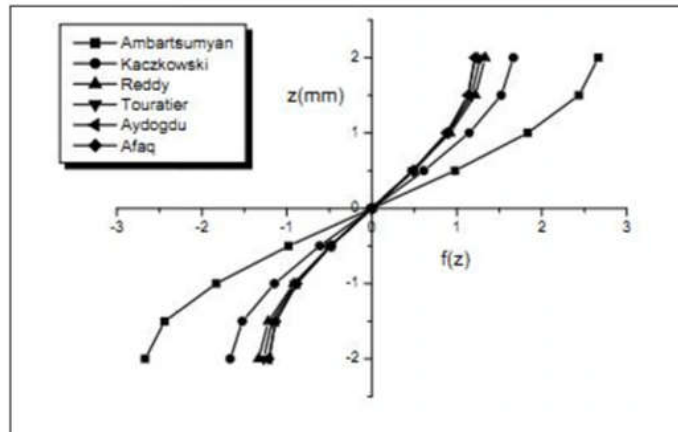


Figure IV.5 Variation de la fonction de gauchissement f(z) des différents modèles en fonction de l'épaisseur.

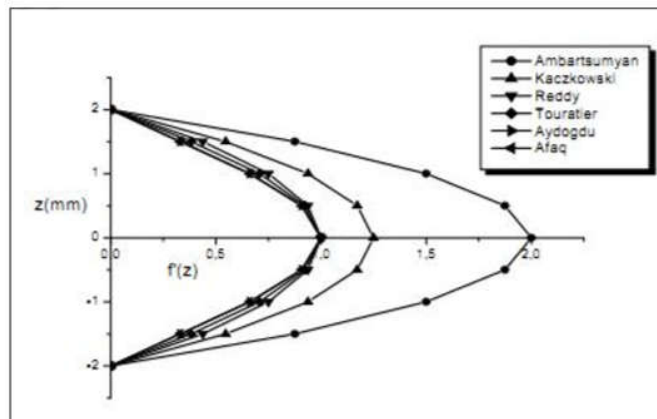


Figure IV.6 Variation de la fonction de gauchissement f'(z) des différents modèles en fonction de l'épaisseur.

La figure ci-dessus, illustre la variation de la fonction de gauchissement f(z) des différents modèles en fonction de l'épaisseur de la poutre. Cette fonction est symétrique par rapport au plan moyen de la poutre. On remarque que les deux approches d'Ambartsumyan et de Kaczowski sont un peu loin des autres fonctions de forme ; elles ont servi comme éléments de base pour développer les autres fonctions qui sont plus proches de l'analyse 3D. Dans cette figure , on remarque aussi la divergence des deux approches d'Ambartsumyan et de Kaczowski par rapport aux autres approches.

IV.3 Développement Mathématique par le model Timoshenko

Dans ce chapitre on a essayé de suivre le model de Timoshenko, qui est plus riche et plus générale et qui s'applique sur des poutres courtes, cette théorie basée sur le principe ; qu'après déformation, la section plane reste plane mais elle perd sa perpendicularité par rapport à la ligne moyenne de la poutre.

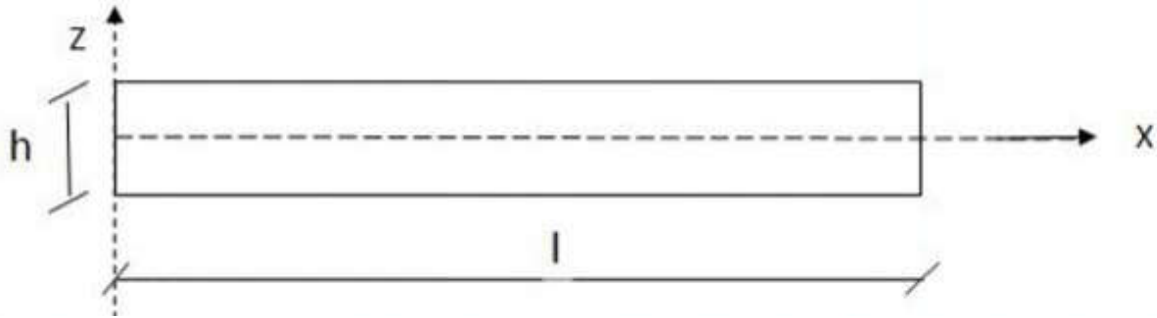


Figure IV.7 Model de la poutre

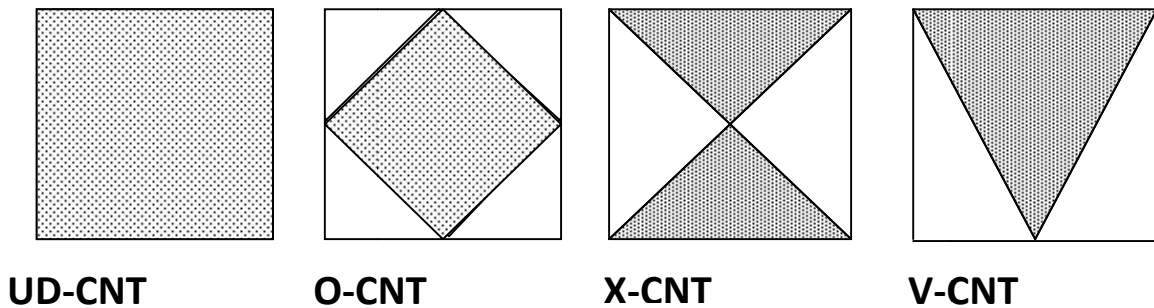


Figure IV.8 Type de renforcement

Les propriétés matérielles de la poutre CNTRC peuvent être calculées en utilisant la loi du mélange qui donne les modules effectifs de Young et de cisaillement des poutres CNTRC [Bakhti 2013], [Kaci 2012].

Propriété matérielle :

$$E_{11} = \eta_1 \cdot V_{cnt} \cdot E_{11}^{cnt} + V_p \cdot E_p \quad (4.11a)$$

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

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

$$V_{cnt} + V_p = 1 \quad (4.11d)$$

$$v = V_{cnt} \cdot v^{cnt} + V_p \cdot v^p \quad (4.11e)$$

$$\rho = V_{cnt} \cdot \rho^{cnt} + V_p \cdot \rho^p \quad (4.11f)$$

Avec :

$E_{11}^{cnt}, E_{22}^{cnt}, G_{12}^{cnt}$: sont respectivement les modules de Young et le module de cisaillement des nanotubes de carbone et E_p, G_p correspond aux propriétés matérielles de la matrice polymérique.

V_{cnt}, V_p : sont les fractions volumiques des nanotubes de carbone et de la matrice et qui sont donnés par la relation (1d).

$$\text{UD-CNT : } V_{cnt} = V_{cnt}^* \quad (4.12a)$$

$$\text{O-CNT: } V_{cnt} = 2 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot |Z|}{h} \right) \cdot V_{cnt}^* \quad (4.12b)$$

$$\text{X-CNT: } V_{cnt} = 4 \cdot \frac{|Z|}{h} \cdot V_{cnt}^* \quad (4.12c)$$

$$\text{V-CNT } V_{cnt} = \left(1 + \frac{2 \cdot Z}{h} \right) \cdot V_{cnt}^* \quad (4.12d)$$

$$\eta_1 = 1.2833 \quad ; \quad \eta_2 = \eta_3 = 1.0556 \quad \longrightarrow \quad V_{cnt}^* = 0.12$$

$$\eta_1 = 1.3414 \quad ; \quad \eta_2 = \eta_3 = 1.7101 \quad \longrightarrow \quad V_{cnt}^* = 0.17$$

$$\eta_1 = 1.3238 \quad ; \quad \eta_2 = \eta_3 = 1.7380 \quad \longrightarrow \quad V_{cnt}^* = 0.28$$

L'équation de mouvement (champ de déplacement __Timoshenko) :

$$u(x, z, t) = u_0(x, t) + Z \cdot \phi_x \quad (4.13a)$$

$$w(x, z, t) = w_0(x, t) \quad (4.13b)$$

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u_0}{\partial x} + Z \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \quad (4.14a)$$

Déformation angulaire :

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial x} = \phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \quad (4.14b)$$

Relation Contrainte-Déformation (Loi de Hooke) :

$$\sigma_x = Q_{11} \cdot \varepsilon_x \quad (4.15a)$$

$$\tau_{xz} = \beta \cdot Q_{55} \cdot \gamma_{xz} \quad (4.15b)$$

Avec β c'est un coefficient de correction {pour une section rectangulaire $\beta=(5/6)$ }

$$Q_{11} = \frac{E_{11}}{1-\nu^2} \quad (4.16)$$

$$Q_{55} = G_{12} = \frac{E_{22}}{2(1+\nu^2)} \quad (4.17)$$

Les équations du mouvement sont établies à partir du principe d' Hamilton:

$$\delta U_s + \delta V = 0 \quad (4.18)$$

Où δU_s et δV se sont Les variation virtuelle de l'énergie de déformation et potentielle

La variation virtuelle de l'énergie de déformation de la poutre s'écrit :

$$\delta U_s = \int_0^l \int_{-h/2}^{h/2} (\sigma_x \delta \varepsilon_s + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz}) dz dx = 0 \quad (4.19)$$

En remplace (4.14a) et (4.14b) dans (4.19) On obtient :

$$\delta U_s = \int_0^l (N \delta \frac{\partial u_0}{\partial x} + M \cdot \delta \frac{\partial \phi_x}{\partial x} + Q (\delta \phi_x + \delta \cdot \frac{\partial w_0}{\partial x})) dx = 0 \quad (4.20)$$

Ou :

$$N = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_x dz \quad (4.21a)$$

$$M = \int_{-h/2}^{h/2} Z \sigma_x dz \quad (4.21b)$$

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} \tau_{xz} dz \quad (4.21c)$$

En remplace (4.15a)(4.15b)(4.14a)(4.14b) dans (4.21a)(4.21b)(4.21c)

$$N = A_{11} \cdot \frac{\partial u_0}{\partial x} + B_{11} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \quad (4.22a)$$

$$M = B_{11} \cdot \frac{\partial u_0}{\partial x} + C_{11} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \quad (4.22b)$$

$$Q = D_{55} \cdot (\phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x}) \quad (4.22c)$$

Ou :

$$[A_{11}, B_{11}, C_{11}] = \int_{-h/2}^{h/2} Q_{11}(1, Z, Z^2) dz$$

$$D_{55} = \int_{-h/2}^{h/2} \beta \cdot Q_{55} dz \quad (4.21)$$

La variation virtuelle de l'énergie potentielle de la charge externe:

$$\delta V = - \int_0^l q \cdot \delta w_0 \cdot dx \quad (4.23)$$

En remplaçant les équations (4.20), (4.23) dans l'équation (4.18) :

$$\int_0^l (N \delta \frac{\partial u_0}{\partial x} + M \cdot \delta \frac{\partial \phi_x}{\partial x} + Q (\delta \phi_x + \delta \cdot \frac{\partial w_0}{\partial x})) dx + (- \int_0^l q \cdot \delta w_0 \cdot dx) = 0 \quad (4.24)$$

On utilise l'intégrale par partie on obtient :

$$\int_0^l \left[-\frac{\partial N}{\partial x} \delta u_0 - \frac{\partial M}{\partial x} \cdot \delta \phi_x + Q \delta \phi_x - \frac{\partial Q}{\partial x} \cdot \delta w_0 - q \cdot \delta w_0 \right] dx = 0 \quad (4.25)$$

$$\int_0^l \left[\delta u_0 \left(-\frac{\partial N}{\partial x} \right) + \delta \phi_x \left(-\frac{\partial M}{\partial x} + Q \right) + \delta w_0 \left(-\frac{\partial Q}{\partial x} - q \right) \right] dx = 0 \quad (4.26)$$

On obtient les équations de mouvement en fonction des efforts suivantes :

$$\delta u_0: \frac{\partial N}{\partial x} = 0 \quad (4.27a)$$

$$\delta w_0: \frac{\partial Q}{\partial x} + q = 0 \quad (4.27b)$$

$$\delta \phi_x: \frac{\partial M}{\partial x} - Q = 0 \quad (4.27c)$$

Les équations (4.27a),(4.27b), (4.27c) peuvent être exprimées en terme de déplacement u et w en utilisant les équations (4.27a),(4.27b),(4.27c) et (4.20a),(4.20b),(4.20c):

$$A_{11} \cdot \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + B_{11} \frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} = 0 \quad (4.28)$$

$$D_{55} \cdot \left(\frac{\partial \phi_x}{\partial x} + \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} \right) + q = 0 \quad (4.29)$$

$$B_{11} \cdot \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + C_{11} \frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} - D_{55} \cdot \left(\phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \right) = 0 \quad (4.30)$$

On utilise la méthode de Navier pour obtenir les solutions analytiques pour une poutre CNTRC simplement appuyée, la solution est supposée être sous la forme suivante :

$$\begin{Bmatrix} u_0 \\ \phi_x \\ w_0 \\ q \end{Bmatrix} = \sum_{m=1}^{\infty} \begin{Bmatrix} U \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \\ \Theta x \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \\ W \sin(\lambda x) e^{i\omega t} \\ Q \sin(\lambda x) e^{i\omega t} \end{Bmatrix} \quad (4.31)$$

En remplaçant la dérivé d'équation (4.31) dans les équations(4.28),(4.29),(4.30):

$$A_{11} \left(-U \lambda^2 \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \right) + B_{11} \left(-\Theta x \lambda^2 \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \right) = 0$$

$$D_{55} \left(-\Theta x \lambda \sin(\lambda x) e^{i\omega t} - W \lambda^2 \sin(\lambda x) e^{i\omega t} \right) + Q \sin(\lambda x) e^{i\omega t} = 0$$

$$B_{11} \left(-U \lambda^2 \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \right) + C_{11} \left(-\Theta x \lambda^2 \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \right) - D_{55} \left(\Theta x \cos(\lambda x) e^{i\omega t} + W \lambda \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \right) = 0$$

Ensuite :

$$(-A_{11}U\lambda^2 - B_{11}\Theta x\lambda^2 + I_0U\omega^2 + I_1\Theta x\omega^2)\cos(\lambda x)e^{i\omega t} = 0$$

$$(-D_{55}(\Theta x\lambda + W\lambda^2) - k_w(W) - k_sW\lambda^2 + Q + I_0W\omega^2 - N_xW\lambda^2)\sin(\lambda x)e^{i\omega t} = 0$$

$$(-B_{11}U\lambda^2 - C_{11}\Theta x\lambda^2 - D_{55}(\Theta x + W\lambda) + I_1U\omega^2 + I_2\Theta x\omega^2)\cos(\lambda x)e^{i\omega t} = 0$$

Alors on obtient :

$$-A_{11}U\lambda^2 - B_{11}\Theta x\lambda^2 + I_0U\omega^2 + I_1\Theta x\omega^2 = 0 \quad (4.32a)$$

$$-D_{55}(\Theta x\lambda + W\lambda^2) - k_w(W) - k_sW\lambda^2 + Q + I_0W\omega^2 - N_xW\lambda^2 = 0 \quad (4.32b)$$

$$-B_{11}U\lambda^2 - C_{11}\Theta x\lambda^2 - D_{55}(\Theta x + W\lambda) + I_1U\omega^2 + I_2\Theta x\omega^2 = 0 \quad (4.32c)$$

$$[-A_{11}\lambda^2]U + [-B_{11}\lambda^2]\Theta x = 0 \quad (4.33a)$$

$$[-D_{55}\lambda]\Theta x + [-D_{55}\lambda^2]W = -Q \quad (4.33b)$$

$$[-B_{11}\lambda^2]U + [-C_{11}\lambda^2 - D_{55}]\Theta x + [-D_{55}\lambda]W = 0 \quad (4.33c)$$

Les solutions analytiques peuvent être obtenues à partir des équations suivantes :

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} U \\ W \\ \Theta x \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ -Q \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (4.34)$$

Avec :

$$\begin{aligned} s_{11} &= -A_{11}\lambda^2, s_{12} = 0, s_{13} = -B_{11}\lambda^2, s_{21} = 0, s_{22} = -D_{55}\lambda^2, \\ s_{23} &= -D_{55}\lambda, s_{31} = -B_{11}\lambda^2, s_{32} = -D_{55}\lambda, s_{33} = -C_{11}\lambda^2 - D_{55} \end{aligned} \quad (4.35)$$



IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les différentes théories des poutres à savoir la théorie classique des poutres (Euler-Bernoulli), la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (Timoshenko) et la théorie de déformation de cisaillement d'ordre élevé. On a observé à travers ce chapitre la complexité ou les défaillances dans l'utilisation de chaque théorie.

On a basé sur la théorie de Timoshenko qui est plus simple et facile et ne coûte pas trop en temps de calcul avec des formulations qui écrivent correctement le comportement de la structure.

Chapitre V
Résultats et
Discussion



V.1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats numériques du comportement en flexion des poutres CNTRC sont présentés et discutés. Les caractéristiques matérielles effectives des poutres CNTRC à la température ambiante employée tout au long de ce travail sont données comme suit : Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est utilisé comme matrice et ses propriétés matérielles sont les suivantes: $P_c = 0.04$, $\nu^p = 0.3$, $\rho^p = 1190 \text{ Kg/m}^3$, $E^p = 2.5 \text{ GPa}$. [Zhu 2012].

Pour le matériau utilisé pour renforcer le matrice polymère, les nanotubes de carbone type armchair (10,10) est choisi avec les propriétés suivantes [Samadi 2012] : $\nu^{cnt} = 0.19$, $\rho^{cnt} = 1400 \text{ kg/m}^3$, $E_{11}^{cnt} = 11\,600 \text{ GPa}$, $E_{22}^{cnt} = 22\,10 \text{ GPa}$, $G_{12}^{cnt} = 12\,17.2 \text{ GPa}$.

La formule adimensionnelle suivante est utilisée :

$$\text{-Pour l'analyse de la flexion : } \bar{w} = 100 \frac{E_p h^3}{q_0 L^4} w, \bar{\sigma}_x = \frac{h}{q_0 L} \sigma_x \left(\frac{L}{2}, \frac{h}{2} \right), \bar{\tau}_{xz} = \frac{h}{q_0 L} \tau_{xz} (0,0).$$

La charge transversale q est exprimée sous forme de la série de Fourier :

$$q(x) = \sum_{m=1}^{\infty} Q \sin(x) \quad (5.1)$$

Où : Q est l'amplitude de la charge calculée à partir de la formule suivante :

$$Q = \frac{2}{L} \int_0^L q(x) \sin(x) dx \quad (5.2)$$

Les coefficients Q sont donnés ci-dessous pour quelques types des charges. Dans le cas d'une charge distribuée sinusoïdalement :

$$m=1 \text{ et } Q_1 = q_0 \quad (5.3)$$

Pour le cas de la charge répartie uniformément :

$$Q = \frac{4q_0}{m\pi}, (m=1,3,5,\dots) \quad (5.4)$$

V.2 Analyse statique des poutres CNTRC :

Les résultats obtenus par la présente théorie pour l'analyse de la flexion de la poutre type UD-CNT sont présentés dans les deux tableaux V.1 et V.2. On constate que les résultats trouvés sont proches de ceux obtenus par [TAGRARA 2015] et [wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013] en utilisant la théorie de Timochenko. On peut remarquer que l'augmentation de la fraction volumique V_{cnt} rend les poutres CNTRC plus rigides. On constate à travers les résultats que la charge uniformément répartie conduit à des flèches et des contraintes importantes.



Tableau V.1 Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre type UD-CNT sous une charge sinusoïdale.

L/h	Théorie	V _{cnt} *					
		V _{cnt} *=0.12		V _{cnt} *=0.17		V _{cnt} *=0.28	
		\bar{w}	$\bar{\sigma}_x$	\bar{w}	$\bar{\sigma}_x$	\bar{w}	$\bar{\sigma}_x$
10	wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013	0.562	6.970	0.358	6.842	0.260	7.130
	Tagrara 2015	0.560	7.025	0.357	6.889	0.259	7.194
	Présent	0.564	6.079	0.359	6.079	0.261	6.079
15	wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013	0.416	9.716	0.273	9.630	0.187	9.824
	Tagrara 2015	0.416	9.754	0.273	9.662	0.186	9.868
	Présent	0.416	9.118	0.273	9.118	0.186	9.118
20	wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013	0.365	12.608	0.243	12.543	0.161	12.689
	Tagrara 2015	0.365	12.636	0.243	12.567	0.161	12.722
	Présent	0.365	12.159	0.243	12.159	0.161	12.159

Tableau V.2 Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre type UD-CNT sous une charge uniformément répartie.

L/h	Théorie	V _{cnt} *					
		V _{cnt} *=0.12		V _{cnt} *=0.17		V _{cnt} *=0.28	
		\bar{w}	$\bar{\sigma}_x$	\bar{w}	$\bar{\sigma}_x$	\bar{w}	$\bar{\sigma}_x$
10	wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013	0.704	8.399	0.449	8.268	0.325	8.562
	Tagrara 2015	0.703	8.458	0.448	8.319	0.324	8.631
	Présent	0.707	7.500	0.450	7.500	0.323	7.500
15	wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013	0.524	11.849	0.344	11.762	0.235	11.959
	Tagrara 2015	0.524	11.888	0.344	11.796	0.234	12.004
	Présent	0.530	11.610	0.347	11.610	0.237	11.610
20	wattanasakulpong et Ungbhakorn 2013	0.461	15.448	0.307	15.384	0.203	15.530
	Tagrara 2015	0.460	15.479	0.307	15.410	0.203	15.566
	Présent	0.461	15.000	0.307	15.000	0.203	15.000



Tableau V.3 L'effet de porosité de différents types de renforcement de la poutre poreuse sur les déplacements sous des charges sinusoïdale et des charges uniformément réparties.

La porosité	Les types de renforcement			
	UD-CNT	O-CNT	X-CNT	V-CNT
<i>Charge sinusoïdale</i>				
0	0.564	0.845	0.466	0.701
0.5%	0.527	0.775	0.440	0.648
1.0%	0.490	0.704	0.415	0.595
1.5%	0.453	0.633	0.390	0.541
2.0%	0.415	0.560	0.364	0.486
<i>Charge uniforme</i>				
0	0.706	1.062	0.581	0.879
0.5%	0.659	0.974	0.549	0.813
1.0%	0.612	0.884	0.517	0.745
1.5%	0.565	0.794	0.485	0.677
2.0%	0.518	0.702	0.453	0.608

Pour donner une idée de l'effet de la porosité sur le déplacement transversale des plaques poreuses renforcées, quatre type de distributions des NTC est considérée. En comparant les résultats, on peut constater que les déplacements transversaux dimensionnels diminuent avec l'augmentation de la porosité pour les deux cas de chargement. Physiquement, l'augmentation de la porosité rend la poutre moins rigide est plus flexible ce qui donne l'inverse de la variation présenté dans le tableau V.3. Cette variation des résultats est due à la forme adimensionnelle utilisée dans le présent modèle. Pour résumé, la porosité influe directement sur la rigidité de la poutre et augmente les déplacements transversaux. D'autre part, La poutre de type X-CNT donne le plus faible déplacement à cause de la concentration du renfort aux faces supérieur et inférieur qui rendent la poutre plus rigide par rapport aux autres types.

Tableau V.4 L'effet de porosité et la fraction volumique sur les déplacements des poutres de type de renforcement X-CNT sous une charge uniformément répartie.

Vcnt	L/h	La porosité				
		P=0	P=0.5%	P=1.0%	P=1.5%	P=2.0%
0.12	L/h=10	0.581	0.549	0.517	0.485	0.453
	L/h=20	0.337	0.305	0.274	0.242	0.210
0.17	L/h=10	0.363	0.341	0.319	0.297	0.275
	L/h=20	0.222	0.200	0.178	0.156	0.134
0.28	L/h=10	0.266	0.252	0.238	0.224	0.210
	L/h=20	0.148	0.134	0.121	0.107	0.093

Le tableau V.4 représente l'effet de la porosité et la fraction volumique des nanotubes de carbone sur les déplacements des poutres de type de renforcement X-CNT en utilisant la théorie de premier ordre. On remarque que la valeur de la flèche adimensionnelle la plus grande équivalant à la fraction volumique $V^*_{cnt}=0.12$ ensuite diminue avec l'augmentation de la fraction



volumique du nanotube. On constate que l'augmentation de la fraction volumique rend la plaque plus rigide et supporte plus de charge.

Tableau V.5 L'effet de porosité sur les déplacements et les contraintes adimensionnels de la poutre type X-CNT sous une charge uniformément répartie.

V_{cnt}	La porosité	\bar{u}	\bar{W}	$\bar{\sigma}_x$	$\bar{\tau}_{xz}$
0.12	0	0.450	0.581	9.923	0.528
	0.5%	0.394	0.549	9.929	0.527
	1.0%	0.338	0.517	9.934	0.526
	1.5%	0.283	0.485	9.940	0.526
	2.0%	0.226	0.453	9.945	0.525
0.17	0	0.307	0.363	9.926	0.496
	0.5%	0.269	0.341	9.930	0.495
	1.0%	0.231	0.319	9.934	0.494
	1.5%	0.192	0.297	9.937	0.494
	2.0%	0.154	0.275	9.941	0.493
0.28	0	0.192	0.266	9.916	0.420
	0.5%	0.168	0.252	9.918	0.419
	1.0%	0.144	0.238	9.920	0.417
	1.5%	0.120	0.224	9.923	0.416
	2.0%	0.096	0.210	9.925	0.414

Le tableau (V.5) présente les déplacements adimensionnelles (u et w) de la poutre poreuse et les contraintes axiales et tangentielles sous une charge uniformément répartie avec différentes valeurs de fraction volumique de nanotubes de carbone. D'après les résultats, il est clair que la porosité et la fraction volumique ont un effet très important sur les déplacements adimensionnelles (u et w), par contre cet effet n'a pas une grande importance sur les contraintes axiales et tangentielles.

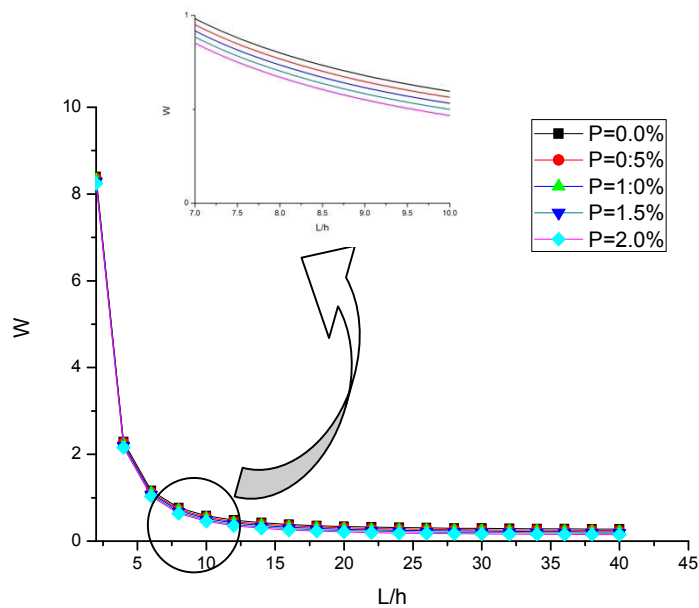


Figure V.1 Effet du rapport de forme (l/h) et de la porosité sur la flèche sous une charge uniformément répartie avec ($V_{cnt}=0.12$)

Les figures V.1 et V.2 représente les déplacements transversaux adimensionnels de la poutre poreuse type X-CNT pour différents pourcentages de porosité sous une charge uniformément répartie et sinusoïdale avec la fraction volumique $V_{cnt} = 0.12$. L'augmentation de la porosité rend la poutre moins rigide et conduit à l'augmentation des flèches. De plus, on peut considérer que la variation de la géométrie L/h influe sur les déplacements, plus le rapport L/h augmente plus les déplacements transversaux adimensionnels diminuent. Physiquement, la variation des déplacements en fonction du rapport L/h possède l'allure telle que montrée sur les figures. Cette allure de la courbe est due à la forme adimensionnelle utilisée. Pour résumer, plus la plaque est élancée (en augmentant a/h) plus les déplacements transversaux augmentent car la plaque devient beaucoup plus flexible.

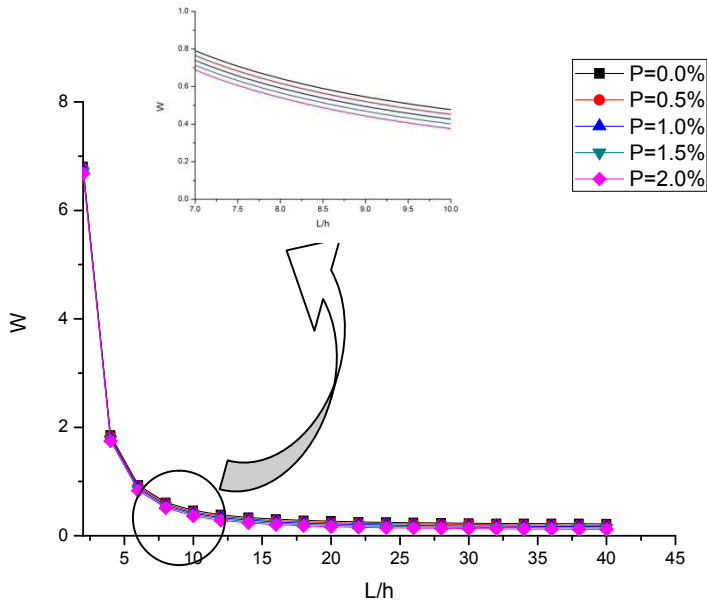


Figure V.2 Effet du rapport de forme (l/h) et de la porosité sur la flèche sous une charge sinusoïdale avec ($V_{cnt}=0.12$)

On remarque aussi que l'effet du rapport géométrique est important lorsque la poutre est courte. Cette variation est due à l'effet de cisaillement considéré par la théorie de Timoshenko.

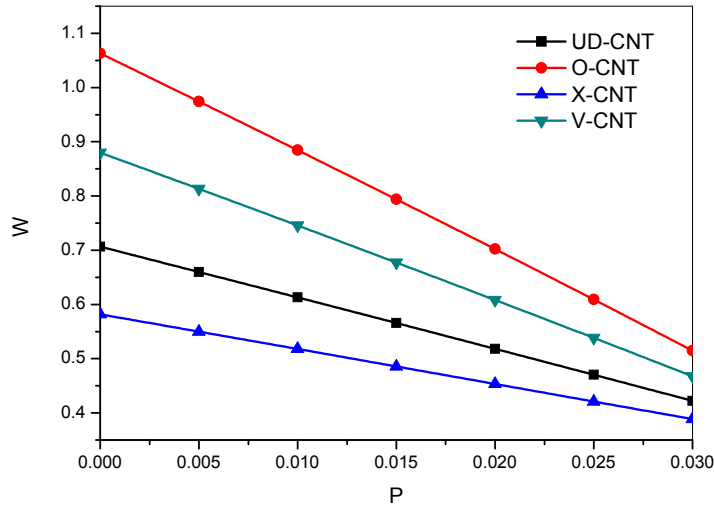


Figure V.3 Effet de la porosité sur les déplacements transversaux adimensionnels de poutre poreuse sous des charges uniformément réparties ($V_{cnt}=0.12$, $L/h=10$).

La figure V.3 présente l'effet de la porosité sur les déplacements transversaux adimensionnels pour différents distributions sous des charges uniformément réparties. On observe que la poutre de type O-CNT donne le plus grand déplacement par rapport aux autres types. On constate que la poutre la plus rigide est la poutre (X-CNT) avec une petite flèche par rapport aux autres configurations. De ce

fait, une distribution des nanotubes concentrée proche des surfaces haute et basse de la plaque est plus important en termes de rigidité que celle concentrée proche du plan médian.

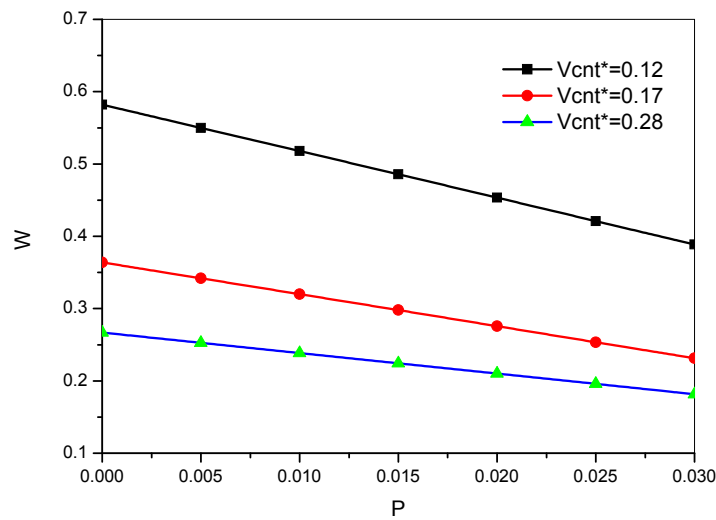


Figure V.4 Effet de la porosité sur les déplacements transversaux adimensionnels de la poutre poreuse de type X-CNT sous une charge uniformément répartie ($L/h=10$).

Le (tableau V.4) présente les déplacements transversaux adimensionnels de la poutre poreuse renforcées sous une charge uniformément répartie avec différentes valeurs de fraction de volume de nanotubes de carbone. Selon les résultats, il est clair que les déplacements transversaux adimensionnels diminuent avec l'augmentation de la fraction volumique de nanotubes de carbone. On conclut que l'augmentation de la fraction volumique de nanotubes de carbone rend la poutre plus rigide.

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les déplacements transversaux adimensionnels et l'effet de porosité 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 flèches moins importantes. Car la concentration des nanotubes est au niveau des faces supérieure et inférieure de la plaque. Les poutres contenant des fractions volumiques les plus élevées sont plus rigide et donne des faibles flèches. En termes d'analyses de porosité, on constate que les déplacements transversaux de la poutre poreuse renforcée augmentent en augmentant la porosité de la poutre en polymère.

Conclusion générale et perspectives

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 ces travaux consistait à l'étude du comportement mécanique 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 le comportement des poutres poreuses composites renforcées par des NTCs.

L'étude a été menée, en tenant compte de la théorie de Timoshenko qui prend en compte l'effet du cisaillement en exigeant un facteur de correction. Les équations analytiques du modèle ont été dérivées et les solutions exactes ont été obtenues et validées par comparaison avec certaines solutions disponibles dans la littérature.

A partir des résultats exposés, il a été clairement constaté que la poutre X-CNT est la plus rigide par rapport aux autres types avec des flèches moins 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. Les déplacements transversaux adimensionnels des poutres sont plus significatifs lorsque la fraction volumique de NTC est plus importante, car la rigidité des poutres CNTRC est plus grande lorsque la valeur de la fraction volumique NTC est plus élevée. On a constaté que si le rapport longueur / épaisseur de la poutre augmente, les déplacements transversaux augmentent aussi. Cette augmentation de la flèche est due à l'élancement de la poutre. De plus, pour toutes les différentes distributions de NTC, la grande influence estimée est la variation de la porosité. Il a été constaté que la flèche augmente à mesure que les coefficients de porosité augmentent.

En perspective, il est intéressant d'étudier des poutres et des plaques avec d'autres types d'appuis tout en changeant le chargement et la fonction de cisaillement. D'autre part il est possible d'utiliser d'autres méthodes de calcul par exemple la méthode des éléments finis, tout en changeant le chargement et la fonction de cisaillement. Enfin, il faut souligner l'intérêt des nanotubes de carbone qui suscitent beaucoup d'attention scientifique, en raison de leurs propriétés remarquables qui en font des nano-chargeurs de choix aux nano-composites et la présente étude peut être considérée 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.

Références bibliographiques

[A]

- Ago. H, T. Kugler, C. Cacialli**, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Criend, J.Phys. Chem. B, 103 8116 (1999).
- AIT ATMANE Hassen**, thèse, Vibration des structures composites en tenant compte de l'effet du cisaillement, Université Djilali Liabes de Sidi bel Abbes, (2010).
- Ajayan. P , S. Iijita.**, Capillarity-induced filling of carbon nanotubes, Nature 333-361 (1993).
- Althues H. J**, Henle, Kaskel S, "Functional inorganic nano fillers for transparent polymers". Chemical Society Reviews, 36(9):1454–1465, (2007).
- Andrews .R**, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, Accounts of Chemical Research, 2002, 35, 1008-1017.
- Anthony Loiseau**, thèse, Elaboration et caractérisation de Nano composites modèles Laponite/Poly oxyde d'éthylène, Université du Maine UMR CNRS 6120 UFR Sciences et Techniques, (2006).
- Aranda P**, Ruiz-Hitzky E, Poly (ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials. Chemistry of Materials, 4 (6): p. 1395-1403, (1992).
- Aubry. C**, Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants, L'Université des sciences et technologiques de Lille, 2009.
- Avigal.Y et al.** App. Phys. Lett., 78 :2291, 2001.

[B]

- Bacon . R**, Appl. Phys., 31 :283 (1960).
- BARRETT**, Elliott P., JOYNER, Leslie G., et HALEND, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical society, 1951, vol. 73, no 1, p. 373380
- BELLIFA Hichem**, thèse, Application de la théorie du gradient de déformation à l'étude de la réponse des structures multi échelles, Université DJILALI LIABES DE SIDI BEL ABBES, (2015).
- Bernal J. D**, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 106, 749–773, (1924).
- BOHER**, Cedric. Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux verres Vycor, géopolymères et pâte de ciment CEM V. 2012. Thèse de doctorat. Toulouse, INSA
- BOUABIDA Chahra**, thèse, Synthèse et caractérisation de nano composite par polymérisation de la nethylaniline et l'aniline avec différente méthodes, Université MustaphaSTAMBOULI de MASCARA, (2017).
- BOWLES**, Kenneth J. et FRIMPONG, Stephen. Void effects on the interlaminar shear strength of unidirectional graphite-fiber-reinforced composites. Journal of composite materials, 1992, vol. 26, no 10, p. 1487-1509.



Bozlar.M, Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nano-composites multifonctionnels, École Normale Supérieure de Cachan - Paris, 2009.

BRUN, Maurice, **LALLEMAND**, André, **QUINSON**, Jean-François, et al. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry. *Thermochimica Acta*, 1977, vol. 21, no 1, p. 55-57.

[C]

Cai .D. Y, M.Song, Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite. *Carbon* 2008, 46 (15), 2107-2112.

CHANG, C. S. Measuring density and porosity of grain kernels using a gas pycnometer. *Cereal Chem*, 1988, vol. 65, no 1, p. 13-15.

Chen G.H , Wu D. J, Weng W.U, Wu C. L, *Carbon*, 41, 619-621,(2003).

Choi H.J, Kim S.G, Hyun Y.H, Jhon M.S, Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly (ethylene oxide)/Montmorillonite Nano composites. *Macromol. Rapid Commun*, 22 (5): p. 320-325, (2001).

CLÉMENT, Phillipe. Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique. 2013. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.

Col. J. N, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, *Carbon*, vol.44, pp.1624–1652, 2006.

COSTA, Michelle Leali, **DE ALMEIDA**, Sergio frascino M., et **REZENDE**, Mirabel Cerqueira. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. *Composites Science and Technology*, 2001, vol. 61, no 14, p. 2101-2108.

[D]

DE ALMEIDA, Sérgio Frascino Müller et **NETO**, Zabulon dos Santos Nogueira. Effect of void content on the strength of composite laminates. *Composite structures*, 1994, vol. 28, no 2, p. 139-148.

DEAN, E. A. et **LOPEZ**, J. A. Empirical dependence of elastic module on porosity for ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, vol. 66, no 5, p. 366

DHAHRI Abdel Waheb, thèse, Synthèse et caractérisation de nano composites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides, l'Université Claude Bernard de Lyon et l'Université de Monastir, (2017).

[E]

Ebbesen T.W, P.M. Ajayan, Large scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358, pp. 220-222, (1992).

EINSTEIN, Albert. Einstein bestimmung der moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 1906, vol. 324, no 2, p. 289

Endo. M et al. *Carbon*, 33 :873, 1995.

Everett. H, IUPAC, Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, n° 14, pp. 597-638, 1972

[F]

FELDBLYUM, Jeremy I., **DUTTA**, Dhanadeep, **WONG-FOY**, Antek G., et al. Interpenetration, porosity, and high-pressure gas adsorption in Zn₄O (2, 6naphthalene dicarboxylate) 3. *Langmuir*, 2013, vol. 29, no 25, p. 8146-8153.

Félix Balima. Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression : cas du graphite et de la vermiculite. *Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. tel-00845579 [20] **INAGAKI**, Michio. Pores in carbon materials-importance of their control. *New Carbon Materials*, 2009, vol. 24, no 3, p. 193-232.

Franck Lominé. Ecoulements de particules dans un milieu poreux. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Rennes 1, 2007. Français. tel00198209

FRANK, Joachim. Introduction: principles of electron tomography. In : *Electron tomography*. Springer, New York, NY, 2007. p. 1-15.

FREVEL, L. K. et **KRESSLEY**, L. J. Modifications in Mercury Porosimetry. *Analytical Chemistry*, 1963, vol. 35, no 10, p. 1492-1502

[G]

GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, no 10, p. 1467-1477

GAUTHIER, Edouard et **LAURENT**, Guillaumat. Caractérisation probabiliste du défaut de porosité pour un composite stratifié. In : *Journées Nationales sur les Composites 2017*. 2017.

Gergur B.N, al *Power Source*, 217, 193-198, (2012).

Gohier Aurélien, thèse, cinétique de croissance de nanotube de carbone mono parois et multi-parois orientés par procédé plasma, université de Nantes (sciences des matériaux), (2007).

GOUMRI Meryem, thèse, Nano composites à base de polymères chargés par des nano carbones : Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques. Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, (2017).

Green A.G, Woodhead A. E. *Chem J, Soc, Trans*, 97, 2388 -2403, (1910).

Grobert. N, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, Ph. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales, Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 3363.

Gse. C, Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, *Revue de Physique Appliquée*, 23, 1085-1101 (1988)

[H]

HABIB, Mohamedou Isselmou Mohamed. Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères. 2013. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

HADDAD Raoudha, thèse ; Fonctionnalisation de Nanotubes de Carbone pour le développement de Bio-architectures Affines : Application aux Biocapteurs, Université de Monastir Faculté des Sciences de Monastir & Université de Grenoble Institut Polytechnique Grenoble, (2010).



HADDOU Meriem et CHAIB Abderrahmane « Comportement d'une poutre en nano-composite gradué soumise à un chargement statique » (2019)

Hamada N, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors – graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579 (1992).

HASHIN, Zvi. The elastic module of heterogeneous materials. *Journal of Applied Mechanics*, 1962, vol. 29, no 1, p. 143

HASSELMAN, D. P. H. On the porosity dependence of the elastic module of polycrystalline refractory materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 1962, vol. 45, no 9, p. 452

Haudin J.M, Structure et morphologie des polymères semi-cristallins, Introduction à lamécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M, Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 97-115, (1995).

HAYNES, J. M. Stereological analysis of pore structure. *Matériaux et Construction*, 1973, vol. 6, no 3, p. 175-179

HEYVAERT, Laurent. Modélisation de la formation des structures et des microporosités durant la solidification d'alliages d'aluminium. 2015. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Hone. J, M. Whitney, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Synth. Met.*, (1999), 103, 2498-2499.

Hwang. K, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 173 (1995).

[I]

Iijima . S , Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56 (1993).

Izard. N, nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique, thèse de doctorat, l'Université Montpellier II, (2004).

[J]

JAFFEL, Hamouda. Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution: cas du plâtre. 2006. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique X.

Jost. O et al. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :2217, 1999.

Journet. C et al. *Nature*, 388 :756, 1997.

Junior J.R, dos Santos et al, *Synthetic Metals*, 162, 705-709, (2012).

[K]

Kausch. H, N. Heymans, C. J. G. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001)

Kim. J.Y, H.S. Park, S.H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1450-1457.

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

KOVÁČIK, J. Correlation between elastic modulus, shear modulus, poisson's ratio and porosity in porous materials. *Advanced Engineering Materials*, 2008, vol. 10, no 3, p. 250

KOVÁČIK, J. Correlation between shear modulus and porosity in porous



Krätschmer. W, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354 (1990).

[L]

LAM, 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, vol. 77, no 8, p. 2113

Lassagne. B, Transport électronique dans les nanotubes de carbone: étude sous champ magnétique, thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2006).

Lau. K.T, D. Hui, *Composites part B*, vol. 33, pp.263-277, 2002.

LEDRU, Yohann, **PIQUET**, Robert, **MICHEL**, Laurent, et al. Quantification 2-D et 3D de la porosité par analyse d'images dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques= 2-D and 3-D void quantification with analyses in aeronautic composite laminates. In : JNC 16. AMAC, 2009. p. 11 p.

LEDRU, Yohann. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. 2009. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse

Lee. S. H, M. W. Kim, S. H. Kim and J. R. Youn, *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 1620–1630, 2008.

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

Liao. Y.H, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, *Materials Science and Engineering A*, vol.385, pp.175–181, 2004.

LORETZ, Mathilde. Caractérisation des Propriétés Thermiques de Mousses Céramiques et Métalliques à partir d'Analyses Tomographiques aux Rayons X. 2008. Thèse de doctorat. PhD Thesis, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, Villeurbanne, France.

Lu JP, *Phys. Rev. Lett*, Vol. 79, pp. 1297-1300, (1997).

[M]

MAITRA, A. K. et **PHANI**, Kalyan Kumar. Ultrasonic evaluation of elastic parameters of sintered powder compacts. *Journal of materials science*, 1994, vol. 29, no 17, p. 4415

MALVAULT, Guillaume. Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique. 2013. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM.

Marcoux P, “ Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant”, *Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire*, Ecole doctorale d'Angers, 253 p,(2002).

MARIN, R. Bruce et **HAYNES**, Russell R. Theoretical analysis of the Effects of Air Voids in Concrete. In : *Journal Proceedings*. 1971. p. 36

MARTYS, Nicos S. Diffusion in partially-saturated porous materials. *Materials and Structures*, 1999, vol. 32, no 8, p. 555-562.

MASCARO, Benoît, **DOMINGUEZ**, Nicolas, **MARGUERÈS**, Philippe, et al. Caractérisation ultrasonore de la porosité dans les composites carbone/époxy stratifiés. 2006. Thèse de doctorat.



MAZUMDER, S., SEN, D., et PATRA, A. K. Characterization of porous materials by small-angle scattering. *Pramana*, 2004, vol. 63, no 1, p. 165-173.

Meille S. Communication. EuroMat 2011. Montpellier2011. [46] **STAUB, Déborah.** Étude du comportement mécanique à rupture des alumines de forte porosité: Application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des résidus. 2014. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.

MIDGLEY, P. A. et WEYLAND, Matthew. 3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography. *Ultramicroscopy*, 2003, vol. 96, no 3-4, p. 413-431.

Mintmire J. W, B. I. Dunlap, C. T. White, Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett*, 68, 631 (1992).

[N]

NGUEGANG NKEUWA, William. Détermination de la porosité des parois cellulaires du bois. 2010.

Nikolaev. P et al. *Chemical Physics Letters*, 313 :91, 1999.

Nitta K.H, Takayanagi M, Nitta K.H, Takayanagi M, Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 37, 357-368, (1999).

[O]

O'Connel. M et al. *Science*, 297 :593, 2002.

OGASAWARA, Nagahisa, CHIBA, Norimasa, et CHEN, Xi. Erratum: "Representative strain of indentation analysis" [*J. Mater. Res.* 20, 2225 (2005)] and "Limit analysis-based approach to determine the material plastic properties with conical indentation" [*J. Mater. Res.* 21, 947 (2006)]. *Journal of Materials Research*, 2006, vol. 21, no 10, p. 2699-2700

OUKHLEF, Aimad, AMBARI, Abdelhak, CHAMPMARTIN, Stéphane, et al. Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux par la méthode des fluides à seuil. In : Congrès français de mécanique. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc, 92400 Courbevoie, France (FR), 2011.

[P]

Penu C, "Nano composites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone ", (2008).

Penu. C, Nano-composites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : Du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation, Thèse de Doctorat, L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.

PERRET, Anouk. Méthodologie de caractérisation microstructurale 3D de matériaux poreux structurés pour la thermique. 2015. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.

PET *Compte Rendu de Physique*, vol.4, pp.967-974, 2003.

PHANI, Kalyan K. et NIYOGI, S. K. Elastic modulus [58] **BOCCACCINI, A. R., ONDRACEK, G., et MOMBELLO, E.** Determination of stress concentration factors in porous materials. *Journal of materials science letters*, 1996, vol. 15, no 6, p. 534



PHANI, Kalyan Kumar et **NIYOGI**, S. K. Young's modulus of porous brittle solids. *Journal of materials science*, 1987, vol. 22, no 1, p. 257

Pop.V. N, *Materials Science and Engineering R*, vol.43, pp.61–102, 2004.

[R]

Rak .E. G. *Rakov*, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 70, pp. 827 – 863, 2001.

REACH, REACH for Polymers, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles 2011, *smithersRapra*, (2011).

ROBINET, Jean-Charles, **SARDINI**, Paul, **DELAY**, Frederick, et al. The effect of rock matrix heterogeneities near fracture walls on the residence time distribution (RTD) of solutes. *Transport in Porous Media*, 2008, vol. 72, no 3, p. 393-408

Ruoff. S, D. C. Lorents, *Carbon*, (1995), 33, 925.

[S]

S. Bandow, **A. M. Rao**, **K. A. Williams**, **A. Thess**, **R. E. Smalley**, P. C. Eklund, Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, *J. Phys. Chem. B*, (1997), 101, 8839-8842.

Saito R, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C60, *Phys. Rev. B*, 46, 1804 (1992).

Saito. R G. Dresselhaus M. S. Dresselhaus. physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press, 1998.

SAOULI, Ouacil. Simulation du transport de solutés réactifs en milieux poreux hétérogènes. Thèse Docteur es-sciences Spécialité, génie des procédés université Mentouri Constantine.

Sawilhab, Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.

SCHELL, J. S. U., **RENGGLI**, M., **VAN LENTHE**, G. H., et al. Micro-computed tomography determination of glass fibre reinforced polymer meso-structure. *Composites Science and Technology*, 2006, vol. 66, no 13, p. 2016-2022.

SCHÜTH, Ferdi, **SING**, Kenneth Stafford William, et **WEITKAMP**, Jens. *Handbook of porous solids*. Wiley-Vch, 2002

Shirakawa H, Zhang Y.X, Okuda T Sakamaki, K, Akagi K, *Synthetic Metals*, 65, 93, (1994).

Sloan. J, J. Hammer, M. Zweifka-Sibley, M.L.H. Green, *Chem. Commun*, 347 (1998).

Sluzarenko, B.Heurtefeu, M.Maugey, C.Zakri, P.Poulin, S.Lecommandoux, Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. *Carbon* 2006, 44 (15), 3207-3212.

Smith. B, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature*, 396, 323 (1998).

SPRIGGS, R. M. Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, vol. 44, no 12, p. 628



Suenaga1. K, E. Sandré, C. Colliex, C. J. Pickard, H. Kataura, S. Iijima, *Physical Review B*, 63 (2001) 165408.

SWEATMAN, M. B. et **QUIRKE**, N. Characterization of porous materials by gas adsorption: comparison of nitrogen at 77 K and carbon dioxide at 298 K for activated carbon. *Langmuir*, 2001, vol. 17, no 16, p. 5011-5020.

[T]

TAGRARA Samira Hassiba, article on bending, buckling and vibration responses of functionally graded carbon nanotube-reinforced composite beams, (2015).

TANG, Jian-Mao, **LEE**, Woo I., et **SPRINGER**, George S. Effects of cure pressure on resin flow, voids, and mechanical properties. *Journal of composite materials*, 1987, vol. 21, no 5, p. 421-440.

Thess. A et al. *Science*, 273 :483–487, 1996.

Tho .E. T. Thostenson, C. Li, T-W. Chou, *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp.491–516, 2005.

Tho .E. T. Thostenson, Z. Ren, T-W. Chou, *Composites Science and Technology*, vol 61, Issue 13, pp. 1899-1912, 2001.

Tsang. S, Y.K. Chen, P.J.C. Harris, M.L.H. Green, *Nature*, 372 159 (1994).

[W]

WADE, Jonathan B., **MARTIN**, Gary P., et **LONG**, David F. An assessment of powder pycnometry as a means of determining granule porosity. *Pharmaceutical development and technology*, 2015, vol. 20, no 3, p. 257-265.

WAGH, A. S., **POEPEL**, R. B., et **SINGH**, J. P. Open pore description of mechanical properties of ceramics. *Journal of materials science*, 1991, vol. 26, no 14, p. 3862

Wang. S. R, R.Liang, B.Wang, C.Zhang,. *Carbon* 2009, 47 (1), 53-57.

Wei. Y et al. *App. Phys. Lett.*, 76 :3759, 2000.

Wu J, Lerner M.M, Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. *Chemistry of Materials*, 5 (6):p. 835, (1993).

[X]

Xiao. K. Q, L. C. Zhang, I. Zarudi, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 177–182.

Xiong. J, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, X. Wang, *Carbon* 2006, 44 (13), 2701-2707.

Yakobson BI, Brabec CJ, Bernholc J, *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 76, pp. 2511-2514, (1996).

[Y]

Yam .T., *SyntheticMetals*, vol.70, pp.1511-1518, 1995.

Yokota. J, ‘Process controlled curing of resin matrix composites’, *Sample Journal*, p11-17, July/Augus, 1978.

YOSHIDA, H., **OGASA**, T., et **HAYASHI**, R. Statistical approach to the relationship between ILSS and void content of CFRP. *Composites Science and Technology*, 1986, vol. 25, no 1, p. 3-18.



Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS, Science, Vol. 287, pp. 637, 640,(2000).

[Z]

ZAUER, Mario, PFRIEM, Alexander, et WAGENFÜHR, André. Toward improved understanding of the cell-wall density and porosity of wood determined by gas pycnometry. Wood science and technology, 2013, vol. 47, no 6, p. 1197-1211.

ZEČEVIĆ, Jovana, DE JONG, Krijn P., et DE JONGH, Petra E. Progress in electron tomography to assess the 3D nanostructure of catalysts. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2013, vol. 17, no 3, p. 115-125.

Zidour M, Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère, Option : Structures et matériaux, (2012).