HAL
open science

Comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone

Nicolas Penvern

To cite this version:

Nicolas Penvern. Comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université d'Orléans, 2020. Français. NNT : . tel-02859876

HAL Id: tel-02859876

https://univ-orleans.hal.science/tel-02859876v1

Submitted on 8 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE DE MECANIQUE GABRIEL LAME

THÈSE présentée par :

Nicolas PENVERN

soutenue le : **20 Décembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Mécanique

COMPORTEMENT PIEZORESISTIF DE COMPOSITES A MATRICE ELASTOMERE RENFORCEE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

THÈSE dirigée par :

M. LANGLET André	HDR, Université d'Orléans
M. AÏT HOCINE Nourredine	Professeur des Universités, INSA Centre Val de Loire

RAPPORTEURS :

M. FOND Christophe	Professeur des Universités, Université de Strasbourg
M. VIVET Alexandre	HDR, Université de Caen Normandie

JURY :

M. HAMBLI Ridha	Président du jury, Professeur des Universités, Université d'Orléans
M. RAHOUADJ Rachid	Professeur des Universités, Université de Lorraine

REMERCIEMENTS

La rédaction de ce mémoire marque la fin d'une étape importante dans ma vie professionnelle. Ces quatre années, qui se sont déroulées tout d'abord au sein du laboratoire PRISME, puis du laboratoire de mécanique Gabriel Lamé (à partir de janvier 2018) ont été riches de moments forts en émotion, de moments plus difficiles mais surmontables grâce aux personnes que je vais citer sur cette page.

Je souhaiterais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, André LANGLET de l'Université d'Orléans et Nourredine AÏT Hocine de l'INSA Centre Val de Loire, pour leur exigence, leur rigueur et leur disponibilité au quotidien. La pertinence de leurs conseils et la qualité de nos échanges ont permis une avancée significative des travaux de recherche.

Je remercie également Alexandre VIVET et Christophe FOND, rapporteurs de ce travail. Tout d'abord pour leur abnégation lors de la lecture de ce manuscrit de plus de 200 pages mais également pour leurs commentaires pertinents aussi bien dans leurs rapports que dans nos échanges au cours de la soutenance. Leurs remarques sincères ont permis d'envisager des axes supplémentaires d'études.

Je remercie également les autres membres du jury, en particulier Ridha HAMBLI qui nous a fait l'honneur de présider le jury de thèse, ainsi que pour toutes les questions techniques posées au cours de la soutenance. Ainsi que Rachid RAHOUADJ pour la qualité de ses questions et de nos échanges, malgré l'éloignement géographique.

Je tiens à remercier particulièrement Michel GRATTON, maître de conférence à l'INSA Centre Val de Loire de Blois et encadrant de cette thèse, pour tout ce qu'il a fait au quotidien. Il a été un relais très important entre les deux sites où se sont déroulés la thèse. Merci à lui pour sa gentillesse, pour son immense disponibilité, pour avoir facilité l'intégration de tous les stagiaires (y compris pour les aspects administratifs).

Je souhaite également remercier l'ensemble des personnes ayant travaillé dans le projet CLEBER. Un immense merci à Yves PARMANTIER pour sa disponibilité et pour son investissement dans ce projet. Je remercie également Sophie SEUILLET pour son travail au quotidien. Je remercie également Marcel MANSION, PDG de l'entreprise ATCOM

Remerciements

Télémétrie, pour avoir mis en œuvre les moyens techniques nécessaires à l'aboutissement de cette thèse et pour ses remarques pendant les réunions projet. Je lui souhaite également une bonne retraite bien méritée. Mes amitiés vont également à Olivier PENNETIER et à Huabin ZENG, ainsi qu'à tous les enseignants chercheurs et techniciens du laboratoire.

Je remercie infiniment Laure SPINA, secrétaire du laboratoire PRISME, pour son aide dans toutes les tâches administratives. Merci pour ta gentillesse, ta bonne humeur au quotidien et pour tout le travail invisible que tu abats chaque jour.

Je tiens également à remercier l'ensemble des stagiaires ayant travaillé sur le projet CLEBER. Tout d'abord, Gaston ST JEAN, Agustin ORIATO, Bahram KOHANSAL et Jianbo MA pour le travail qu'ils ont réalisé pendant cette thèse. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec ces stagiaires au quotidien. Ils ont apporté beaucoup de bien à l'intérieur de l'équipe projet.

Je tiens à remercier tous les doctorants qui m'ont côtoyé pendant ces quatre années : Juanito, Myriam, Jeremy *'Doug'*, Arvin, Arnaud, Adeline, Jeremy, Cherif, Thinh, Anurag... Et toutes mes excuses à ceux que j'aurai pu oublier. Vous être tous des personnes exceptionnelles, et au moment où j'écris ces lignes, vous me manquez déjà. Je n'oublierai jamais tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Restez tels que vous êtes !

SOMMAIRE

Remerciements 3

Sommaire 5

Table des figures 9

Table des tableaux 15

Notations 17

Introduction générale 19

Chapitre 1 : Etat de l'art sur le comportement piezoresistif des composites à matrice élastomère 27

1.1 Composites à matrice polymère : matériaux et procédés 27

1.2 Conduction électrique dans les composites à matrice élastomère 40

1.3 Piézorésistivité des composites à matrice élastomère renforcée par des NTC 47

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales 69

2.1 Echantillons 70

2.2 Mesure de la résistance électrique 73

2.3 Caractérisation du comportement quasi-statique 75

2.4 Caractérisation du comportement dynamique 79

2.5 Conclusion 91

Chapitre 3 : Etude expérimentale du comportement piezoresistif des composites 93

3.1 Résistance électrique initiale des échantillons 94

3.2 Réponse électrique en compression quasi-statique des échantillons disques et surmoulés 96

3.3 Comportement piézorésistif quasi-statique des composites surmoulés 98

3.4 Comportement piézorésistif dynamique des composites 118

3.5 Conclusion 133

Chapitre 4 : Modélisation du comportement piézorésistif des composites à matrice élastomère renforcés par des nanotubes de carbone 135

4.1 Description du modèle élément finis 136

4.2 Modélisation du comportement piézorésistif sous chargement quasi-statique 143

4.3 Comparaison des déplacements des NTC avec les approches couplées et découplées 152

4.4 Etude paramétrique de l'influence de la taille du maillage 165

4.5 Résultats de la modélisation : comportement électrique et piézorésistif des composites 167

4.6 Conclusion 190

Conclusion 191

Références 197

Annexe A : Plan fonctionnel des electrodes à boutonnieres 211

Annexe B : Distance minimale entre deux NTC et coordonnées des jonctions tunnel 213

B.1. Contact extrémité – extrémité (EE) 213

B.2. Contacts extrémité – corps et corps – corps 214

Annexe C : Détermination de la résistance électrique d'un réseau de NTC 217

C.1. Résistances intrinsèque et tunnel 217

C.2. Détermination des jonctions tunnel..... 218

C.3. Ecriture des équations de Kirchhoff 220

C.4. Résolution des équations de Kirchhoff..... 220

C.5. Vérification avec un exemple simple..... 222

Annexe D : Calcul des déplacements des NTC en utilisant l'hypothèse de découplage matrice/NTC 225

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme de transition typique d'un élastomère (d'après [4]) 30
Figure 2 : Structures du noir de carbone [35] 31
Figure 3 : Le fullerène C60, une des formes allotropiques du carbone [6]..... 32
Figure 4 : (a) Nanotube de carbone monoparoi (SWCNT) et (b) multiparois (MWCNT) [6].... 32
Figure 5 : Diagramme d'énergie montrant les énergies apportées par le mélange à cisaillement et les ultrasons et les énergies de liaison et de rupture des nanotubes de carbone..... 37
Figure 6 : Evolution du module de conservation G', du module de perte G'' et du facteur de perte tan $\boldsymbol{\delta}$ pour un élastomère chargé : effet Payne [1] 39
Figure 7 : Courbe contrainte – élongation représentant l'effet Mullins d'un élastomère [42]39
Figure 8 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction massique en MWCNT dans des composites EPDM – MWCNT [55] 41
Figure 9 : Images obtenues par MET montrant la dispersion de NTC dans deux composites à matrice époxy à différentes échelles : (a) et (b) échelle microscopique ; (c) et (d) échelle macroscopique [13]..... 43
Figure 10 : Ondulation d'un nanotube de carbone..... 45
Figure 11 : Etablissement d'un contact par effet tunnel entre deux réseaux de nanotubes de carbone sous l'influence d'une pression [68] 48
Figure 12 : Représentation schématique de la résistance intrinsèque $\boldsymbol{R_{jk}}$ et de la résistance de contact $\boldsymbol{R_c}$ entre deux nanotubes de carbone [24] 49
Figure 13 : Déformation du réseau de nanotubes de carbone sous l'effet d'une déformation en traction et en compression [24]..... 51
Figure 14 : (a) Schéma d'un VER avec un nanotube à l'intérieur de la matrice avant et après déformation ; (b) angles polaire et azimutal d'un nanotube de carbone avant déformation [40] 58
Figure 15 : (a) Problème initial et (b) équivalent d'Eshelby..... 60
Figure 16 : Schéma représentant N hétérogénéités à l'intérieur d'une matrice [30] 63
Figure 17 : Changement de conductivité électrique d'une poutre en I soumise à une déformation de 0.5 % en traction selon les axes x, y et z [6]..... 66

Figure 18 : (a) Volume élémentaire utilisé par Hu et al. [84] pour réaliser les simulations numériques ; (b) conditions limites appliquées 66
Figure 19 : Déformation du NTC en fonction de la déformation appliquée au polymère pour plusieurs fractions volumiques en NTC [84] 67
Figure 20 : Composites fabriqués par (a) injection, (b) moulage (avec les positions des échantillons) et (c) surmoulage ; (d) électrode à boutonnière 71
Figure 21 : Schéma électronique de l'ohmmètre conçu par ATCOM Télémétrie 73
Figure 22 : (a) Echantillon disque PLQ – 5 % NTC – 3 sollicité en compression ; (b) Schéma du dispositif 76
Figure 23 : Schéma du dispositif des barres de Hopkinson 80
Figure 24 : Diagramme de Lagrange 83
Figure 25 : Pont complet de Wheastone 84
Figure 26 : Signaux bruts mesurés par la jauge de déformation sur la barre entrante (BE), sur la barre sortante (BS) et par le capteur de vitesse 85
Figure 27 : Signaux bruts mesurés par les jauges (en fonction du temps t') et transportés aux interfaces barres/échantillon (en fonction du temps t) 87
Figure 28 : Evolution de la résistivité des composites en fonction de la fraction massique en nanotubes de carbone 94
Figure 29 : Evolution (a) de la force et (b) de la résistance électrique du composite PLQ – 5 % NTC pendant un cycle de compression quasi-statique 96
Figure 30 : Evolution de (a) la force et de la résistance électrique; (b) de la déformation et de la résistance électrique de (c, d) l'échantillon surmoulé 97
Figure 31 : Influence de la vitesse de sollicitation sur (a-c) le comportement mécanique et (d-f) le comportement piézorésistif des composites surmoulés contenant (a, d) 0 % de NTC, (b, e) 1 % de NTC et (c, f) 3 % de NTC 101
Figure 32 : Influence de la fraction massique en NTC des composites sur (a – b) le comportement mécanique et (c – d) la sensibilité électrique pendant un cycle de compression 103
Figure 33 : Evolution des facteurs de jauge en fonction de la déformation en compression des composites 105
Figure 34 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 0 % NTC – 1 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50 106

Figure 35 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 0 % NTC – 2 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50 107
Figure 36 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 1 % NTC – 1 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50 108
Figure 37 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 1 % NTC – 2 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50 109
Figure 38 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 3 % NTC – 1 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50 110
Figure 39 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 3 % NTC – 2 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50 111
Figure 40 : Comportement mécanique en compression quasi-statique cyclique des composiites surmoulés..... 113
Figure 41 : Evolution de la force et de la résistance pendant les relaxations de 10 cycles du composite (a-b) SURM – 0 % NTC – 1 ; (c-d) SURM – 0 % NTC – 2 115
Figure 42 : Evolution de la force et de la résistance pendant les relaxations de 10 cycles du composite (a-b) SURM – 1 % NTC – 1 ; (c-d) SURM – 1 % NTC – 2 116
Figure 43 : Evolution de la force et de la résistance pendant les relaxations de 10 cycles du composite (a-b) SURM – 3 % NTC – 1 ; (c-d) SURM – 3 % NTC – 2 117
Figure 44 : Forces entrante et sortante de chaque composite obtenu par injection pendant des essais dynamiques avec impacteur long 120
Figure 45 : Forces entrante et sortante de chaque composite obtenu par injection pendant des essais dynamiques avec impacteur court..... 120
Figure 46 : Comportement piézorésistif dynamique des composites obtenus par injection sollicités aux barres de Hopkinson avec (a-c) un impacteur long et (d-f) un impacteur court : (a, d) lois de comportement mécanique ; (b, e) vitesses de déformation et (c, f) comportement piézorésistif..... 122
Figure 47 : Comportement dynamique du composite de longueur 5 à plusieurs vitesses de déformation : (a) lois de comportement ; (b) vitesses de déformation et (c) réponse électrique 125
Figure 48 : Comportement dynamique des composites surmoulés : (a) contrainte – déformation ; (b) vitesse de déformation et (c) résistance – déformation..... 128

Figure 49 : Evolution de la déformation (a, e), de la force (b, f), de la résistance (c, g) et lois de comportement mécanique (d, h) du composite SURM - 5 % NTC - 1 avant (a - d) et après (e - h) l'essai dynamique..... 130
Figure 50 : Lois de comportement de l'échantillon SURM – 5 % NTC – 1 : (a) avant et (b) après les essais dynamiques 131
Figure 51 : Comparaison des lois de comportement quasi-statique du composite SURM – 5 % NTC – 1 avant et après l'essai dynamique..... 133
Figure 52 : Lois de comportement des composites EPDM/5 % NTC pour plusieurs vitesses de déformation, implémentées dans le code LS-Dyna 143
Figure 53 : Algorithme de modélisation du comportement piézorésistif des composites.... 145
Figure 54 : Conditions limites appliquées pour les simulations de compression quasi-statiques des volumes 146
Figure 55 : Conditions limites et initiales pour la simulation du comportement dynamique des composites..... 147
Figure 56 : Numéro et positions des éléments dans l'échantillon où ont été extraits les déplacements 148
Figure 57 : Coordonnées et orientation d'un NTC dans l'espace..... 149
Figure 58 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en NTC pour différentes dimensions du volume simulé (d'après Fang et al. [81]) 151
Figure 59 : Comparaison des courbes expérimentales et numériques pour deux tailles de VER (Fang et al. [81]) 151
Figure 60 : Présentation du problème éléments finis..... 153
Figure 61 : Vue de face du volume simulé par éléments finis et conditions limites appliquées au volume 154
Figure 62 : Maillage du volume constitué d'une matrice, deux NTC et une interphase entre les deux NTC : (a) vue isométrique, (b) vue dans le plan (xz) et (c) zoom au niveau de l'interphase (raffinement du maillage) 156
Figure 63 : Déplacements w des extrémités des NTC au cours du chargement dynamique 157
Figure 64 : Evolution de la distance entre les deux NTC en fonction du temps 158
Figure 65 : Evolution de la résistance électrique du chemin conducteur et de la distance entre les NTC en tenant compte des interactions de Van der Waals 159

Figure 66 : Champs de déplacement $\boldsymbol{u_{zz}}$ du VER pendant la compression dynamique. Sur la légende, les déplacements sont exprimés en nanomètre. 160
Figure 67 : Comparaison des déplacements des extrémités des NTC avec les deux modèles proposés 162
Figure 68 : Evolution de la distance entre les deux NTC en fonction du temps en utilisant les deux approches 163
Figure 69 : Influence de la taille du maillage sur le déplacement d'un NTC 165
Figure 70 : Comparaison des déplacements du point M : en traits pleins les déplacements obtenus par interpolation et en pointillés les déplacements nodaux donnés par LS-Dyna .. 166
Figure 71 : Comparaison entre les résistivités des échantillons et ceux obtenus avec le modèle de réseau de résistance équivalent 169
Figure 72 : Microstructure du réseau de NTC sans orientation préférentielle : (a) vue dans le plan (xy) ; (b) vue dans le plan (xz) 171
Figure 73 : Microstructure avant déformation du réseau de NTC alignés selon la direction x : (a) vue dans le plan (xy) ; (b) vue dans le plan (xz) 171
Figure 74 : Distributions des angles polaires et azimutaux des deux microstructures : (a - b) microstructure aléatoire ; (c - d) microstructure alignée dans la direction x 172
Figure 75 : Evolution de la résistance en compression uniaxiale quasi-statique pour les deux microstructures 173
Figure 76 : Distribution des angles $\boldsymbol{\theta}$ de la microstructure aléatoire de NTC pour plusieurs déformations en compression 174
Figure 77 : Distribution des angles $\boldsymbol{\phi}$ de la microstructure aléatoire de NTC pour plusieurs déformations en compression 175
Figure 78 : Exemple de microstructure générée montrant une mauvaise dispersion de NTC : (a) vue en 3d, (b) vue dans le plan (yz) 177
Figure 79 : (a) Microstructure complète de NTC ; (b) microstructure partielle montrant uniquement les NTC formant un chemin conducteur 178
Figure 80 : Visualisation des chemins conducteurs de NTC : (a – b) ayant une orientation aléatoire ; (c – d) dont l'angle polaire est compris entre -20° et 20° 179
Figure 81 : Evolution de la résistance des deux distributions de NTC pendant une compression quasi-statique 180

Figure 82 : Evolution des chemins conducteurs de la microstructure « agrégats – aléatoire » pour différentes compressions : (a – b) ε = - 4.8 %, (c – d) ε = -9.6 %, (e – f) ε = -13.2 % 181
Figure 83 : Evolution des chemins conducteurs de la microstructure « agrégats – anisotrope x » pour différentes compressions : (a – b) ε = - 4.8 %, (c – d) ε = -9.6 %, (e – f) ε = -13.2 ... 182
Figure 84 : Evolution des déplacements locaux dans la direction z des nœuds pour cinq éléments en fonction du temps 183
Figure 85 : Evolution de la résistance électrique des cinq éléments dans l'échantillon en fonction de la déformation pendant une compression dynamique 184
Figure 86 : Evolution de (a) la résistance électrique et (b) du nombre de chemins conducteurs des distributions de NTC alignés dans la direction x (répartition aléatoire et sous forme d'agrégats) 186
Figure 87 : (a) Distance entre les NTC 339 et 376 ; (b – c) microstructure du réseau conducteur pour les déformations égales à - 11.4 % et -12 % ; (d – e) zoom sur les deux NTC 339 et 376 187
Figure 88 : Evolution de (a) la résistance électrique et (b) du nombre de chemins conducteurs des distributions de NTC ayant une orientation aléatoire (répartition aléatoire et sous forme d'agrégats) 189
Figure 89 : Plan fonctionnel de l'électrode à boutonnières 212
Figure 90 : Les différents contacts entre NTC : (a) extrémité – extrémité, (b) extrémité – corps, (c) corps – corps 213
Figure 91 : Distance minimale entre deux NTC 214
Figure 92 : (a) Contact entre deux NTC et (b) schéma électrique équivalent 218
Figure 93 : Les différents contacts entre NTC : (a) extrémité – extrémité, (b) extrémité – corps, (c) corps – corps 219
Figure 94 : Conditions limites pour la résolution des équations de Kirchhoff 221
Figure 95 : Microstructure générée pour la vérification des résolutions des équations de Kirchhoff 222
Figure 96 : (a) Maillage d'un volume cubique et élément dans lequel se situe le NTC (en rouge) ; (b) vue zoomée de l'élément et du NTC 225

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Influence de la rigidité de la matrice sur le comportement piézorésistif en compression des composites à matrice élastomère 55
Tableau 2 : Caractéristiques des composites étudiés 72
Tableau 3 : Etendue des valeurs de résistances mesurables avec le premier ohmmètre 74
Tableau 4 : Etendue de valeurs de résistances mesurables avec le deuxième ohmmètre 74
Tableau 5 : Caractéristiques des barres de Hopkinson 81
Tableau 6 : Dimensions des barres 82
Tableau 7 : Vitesses de déformation adoptées pour la caractérisation en compression quasi-statique des échantillons surmoulés 99
Tableau 8 : Durée d'équilibre des composites obtenus par injection 121
Tableau 9 : Conditions des essais dynamiques réalisés avec chaque impacteur 121
Tableau 10 : Pressions du canon à air, vitesses de l'impacteur et vitesses de déformation pour des essais dynamique avec un impacteur court 124
Tableau 11 : Module d'Young du composite SURM - 5 % NTC - 1 avant et après l'essai dynamique 133
Tableau 12 : Dimension des éléments où sont extraits les déplacements 148
Tableau 13 : Taille des éléments du maillage dans les différentes parties du volume simulé 157
Tableau 14 : Fractions massiques en NTC et nombre de NTC générés dans les VER 168
Tableau 15 : Microstructures générées de NTC pendant l'étude numérique : pour chaque couple orientation/dispersion la fraction massique en NTC $\boldsymbol{\phi NTC}$ et la figure où est représentée la microstructure sont données 185
Tableau 16 : Constantes pour le calcul de la résistance d'effet tunnel 218
Tableau 17 : Résistances intrinsèques de chaque NTC généré 223
Tableau 18 : Coordonnées des nœuds de l'élément 226

NOTATIONS

NC : noir de carbone

NFC : nanofibres de carbone

NTC : nanotubes de carbone

SWCNT : nanotubes de carbone monoparois (ou *Single-walled carbon nanotubes*)

MWCNT : nanotubes de carbone multiparois (ou *Multi-walled carbon nanotubes*)

EPDM : éthylène-propylène-diène monomère

ENB : Ethylidène-norbordène

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (ou *Chemical Vapor Deposition*)

ITP : Plasma à induction thermique (ou *Induction Thermal Plasma*)

PP : Polypropylène

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

SBR : Caoutchouc styrène – butadiène (ou *Styrene Butadiene Rubber*)

NR : Caoutchouc naturel (ou *Natural Rubber*)

SBS : Caoutchouc styrène – butadiène – styrène

m. % : fraction massique

PU : Polyuréthane

FEF : Fast Extrusion Furnace

INTRODUCTION GENERALE

Présentation du sujet

Pour répondre à de nombreux besoins industriels, le développement des composites à matrice élastomère conducteurs électriques a connu un essor important ces dernières années. En raison de leur grande extensibilité, les élastomères sont généralement utilisés pour des applications comme l'étanchéité ou l'amortissement. L'incorporation de renforts **nano-carbonés** permet l'élaboration de composites présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et électriques. L'ajout de nanoparticules dans une matrice élastomère permet l'établissement d'un réseau conducteur électrique dans celle-ci. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet CLEBER, qui utilise une forte synergie entre laboratoires de recherche académiques et des acteurs industriels de la région Centre Val de Loire.

En raison de leur faible densité, faibles dimensions et grande conductivité, les particules carbonées, comme le noir de carbone ou les nanotubes de carbone, ont progressivement remplacé les renforts métalliques. Les nanotubes de carbone ont un potentiel particulièrement intéressant en raison de leur grande énergie de surface, favorisant une dispersion aisée dans les matrices polymères et élastomères en particulier. Une dispersion de moins de 5 % en masse de nanotubes de carbone permet l'établissement d'un réseau structuré conducteur dans les matrices élastomères : on parle alors de **percolation.** Le seuil de percolation correspond au passage d'un état isolant à un état conducteur des composites lorsqu'on augmente la quantité de renforts introduite dans une matrice. Il est caractérisé par une augmentation significative de la conductivité électrique des composites. Les avancées de la recherche en termes de choix des renforts, design des composites, ainsi que des avancées sur les procédés de dispersion ont permis une réduction significative du seuil de percolation. Aujourd'hui, les matrices élastomères sont rendues conductrices en ajoutant moins de 2 % de nanotubes de carbone. L'intérêt industriel est alors double : limiter les coûts liés à l'élaboration des composites et obtenir des matériaux plus sensibles à l'effet d'une sollicitation mécanique.

Lorsque le composite est sollicité mécaniquement, le réseau conducteur formé par les nanotubes de carbone est modifié, conduisant à une évolution de la résistance électrique du matériau : on parle alors de **piézorésistivité**. Cette propriété permet aux composites d'être utilisés dans une large gamme d'applications, comme des capteurs de déformation ou encore des détecteurs d'endommagement. Les composites peuvent alors être intégrés dans des structures complexes, afin de déterminer l'état de contrainte supportée par des pièces en vue de prédire leur durabilité. Des études ont également révélé que le réseau de nanotubes de carbone dans une matrice élastomère peut être utilisé pour détecter des endommagements.

Objectifs du travail de recherche

Ce travail de recherche comporte plusieurs objectifs :

(1) Caractériser la réponse électrique des composites sous l'effet de plusieurs sollicitations mécaniques, en compression quasi-statique et impacts dynamiques. La caractérisation du comportement pendant les sollicitations quasi-statiques permet d'étudier la sensibilité des composites à la déformation, ainsi que la répétabilité de la réponse électrique. La caractérisation de leur comportement pendant les impacts dynamiques permet d'étudier, soit la possibilité de ces matériaux à résister à des impacts dynamiques, soit de tester leur capacité à être utilisés comme détecteurs d'endommagement. Il découlera de ces caractérisations les lois de comportement mécaniques et électriques des composites. L'idée est ici de comprendre les évolutions de la microstructure du réseau conducteur en fonction de la nature de la sollicitation mécanique et de relier ces évolutions aux réponses électriques du matériau.

(2) Modéliser le comportement piézorésistif des composites avec un modèle simple permettant de simuler rapidement et de manière fiable le comportement piézorésistif des composites.

Organisation de l'étude

La thèse s'articule autour de plusieurs points, développés dans les chapitres suivants.

Un **état de l'art** du comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère a été réalisé et consigné dans *le chapitre 1* de ce manuscrit. Nous nous intéressons à l'élaboration de composites à matrice élastomère renforcée par différents renforts, notamment le noir de carbone et les nanotubes de carbone. Cette partie permet d'aider dans le choix des renforts et d'optimiser leur dispersion dans les matrices élastomères. Ensuite, une revue des paramètres ayant une influence sur le comportement piézorésistif des composites à matrice élastomère est réalisée. Cette partie vise à la compréhension des mécanismes inhérents à la piézorésistivité de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone. Une description des études trouvées dans la littérature a mis en évidence un manque de connaissance concernant le comportement dynamique de ces composites. Le comportement quasi-statique semble lui varier en fonction du choix de la matrice et de la quantité de renforts introduite dans celle-ci. Toutefois, le comportement piézorésistif de ces composites est souvent associé à l'effet tunnel, qui explique le passage du courant entre deux particules conductrices à travers une mince couche isolante, en l'occurrence l'élastomère. Cet effet est souvent à la base de nombreux modèles, puisqu'il permet de relier facilement la distance entre deux particules conductrices en contact à une valeur de résistance. Toutefois, des études ont montré que le comportement piézorésistif est également influencé par le glissement des particules conductrices les unes par rapport aux autres, les interactions entre les élastomères et les renforts nano-carbonés ou encore la nature de la sollicitation (compression quasi-statique, impact dynamique…), qui ne peuvent pas être modélisés uniquement par l'effet tunnel. Nous ferons donc une revue des modèles pouvant être utilisés pour modéliser le comportement mécanique et électrique de tels composites.

Le deuxième chapitre est consacré à une description des moyens mis en œuvre pour caractériser le comportement des matériaux. Plusieurs procédés ont été utilisés pour la fabrication des échantillons :

- L'injection permettant d'obtenir des échantillons cylindriques de mélange EPDM et nanotubes de carbone, de différentes longueurs.
- Le moulage permettant d'obtenir des plaques rectangulaires de faible épaisseur, constituées d'un mélange EPDM et plusieurs fractions massiques de nanotubes de carbone.
- Le surmoulage permettant d'intégrer les électrodes de mesure de la résistance électrique directement dans l'échantillon. Ce procédé permettrait d'obtenir un contact optimisé entre les composites et les électrodes, augmentant la précision de mesure de la résistance électrique des composites.

Un capteur de mesure de la résistance électrique a été conçu par l'entreprise ATCOM Télémétrie. Son fonctionnement est décrit dans la deuxième partie de ce chapitre.

La troisième partie est quant à elle dédiée à la description des essais quasi-statiques réalisés dans le cadre de cette étude. Dans ce travail de recherche, nous nous sommes efforcés à étudier l'influence de la fraction massique en nanotubes de carbone des composites sur leur sensibilité électrique pendant des essais de compression monotones. Des essais cycliques en compression, permettant d'étudier la répétabilité de la réponse électrique des composite, complètent cette partie.

La description du banc d'essais dynamiques ainsi que la démarche de détermination des comportements électriques et mécaniques sont détaillées dans la dernière partie de ce chapitre. En particulier, nous avons ajouté une jauge de déformation à l'interface barre entrante/échantillon afin de synchroniser les signaux électriques bruts avec les grandeurs mécaniques (déformations et contraintes calculées avec le logiciel DAVID) pour déterminer les lois de comportement électriques des composites.

Le troisième chapitre de ce mémoire décrit les résultats issus de la caractérisation du comportement quasi-statique et dynamique des échantillons.

Dans un premier temps, nous revenons plus précisément sur la gestion du contact entre les électrodes métalliques et les composites. Pour ce faire, nous avons réalisé des essais cycliques de compression quasi-statique sur les échantillons « plaques » et ceux fabriqués

par surmoulage et nous avons comparé leurs résistances électriques respectives. Afin d'assurer un contact entre les électrodes et les échantillons « plaques », plusieurs interfaces ont été testées. L'étude menée met en évidence l'efficacité du procédé de surmoulage pour obtenir un contact optimisé entre les électrodes et le composite à caractériser.

La deuxième partie de ce chapitre concerne la caractérisation du comportement piézorésistif quasi-statique des composites élastomères – nanotubes de carbone, obtenus par le procédé de surmoulage. Une étude complète de la répétabilité et de la sensibilité de la réponse électrique sous l'influence d'un chargement mécanique est réalisée afin de déterminer les meilleurs candidats pour la réalisation d'un capteur de pression ou de déformation.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous décrivons le comportement piézorésistif dynamique des composites fabriqués par injection et par surmoulage. Le choix des impacteurs pour réaliser cette étude est discuté dans un premier temps. Puis, nous décrivons le comportement piézorésistif des composites pendant la compression et la décharge dynamique. En particulier, nous montrons que la résistance augmente rapidement et irréversiblement pendant l'impact dynamique. L'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage ainsi que la réalisation d'essais quasi-statiques avant et après les essais dynamiques ont permis de mettre en évidence un endommagement des composites sous l'effet du chargement dynamique.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit concerne la modélisation du comportement piézorésistif des composites à matrice élastomère renforcée par nanotubes de carbone.

La démarche de modélisation utilisée pendant cette thèse comporte plusieurs étapes :

(1) **Tout d'abord, la génération de nanotubes de carbone dans un volume** de dimensions données à un instant initial. Les nanotubes de carbone sont repérés par les coordonnées de leur centre et leurs angles polaire et azimutal, permettant de définir leurs orientations dans les plans (xy) et (xz) respectivement. Tous ces paramètres peuvent être générés aléatoirement, ainsi que la quantité de nanotubes de carbone introduite, permettant d'étudier l'influence de l'orientation et de la dispersion des NTC dans la matrice sur le comportement piézorésistif.

(2) **La détermination de la résistance électrique** : celle-ci se fait en résolvant les équations de Kirchhoff, permettant d'obtenir les potentiels électriques des extrémités des nanotubes de carbone. La démarche utilisée est basée sur un modèle de réseau de résistances dont les contributions sont associées, d'une part, à la résistance électrique des segments de chaque nanotubes de carbone, contribuant à la formation d'un chemin conducteur, et, d'autre part, aux résistances associées au passage du courant entre deux nanotubes de carbone, appelé effet tunnel. La démarche complète utilisée est décrite et validée avec des modèles très simples.

(3) **Le couplage avec un modèle mécanique** permettant de déterminer les mouvements des nanotubes de carbone dans la matrice élastomère. Le comportement mécanique du volume est tout d'abord simulé avec le code éléments finis LS-Dyna. En raison de ses solveurs explicites et implicites, ce code peut être utilisé pour réaliser des simulations dans les régimes quasi-statique et dynamique. Les déplacements des nœuds du maillage sont alors récupérés et utilisés pour déterminer les déplacements des centres des NTC. On utilise pour cela une hypothèse de découplage entre la matrice et les NTC, dans laquelle les interactions entre la matrice et les NTC ne sont pas prises en compte. La validité de l'hypothèse de découplage est par ailleurs discutée dans le cas de sollicitations dynamiques appliquées sur le volume élémentaire.

La distribution de nanotubes de carbone est alors modifiée par rapport à celle générée initialement : de nouveaux contacts entre nanotubes de carbone peuvent apparaitre ou, au contraire, disparaître. L'algorithme présenté au point (2) est alors utilisé pour calculer la résistance électrique des composites après déformation. Nous présenterons dans le chapitre 4, en détail, la démarche décrite précédemment ainsi que les résultats obtenus avec cette méthode de modélisation.

Les résultats obtenus numériquement dans le chapitre 4 sont alors discutés. La microstructure du réseau conducteur (orientation et état de dispersion des NTC) semble jouer un rôle significatif sur le comportement piézorésistif des composites.

Des perspectives seront alors proposées afin d'élargir le travail de recherche vers une modélisation plus précise du comportement piézorésistif des composites.

Le manuscrit est clôturé par un bilan des connaissances développées dans le cadre de ce travail de recherche, des objectifs atteints ainsi que des recommandations pour la suite du projet CLEBER.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LE COMPORTEMENT PIEZORESISTIF DES COMPOSITES A MATRICE ELASTOMERE

Les composites à matrice élastomère conducteurs électriques sont des matériaux émergents utilisés, entre autres, dans la réalisation de capteurs de pression ou de détecteurs d'endommagement. Les principaux renforts employés dans ces composites sont le noir de carbone et les nanotubes de carbone. La dispersion des renforts dans les matrices est un aspect crucial pour l'obtention d'un réseau conducteur tridimensionnel. Sous l'effet d'une sollicitation mécanique, une variation de la résistance électrique est observée : on parle alors de piézorésistivité. De nombreux mécanismes sont à l'origine de la piézorésistivité, dépendant de la nature de la matrice, des renforts utilisés, de la vitesse de déformation, ou encore des sollicitations mécaniques (traction ou compression).

Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique concernant la conception de tels composites, ainsi que sur les mécanismes de piézorésistivité. Des méthodes permettant de modéliser le comportement piézorésistif de ces composites sont également passées en revue.

1.1 Composites à matrice polymère : matériaux et procédés

1.1.1 Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont des matériaux hétérogènes constitués de deux phases : une matrice et un renfort. Les deux phases ont des propriétés mécaniques différentes. Le renfort est beaucoup plus rigide et résistant que la matrice. Son rôle est d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques du composite. La matrice assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir uniformément les sollicitations mécaniques et assurer un transfert de contraintes efficace aux renforts.

Les renforts sont des fibres longues ou courtes, continues ou discontinues. L'utilisation de certains renforts permet de conférer au composite des propriétés optiques, thermiques, électriques ou magnétiques, en plus d'assurer le renforcement mécanique. Les matériaux

composites sont donc particulièrement appréciés pour leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance à la rupture élevée, module d'Young élevé, résistance à la corrosion et à la fatigue), ainsi que pour leur légèreté (due à la faible masse volumique des renforts).

Dans le cadre de ce travail de recherche, les renforts carbonés ont une double fonction. Ils assurent un renforcement mécanique en raison de leur grande rigidité devant celle de la matrice. Grâce à leurs propriétés électriques, un réseau tridimensionnel conducteur électrique se forme dans la matrice. Les composites alors obtenus sont conducteurs électriques.

1.1.2 Généralités sur les polymères

Les familles de polymères

Les matrices polymères sont réparties en plusieurs catégories, en fonction de leur organisation macromoléculaire : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- ***Les polymères thermoplastiques*** sont soit amorphes, soit semi-cristallins. Un polymère amorphe est constitué d'un amas de molécules désordonnées (comme un plat de spaghetti par exemple), tandis que les polymères semi-cristallins possèdent une certaine organisation moléculaire car ils possèdent une phase amorphe et une phase semi-cristalline.
- ***Les polymères thermodurcissables*** sont des polymères obtenus par polymérisation, ce qui leur confère une organisation en réseau amorphe.
- ***Les élastomères*** possèdent des propriétés mécaniques particulières. La température de transition vitreuse de ces matériaux étant généralement basse (souvent négative), leur utilisation à température ambiante en font des matériaux capables de résister à de très grandes déformations. La cohésion des élastomères est assurée via des interactions physiques (enchevêtrements moléculaires) et par la vulcanisation. La vulcanisation est généralement obtenue en utilisant un agent de réticulation comme le soufre, qui vient former des ponts entre les macromolécules principales.

Dans le projet CLEBER, une attention particulière est portée sur les matrices élastomères, en particulier l'EPDM. Il est possible de disperser des quantités de renforts importantes dans l'EPDM.

Description macroscopique

La structure d'un polymère peut être définie comme la répétition de plusieurs chaînes moléculaires, appelées macromolécules. Ces macromolécules sont un enchaînement de groupes d'atomes, appelés monomères. Les propriétés mécaniques des polymères dépendent de la température. En effet, les polymères peuvent passer par quatre états structuraux différents en fonction de la température :

- L'état vitreux, dans lequel le polymère a une bonne rigidité (module d'Young de l'ordre du GPa) et une résistance à la rupture acceptable. Cet état persiste jusqu'à ce que la température de transition vitreuse T_g soit atteinte.
- Au-delà de la température de transition vitreuse, les mouvements des liaisons du polymère sont facilités. Ainsi, le module d'Young diminue significativement (jusqu'à 1 MPa environ). On rentre alors dans l'état caoutchoutique. Dans cet état, la phase cristalline (si elle existe) n'est pas modifiée. En revanche, l'organisation moléculaire de la phase amorphe est modifiée, en raison de la rupture de liaisons faibles, due à l'activation thermique.
- Lorsque la température augmente, elle passe au-dessus de la température de fusion T_f, qui différencie l'état caoutchoutique et l'état fondu du polymère. Au-delà de cette température, les liaisons de la phase cristalline sont progressivement détruites. Le polymère se comporte alors comme un fluide.
- Lorsque la température augmente et passe au-delà de la température de décomposition thermique T_d, les liaisons covalentes du squelette des macromolécules se détruisent sous l'action de la chaleur fournies aux molécules.

Lors de la vulcanisation des élastomères, des enchevêtrements se forment entre les macromolécules de ces matériaux, empêchant leur fusion. Seules la transition vitreuse et la décomposition thermique existent donc. La courbe typique montrant l'évolution du module

d'Young d'un élastomère, en échelle logarithmique, en fonction de la température est donnée dans la Figure 1.

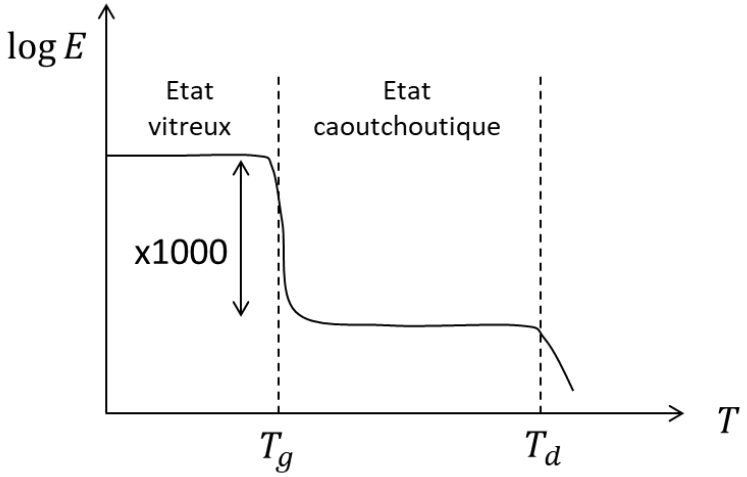


Figure 1 : Diagramme de transition typique d'un élastomère (d'après [4])

1.1.3 Description des renforts

L'ajout de renforts aux polymères permet l'obtention de composites avec des propriétés particulières (mécaniques, thermiques, optiques, électriques ou magnétiques). En raison de leur faible pouvoir renforçant et de leur dimension importante (de l'ordre du micromètre), les poudres métalliques ont été rapidement remplacées par des renforts de taille nanométrique, comme le noir de carbone (NC), les nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone (NFC) ou plus récemment le graphène. La géométrie des renforts est caractérisée par leur facteur de forme, défini comme le rapport entre la longueur et le diamètre des renforts [8]. Ainsi, on peut faire une classification des particules de renforts en deux catégories :

- Les renforts ayant une géométrie quasi-sphérique, et donc possédant un faible facteur de forme : c'est le cas du NC par exemple.
- Les renforts de géométrie cylindrique, avec un facteur de forme élevé : c'est le cas des NTC, des NFC et du graphène.

Nous présentons dans la suite les caractéristiques des renforts entrant dans la composition de nos composites : le noir de carbone et les nanotubes de carbone.

1.1.3.1 Noir de carbone

Le noir de carbone a été le plus utilisé dans les années 1990 – 2000 comme renfort dans les composites à matrice polymère en raison de son faible coût et sa faible densité (entre 0.1 et 0.6) [5]. Il se présente sous la forme de particules sphériques, dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, en fonction du procédé utilisé. Il peut être synthétisé par combustion ou par décomposition thermique. A l'échelle nanométrique, les particules élémentaires sont constituées par des atomes de carbone ayant une organisation graphitique.

Les particules élémentaires sont alors liées entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent sous la forme de clusters. Elles deviennent alors des entités tridimensionnelles, appelées agrégats, dont la taille est de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Ces agrégats sont alors liés entre eux via des liaisons de Van der Waals pour former des agglomérats, à l'échelle mésoscopique. La Figure 2 montre les différentes échelles mis en œuvre pour l'obtention des agglomérats.

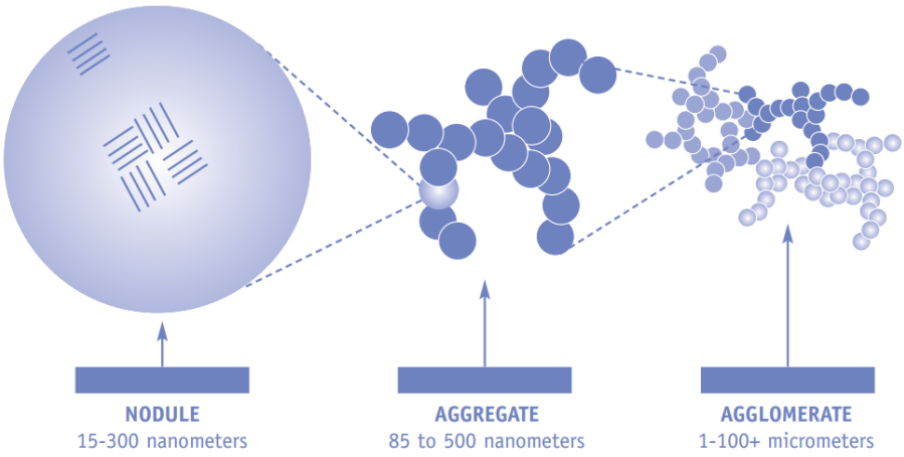


Figure 2 : Structures du noir de carbone [35]

1.1.3.2 Nanotubes de carbone

L'obtention de nanotubes de carbone se fait à partir d'une des formes allotropiques du carbone, le fullerène C_{60}, découvert par Richard Buckminster Fuller [6]. Le fullerène est une forme stable du carbone, composé au maximum d'une centaine d'atomes de carbone, ayant une structure sphérique fermée (Figure 3). En découpant en deux parties égales le fullerène et en ajoutant des atomes de carbone entre les deux parties, nous obtenons simplement des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone sont également décrits comme l'enroulement d'un plan de graphène autour de lui-même.

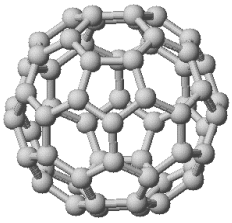
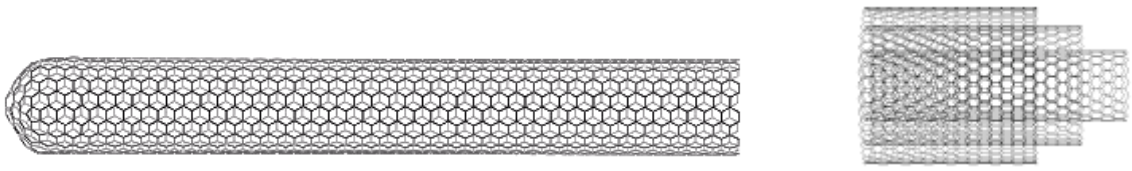


Figure 3 : Le fullerène C60, une des formes allotropiques du carbone [6]

Si le nanotube de carbone est constitué d'un seul plan de graphène, on parle de nanotubes de carbone monoparois ("*Single Walled Carbon NanoTubes*" en anglais ou SWCNT, Figure 4a). Dans le cas contraire, on parle de nanotubes de carbone multiparois ("*Multi Walled Carbon NanoTubes*" en anglais ou MWCNT, Figure 4b). Dans ce dernier cas, l'espacement entre les plans de graphène est de l'ordre de l'Angström. Ces matériaux possèdent un facteur de forme élevé (entre 100 et 1000), permettant de donner aux composites à matrice polymère des propriétés électriques très intéressantes.



(a) (b)

Figure 4 : (a) Nanotube de carbone monoparoi (SWCNT) et (b) multiparois (MWCNT) [6]

Les liaisons C – C dans les NTC étant covalentes, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles (module d'Young de l'ordre du téraPascal et

contrainte à rupture de l'ordre du gigaPascal), permettant un renforcement mécanique des composites à matrice polymère pour des quantités introduites très faibles.

1.1.4 Procédés de fabrication des composites à matrice polymère

Le choix du procédé de fabrication est déterminant pour l'obtention de composites possédant de bonnes propriétés mécaniques et électriques. Une attention particulière doit être apportée aux points suivants :

- La dispersion des renforts, qui doit être homogène dans la matrice polymère, permettant d'obtenir une conductivité électrique élevée des composites.
- L'adhésion entre la matrice polymère et les renforts, permettant d'assurer un transfert efficace des contraintes des chaînes de polymère vers les renforts.

Nous décrivons dans cette partie les principales étapes permettant l'obtention de tels composites : la fabrication des matrices élastomères (en particulier de l'Ethylène-Propylène-Diène Monomère ou EPDM choisi dans le cadre de cette étude), celle des renforts et leur dispersion dans ces matrices.

1.1.4.1 Fabrication des matrices élastomères EPDM

Les matrices EPDM sont principalement obtenues par polymérisation en solution. La polymérisation se fait en présence de solvants ou de diluants. Pour l'obtention de polymère EPDM, un catalyseur de type Ziegler-Natta est utilisé. Plusieurs diènes peuvent être utilisés dans la fabrication de l'EPDM. Le plus utilisé est l'éthylidène-norbornène (ENB), permettant une vitesse de réticulation élevée et une répartition étroite des chaînes moléculaires [36].

D'autres procédés peuvent être utilisés pour la fabrication de l'EPDM mais ils restent largement minoritaires devant la polymérisation en solution. Il s'agit de la polymérisation en suspension (également appelée Slurry) et de la polymérisation en milieu gazeux. Dans la polymérisation en suspension, le ter-monomère est introduit avec le catalyseur dans du propylène-éthylène liquide. Le polymère en suspension est alors extrait avec de la vapeur d'eau puis séché.

1.1.4.2 Synthèse des renforts

Noir de carbone

Le noir de carbone (NC) peut être obtenu par deux familles de procédé : la combustion incomplète ou la décomposition thermique [37].

Dans la première famille de procédés, on retrouve notamment le procédé fournaise, avec lequel est fabriquée 95% de la production mondiale de NC. Ce procédé utilise des résidus pétroliers lourds. La réaction entre le carbone et l'oxygène fournit alors l'énergie nécessaire pour la décomposition des hydrocarbures non réagis, permettant la formation entre autres de noir de carbone. Ce procédé, bien que très souvent utilisé, présente de nombreux inconvénients : son rendement est limité (de l'ordre de 30%) et la réaction est polluante (rejet de monoxyde de carbone, de soufre, de dioxyde de carbone et d'oxyde d'azote). La taille des particules de NC dépend de la température à laquelle se déroule le procédé. Celle-ci est comprise entre 1200 et 1700°C. Plus elle est élevée, plus la taille des particules de NC est faible. Le diamètre des poudres peut varier entre 15 et 80 nm.

Par opposition avec la combustion incomplète, les procédés de décomposition thermique n'utilisent pas d'oxygène pour l'obtention du NC. Dans cette famille de procédé, on trouve deux procédés différents : le procédé continu de décomposition de l'acétylène et le procédé discontinu utilisant du gaz naturel comme précurseur. Le premier procédé repose sur la décomposition de l'acétylène, réaction exothermique se produisant pour des températures élevées supérieures à 1500°C. Ce procédé permet d'obtenir des particules sphériques inférieures à 30 nm, d'une pureté élevée. Toutefois, la durée du procédé est plus élevée que pour le procédé fournaise. Dans le second, le gaz naturel est décomposé dans un réacteur à l'aide de la chaleur emmagasinée dans la zone de réaction. Avec ce procédé, la taille des particules de NC obtenues est de l'ordre de 100 nm, ce qui est supérieur en comparaison avec les deux procédés décrits précédemment.

Les procédés plasma sont également utilisés pour synthétiser le NC. Les avantages de ces procédés sont un rendement proche de 100 %, l'absence de rejet de produits polluants et la température de réaction très élevée (entre 2600 et 10000°C), permettant la fabrication

d'une large gamme de NC avec un diamètre inférieur à 25 nm. Néanmoins, son coût d'utilisation élevé, en plus de l'utilisation de gaz nobles font qu'ils restent très peu utilisés.

Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes : décharge en arc ('*Arc discharge*' en anglais), ablation laser, plasma à jet d'arc ('*arc-jet plasma*'), déposition chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition* ou CVD) ou par des méthodes de plasma à induction thermique (*induction thermal plasma* ou ITP).

Il a été prouvé récemment que le plasma à induction thermique peut être utilisé pour fabriquer à grande échelle des nanomatériaux, en particulier des nanotubes de carbone multi-feuillets (jusqu'à 100 g/h) [38]. Les plasmas à induction thermique sont des décharges sans électrodes dans laquelle l'énergie électrique est couplée à un gaz plasma par des courants de Foucault sous induction magnétique. Les torches plasma utilisant cette technologie fonctionnent à haute température et ont une forte enthalpie, permettant une production rapide et répétitive de NTC multi-feuillets.

Les autres méthodes énoncées dans le premier paragraphe sont des méthodes plus traditionnelles et couramment utilisées pour la fabrication de NTC. La méthode de décharge en arc (*arc discharge*) permet la fabrication de NTC en créant un plasma de décharge chaud entre deux électrodes de graphite reliées à un générateur de courant en présence d'hélium. Il a été rapporté que le rendement de fabrication dépend de la pression d'hélium dans la chambre de réaction [7]. L'ajout d'autre gaz comme N_2 ou CF_4 ou de vapeurs organiques permet également d'améliorer ce rendement.

Dans la méthode appelée ablation laser (*laser ablation*), le graphite est dopé avec de petites quantités de catalyseur métallique (cobalt et/ou nickel par exemple). Les particules métalliques sont ensuite évaporées avec l'aide d'un laser pulsé sous gaz inerte (argon) à très haute température (1200°C) et sous une pression constante de 500 Torr. Cette méthode nécessite également l'utilisation d'un laser de type Nd-YAG pour faciliter la vaporisation et la condensation des NTC. Cette méthode, très coûteuse en équipement, ne permet pas une production à échelle industrielle des NTC, puisqu'on ne peut obtenir que 1 g/jour (ce qui est négligeable par rapport à la quantité pouvant être obtenue par ITP).

Le procédé le plus couramment utilisé pour fabriquer des NTC est le procédé CVD. Ce procédé utilise la décomposition d'un mélange de gaz hydrocarbures (méthane, éthylène…) ou de composés volatils de carbone présents dans une chambre avec un substrat métallique pour synthétiser les NTC. Les nanoparticules métalliques constituant le substrat agissent en tant que catalyseur de la synthèse et comme sites de nucléation pour la croissance des NTC. La nature du substrat influence la qualité des NTC obtenus. Généralement, des nanoparticules de fer, cobalt et nickel sont utilisées mais il a été prouvé que la silice poreuse est le substrat idéal pour contrôler la croissance des NTC. Ce procédé permet la fabrication rapide de NTC, puisque la vitesse de fabrication peut être égale jusqu'à 1 kg/h.

1.1.4.3 Dispersion des nanotubes de carbone dans les matrices élastomères

Utilisation d'un mélangeur par cisaillement et des ultrasons

A l'issue de leur synthèse, les nanotubes de carbone sont généralement présents sous forme d'agrégats, ayant un diamètre de l'ordre de 100 µm. L'utilisation d'agrégats sans leur modification ne permettrait pas l'obtention de composites avec de bonnes propriétés. Il faut au contraire désagréger les agrégats afin que les nanotubes se dispersent uniformément à l'intérieur de la matrice polymère. Il faut toutefois veiller à ce que les nanotubes conservent un facteur de forme élevé, afin de garder leurs excellentes propriétés électriques.

L'utilisation de mélangeur à cisaillement ou d'ultrasons permet de disperser les nanotubes de carbones dans une matrice. L'énergie délivrée par ce procédé permet la séparation des nanotubes de carbone des agrégats par transfert de la contrainte de cisaillement [39]. Il est nécessaire de contrôler précisément l'apport en densité d'énergie de telle sorte que :

- Celle-ci soit supérieure à l'énergie de liaison des nanotubes dans les agrégats.
- Ne soit pas trop supérieure à l'énergie nécessaire pour casser un nanotube de carbone.

L'énergie qu'il est nécessaire d'apporter dépend du facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) et du nombre de parois des nanotubes. Comme le montre la Figure 5, l'énergie qu'il faut apporter pour casser un agrégat de nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) est bien plus grande que celle pour casser un agrégat de nanotubes de carbone multiparois

(MWCNT). Ainsi, pour casser un agrégat de SWCNT, il est nécessaire d'avoir recours aux ultrasons. Le problème est que, pour les SWCNT ayant un facteur de forme élevé, l'énergie qu'il faut apporter pour casser les agrégats est supérieure à l'énergie de résistance à la rupture des SWCNT. L'énergie apportée par un mélangeage par cisaillement est insuffisante mais celle apportée par l'utilisation des ultrasons est trop élevée et provoquera la casse des nanotubes. La conductivité électrique des composites obtenus sera alors moins, due au facteur de forme plus faible des SWCNT.

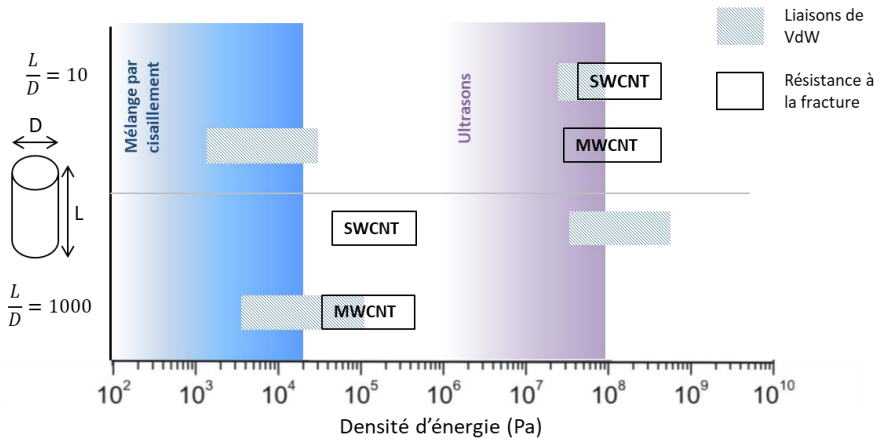


Figure 5 : Diagramme d'énergie montrant les énergies apportées par le mélange à cisaillement et les ultrasons et les énergies de liaison et de rupture des nanotubes de carbone

Modification des extrémités des nanotubes de carbone

Afin d'assurer une meilleure interface entre la matrice polymère et les nanotubes de carbone, il est également possible de modifier les extrémités des nanotubes de carbone avec des chaînes de polymères [2, 3]. Les chaînes de polymères sont choisies de telle sorte que les interactions soient plus fortes entre les nanotubes de carbone et la matrice élastomère, par le biais de liaisons covalentes. Les deux méthodes décrites ci-dessous permettent d'y parvenir.

- *Méthode « grafting to »* : cette méthode consiste en la synthèse d'un polymère avec une certaine masse moléculaire terminée par des groupes réactifs ou des précurseurs radicaux. Dans les travaux de Li et al. [67], le procédé de dispersion des MWCNT utilise du polypropylène (PP). Le PP est greffé aux MWCNT par réaction

entre l'anhydride maléique et un groupe amine. Les MWCNT fonctionnalisés avec l'amine sont tout d'abord mélangés à l'état fondu avec les chaînes de PP greffées à 220°C avec l'anhydride maléique. Les MWCNT greffés sont alors mélangés à l'état fondu à la matrice EPDM. En utilisant cette méthode, les auteurs ont observés une augmentation de la rigidité et de la dureté des composites obtenus. Toutefois, en raison d'un manque d'informations sur la purification des nanotubes de carbone greffés, cette démarche est difficilement reproductible.

- *Méthode « grafting from »* : cette méthode implique la croissance de polymères depuis la surface des renforts via polymérisation in-situ de monomères. Les monomères sont initiés par des espèces chimiques immobilisées sur les bords ou les surfaces latérales des renforts. Contrairement à la méthode « grafting to », cette technique permet à des polymères avec une masse moléculaire importante d'être « greffés » car la croissance du polymère n'est pas limitée par l'encombrement stérique.

1.1.5 Propriétés mécaniques des élastomères chargés

Les élastomères sont des matériaux capables de supporter de très grandes déformations, pouvant dépasser 1000 %. Le comportement mécanique des élastomères chargés est généralement associé à deux effets connus : *l'effet Payne,* pour des déformations inférieures à 100 %, et *l'effet Mullins,* pour les grandes déformations.

Sous l'influence d'une déformation, le réseau de renforts se désagglomère, conduisant à une diminution du module de conservation G', à une augmentation du module de perte G'' et un maximum du facteur de perte $\tan\delta = G''/G'$, comme montré sur le graphe de la Figure 6. On parle *d'effet Payne*. La qualité de la dispersion a une influence directe sur cet effet. Plus la surface spécifique des renforts est élevée, plus les interactions entre la matrice et les renforts sont fortes et moins l'effet Payne est marqué.

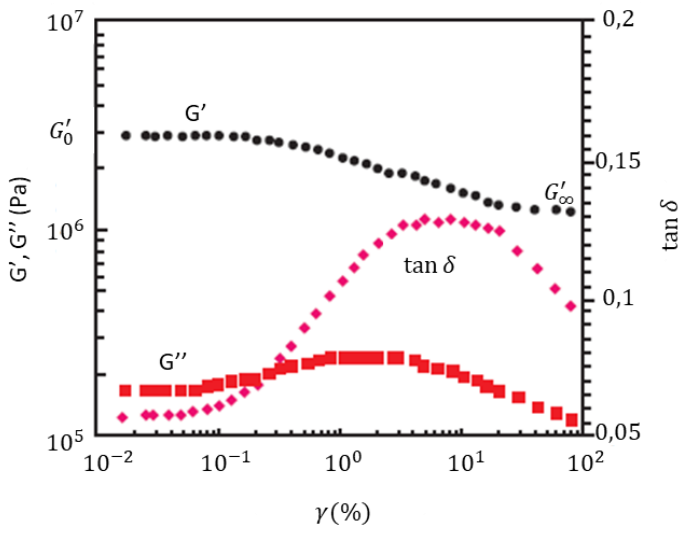


Figure 6 : Evolution du module de conservation G', du module de perte G'' et du facteur de perte tan δ pour un élastomère chargé : effet Payne [1]

Par ailleurs, lorsque les élastomères sont sollicités en grandes déformations, on peut observer expérimentalement une perte de leur rigidité et une déformation rémanente après l'application d'une première extension. Cet effet est connu sous le nom *d'effet Mullins* [1]. Il est particulièrement visible en traçant la loi de comportement de l'élastomère (contrainte σ en fonction de l'élongation $\lambda = L/L_0$, Figure 7).

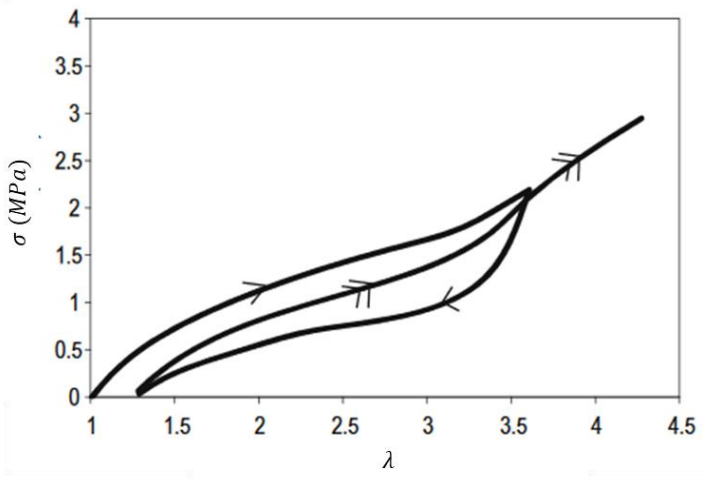


Figure 7 : Courbe contrainte – élongation représentant l'effet Mullins d'un élastomère [42]

L'effet Mullins est recouvrable partiellement à température ambiante sur des temps très longs (plusieurs heures voire jours). Plusieurs origines sont évoquées pour expliquer ce phénomène. Il peut être associé à la réorganisation du réseau de renforts lors de la traction,

en plus d'une rupture du réseau secondaire (agglomérats). On peut également interpréter ce phénomène par la rupture de chaînes macromoléculaires pendant l'allongement, celles-ci atteignant leur limite d'extensibilité. Ces chaînes ne participent plus aux déformations suivantes, provoquant ainsi un adoucissement de la contrainte.

1.2 Conduction électrique dans les composites à matrice élastomère

Dans cette partie, nous énumérons les paramètres influençant les propriétés mécaniques et électriques des nanocomposites à matrice élastomère.

1.2.1 Seuil de percolation

La théorie de la percolation permet d'expliquer la transition d'un état isolant à un état conducteur des composites au-delà d'un certain taux de renforts. A l'origine, la percolation a été utilisée pour définir les conditions d'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux.

En 1957, Broadbent et Hammersley [78] posent les bases de la percolation en résolvant le problème suivant : considérons un domaine cubique poreux subdivisé en N x N x N parties, appelées *sites*. Un liquide est versé sur la surface supérieure du domaine. Les bords (ou *liaisons*) entre chaque site sont soit connectés avec une probabilité p ou fermés avec une probabilité $1-p$, permettant ou non le passage du liquide entre deux sites voisins. L'objectif est alors de calculer la probabilité que le liquide atteigne la surface inférieure du domaine. Broadbent et Hammersley ont montré que, dans ces conditions, il existe une probabilité critique, notée p_c, en-dessous de laquelle le liquide ne peut pas atteindre la surface inférieure du domaine et au-dessus de laquelle le liquide va l'atteindre. Dans ce dernier cas, on parle de **percolation** et la grandeur p_c est appelée **seuil de percolation.**

Dans le cas de la conduction électrique, des particules renforçantes sont dispersées dans la matrice élastomère. En subdivisant en sites l'espace que les particules occupent, elles occupent donc un certain pourcentage des sites (en fonction de la quantité introduite). Au-delà d'une certaine limite, les contacts créés entre les particules permettent de former un chemin conducteur, se traduisant par une augmentation significative de la conductivité

électrique. On parle alors de **percolation électrique.** Sur la Figure 8, nous observons une augmentation de la conductivité électrique de composites à matrice EPDM de 10^{-14} S/m à 10^{-10} S/m autour d'une fraction massique égale à 2 % en MWCNT.

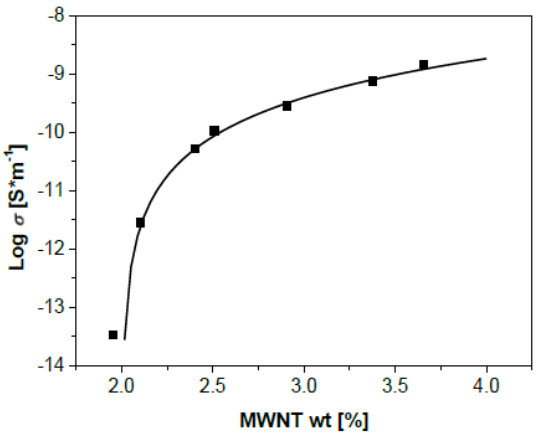


Figure 8 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction massique en MWCNT dans des composites EPDM – MWCNT [55]

Le seuil de percolation dépend évidemment des caractéristiques du renfort (facteur de forme, nombre de parois dans le cas de nanotubes de carbone,…) et des procédés d'élaboration des composites (dispersion des renforts dans la matrice notamment).

Dans un milieu continu, la conductivité électrique peut être modélisée par une loi puissance de la quantité de renforts, lorsque la fraction massique de renforts est supérieure au seuil de percolation [6, 25].

$$\sigma \propto \left(\frac{\Psi - \Psi_c}{1 - \Psi_c}\right)^t \qquad (1)$$

où Ψ_c désigne le seuil de percolation, Ψ la fraction massique de NTC introduite et t un exposant, pouvant varier de 1,5 à 4.

1.2.2 Influence de la dispersion des renforts

La dispersion de renforts est un point crucial à maîtriser pour obtenir des composites ayant de bonnes propriétés mécaniques et électriques. Une mauvaise dispersion de renforts est généralement associée au fait que les renforts restent sous forme d'agrégats. De ce fait, de

nombreuses zones dans la matrice peuvent être dépourvues de renforts. Il s'ensuit plusieurs manifestations :

- La contrainte n'est pas transférée efficacement de la matrice aux renforts. Les zones pauvres en renforts sont donc sujettes à endommagement car peu résistantes mécaniquement.
- Le réseau conducteur tridimensionnel ne peut pas se former. Il sera alors nécessaire d'introduire plus de renforts pour atteindre la percolation électrique.

A contrario, une bonne dispersion des renforts entrainera une certaine homogénéité du composite à l'échelle macroscopique, et donc des propriétés mécaniques et électriques optimales. L'état de contraintes à l'interphase matrice/renfort sera plus homogène, limitant ainsi les concentrations de contrainte à l'interface, comme cela a été vérifié par Coleman et al. [15].

Afin d'étudier l'effet de la dispersion sur les propriétés électriques des nanocomposites, il est nécessaire de prendre en compte les différentes échelles d'étude (microscopique et macroscopique dans notre cas) [13]. Lors d'observations faites par microscopie électronique par transmission (MET), Li et al. [13] ont montré qu'une bonne dispersion à l'échelle microscopique n'est pas synonyme de bonne dispersion à l'échelle macroscopique et inversement. La Figure 9, montrant la dispersion de nanotubes de carbone dans deux matrices époxy aux échelles microscopique et macroscopique, permet de s'en convaincre. Les deux auteurs ont prouvé que le composite 1 présentait de meilleures propriétés électriques (conductivité électrique plus élevée) que le composite 2 en raison d'une meilleure dispersion à l'échelle macroscopique [13]. En effet, dans le composite 2, les NTC sont répartis sous forme d'agrégats à l'échelle macroscopique (grandes zones noires sur la Figure 9d) non favorables à l'obtention d'un réseau conducteur efficace à l'intérieur du composite.

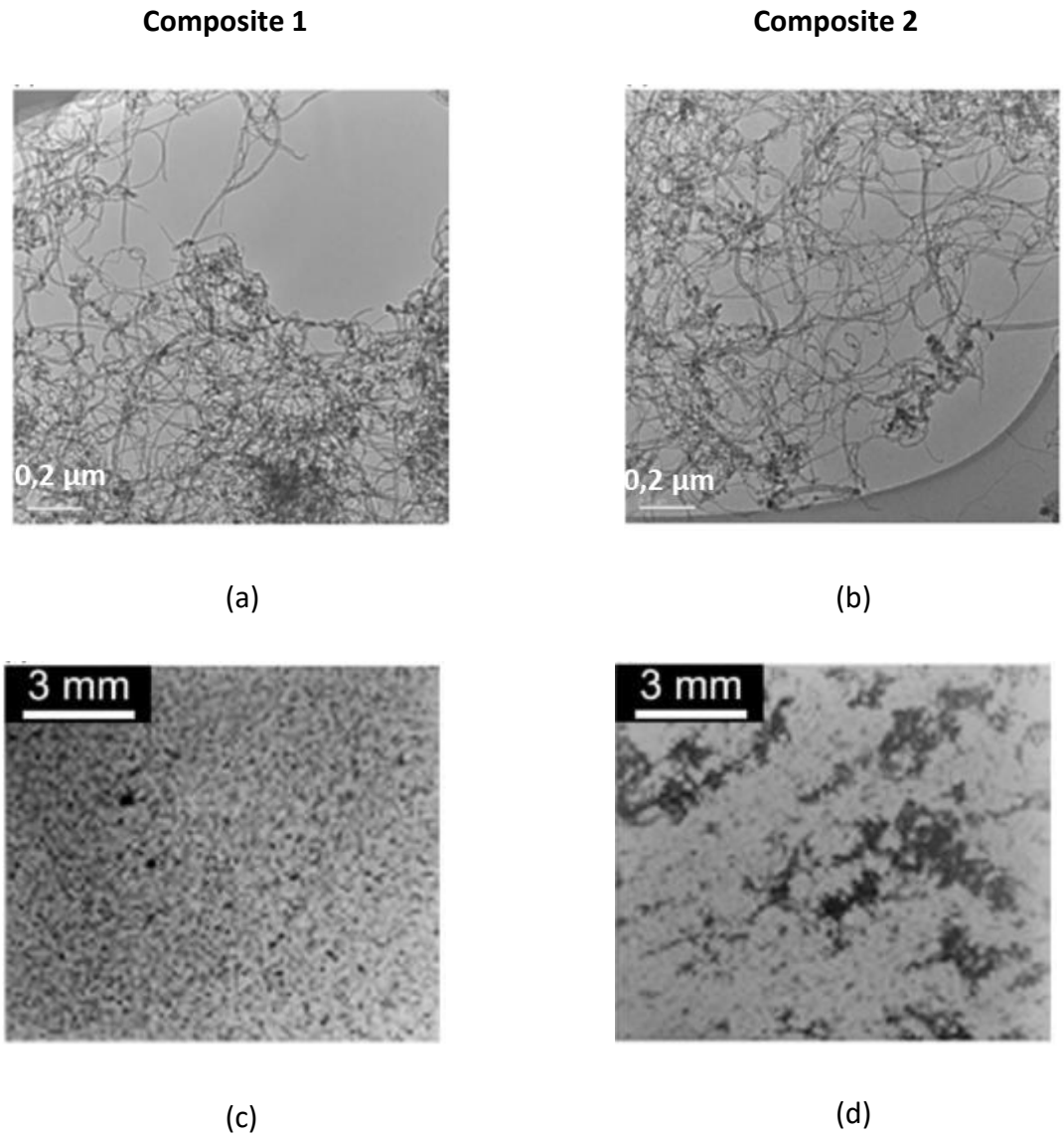


Figure 9 : Images obtenues par MET montrant la dispersion de NTC dans deux composites à matrice époxy à différentes échelles : (a) et (b) échelle microscopique ; (c) et (d) échelle macroscopique [13]

Kyrylyuk et al. [14] ont également montré que la dispersion des renforts dépend de la nature de la matrice polymère, plus précisément de la compatibilité entre les renforts et la matrice. En effet, les interactions (d'intensité moyenne) entre la matrice polymère et les renforts permettent à ces derniers de se déplacer dans la matrice, impactant alors la topologie du réseau conducteur.

1.2.3 Interphase renfort/matrice et adhésion

L'interphase est définie comme la zone à la frontière entre la matrice et les renforts. Elle assure un transfert de contraintes entre ces deux parties [11]. L'introduction de renforts dans la matrice peut poser des problèmes d'adhésion, qui sont à l'origine d'une concentration de défauts (humidité, gradients de composition, modification de texture…) [12]. La zone de la matrice proche de l'interphase a notamment été appelée *weak boundary layers* par Bikerman [19], en raison de la délamination souvent observée lorsque le transfert de contraintes est faible. A partir de modélisations micromécaniques, Goodier [20] a montré que le facteur de concentration de contraintes est plus important à proximité de l'interphase entre la matrice et une particule sphérique.

L'adhésion entre la matrice et les renforts peut être évaluée en mesurant la résistance au cisaillement interfaciale [11] :

- *L'adhésion physique*, associée aux forces intermoléculaires (forces de Van der Waals par exemple), est la forme d'adhésion la plus répandue pour les composites à matrice polymère.
- *L'adhésion chimique*, correspondant à des liaisons chimiques covalentes, permet une plus forte adhésion entre la matrice et les renforts.
- *L'adhésion mécanique*, représentée par les enchevêtrements de renforts dans la matrice polymère. Les nanotubes de carbone ou les nanofibres de carbone avec des cylindres parfaits ne sont pas sujettes à ce type d'adhésion.

Afin d'obtenir une meilleure adhésion entre l'EPDM et les NTC, il est possible d'introduire du noir de carbone à l'EPDM avant de disperser les NTC [56]. Le noir de carbone permet d'établir des liaisons supplémentaires entre la matrice EPDM et les NTC.

1.2.4 Influence de l'ondulation

Dans une moindre mesure, l'ondulation des nanotubes de carbone a une influence sur le seuil de percolation des composites.

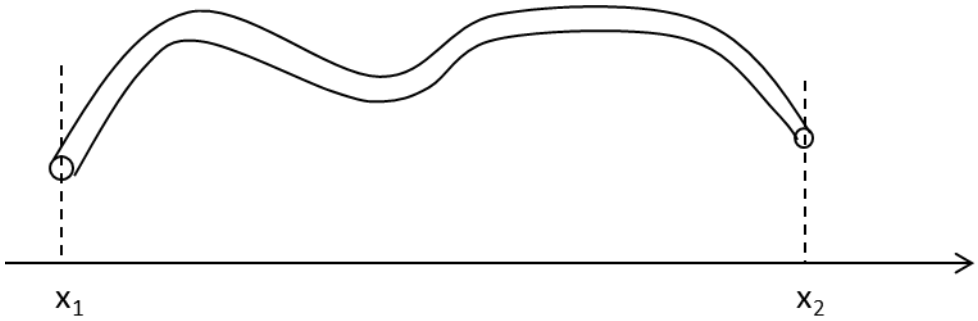


Figure 10 : Ondulation d'un nanotube de carbone

Considérons un nanotube de carbone, comme représenté sur la Figure 10, de longueur L et dont les coordonnées des extrémités en abscisse sont x_1 et x_2. L'ondulation d'un nanotube de carbone est définie par le rapport λ' :

$$\lambda' = \frac{L}{x_2 - x_1} \tag{2}$$

Plus le nanotube de carbone est ondulé, plus λ' est grand.

Des études ont montré que le seuil de percolation augmente lorsque l'ondulation du renfort augmente [14, 16, 17, 18]. Cet effet est plus prononcé pour des renforts avec un facteur de forme faible. Des simulations réalisées sur des cas simples ont également montré que l'ondulation des renforts diminue la conductivité du composite [17, 18]. D'autres études sont nécessaires afin d'étudier plus rigoureusement l'effet de ces paramètres sur les propriétés électriques ou mécaniques.

1.2.5 Influence de l'environnement extérieur

Des études ont été réalisées pour évaluer l'effet de l'environnement extérieur. La température et l'humidité ont notamment une influence sur la durée de vie des composites à matrice élastomère.

La température agit en surface et en volume dans le composite [21]. Son effet en surface provoque une thermo-oxydation entraînant une microfissuration et une dégradation des propriétés mécaniques. L'effet en volume de la température conduit à une modification du comportement mécanique et des modes de rupture du composite. Shindo et al. [22] ont

observé que les éprouvettes pré-entaillées en composite à matrice polymère subissent une rupture ductile (propagation stable de fissures) à température ambiante et fragile (craquelures de la matrice polymère) à 77 K.

Lorsqu'un polymère absorbe de l'humidité, sa température de transition vitreuse diminue, provoquant une diminution des propriétés mécaniques [21]. Starkova et al. [23] ont montré que l'augmentation du taux d'humidité des composites conduit à une diminution de leurs propriétés mécaniques (module d'Young et limite à rupture) et une augmentation de leur résistance électrique. L'augmentation de la résistance électrique peut être expliquée par le gonflement de la matrice, l'absorption de molécules d'eau (dégradant ou rendant impossible le contact électrique entre les renforts).

1.2.6 Conclusion

Après analyse de tous les paramètres, plusieurs recommandations peuvent être faites concernant le choix et l'élaboration des matériaux :

- Les nanotubes de carbone, ayant un facteur de forme longueur/diamètre élevé, sont plus susceptibles de donner des composites conducteurs à faible concentration, en comparaison avec le noir de carbone. Les deux renforts peuvent être utilisés en synergie pour obtenir une dispersion plus homogène dans la matrice EPDM.

- La dispersion des NTC dans la matrice est un point crucial à maîtriser. Un mélangeage par cisaillement pourrait être suffisant pour séparer les NTC dans les agrégats, sans forcément casser les NTC. En plus de l'utilisation de noir de carbone, une modification des nanotubes de carbone par l'ajout de groupes fonctionnels peut également être envisageable pour obtenir une meilleure dispersion.

- Une orientation aléatoire du réseau conducteur permet d'obtenir de meilleures propriétés électriques. Toutefois, pour certaines applications précises (détection de défauts ou d'endommagement), une orientation préférentielle du réseau de renforts peut être choisie.

L'établissement d'un réseau conducteur à l'intérieur de la matrice élastomère en fin de procédé est nécessaire afin de mesurer les propriétés électriques initiales du composite. Lorsqu'une sollicitation mécanique lui sera appliquée, le réseau conducteur sera modifié, conduisant à une évolution des propriétés électriques du composite : on parle alors de *piézorésistivité*. Dans la prochaine partie, nous décrivons les mécanismes à l'origine de la piézorésistivité des composites, ainsi que quelques pistes permettant de modéliser ce comportement.

1.3 Piézorésistivité des composites à matrice élastomère renforcée par des NTC

1.3.1 Définition de la piézorésistivité

Les propriétés des élastomères chargés en font des matériaux candidats pour l'élaboration de capteurs dits piézorésistifs, qui mesurent la variation de la résistance électrique en fonction de l'allongement. Les mécanismes associés à la piézorésistivité ont été progressivement mieux compris ces dernières années, permettant une meilleure modélisation des propriétés piézorésistives des composites à matrice élastomère.

La piézorésistivité est l'évolution d'une grandeur électrique (résistance, résistivité ou conductivité) d'un matériau sous un chargement mécanique [23]. Sur la Figure 11, l'établissement d'un contact entre plusieurs nanotubes de carbone sous l'effet d'une compression est représenté.

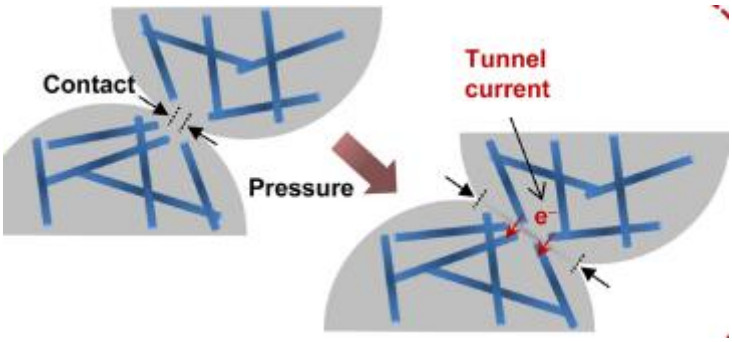


Figure 11 : Etablissement d'un contact par effet tunnel entre deux réseaux de nanotubes de carbone sous l'influence d'une pression [68]

La résistance électrique des élastomères conducteurs électrique est le résultat de deux contributions :

- La résistance de contact, associée à l'effet tunnel, noté R_t (Figure 12).
- La résistance intrinsèque, notée R_{jk} sur la Figure 12, correspondant à la résistance du segment $[jk]$ du nanotube de carbone [24], j et k désignant des points situés sur le même NTC. En fonction de l'arrangement des NTC dans la matrice, les deux points j et k sont soit deux jonctions d'effet tunnel, soit une jonction et une des extrémités du NTC, soit les deux extrémités d'un NTC.

1.3.1.1 Résistance intrinsèque le long d'un NTC

La résistance intrinsèque le long d'un NTC entre deux points de contact les plus proches j et k, comme montré sur la Figure 12, est évaluée à partir de l'équation (3) [24] :

$$R_{jk} = \frac{4}{\pi \sigma_{NTC} D^2} \int_0^{l_{jk}} \frac{\exp(\eta \varepsilon)}{(1-\varepsilon)^2} dl \qquad (3)$$

avec l_{jk} la longueur du NTC entre les deux points de contact j et k, σ_{NTC} la conductivité électrique intrinsèque des NTC non déformés et η le taux de changement de la conductivité électrique intrinsèque du NTC sous une déformation radiale (paramètre déterminé expérimentalement).

L'équation (3) prend en compte l'évolution de la conductivité intrinsèque des nanotubes de carbone sous l'influence de la déformation à travers le paramètre η, ainsi que le changement

de diamètre des NTC dû à la déformation radiale. En faisant l'hypothèse que la conductivité électrique des NTC reste constante et que le diamètre des NTC est constant, on peut utiliser l'équation suivante :

$$R_{jk} = \frac{l_{jk}}{\sigma_{NTC}\, S_{NTC}} \tag{4}$$

avec S_{NTC} la section des NTC.

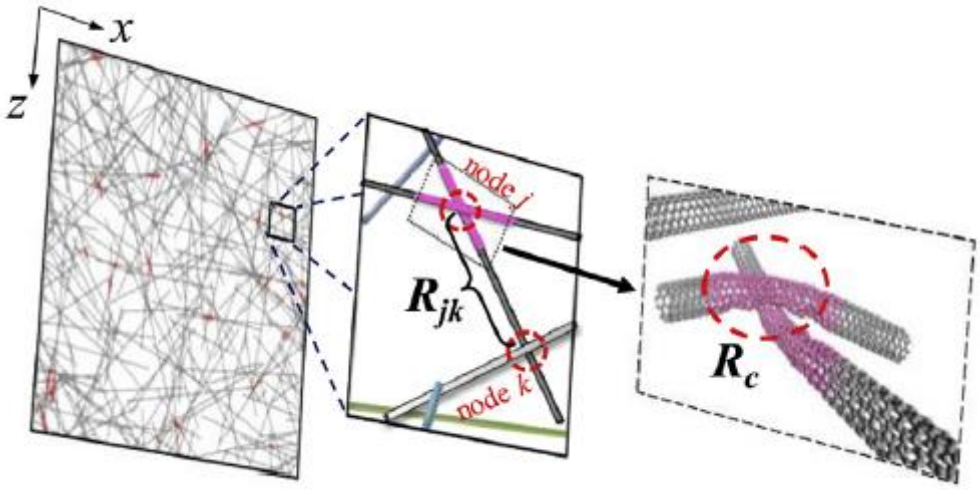


Figure 12 : Représentation schématique de la résistance intrinsèque R_{jk} et de la résistance de contact R_c entre deux nanotubes de carbone [24]

L'évolution de la résistance électrique est associée à un changement de la microstructure du réseau tridimensionnel conducteur. Dans le cas de sollicitations quasi-statiques, deux mécanismes sont associées à la piézorésistivité : l'effet tunnel et le glissement des nanotubes de carbone les uns par rapport aux autres. En compression dynamique ou quasi-statique en grandes déformations, l'endommagement de la matrice contribue aussi à la modification du réseau conducteur.

1.3.1.2 Effet tunnel

L'effet tunnel désigne la probabilité de passage du courant électrique entre deux particules conductrices (NC, NTC…) à travers une mince couche isolante (matrice élastomère). Dans

notre cas, les particules conductrices sont les renforts des composites, c'est-à-dire le noir de carbone (NC) et les nanotubes de carbone (NTC).

Lorsque les particules sont considérées comme étant « en contact », une petite distance les sépare, en raison des interactions répulsives de Van der Waals. La distance minimale entre deux NTC, due aux interactions de Van der Waals, est égale à 0,34 nm. Simmons [28] a développé un modèle qui permet de déterminer l'évolution de la résistance associée à l'effet tunnel R_t en fonction de la distance entre les particules conductrices. De nombreux auteurs ont utilisé cette théorie pour modéliser la piézorésistivité de composites conducteurs [26, 40, 53].

$$R_t = \left(\frac{8\,\pi h s}{2\gamma a^2 e^2}\right)\exp(\gamma s) \tag{5}$$

$$\gamma = 4\pi\sqrt{2m\frac{\phi}{\mathrm{h}}} \tag{6}$$

avec h la constante de Planck, s la distance entre les particules conductrices en contact, a^2 l'aire de la section transverse de passage du courant, e la charge élémentaire, m la masse d'un électron et ϕ la hauteur de la barrière de potentiel entre deux particules adjacentes (en eV).

Lorsque la distance qui sépare deux particules conductrices est trop importante, les électrons ne disposent pas de suffisamment d'énergie pour traverser la couche isolante. Le contact électrique n'est donc plus possible. Une distance limite, appelée distance coupure et égale à 1.4 nm, a été définie [24]. Lorsque la distance séparant deux particules conductrices est inférieure à cette distance coupure, un contact électrique s'établit entre les deux particules. Lors de l'application d'une déformation ou d'une pression, une modification du réseau conducteur tridimensionnel sera à l'origine d'un changement des distances entre les particules conductrices (Figure 11). La résistance tunnel R_t sera donc différente, entraînant une évolution de la résistance électrique du composite.

1.3.1.3 Glissement des jonctions de nanotubes de carbone

La déformation du réseau tridimensionnel conducteur [24] sous l'effet d'une sollicitation appliqué au composite se traduit par une variation de la résistance intrinsèque du composite. En effet, il en résulte une flexion des nanotubes de carbone et une déformation de leur paroi. De plus, les interactions entre la matrice élastomère et les nanotubes de carbone conduisent à un glissement des jonctions de nanotubes de carbone (Figure 13). Le glissement des jonctions entraîne une modification de la longueur l_{jk} entre les jonctions j et k, et ainsi une évolution de la résistance intrinsèque des nanotubes de carbone.

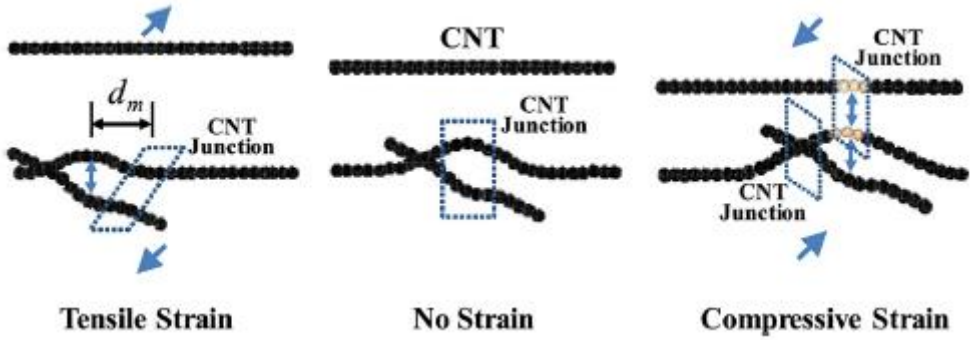


Figure 13 : Déformation du réseau de nanotubes de carbone sous l'effet d'une déformation en traction et en compression [24]

1.3.1.4 Endommagement de la matrice polymère

Compte tenu du large champ d'applications dans lequel s'inscrit notre étude, il est également nécessaire de prendre en compte l'influence d'un chargement dynamique sur le comportement piézorésistif des composites. Lorsque les composites subissent une sollicitation à vitesse de déformation élevée, un endommagement de la matrice peut être observé, conduisant à une rupture partielle du réseau de renforts. Cela a été notamment observé par Heeder et al. [34, 52] et Li et Chou [49] sur des composites à matrice époxy renforcée par des nanotubes de carbone. Le réseau de nanotubes de carbone est alors utilisé sur des structures pour détecter des endommagements. A ce jour, aucune étude ne rapporte le comportement piézorésistif dynamique de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone pendant un essai mécanique dynamique aux barres de Hopkinson. Ceci constitue la principale originalité de ce travail de recherche.

1.3.2 Quelques résultats expérimentaux publiés

1.3.2.1 Essais en traction uniaxiale quasi-statique

Le comportement piézorésistif en traction quasi-statique d'élastomères renforcés par du noir de carbone dépend de la quantité de renforts introduite dans la matrice. Une distinction est généralement faite par les auteurs lorsque la quantité de renforts dispersée dans la matrice est proche ou éloignée du seuil de percolation.

Lorsque la fraction massique en NC est proche du seuil de percolation, une légère augmentation de la résistivité (pour les déformations inférieures à 50 %) suivie d'une importante diminution est observée en traction uniaxiale [43 – 45]. L'augmentation de résistivité en début de traction est généralement associée à une destruction des agrégats de NC. En augmentant la déformation, les particules de NC s'alignent, permettant davantage de contacts et donc une diminution de la résistivité. Dans ce cas, les réorganisations du réseau conductrices contrebalancent l'augmentation de la distance moyenne entre les particules conductrices. L'effet tunnel n'est donc pas dominant dans ce cas.

Lorsque la fraction massique en NC est éloignée du seuil de percolation, une augmentation de la résistance électrique pendant la traction est notée pour des composites à matrice EPDM [41], SBR [43, 45] ou en caoutchouc naturel [44]. Deux effets sont à l'origine de cette augmentation :

- Tout d'abord, la quantité de renforts introduite étant très élevée, tous les renforts participent à l'élaboration du réseau conducteur. Peu de particules de NC sont isolées dans la matrice élastomère. Comme de nouveaux contacts ne peuvent pas être formés, c'est la destruction de contacts entre NC qui prédomine pendant la traction.

- L'augmentation de la distance entre particules conduit à une augmentation de la résistance par effet tunnel et donc à une augmentation de la résistance globale des échantillons.

Les travaux menés par Bokobza et al. [42], Tamil Selvan et al. [53], Ciselli et al. [55] et Costa et al. [57] sur des composites à matrice élastomère renforcée par des NTC ont tous montré une augmentation de la résistance électrique en traction uniaxiale. Ce résultat est attribué à l'augmentation de la distance entre NTC pendant la traction. L'effet tunnel est ainsi le mécanisme de piézorésistivité dominant pour ces composites sollicités en traction.

1.3.2.2 Essais de compression uniaxiale quasi-statique

Après analyse des nombreux résultats extraits de la littérature, il apparait que le comportement piézorésistif en compression uniaxiale quasi-statique dépend des paramètres suivants :

- La nature de la matrice polymère ou élastomère, en particulier de son module d'Young.
- La nature des renforts conducteurs dispersés (noir de carbone, nanotubes de carbone…).
- La quantité de renforts introduite dans la matrice. On distinguera les cas où la fraction massique en renforts est proche du seuil de percolation (10 à 20 % pour du NC et entre 0.5 et 3 % pour des NTC) ou éloignée du seuil de percolation (supérieure à 40 % pour du NC et à 10 % pour des NTC).

Piézorésistivité en compression des composites à matrice élastomère renforcée par du noir de carbone

Lorsque le noir de carbone est utilisé comme renfort conducteur, seules la quantité introduite et sa dispersion dans la matrice ont une influence sur le comportement piézorésistif en compression [44, 47, 61 – 63].

Lorsque la quantité de noir de carbone introduite est proche du seuil de percolation, la résistivité augmente pour de faibles pressions (contraintes inférieures à 10 MPa) [44, 61 – 63]. Ce phénomène est attribué au fait que, comme la fraction massique en NC est faible, une faible compression n'est pas suffisante pour permettre la formation de chemins

conducteurs. Ainsi, le mécanisme prédominant est la rupture des chemins conducteurs dans la matrice élastomère, conduisant donc à une diminution de la conductivité électrique.

L'étude, menée par El Eraki et al. [47] sur des composites à matrice butadiène de nitrile (NBR) renforcée par 70 % en masse de NC, établit le lien entre la dispersion des charges dans la matrice et l'évolution de la conductivité. L'introduction d'un agent facilitant la vulcanisation et améliorant la dispersion du NC dans la matrice NBR permet une diminution de l'interaction interfaciale entre la matrice élastomère et le noir de carbone et ainsi une diminution du transfert de contraintes à l'interface. En l'absence d'agent, la résistance électrique augmente en compression, indiquant des résultats similaires à [44, 61 – 63]. En revanche, lorsque l'agent est utilisé, la conductivité augmente lorsque la déformation augmente, grâce à la meilleure dispersion du NC.

Piézorésistivité en compression des composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone

En raison de leur forme cylindrique, les nanotubes de carbone peuvent fléchir et s'enrouler autour des chaînes de polymère**.** Leur comportement piézorésistif dépend donc des interactions entre les chaînes d'élastomère et les nanotubes de carbone et de la quantité de NTC introduite. Le module d'Young de la matrice élastomère joue un rôle important dans le transfert de contraintes à l'interphase élastomère/NTC et donc dans le comportement piézorésistif de ces composites. Quelques études analysant l'influence de la rigidité de la matrice sont regroupées dans le Tableau 1.

Influence de la rigidité de la matrice			
Auteurs/ Réf.	Matériau	Réponse électrique en compression	Explications/analyse
Hao et al. [58] Ku – Herrera et al. [59] Wang et al. [61, 66]	**Film PDMS/MWCNT [58]** **Vinyl ester/ 0.3 m. % MWCNT [59]** **Silicone/4 m. % CNT [66]**	Augmentation de la résistance électrique	Le module d'Young des composites est supérieur à 1 MPa, conduisant à un fort transfert de contraintes à l'interphase élastomère/MWCNT. Les NTC suivent donc le mouvement de la matrice et glissent les uns par rapport aux autres, conduisant à leur séparation. Ainsi, l'augmentation de la résistance est liée à l'augmentation de la résistance intrinsèque.
Zhai et al. [64] Souri et al. [65]	**PU/1 m. % MWCNT [64]** **PU/5 -7 m.% MWCNT [65]**	Diminution de la résistance électrique	Diminution de la distance entre les MWCNT, conduisant à une diminution de la résistance d'effet tunnel et à une diminution de la résistance globale.

Tableau 1 : Influence de la rigidité de la matrice sur le comportement piézorésistif en compression des composites à matrice élastomère

La quantité de nanotubes de carbone introduite a également une influence sur la réponse électrique, comme le révèle l'étude de Wang et al. [66] sur des composites silicone/NTC. Ces auteurs révèlent qu'en introduisant moins de 6 % en masse de NTC, la résistance électrique augmente pendant la compression. En effet, lorsque peu de NTC sont dispersés dans la matrice, la probabilité de former de nouveaux contacts entre eux pendant la compression est faible. Les réorientations de NTC dans la direction transverse de la compression conduisent alors à une perte de contacts et à une augmentation de la résistance électrique.

Lors de l'analyse du comportement électrique des composites caractérisés en compression, il faudra donc accorder une importance particulière à la nature et la quantité des renforts introduite dans la matrice, ainsi qu'à la nature de la matrice élastomère utilisée.

1.3.2.3 Piézorésistivité pendant la compression dynamique

Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats issus de la caractérisation de la piézorésistivité pour des composites à matrice polymère renforcée par des nanotubes de carbone, sollicités dynamiquement.

De nombreux auteurs rapportent que l'ajout de nanotubes à l'intérieur de matrice permet de mettre en évidence des endommagements de la matrice lors d'impacts répétés. Gao et al. [48] ont utilisé des réseaux de nanotubes de carbone pour détecter l'endommagement d'une matrice époxy/fibre de verre lors d'impacts successifs. Ils ont mis en évidence l'augmentation de la résistance électrique au cours des essais, phénomène relié à la formation de fissures dans la matrice. Des résultats similaires ont été obtenus par Li et Chou [49] ou plus récemment par Baltopoulos et al. [50] et Loyola [51] sur des composites à matrice en fibre de verre ou époxy.

Peu d'études portent sur le comportement piézorésistif de composites sollicités aux barres de Hopkinson. On peut citer les travaux de Heeder et al. (2012) [52], sur des matrices époxy renforcées par des nanotubes de carbone multiparois ou des matrices polystyrène renforcées par des feuillets de graphène [34]. Ces études ont notamment mis en évidence la présence de fissures à la fin de chaque essai, conduisant à une augmentation de la résistance. Il a été reporté que le début de la fissuration survient pendant la deuxième compression (due au retour de l'onde réfléchie). Dans ce cas, l'onde incidente a joué un rôle dans l'amorce de microfissures qui se sont propagées avec la deuxième onde de compression.

1.3.3 Modélisation de la piézorésistivité

Les observations expérimentales décrites dans la partie 1.3.2 ont permis l'établissement de modèles d'évolution de la résistance électrique en fonction de la déformation. Mais, faute

de temps, les auteurs se contentent en général de modèles issus de leurs courbes expérimentales, en « fittant les courbes R – ε » avec une loi exponentielle, adaptée pour modéliser l'effet tunnel [40, 53]. La plupart des modèles ne prennent donc pas en compte ni la modification du réseau conducteur sous l'effet de la déformation, ni l'éventuel endommagement pour les sollicitations à vitesse de déformation élevée.

Le calcul de la résistance intrinsèque et de la résistance tunnel a été abordé dans la partie 1.3.1 de ce chapitre. Les changements de résistance étant dus à une modification du réseau conducteur de NTC, il est nécessaire de déterminer les mouvements des NTC à l'intérieur de la matrice élastomère afin de modéliser la piézorésistivité.

La difficulté réside ici dans l'exploitation des différentes échelles des constituants du composite. Ainsi :

- Le comportement mécanique de la matrice polymère sera modélisé par des équations valables à **l'échelle macroscopique.** Le comportement visco-hyperélastique des matrices peut être modélisé par des modèles constitutifs, comme le modèle d'Arruda-Boyce ou d'Ogden par exemple. Une revue des modèles hyperélastiques classiquement utilisés a été établie par Ali et al. [69].
- Les nanotubes de carbone, de par leurs faibles dimensions, seront modélisés **à l'échelle atomistique ou micromécanique.** Les approches atomistiques [70 – 72], comme les simulations de dynamique moléculaire, discrétise les nanotubes de carbone en assemblage d'atomes de carbone et évalue les translations et les rotations entre chaque liaison C – C. Les approches micromécaniques, moins lourdes en calcul que les approches atomistiques, évaluent les champs de contraintes et de déformations des nanotubes de carbone en les considérant comme des inclusions sphéroïdales dans la matrice élastomère [29, 30, 73 – 76].

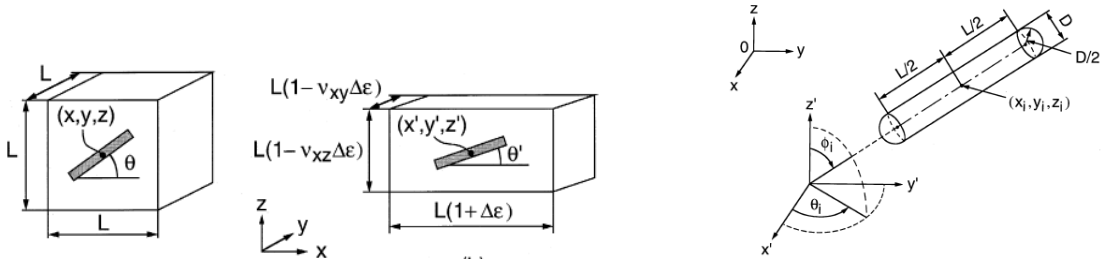
Des modèles hybrides ou multi-échelles sont généralement nécessaires pour arriver à une modélisation correcte du comportement mécanique global des composites [70 – 71].

Nous présentons dans cette partie plusieurs approches pouvant être utilisées pour modéliser la modification du réseau conducteur : un modèle analytique de réorientation

géométrique, des approches micromécaniques (connues sous les noms de problème d'Eshelby et de Mori-Tanaka) ou encore des modélisations par éléments finis.

1.3.3.1 Modèle analytique de réorientation géométrique

Un premier modèle pouvant être utilisé pour modéliser l'évolution du réseau conducteur est un modèle de réorientation géométrique, présenté par Taya et al. [40]. Les nanotubes de carbone sont considérés comme des segments rigides qui ne peuvent pas se courber, dont on connait les coordonnées du centre, notées x_i, y_i et z_i, ainsi que les angles polaire θ et azimutal ϕ en coordonnées sphériques. La Figure 14a montre un volume élémentaire représentatif (VER) d'une matrice avant et après déformation (traction selon la direction x) et la définition des angles associés au système de coordonnées sphériques (Figure 14b).



(a) (b)

Figure 14 : (a) Schéma d'un VER avec un nanotube à l'intérieur de la matrice avant et après déformation ; (b) angles polaire et azimutal d'un nanotube de carbone avant déformation [40]

Après une traction selon la direction x, les coordonnées du centre de chaque nanotube de carbone, notées (x_i', y_i', z_i'), ainsi que les angles θ_i' et ϕ_i' qui définissent leur orientation, deviennent donc :

$$x_i' = x_i(1 + \Delta\varepsilon) \tag{7}$$

$$y_i' = y_i(1 - \nu\Delta\varepsilon) \tag{8}$$

$$z_i' = z_i(1 - \nu\Delta\varepsilon) \tag{9}$$

$$\theta_i' = \tan^{-1}\left[\frac{1 - \nu\Delta\varepsilon}{1 + \Delta\varepsilon}\tan\theta_i\right] \tag{10}$$

$$\phi_i' = \tan^{-1}\left[\frac{\tan\phi_i}{\sin\theta_i}\sin\theta_i'\right] \tag{11}$$

Avec ν le coefficient de Poisson de la matrice polymère et $\Delta\varepsilon$ la déformation appliquée au composite suivant x.

Comme le module d'Young des nanotubes de carbone est beaucoup plus grand que celui de la matrice polymère, on peut considérer qu'ils ne se déforment pas et que donc leur mouvement suit celui de la matrice. Les coordonnées de chaque extrémité des nanotubes de carbone sont alors données par :

$$x'_{1,2} = x_i' \pm \frac{L_{NTC}}{2}\cos\theta_i'\sin\phi_i' \tag{12}$$

$$y'_{1,2} = y_i' \pm \frac{L_{NTC}}{2}\sin\theta_i'\sin\phi_i' \tag{13}$$

$$z_{1,2}' = z_i' \pm \frac{L_{NTC}}{2}\cos\phi_i' \tag{14}$$

La simplicité de ce modèle cache plusieurs limites :

- Les modules d'Young de chaque phase (matrice et NTC) ne sont pas pris en compte en raison de la grande rigidité des NTC devant celle de la matrice.
- Les équations sont valables dans le cas de tractions uniaxiales quasi-statiques dans le domaine linéaire des faibles déformations. En effet, l'écriture des équations (14) à

(16) est possible uniquement en considérant que les déplacements sont proportionnels à la déformation (à une constante d'intégration près).

- Dans le domaine des vitesses de déformation élevées, l'apparition de fissures dans la matrice vient s'ajouter aux mécanismes de piézorésistivité, notamment lors de chocs dynamiques. Il sera nécessaire de considérer d'autres approches dans ce cas.

1.3.3.2 Problème de l'inclusion d'Eshelby

Eshelby a formulé le problème d'une inclusion à l'intérieur d'une matrice, ayant des propriétés mécaniques différentes de celle-ci [29]. Considérons une inclusion de forme ellipsoïdale, de tenseur de rigidité C_r. L'inclusion est située dans un milieu élastique uniforme infini de tenseur de rigidité C_m. Le champ de contraintes dans l'inclusion plongée dans un milieu soumis à un champ de contrainte ou de déformation à l'infini peut être calculé en considérant deux sous-problèmes, représentés dans la Figure 15.

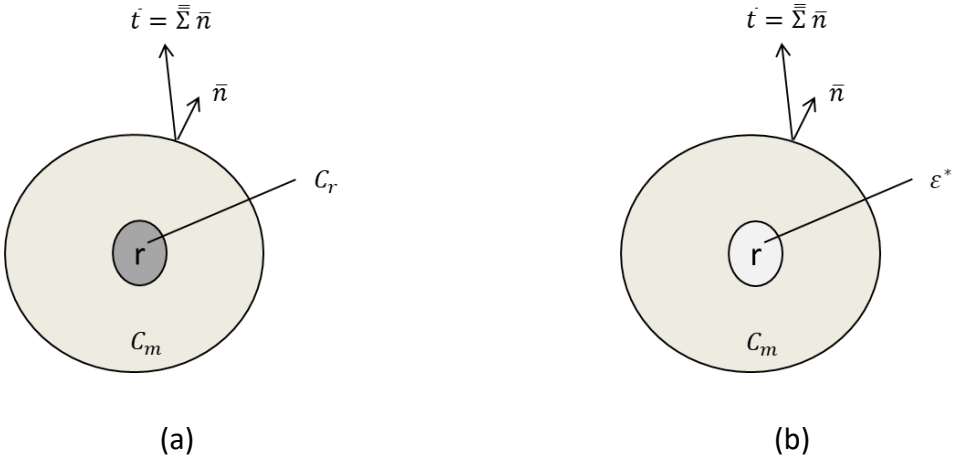


Figure 15 : (a) Problème initial et (b) équivalent d'Eshelby

Problème initial : L'inclusion est considérée comme une hétérogénéité de propriétés mécaniques C_r, sans déformation libre, sous l'effet des actions extérieures, définie par un champ de contrainte Σ et de déformation Ξ.

A partir de ce problème, le champ de contraintes dans l'inclusion s'écrit :

$$\sigma_r = C_r : \varepsilon_r = C_r : (\Xi + \Delta\varepsilon) \tag{15}$$

Où $\Delta\varepsilon$ désigne la différence entre la déformation dans l'inclusion et la déformation macroscopique à l'infini :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_r - \Xi \tag{16}$$

Problème équivalent : L'inclusion a les mêmes propriétés élastiques que la matrice, porteuse d'une déformation libre ε*, avec aucune sollicitation extérieure. En considérant ce problème, la contrainte dans l'inclusion s'écrit selon le principe de superposition :

$$\sigma_r = C_m : (\Xi + \Delta\varepsilon - \varepsilon^*) \tag{17}$$

Dans ces travaux, Eshelby a montré que si les champs de contrainte Σ et de déformation Ξ à l'infini sont homogènes, alors les champs de contrainte et de déformation dans l'inclusion le sont aussi [29]. En outre, la différence de déformation $\Delta\varepsilon$ peut s'écrire en fonction de la déformation libre ε^*:

$$\Delta\varepsilon = S : \varepsilon^* \tag{18}$$

avec S le tenseur de déformation d'Eshelby. Ce tenseur dépend de la géométrie du renfort (cylindrique ou sphérique). Pour des inclusions cylindriques, telles des nanotubes de carbone, d'axe x, les composantes non nulles du tenseur d'Eshelby sont les suivantes :

$$\begin{gathered} S_{21} = S_{31} = \frac{\nu}{2(1-\nu)} \\ S_{22} = S_{33} = \frac{5-4\nu}{8(1-\nu)} \\ S_{23} = S_{32} = \frac{4\nu-1}{8(1-\nu)} \\ S_{44} = S_{55} = \frac{1}{2} \\ S_{66} = 2\frac{3-4\nu}{8(1-\nu)} \end{gathered} \tag{19}$$

avec ν le coefficient de Poisson de la matrice.

En injectant l'équation (18) dans les équations (15) et (17), on peut calculer la déformation libre en fonction de la déformation macroscopique à l'infini Ξ et la mettre sous la forme :

$$\varepsilon^* = -[S - C_m : (C_m - C_i)^{-1}]^{-1} : \Xi \tag{20}$$

Les champs de déformation et de contrainte de l'inclusion peuvent alors s'écrire en fonction de la déformation macroscopique avec les équations (21) et (22) :

$$\varepsilon_r = T_r : \Xi \tag{21}$$

$$\sigma_r = C_r : \varepsilon_r \tag{22}$$

avec T_r le tenseur de localisation de la déformation, qui s'exprime par :

$$T_r = [I + S : C_m^{-1} : (C_r - C_m)]^{-1} \tag{23}$$

1.3.3.3 Modèle de Mori-Tanaka

Le problème d'Eshelby permet d'étudier l'influence d'une inclusion sur le champ de déformation d'un composite. Cependant, dans notre cas d'étude, la présence de multiples nanotubes de carbone, de caractéristiques différentes (orientation, longueur, position dans la matrice…), nous empêche de considérer les nanotubes de carbone comme une seule phase. Chaque nanotube est alors considéré comme une phase distincte et les interactions entre eux modifient les champs de contrainte et de déformation de chaque NTC. Mori et Tanaka ont développé une méthode permettant de prendre en compte les interactions entre N phases présentes dans un milieu élastique isotrope, comme montré sur la Figure 16 [30].

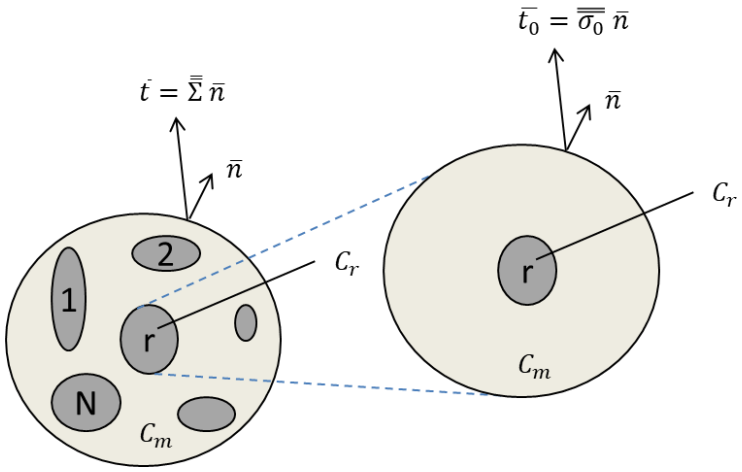


Figure 16 : Schéma représentant N hétérogénéités à l'intérieur d'une matrice [30]

Connaissant la contrainte macroscopique Σ auxquelle le milieu est soumis, la contrainte de chaque phase peut s'écrire en faisant apparaitre un tenseur de localisation de la déformation, sous la forme suivante.

$$\varepsilon_r = T_r : \varepsilon_0 = A_r : \Xi \tag{24}$$

où A_r désigne le tenseur de localisation de la déformation de l'inclusion r, qui s'exprime par l'équation (25) :

$$A_r = T_r \left(\nu_m\, I + \sum_{j=1}^{N} \nu_j T_j \right)^{-1} \tag{25}$$

avec T_r le tenseur défini par l'équation (23), ν_m la fraction volumique de la matrice et ν_j la fraction volumique de la phase j.

En considérant chaque nanotube de carbone comme une phase distincte, on peut déterminer les champs de déformation et de contrainte de chaque nanotube de carbone, en utilisant les équations (24) et (22).

1.3.3.4 Modèles éléments finis

Les approches décrites précédemment permettent d'évaluer les modifications du réseau conducteur en calculant les nouvelles positions de chaque nanotube de carbone dans la matrice. Ces approches sont valables dans des cas très simples, en traction ou compression quasi-statique, pour de faibles déformations.

Dans le cas de chargements dynamiques, avec des vitesses de déformation élevées, il est impossible d'utiliser ces équations. D'autres méthodes doivent alors être utilisées. Quelques auteurs développent des approches atomistiques pour calculer les forces d'interaction entre les atomes constituants les nanotubes de carbone [70 – 72]. Cette démarche est toutefois très coûteuse en termes d'énergie et de temps de calcul. Une autre méthode consiste à utiliser un modèle éléments finis, qui permet de calculer les déplacements, déformations et contraintes d'un composite donné. Plusieurs études ont visé au développement de codes éléments finis et l'intégration de subroutines permettant de simuler le comportement piézorésistif de structures complexes [31 – 33]. Le modèle éléments finis est appliqué sur un volume élémentaire représentatif (VER) ayant des propriétés mécaniques homogénéisées, que nous pouvons obtenir par une campagne expérimentale complète.

Modélisation via la définition d'une matrice de piézorésistivité

Sur des logiciels de calcul éléments finis tels qu'ANSYS, il est possible de simuler le comportement piézorésistif de composites. La loi de piézorésistivité est incorporée via les coefficients d'une matrice de piézorésistivité, qui s'apparentent aux facteurs de jauge des composites. La matrice de piézorésistivité $[\Pi]$ est définie par l'équation (26).

$$\{\rho\} = [\Pi]\{\varepsilon\} \tag{26}$$

avec $\{\rho\}$ le vecteur de résistivité électrique dans les trois directions du plan et $\{\varepsilon\}$ le vecteur colonne de déformation mécanique. Ces deux vecteurs sont écrits avec la convention de Voigt :

$$\{\rho\} = \{\rho_{xx}\ \rho_{yy}\ \rho_{zz}\ \rho_{yz}\ \rho_{xz}\ \rho_{xy}\}^T \tag{27}$$

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon_{xx}\ \varepsilon_{yy}\ \varepsilon_{zz}\ 2\gamma_{yz}\ 2\gamma_{xz}\ 2\gamma_{xy}\}^T \tag{28}$$

Ainsi, pour modéliser le comportement piézorésistif en 3D d'une structure avec cette approche, il est nécessaire de déterminer 36 coefficients pour la matrice de piézorésistivité, ce qui représente une longue campagne d'essais. Dans l'étude de Manta et Tserpes [54], le nombre de coefficients de la matrice $[\Pi]$ est réduit à ses coefficients diagonaux, ce qui donne uniquement 6 coefficients à déterminer.

Par ailleurs, les coefficients de la matrice de piézorésistivité sont supposés constants, ce qui est loin d'être le cas dans la réalité. La réponse piézorésistive d'un matériau est linéaire uniquement dans de très faibles déformations et vitesses de déformation.

Utilisation des déplacements nodaux

Une autre approche développée par Tallman et Wang [33] consiste à utiliser les déplacements nodaux pour déterminer le changement de conductivité électrique sous l'effet d'un chargement multiaxial dans le domaine des faibles déformations (inférieures à 0.6 %). En s'appuyant sur la théorie de l'effet tunnel et le changement de fraction volumique des NTC sous l'effet du chargement mécanique, ils ont développé un modèle analytique de la conductivité électrique en fonction des déplacements nodaux d'une structure. Ils ont ainsi modélisé le changement de conductivité électrique d'une structure complexe (poutre en forme de I) sous l'influence d'un chargement multiaxial, comme montré sur la Figure 17 (les déplacements sont amplifiés d'un facteur 50 pour une meilleure visibilité).

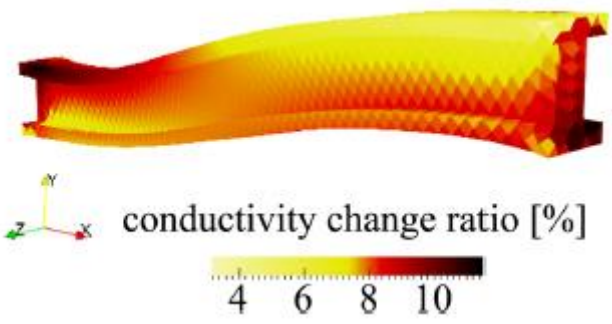
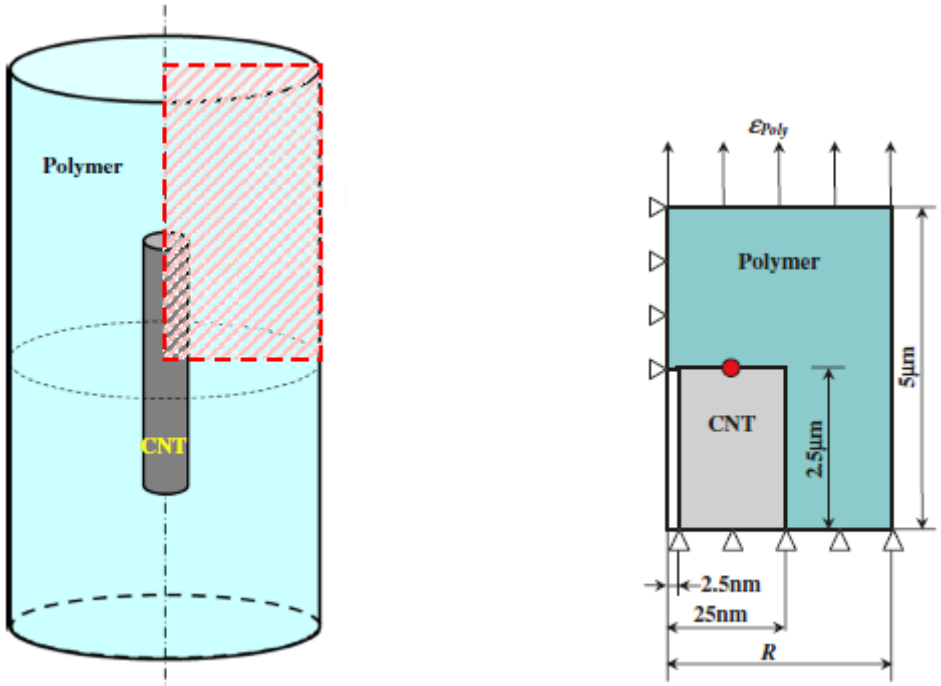


Figure 17 : Changement de conductivité électrique d'une poutre en I soumise à une déformation de 0.5 % en traction selon les axes x, y et z [6].

Détermination du champ de déformation d'un NTC à l'intérieur d'une matrice

Hu et al. [84] ont réalisé des simulations par éléments finis en traction quasi-statique sur un volume élémentaire constitué d'un NTC à l'intérieur d'une matrice cylindrique (Figure 18a). Les conditions aux limites utilisées pour réaliser le calcul par éléments finis sont schématisées sur la Figure 18b.



(a) (b)

Figure 18 : (a) Volume élémentaire utilisé par Hu et al. [84] pour réaliser les simulations numériques ; (b) conditions limites appliquées

En utilisant une loi de comportement élastique pour modéliser le comportement mécanique des NTC et de la matrice, ils ont relié la déformation du NTC (mesurée en son extrémité sur le point rouge de la Figure 18b) à la déformation appliquée à la matrice. Une évolution linéaire de la déformation des NTC en fonction de la déformation de la matrice est observée pour des déformations faibles inférieures à 0.6 %, comme montré sur la Figure 19.

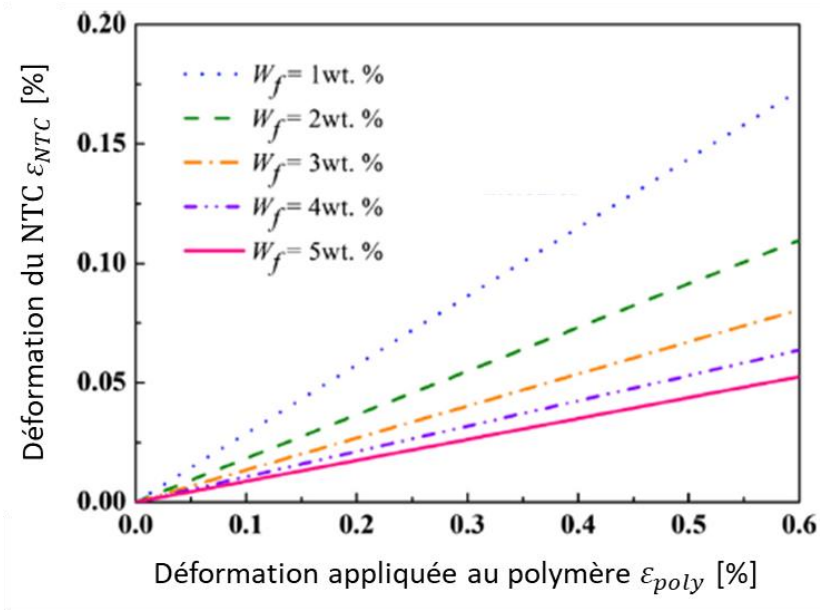


Figure 19 : Déformation du NTC en fonction de la déformation appliquée au polymère pour plusieurs fractions volumiques en NTC [84]

En modifiant les dimensions de la matrice, ils ont étudié l'influence de la fraction massique W_f en NTC. Ils ont ainsi montré que la déformation du NTC diminue en diminuant la taille de la matrice (Figure 19). Ce résultat est attribué à une rigidité supérieure du composite.

L'intérêt d'une telle approche est de quantifier précisément les déplacements des NTC en fonction de la déformation appliquée au composite. Il est également possible d'adapter cette méthode à des chargements dans les grandes vitesses de déformation. Toutefois, en raison de la simplicité du VER, les effets d'interactions entre NTC ne sont pas pris en compte. Le modèle reste donc valable pour de faibles déformations.

1.3.4 Conclusion

Les approches développées précédemment peuvent être parfaitement utilisées pour prédire le changement de conductivité électrique sous l'effet d'une faible déformation. Chacune possédant des avantages et des limitations, l'idée est d'associer plusieurs de ces démarches dans le but de modéliser le comportement piézorésistif de composites dans le cadre de sollicitations dynamiques (impact) et statiques.

Pour cela, une campagne expérimentale complète a été réalisée dans ce travail de thèse, permettant de caractériser le comportement piézorésistif de composites à matrice EPDM renforcée par plusieurs fractions massiques de nanotubes de carbone, en statique et en dynamique.

Dans le prochain chapitre, nous présentons les composites étudiés et les essais expérimentaux mis en œuvre pour caractériser la piézorésistivité de ces composites.

CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES

Le comportement piézorésistif de composites contenant différentes fractions massiques en nanotubes de carbone a été caractérisé pendant des compressions quasi-statique et dynamique. Nous présentons dans ce chapitre le dispositif conçu pour mesurer les résistances électriques de ces composites, ainsi que les problématiques associées à ces mesures. Une description précise des essais de compression quasi-statique et dynamique est également présentée.

2.1 Echantillons

Un mélange maître constitué d'une matrice EPDM, de 25 % en masse de NC et de 5 % en masse de NTC a réalisé par l'entreprise EFJM (Saint-Lubin-Des-Joncherets, 28). Le noir de carbone FEF (*Fast Extruded Furnace*) est utilisé afin d'aider à la dispersion des NTC. Les NTC ont été fabriqués par le procédé CVD. Ils contiennent entre 5 et 15 parois, leur longueur est comprise entre 0.1 et 10 µm et leur diamètre est compris entre 5 et 40 nm.

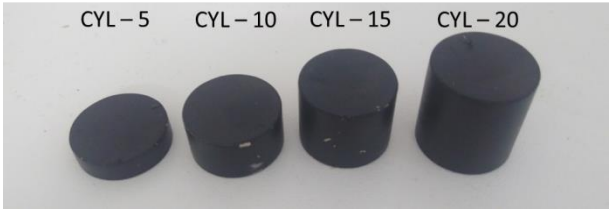
Ce mélange a par la suite servi de base pour réaliser des mélanges avec des quantités de NTC différentes. Il suffit pour cela d'ajouter soit de l'EPDM pour diluer les NTC ou d'ajouter des NTC pour augmenter leur concentration. Plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élaboration du mélange :

- Tout d'abord, quatre plaques rectangulaires de dimensions 100 x 100 x 2 mm^3 contenant respectivement 5 %, 7.5 %, 10 % et 12.5 % en masse de NTC ont été fabriquées par **moulage**. Ces fractions massiques élevées en NTC ont été choisies afin de s'assurer que les composites obtenus sont conducteurs électrique. Des disques d'épaisseur 2 mm et de diamètre 20 mm ont ensuite été découpés à plusieurs endroits de ces plaques (Figure 20a). Les échantillons obtenus ont alors été caractérisés en compression quasi-statique. En raison de leur faible longueur, ces échantillons ne peuvent pas être caractérisés en compression dynamique (les forces de frottement entre les barres de Hopkinson et les échantillons seraient trop importantes). Dans la suite de ce document, ces composites seront nommés PLQ – x % NTC – y, avec x la fraction massique en NTC et y la position de la plaque où a été découpé l'échantillon.

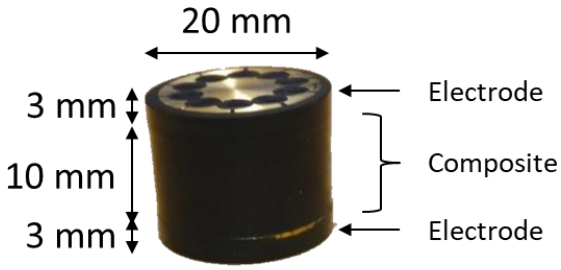
- Des échantillons cylindriques de diamètre 20 mm ont été fabriqués par **injection**. Quatre longueurs ont été choisies : 5, 10, 15 et 20 mm (Figure 20b). Les échantillons sont nommés CYL – x, avec x la longueur de l'échantillon en millimètre. La fraction massique en NTC de ces échantillons est égale à 5 %. Ces composites ont été caractérisés en compression dynamique sur le banc de barres de Hopkinson, décrit dans la section 2.4.1 de ce chapitre.

- Enfin, des échantillons de fraction massique en NTC égale à 0 %, 1 %, 3 % et 5 % ont été fabriqués par surmoulage (Figure 20c). Ces fractions massiques ont été choisies afin de s'approcher du seuil de percolation théorique des composites (égal à 3 % d'après l'étude de Ciselli et al. [55] réalisée sur des composites EPDM – NTC). Ce procédé permet d'assurer un contact échantillon/électrodes sans nécessité d'ajouter une troisième couche (colles ou autres). Les électrodes à boutonnières (Figure 20d) s'adaptent bien au procédé d'injection du composite. Leurs dimensions sont mises à la connaissance du lecteur sur le plan fonctionnel présenté dans l'annexe A. En réduisant la résistance de contact, nous pouvons caractériser plus précisément le comportement piézorésistif des composites. Ces composites seront notés dans la suite SURM – x % NTC, avec x la fraction massique en NTC. Ces échantillons ont été caractérisés en compression quasi-statique et dynamique.

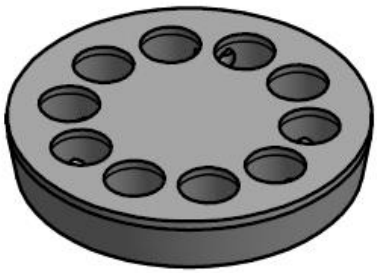
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 20 : Composites fabriqués par (a) injection, (b) moulage (avec les positions des échantillons) et (c) surmoulage ; (d) électrode à boutonnière

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont résumées dans le Tableau 2.

Composite	Procédé	Fraction massique en NC	Fraction massique en NTC	Longueur (mm)	Diamètre (mm)
PLQ – 5 % NTC	Moulage	25	5	2	20
PLQ – 7.5 % NTC	Moulage	25	7.5	2	20
PLQ – 10 % NTC	Moulage	25	10	2	20
PLQ – 12.5 % NTC	Moulage	25	12.5	2	20
CYL – 5	Injection	25	5	5	20
CYL – 10	Injection	25	5	10	20
CYL – 15	Injection	25	5	15	20
CYL – 20	Injection	25	5	20	20
SURM – 0 % NTC	Surmoulage	25	0	10	20
SURM – 1 % NTC	Surmoulage	25	1	10	20
SURM – 3 % NTC	Surmoulage	25	3	10	20
SURM – 5 % NTC	Surmoulage	25	5	10	20

Tableau 2 : Caractéristiques des composites étudiés

2.2 Mesure de la résistance électrique

Deux ohmmètres ont été conçus avec le concours de l'entreprise ATCOM Télémétrie, partenaire du projet CLEBER. En imposant une intensité I_1 aux bornes de l'échantillon, le capteur mesure la différence de potentiel V_s entre les deux électrodes de mesure. Le schéma électrique du montage est donné sur la Figure 21.

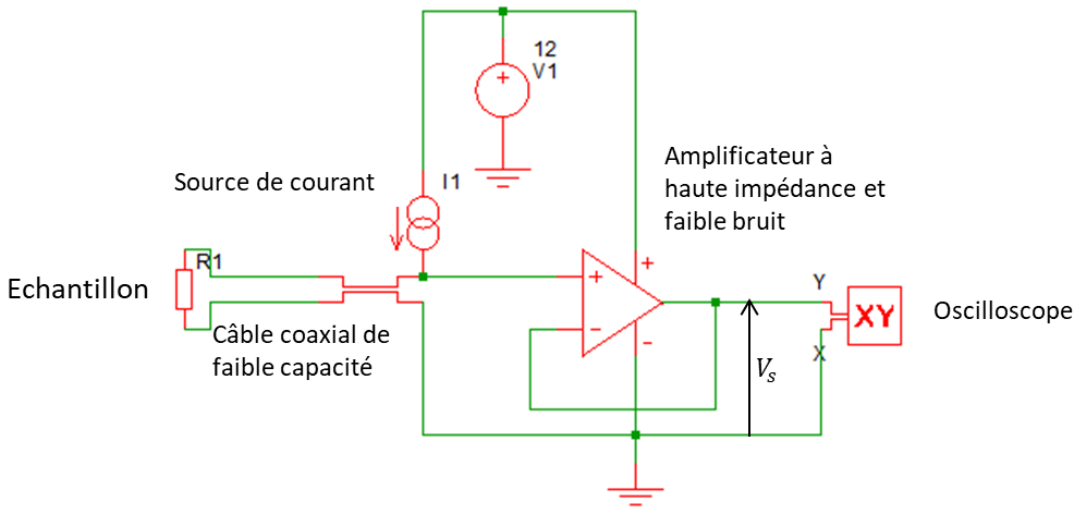


Figure 21 : Schéma électronique de l'ohmmètre conçu par ATCOM Télémétrie

L'amplificateur opérationnel se comporte comme un suiveur. La tension V_s est donc la même en entrée et en sortie de l'amplificateur (gain unitaire). En revanche, en raison de son impédance élevée, le courant I_1 imposé aux bornes de l'échantillon est amplifié, permettant une mesure plus précise de la tension électrique en sortie V_s. Des câbles coaxiaux de faible capacité permettent de relier l'ohmmètre à l'échantillon, ainsi qu'à un enregistreur en sortie pour visualiser la tension V_s aux bornes de l'échantillon. La résistance aux bornes de l'échantillon R_1 est alors donnée par la loi d'Ohm.

$$R_1 = \frac{V_s}{I_1} \tag{29}$$

La tension de saturation du premier ohmmètre est égale à 4.2 volts. Les intensités pouvant être choisies par l'utilisateur sont égales à 3 mA, 0.3 mA et 0.03 mA. En fonction de l'intensité choisie, la gamme de résistance mesurable n'est donc pas la même. Nous

donnons pour ce capteur l'étendue de mesure de résistance avec chaque intensité de courant dans le Tableau 3.

I_1 (mA)	0.03	0.3	3
R_1 (kΩ)	0 – 140	0 – 14	0 – 1.4

Tableau 3 : Etendue des valeurs de résistances mesurables avec le premier ohmmètre

Afin de mesurer des résistances plus élevées allant jusqu'à 450 kΩ, un deuxième ohmmètre a été fabriqué par l'entreprise ATCOM Télémétrie. La tension de saturation de ce capteur est égale à 4.5 volts. Les intensités pouvant être choisies par l'utilisateur, ainsi que les étendues de mesure correspondantes, sont données dans le Tableau 4.

I_1 (mA)	0.01	0.1	0.3
R_1 (kΩ)	0 – 450	0 – 45	0 – 15

Tableau 4 : Etendue de valeurs de résistances mesurables avec le deuxième ohmmètre

Avant de réaliser un essai (statique ou dynamique), il est donc nécessaire d'évaluer approximativement la plage de résistance à mesurer pendant l'essai. La résistance électrique pouvant changer rapidement pendant les essais dynamiques, le plus faible ampérage (soit 0.01 mA) a été choisi pour la mesure de la résistance électrique pendant ces essais. Dans le cas d'essais quasi-statiques, la résistance change plus modérément. On peut alors choisir le meilleur ampérage de telle sorte à limiter le bruit associé à la mesure.

La vitesse de balayage du capteur est égale à $10\ V/\mu s$. Ainsi, le temps de montée du capteur est au maximum égal à $0.42\ \mu s$ (dans le cas où la différence de potentiel mesurée par le capteur doit augmenter de 0 à 4.2 Volt). La fréquence de coupure des ohmmètres est égale à 540 kHz environ. De ce fait, le temps de réponse de l'ohmmètre est de l'ordre de 2 µs. Il est donc particulièrement adapté pour mesurer la résistance électrique des échantillons pendant les essais dynamiques, la durée de ces essais étant égale à 1 ms environ.

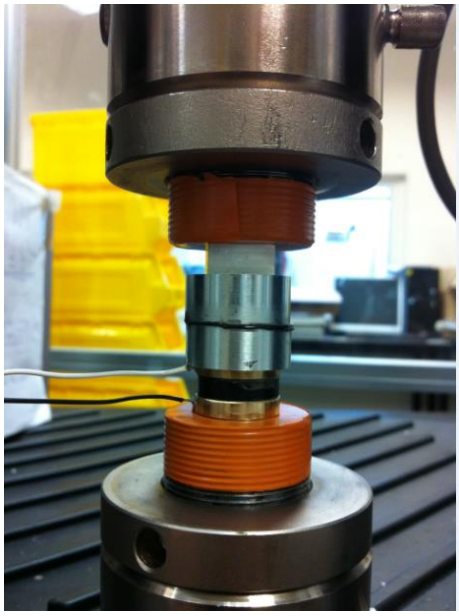
2.3 Caractérisation du comportement quasi-statique

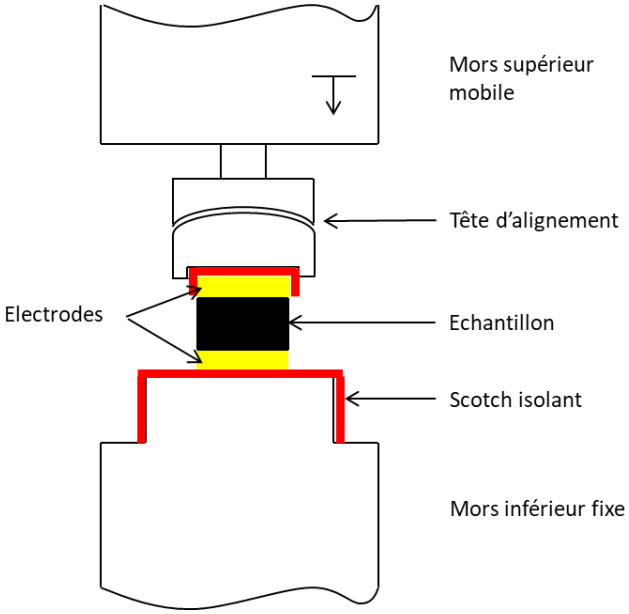
2.3.1 Description de la machine d'essai

Afin de caractériser le comportement piézorésistif des composites dans la gamme des faibles vitesses de déformation, une machine de traction/compression MTS Criterion, équipée d'une cellule de force de 10 kN, a été utilisée. La procédure d'essai est définie avec le logiciel TW Elite, qui joue le rôle d'interface entre la machine d'essai et l'utilisateur. Pour réaliser nos essais, la machine d'essai est pilotée en déplacement, en définissant la vitesse de déplacement de la traverse à laquelle est accroché le mors supérieur. Les autres paramètres d'essais définis dans le logiciel TW Elite sont la fréquence d'acquisition des données (déplacements, force et tension électrique aux bornes de l'échantillon), chaque étape des essais (compression, relaxation, décharge) avec leur condition d'arrêt respective, ainsi que le nombre de cycles (dans le cas d'essais cycliques). Tous les essais ont été réalisés à température ambiante.

Afin d'éviter les effets parasites des constituants de la machine sur la mesure de la résistance électrique, l'ensemble constitué de l'échantillon et des électrodes a été isolé électriquement du reste de la machine. Un scotch isolant (représenté en orange sur la Figure 22a et en rouge sur la Figure 22b) a ainsi été placé sur les mors inférieur et supérieur de la machine.

Le dispositif expérimental au cours d'un essai de compression réalisé sur un échantillon disque, placé entre deux électrodes en laiton, est donné sur la Figure 22a. Un schéma de ce dispositif (non à l'échelle) est donné sur la Figure 22b.





(a) (b)

Figure 22 : (a) Echantillon disque PLQ – 5 % NTC – 3 sollicité en compression ; (b) Schéma du dispositif

Avant le début de chaque essai, le contact entre le mors supérieur et la tête d'alignement est assuré en appliquant une force de compression égale à - 1 N. Les contraintes et déformations nominales ainsi que la différence de potentiel électrique de l'échantillon sont enregistrées au cours de l'essai.

La déformation nominale de l'échantillon est évaluée à partir du déplacement du mors supérieur de la machine u :

$$\varepsilon_n = \frac{u}{L_0} \tag{30}$$

avec L_0 la longueur initiale de la partie utile de l'échantillon.

La force appliquée sur l'échantillon F est mesurée avec une cellule de force de capacité 10 kN. La contrainte nominale de l'échantillon est alors obtenue par :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \tag{31}$$

avec S_0 la section transversale initiale de l'échantillon, calculée par :

$$S_0 = \frac{\pi D_0^2}{4} \tag{32}$$

avec D_0 le diamètre de l'échantillon.

L'ohmmètre est connecté en tant que dispositif externe à la machine. Il est alors possible de visualiser l'évolution de la tension aux bornes des échantillons pendant l'essai et ainsi d'intervenir en cas de problèmes : rupture de soudure des fils permettant de mesurer la résistance électrique, mauvais alignement de l'échantillon avec la machine d'essai (pouvant conduire à un glissement de l'échantillon). Lors du post-traitement de l'essai, il est aussi aisé de tracer l'évolution de la résistance électrique en fonction du temps ou de la déformation.

Le déplacement du mors supérieur u, la force appliquée sur l'échantillon F et la différence de potentiel électrique de l'échantillon V sont mesurés avec une fréquence d'acquisition égale à 100 Hz.

2.3.2 **Essais réalisés**

Plusieurs types d'essais en compression ont été réalisés afin de caractériser le comportement piézorésistif des composites étudiés.

2.3.2.1 Etude de la répétabilité de la réponse électrique

L'étude de la répétabilité de la réponse électrique des composites est d'une importance majeure pour la conception de capteurs. Pour cela, les composites ont été caractérisés en compression cyclique. Les essais de compression cycliques consistent à réaliser plusieurs cycles, avec deux phases distinctes :

- Une compression, avec une vitesse de déplacement du mors supérieur égale à 0.25 mm/min. Nous avons décidé d'arrêter la compression lorsqu'il n'était plus possible de mesurer la résistance électrique. Pour l'échantillon SURM_EPDM_0 % NTC, la compression a été stoppée lorsque la force est égale à -100 N. Pour les autres échantillons surmoulés, la force en fin de compression est égale à -200 N.

- Une décompression, jusqu'à ce que la force atteigne 0 N. Pendant cette étape, la vitesse du mors supérieur est aussi égale à 0.25 mm/min.

Les résultats en termes de répétabilité de la réponse électrique sont présentés dans la partie 3.3.2 de ce mémoire.

2.3.2.2 Etude de la sensibilité des composites

La sensibilité d'un capteur est évaluée par le facteur de jauge. Dans notre cas, le facteur de jauge des composites est calculé avec l'équation suivante :

$$GF = \frac{\frac{\mathrm{R} - \mathrm{R}_0}{R_0}}{\varepsilon - \varepsilon_0} = \frac{\Delta R / R_0}{\Delta \varepsilon} \tag{33}$$

où R_0 et R sont les résistances du composite sous l'application des déformations ε_0 et ε respectivement.

Plus le facteur de jauge est élevé, plus la sensibilité du matériau est importante. Pour comparer les facteurs de jauge, il suffit de tracer la courbe représentant la variation de résistance normalisée $\Delta R / R_0$ en fonction de la déformation ε et de comparer les pentes des courbes obtenues.

Un cycle de compression – décompression a été réalisé sur les composites obtenus par surmoulage ayant les fractions massiques en NTC de 0, 1 et 3 %. La force en fin de compression a été limitée par le capteur de mesure de la résistance électrique.

2.3.2.3 Comportement en compression cyclique avec relaxation

La réponse électrique des composites en compression cyclique avec relaxation a été étudié. Ces essais sont constitués d'une compression, d'une relaxation et d'une décompression. Les conditions d'essais pour la compression et la décompression sont les mêmes que pour l'étude de la répétabilité de la résistance électrique (définies dans la section 2.3.2.1). Pendant la phase de relaxation, un déplacement au mors supérieur de la machine d'essai est

imposé, dans le sens de compression de l'échantillon, et le mors est maintenu immobile pendant la durée de la relaxation.

Les premières tendances d'évolution de la résistance électrique pendant la relaxation ont été obtenues en choisissant une durée de relaxation égale à 30 secondes. Les résultats de ces essais, réalisés sur les échantillons disques et surmoulés, sont présentés dans la section 3.2. Une étude plus approfondie de l'évolution de la résistance électrique pendant la relaxation a été réalisée en choisissant une durée de relaxation égale à dix minutes sur les composites surmoulés. Cette durée est davantage représentative du comportement viscoélastique de nos composites. Les résultats de ces essais sont donnés dans la section 3.3.3.

2.4 Caractérisation du comportement dynamique

Dans cette partie, nous présentons le banc d'essai aux barres de Hopkinson utilisé pour caractériser le comportement des composites, en grandes vitesses de déformation. Après une description de la chaîne d'acquisition des signaux, nous développons la méthode mise en œuvre pour analyser le comportement mécanique et piézorésistif des composites.

2.4.1 Dispositif expérimental des barres de Hopkinson

2.4.1.1 Eléments constitutifs

Le banc d'essai aux barres de Hopkinson, utilisé pour des caractérisations dynamiques, est constitué de deux barres entre lesquelles est placé l'échantillon à tester. Le dispositif est schématisé sur la Figure 23.

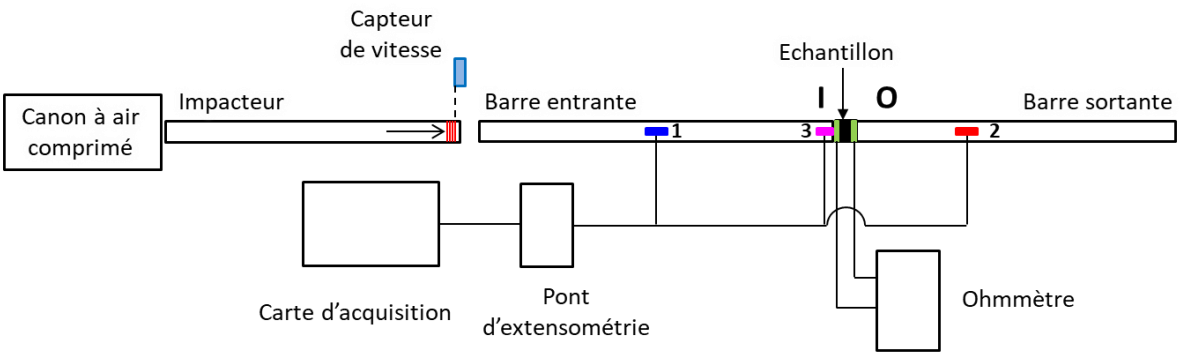


Figure 23 : Schéma du dispositif des barres de Hopkinson

Le matériau des barres dépend de l'impédance mécanique des matériaux à tester. L'impédance d'un échantillon Z_e est définie en fonction de sa section S_e, son module d'Young E_e et sa masse volumique ρ_e :

$$Z_e = S_e\sqrt{E_e\rho_e} \tag{34}$$

Un projectile, appelé impacteur, est tiré avec un canon à air comprimé. La pression du canon à air comprimé est comprise entre 1 et 5 bars. Lors de l'impact entre l'impacteur et la barre entrante, une onde de compression, appelée *onde incidente*, se propage dans la barre entrante, jusqu'à ce qu'elle arrive à l'interface avec l'échantillon. Le changement de milieu conduit à une rupture d'impédance. Dès lors, une partie de l'onde est réfléchie dans la barre entrante, appelée *onde réfléchie*, et une autre est transmise à l'échantillon et participe à sa compression, appelée *onde transmise*. La jauge de déformation de la barre entrante, numérotée **1** sur la Figure 23, est située à 1.5 mètre de l'interface avec l'échantillon afin de mesurer distinctement les ondes incidente et réfléchie. La jauge de déformation située sur la barre sortante, numérotée **2** sur la Figure 23, est située à 0.375 mètre de l'interface avec l'échantillon.

Les coefficients de réflexion et de transmission des ondes à l'interface barre – échantillon sont données par les équations (35) et (36) :

$$R = \frac{Z_b - Z_e}{Z_b + Z_e} \tag{35}$$

$$T = \frac{2Z_e}{Z_b + Z_e} \tag{36}$$

avec Z_b l'impédance mécanique des barres, calculée avec l'équation (34) en utilisant les propriétés des barres (données dans le Tableau 5).

Si l'impédance des barres est très grande devant celle des échantillons à caractériser, les coefficients R et T sont alors respectivement égaux à 1 et 0. La force de réaction à l'interface barre entrante/échantillon est alors quasi-nulle et l'onde serait réfléchie comme si l'interface était un bord libre. Il est alors impossible de déterminer les lois de comportement dynamique $\sigma - \varepsilon$. Afin de tenir compte de la faible impédance des matériaux polymériques, des barres en polyamide ont été utilisées pour réaliser la campagne d'essais dynamiques. Les caractéristiques de ces barres sont données dans le Tableau 5.

Barres en polyamide			
Diamètre (mm)	Module d'Young (GPa)	Masse volumique (kg/m3)	Coefficient de Poisson
20	3,3	1200	0.4

Tableau 5 : Caractéristiques des barres de Hopkinson

En raison du comportement viscoélastique des barres, la température ambiante influence significativement le comportement mécanique des barres, ainsi que l'atténuation des ondes dans celles-ci. Ainsi, tous les essais doivent être réalisés à température ambiante.

Un impacteur, également en polyamide, est utilisé pour réaliser l'impact. Pour cette étude, nous disposons de deux impacteurs : un de longueur 1.3 mètre (nommé dans la suite *impacteur long*) et un de longueur 0.5 mètre (nommé dans la suite *impacteur court*). La durée du créneau d'onde de compression correspond à la durée nécessaire aux ondes de réaliser un aller-retour dans l'impacteur. Ainsi, l'utilisation d'un impacteur court permet de réduire la durée du créneau d'onde de compression, ce qui permet l'étude du comportement mécanique des échantillons pendant la relaxation mécanique (l'échantillon

restant à l'équilibre). Un impacteur long permet l'étude de chocs avec de plus faibles vitesses de déformations.

La vitesse de l'impacteur a une influence sur la vitesse de déformation de l'échantillon. En effet, une vitesse d'impacteur plus élevée conduira à un choc plus important et donc à une vitesse de déformation de l'échantillon plus élevée. La vitesse de l'impacteur est variable en fonction de la pression du canon à air comprimé, réglable précisément entre 1 et 5 bars. Une pression plus élevée conduira à une vitesse d'impact plus élevée.

Les barres sont considérées comme un milieu unidirectionnel en raison de leur longueur importante par rapport à leur diamètre (le ratio entre la longueur et le diamètre des barres doit être supérieur à 10 pour considérer que les ondes sont unidirectionnelles dans les barres [88]). Les dimensions des barres sont données dans le Tableau 6.

Barre entrante		Barre sortante	
Longueur (m)	Diamètre (mm)	Longueur (m)	Diamètre (mm)
3	20	1.75	20

Tableau 6 : Dimensions des barres

Ainsi, l'étude de la compression dynamique des échantillons revient à l'étude de la propagation d'ondes dans un milieu unidirectionnel, satisfaisant l'équation d'Alembert.

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{37}$$

avec c la célérité des ondes dans l'impacteur et les barres.

Le diagramme de Lagrange, donné dans la Figure 24, schématise le parcours du train d'ondes dans les différentes parties du banc d'essai.

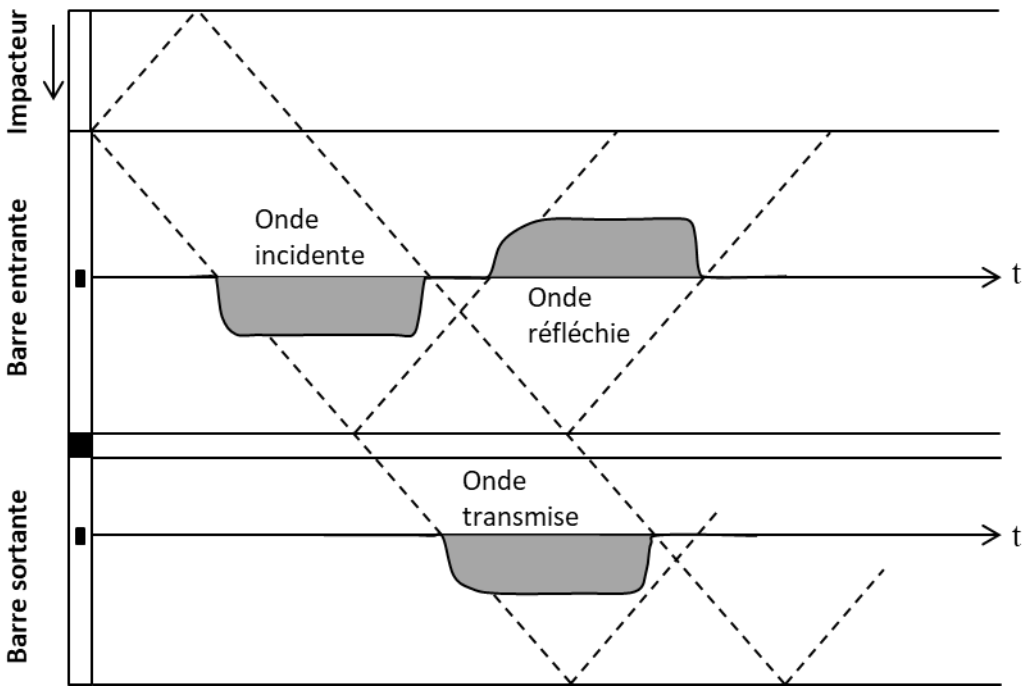


Figure 24 : Diagramme de Lagrange

2.4.1.2 Chaîne d'acquisition des signaux

Une description complète de la chaîne d'acquisition des signaux est faite dans cette partie.

Jauges de déformation

Les jauges de déformation placées sur les barres entrante et sortante sont reliées à des ponts d'extensométrie qui assurent l'alimentation, l'équilibrage et l'amplification des signaux. Un montage en pont de Wheastone complet est utilisé pour les jauges **1** et **2** car il permet une meilleure stabilité des signaux et l'élimination des bruits de mesure. Ce montage utilise quatre résistances, comme montré sur le schéma de la Figure 25. Deux résistances (R_1 et R_3) mesurent la déformation longitudinale des barres (ε) et deux autres (R_2 et R_4) mesurent leur déformation transversale ($-\nu\varepsilon$), avec ν le coefficient de Poisson des barres.

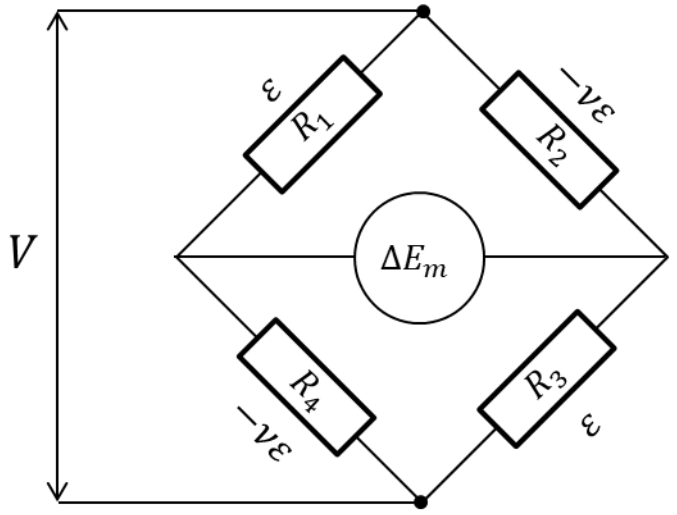


Figure 25 : Pont complet de Wheastone

La relation entre la tension d'alimentation V et la tension mesurée ΔE_m est :

$$\Delta E_m = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta R_1}{R_1} - \frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta R_3}{R_3} - \frac{\Delta R_4}{R_4}\right)V \tag{38}$$

La relation entre les déformations et les variations normalisées de résistance est :

$$\frac{\Delta R}{R} = k\,\varepsilon \tag{39}$$

Avec k le facteur de jauge (égal à 2 environ pour les jauges utilisées).

En utilisant les équations (38) et (39), la relation entre la tension mesurée et la déformation mesurée devient alors :

$$\Delta E_m = 2k(1+\nu)\varepsilon \tag{40}$$

Chaîne de conditionnement et d'enregistrement

L'ensemble des signaux des jauges et de la résistance électrique est enregistré par une carte d'acquisition 12 bits à huit voies d'entrée, de marque National Instruments (PXI-5105). La fréquence d'acquisition des signaux est égale à 1 MHz.

Les tensions des signaux enregistrés avec le capteur optique de vitesse et les jauges situées sur les deux barres sont tracées sur la Figure 26. Le passage de l'impacteur devant le capteur de vitesse est détecté grâce à quatre bandes réfléchissantes (représentées en rouge sur le

schéma de la Figure 23) séparées par une distance de 1 cm. Le premier des quatre créneaux montants montrés sur la Figure 26 (en noir) définit le début de l'essai, à partir duquel tous les signaux commencent à être enregistrés. Le début de l'enregistrement des signaux définit le temps t'. La vitesse de l'impacteur est calculée à partir de la mesure du temps entre le début de chaque créneau.

L'onde incidente étant une onde de compression, la tension aux bornes de la jauge **1** est négative (premier créneau sur la courbe bleue), de même pour l'onde transmise (premier créneau sur la courbe rouge mesuré par la jauge **2**). L'onde réfléchie est une onde de décompression. La tension mesurée par la jauge **1** est alors positive (deuxième créneau sur la courbe bleue). Les ondes mesurées pour les temps supérieurs à 7 ms proviennent de la réflexion des ondes sur les extrémités des barres (bords libres) et ne sont pas utilisées pour la détermination du comportement mécanique et piézorésistif des composites.

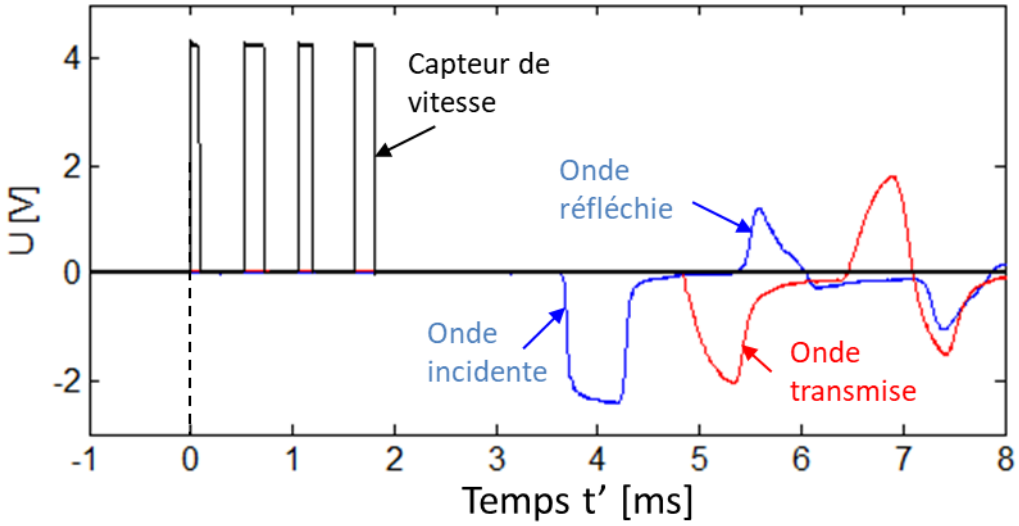


Figure 26 : Signaux bruts mesurés par la jauge de déformation sur la barre entrante (BE), sur la barre sortante (BS) et par le capteur de vitesse

2.4.1.3 Visualisation des essais dynamiques

Une caméra rapide a été utilisée pour visualiser les essais de compression dynamique. La caméra se déclenche automatiquement et commence à enregistrer lorsque le premier front montant du capteur de vitesse est détecté. Ainsi, les images de la caméra sont parfaitement

synchronisées avec le temps t'. La fréquence d'images choisie pour enregistrer les images est égale à 100000 images par seconde.

Outre la visualisation de l'essai, les images de la caméra peuvent être utilisées pour estimer le coefficient de Poisson des échantillons caractérisés.

2.4.2 Détermination du comportement piézorésistif dynamique

Dans cette partie, nous détaillons la méthode utilisée pour déterminer les comportements mécanique et piézorésistif des composites, à partir des signaux mesurés pendant les essais.

Le comportement mécanique dynamique s'obtient à partir des déformations des premiers créneaux d'onde incidente, réfléchie et transmise. D'après la théorie de propagation des ondes élastiques, les forces et vitesses particulaires aux interfaces peuvent être déterminées à partir de ces déformations. Pour cela, elles doivent être connues à chacune des interfaces barre entrante/échantillon (pour les déformations incidente et réfléchie) et échantillon/barre sortante (pour la déformation transmise). Or, les ondes incidente et réfléchie coexistent en même temps dans la barre entrante. Il est donc nécessaire de les mesurer à une position distante de l'interface barre entrante/sortante afin de les visualiser distinctement. Compte tenu de la longueur de l'impacteur long, une distance de 1.5 mètre entre la jauge située sur la barre entrante et l'interface est nécessaire pour que les ondes incidente et réfléchie ne se superposent pas. Ce problème n'existant pas lors de la mesure de l'onde transmise, la jauge de la barre sortante a été collée à une distance de 0.375 m de l'interface échantillon/barre sortante.

L'onde incidente est mesurée en avance et l'onde réfléchie en retard par rapport à leur passage respectif à l'interface barre entrante/échantillon. Il est donc nécessaire de « transporter » ces ondes en temps afin de connaître leurs signaux respectifs à l'interface. Il faut alors tenir compte du caractère dispersif et dissipatif des ondes dans les barres viscoélastiques. Une correction est proposée dans l'algorithme de Gary et Zhao [83], basée sur l'équation de dispersion des ondes de Pochhammer et Chree dans un cylindre infini, pour déterminer la dispersion et l'atténuation des ondes dans les barres. Le comportement

dissipatif des barres a été caractérisé par le Laboratoire de Mécanique des Solides (LMS) de Cachan.

Le transport des ondes aux interfaces est réalisé par le logiciel DAVID, développé par le LMS. Les déformations incidente ε_i, réfléchie ε_r et transmise ε_t sont exprimées en fonction d'un temps relatif qui sera noté t dans la suite de ce document (Figure 27). L'origine du temps t correspond au moment où l'onde incidente arrive à l'interface barre entrante/échantillon. Celle-ci est détectée par la jauge **3** située à l'interface entre la barre entrante et l'échantillon. La jauge de déformation **3** est montée en quart de pont. Le temps de l'arrivée de l'onde incidente dans la base de temps t' est noté t'_0. Il est égal à 0 dans la base de temps t. Les deux graphes de la Figure 27 montrent l'équivalence entre les temps t et t'. Le signal mesuré par l'ohmmètre, correspondant à la différence de potentiel électrique aux bornes des électrodes, est ainsi synchronisé avec l'arrivée de l'onde incidente à l'interface barre entrante/échantillon. La différence de potentiel aux bornes de l'échantillon peut donc être tracée en fonction du temps t.

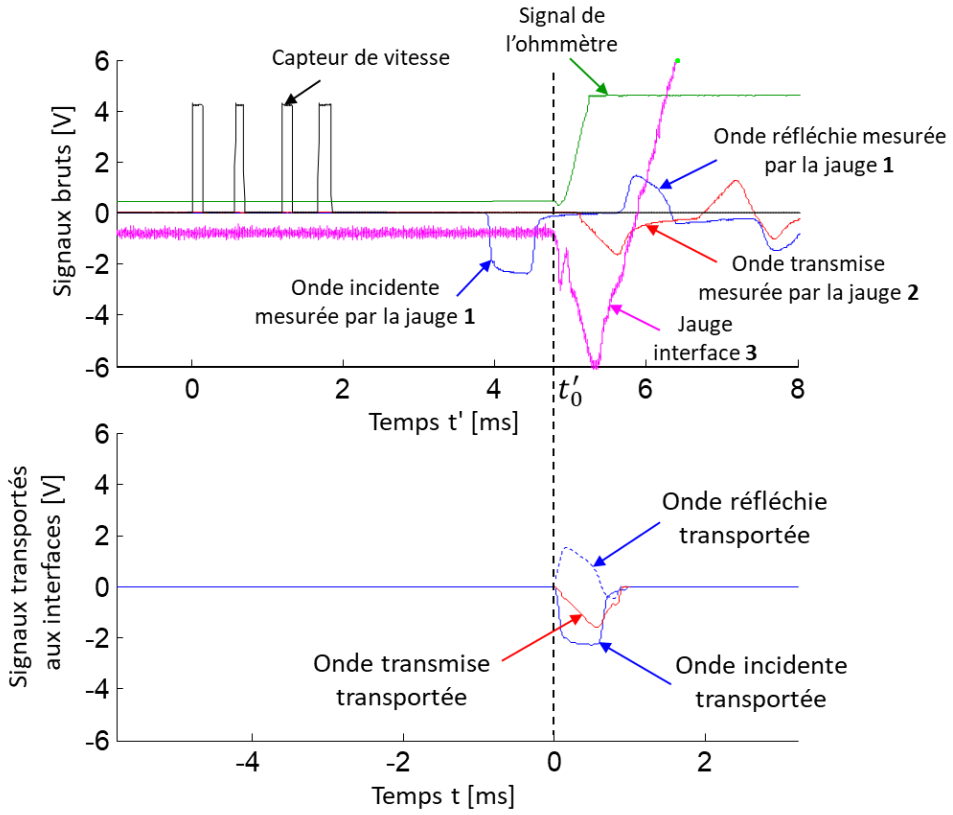


Figure 27 : Signaux bruts mesurés par les jauges (en fonction du temps t') et transportés aux interfaces barres/échantillon (en fonction du temps t)

L'équation de propagation des ondes dans un élément élastique de volume de la barre, appelée équation d'Alembert, s'écrit :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{41}$$

avec c la célérité de l'onde dans la barre. En considérant la barre comme un milieu élastique unidirectionnel, la célérité des ondes longitudinales s'exprime par :

$$c = \sqrt{\frac{E_B}{\rho_B}} \tag{42}$$

où E_B est le module d'Young et ρ_B la masse volumique de la barre.

Les barres ayant un comportement viscoélastique, l'équation (42) n'est qu'une approximation de la célérité des ondes. Pour déterminer la vitesse des ondes dans les barres plus précisément, on préfère utiliser la durée du créneau d'onde incidente. Comme montré sur le diagramme de Lagrange (Figure 24), la durée du créneau correspond à un aller-retour des ondes dans l'impacteur. Ainsi, la célérité des ondes peut être calculée par :

$$c = \frac{2L_{imp}}{\Delta t} \tag{43}$$

avec L_{imp} la longueur de l'impacteur et Δt la durée du créneau d'onde incidente.

L'équation (41) a pour solution :

$$u(x,t) = f(x - ct) + g(x + ct) \tag{44}$$

Cette solution correspond à la superposition de deux ondes se propageant à la célérité c, l'une dans le sens des x croissants et l'autre dans le sens inverse. On peut alors calculer la déformation $\varepsilon(x,t)$, la contrainte $\sigma(x,t)$ et la vitesse particulaire $v(x,t)$ dans une section de la barre :

$$\varepsilon(x,t) = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial f(x - ct)}{\partial x} + \frac{\partial g(x + ct)}{\partial x} \tag{45}$$

$$\sigma(x,t) = E_B\ \varepsilon(x,t) = E_B\ \left[\frac{\partial f(x-ct)}{\partial x} + \frac{\partial g(x+ct)}{\partial x}\right] \tag{46}$$

$$v(x,t) = \frac{\partial u}{\partial t}\ =\ -c\left[\frac{\partial f(x-ct)}{\partial x} - \frac{\partial g(x+ct)}{\partial x}\right] \tag{47}$$

Dans la barre entrante, la déformation est la somme de deux déformations qui se déplacent en sens opposées : ce sont les déformations incidente ε_i et réfléchie ε_r. A l'interface barre entrante/échantillon, les équations (45) à (47) deviennent :

$$\varepsilon(x_e,t) = \varepsilon_i(x_e,t) + \varepsilon_r(x_e,t) \tag{48}$$

$$\sigma(x_e,t) = E_B[\varepsilon_i(x_e,t) + \varepsilon_r(x_e\ ,t)] \tag{49}$$

$$v_e(x_e,t) =\ -c[\varepsilon_i(x_e,t) - \varepsilon_r(x_e,t)] \tag{50}$$

Les équations (48) à (50) supposent que les déformations ε_i et ε_r sont connues à l'abscisse x_e de l'interface barre entrante/échantillon. Le transport des ondes incidentes et réfléchies à cette interface, expliqué précédemment, permet de réaliser la somme de ces deux déformations.

De même à l'interface barre sortante/échantillon :

$$\varepsilon(x_s\ ,t) = \varepsilon_t(x_s,t) \tag{51}$$

$$\sigma(x_s,t) = E_B\ \varepsilon_t(x_s,t) \tag{52}$$

$$v_s(x_s,t) =\ -c\ \varepsilon_t(x_s,t) \tag{53}$$

avec ε_t la déformation transmise à l'échantillon et x_s l'abscisse de l'interface échantillon/barre sortante.

Lorsque l'onde de compression arrive à l'interface échantillon/barre entrante, une partie de l'onde traverse l'échantillon, l'autre partie est réfléchie. Une réaction apparaît alors entre l'échantillon et la barre entrante. Cette réaction, appelée *force entrante*, est fonction des déformations incidente ε_i et réfléchie ε_r :

$$F_e(t) = E_B S_B \left[\varepsilon_i(x_e, t) + \varepsilon_r(x_e, t)\right] \tag{54}$$

De même, la force à l'interface échantillon/barre sortante, appelée *force sortante*, est calculée par :

$$F_s(t) = S_B \, \varepsilon_t(x_s, t) \tag{55}$$

Tant que la force sortante F_s est différente de la force entrante F_e, les contraintes dans l'échantillon ne sont pas homogènes : l'échantillon est dit « hors équilibre ». Pendant cet état, il n'est pas possible de calculer précisément la déformation et la contrainte dans l'échantillon. Les forces aux interfaces sont égales lorsque l'onde de compression a réalisé un aller-retour dans l'échantillon approximativement. L'échantillon est alors supposé « en équilibre ». Les forces dans l'échantillon sont alors homogènes. Ainsi, plus l'échantillon est long, plus l'équilibre sera long à atteindre. Cette contrainte doit être prise en compte au moment de l'élaboration des échantillons.

Le calcul de la contrainte dans la zone d'équilibre peut se faire en considérant indifféremment une de ces deux forces (car elles sont égales). En revanche, dans la zone transitoire, on utilise soit la force sortante, soit la moyenne des deux forces pour calculer la loi de comportement du matériau. Ces deux méthodes induisent des approximations du comportement mécanique dans la zone « hors équilibre ».

Lorsque l'équilibre est atteint rapidement, on peut calculer la contrainte nominale à partir de la force sortante :

$$\sigma_n = \frac{F_s}{S_0} \tag{56}$$

En revanche, lorsque l'équilibre est long à atteindre, on préfère utiliser la moyenne des forces entrante et sortante F_m. Cette méthode induit moins d'erreurs.

$$\sigma_n = \frac{F_m}{S_0} \tag{57}$$

$$F_m = \frac{F_e + F_s}{2} \tag{58}$$

avec S_0 la section initiale de l'échantillon.

La vitesse de déformation nominale de l'échantillon est calculée par l'équation (59).

$$\dot{\varepsilon_n}(t) = \frac{v_e(t) - v_s(t)}{L_0} \tag{59}$$

où v_e et v_s sont les vitesses entrante et sortante, calculée respectivement par les équations (50) et (53) et L_0 la longueur initiale des échantillons.

La déformation nominale de l'échantillon s'obtient en intégrant par rapport au temps la vitesse de déformation :

$$\varepsilon_n(t) = \int_0^t \dot{\varepsilon_n}(t)dt \tag{60}$$

De même que pour les essais de compression quasi-statique, la résistance électrique de l'échantillon est déduite de la différence de potentiel électrique par la loi d'Ohm. Connaissant l'évolution de la résistance en fonction du temps t, les lois de comportement piézorésistif des composites $R - \varepsilon_n$ peuvent être tracées.

2.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les deux dispositifs qui ont permis de caractériser le comportement piézorésistif des composites à matrice EPDM renforcée par du noir de carbone FEF et des NTC. Bien que la réalisation d'essais de compression quasi-statique et dynamique soit maîtrisée, la spécificité de ce travail de recherche nécessite un certain

nombre d'adaptations, notamment en ce qui concerne la méthode d'exploitation des essais dynamiques aux barres de Hopkinson. Deux ohmmètres ont été fabriqués avec le concours de l'entreprise ATCOM Télémétrie, dans le but de mesurer les résistances électriques des échantillons pendant les essais. La brièveté des essais dynamiques (durée des essais inférieure à 1.5 ms) a été prise en compte dans la conception des ohmmètres. Ces derniers, présentant des temps de réponse de l'ordre de 2 µs sont particulièrement adaptés pour la mesure de la résistance électrique pendant les essais dynamiques.

Dans le prochain chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation du comportement piézorésistif quasi-statique et dynamique des composites EPDM – NC – NTC.

CHAPITRE 3 : ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT PIEZORESISTIF DES COMPOSITES

Une campagne d'essais a été menée pour caractériser le comportement piézorésistif quasi-statique et dynamique des composites EPDM – NC – NTC, décrits dans le chapitre précédent. Des essais de compression quasi-statique ont été réalisés afin d'évaluer la sensibilité électrique à la déformation et la répétabilité de la réponse électrique des composites. Enfin, des essais dynamiques aux barres de Hopkinson ont permis d'étudier le comportement aux grandes vitesses de déformation des composites. Les résultats de la campagne expérimentale sont résumés dans ce chapitre.

3.1 Résistance électrique initiale des échantillons

Avant de réaliser la campagne d'essais, la résistance R de chaque composite décrit dans la partie 2.1 a été mesurée avec le dispositif dédié. La résistivité ρ des composites est alors calculée par :

$$\rho = \frac{RS}{L} \tag{61}$$

avec L la distance entre les deux électrodes de mesure (correspondant également à la longueur utile de l'échantillon) et S la surface des électrodes.

L'évolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction massique en NTC des différents types d'échantillons étudiés est tracée sur la Figure 28. Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs moyennes de résistivité électrique mesurée pour chaque composition des composites disques et surmoulés.

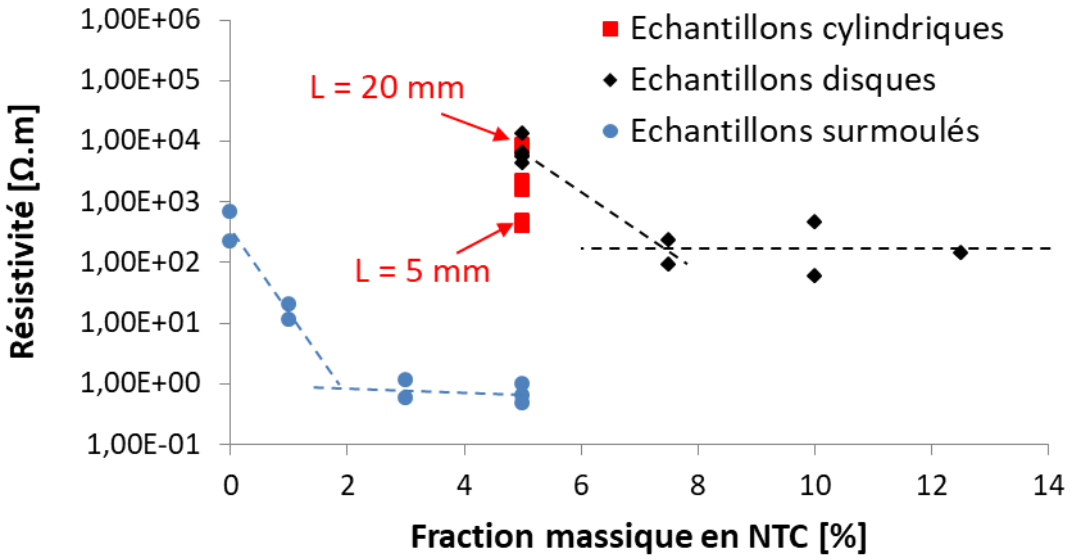


Figure 28 : Evolution de la résistivité des composites en fonction de la fraction massique en nanotubes de carbone

Les résistivités des échantillons disques découpés dans les plaques, ainsi que les composites cylindriques obtenus par injection sont beaucoup plus élevées que celles des composites surmoulés, de 3 et 4 ordres de grandeur. Ce résultat s'explique, probablement en grande partie, par les problèmes de contact entre les électrodes et les échantillons, à l'origine

d'erreurs de mesure de la résistance. Le recours au surmoulage permet de réduire significativement les résistances aux interfaces électrodes/échantillon.

Les résistivités des échantillons disques ayant la même fraction massique en nanotubes de carbone sont très différentes (facteur entre 2 et 5). Ces différences peuvent s'expliquer par des difficultés pour disperser les renforts dans la matrice ou aux faibles interactions entre les NTC et l'EPDM. Des valeurs de résistivité très différentes indiquent une microstructure du réseau conducteur non répétable d'un échantillon à un autre. L'utilisation du surmoulage comme procédé d'élaboration des composites permet d'obtenir une microstructure du réseau conducteur davantage répétable d'un échantillon à un autre.

L'augmentation de la fraction massique en NTC conduit à une diminution de la résistivité électrique des composites. La résistivité des échantillons surmoulés et disques tend à se stabiliser pour des fractions massiques respectivement supérieures à 2 % et 7.5 % environ. Ces fractions massiques sont obtenues par l'intersection des tangentes tracées en pointillés sur le graphe de la Figure 28. La dispersion de quantités de renforts au-dessus de ces valeurs devient difficile, conduisant à la formation d'agrégats de NC et de NTC, ne permettant pas d'améliorer la conductivité électrique des composites.

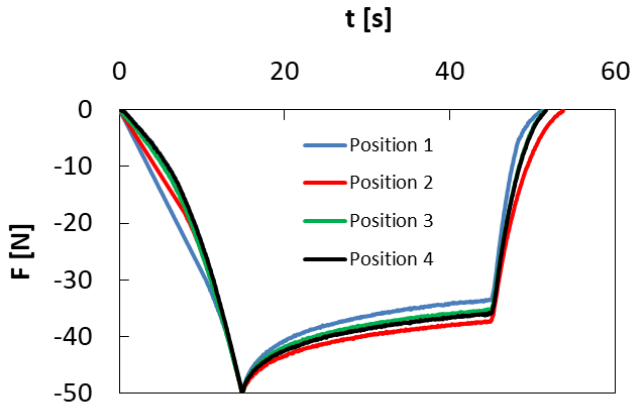
Les échantillons surmoulés ne contenant pas de NTC sont conducteurs, en raison de la quantité de noir de carbone (25 %) introduite dans la matrice EPDM. En effet, la fraction massique de la charge renforçant est au-delà du seuil de percolation généralement observés pour les composites à matrice polymère renforcée par du noir de carbone (entre 10 % et 20 % en masse).

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats des caractérisations du comportement en compression quasi-statique des échantillons disques et surmoulés.

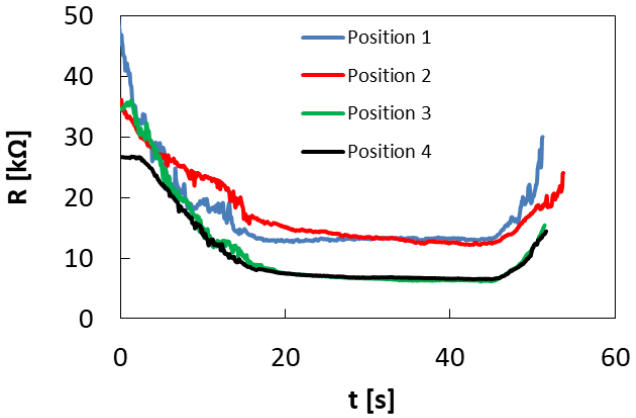
3.2 Réponse électrique en compression quasi-statique des échantillons disques et surmoulés

Dans cette partie, la réponse électrique des échantillons disques et surmoulés renforcés par 5 % en masse de NTC est étudiée. Le but est de comprendre les mécanismes inhérents à la piézorésistivité de ces composites en compression quasi-statique.

Les évolutions de la force et de la résistance électrique des échantillons disques sont tracées en fonction du temps sur la Figure 29.



(a)



(b)

Figure 29 : Evolution (a) de la force et (b) de la résistance électrique du composite PLQ – 5 % NTC pendant un cycle de compression quasi-statique

Malgré une légère dispersion des valeurs de résistances pour les quatre composites, les réponses électriques des quatre composites pendant le cycle de compression ont des tendances similaires (Figure 29b). La dispersion observée peut avoir plusieurs causes :

- **Les effets de l'interface électrode/échantillon sur la mesure de la résistance électrique**. En particulier, une surface non plane de l'échantillon peut conduire à un contact imparfait avec les électrodes. La résistance liée au contact s'ajoute à la résistance de l'échantillon.

- **Une dispersion inhomogène et une formation d'agrégats de NC et de NTC dans la matrice EPDM, au moment de l'élaboration des composites**. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la quantité de renforts introduite dans la matrice est relativement élevée.

La réponse électrique de l'échantillon surmoulé est tracée dans la Figure 30.

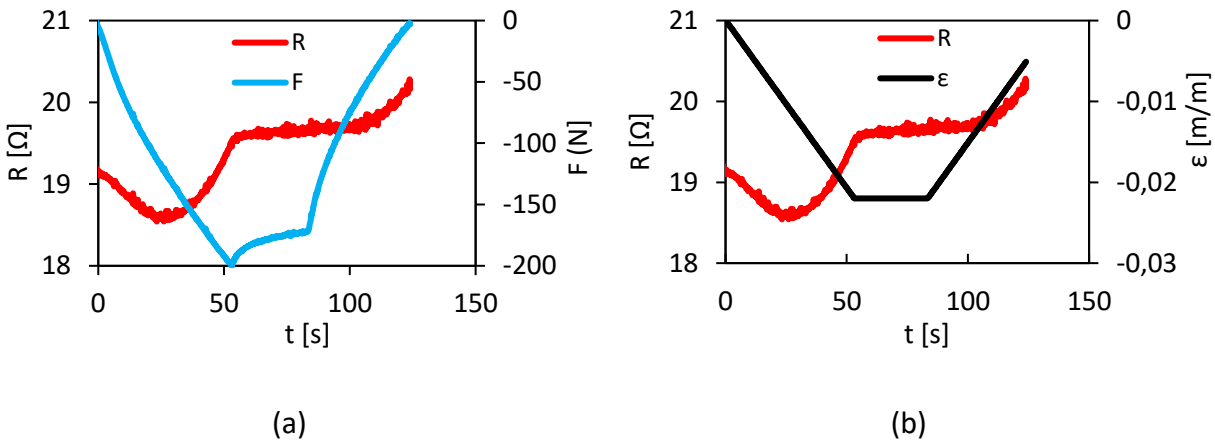


Figure 30 : Evolution de (a) la force et de la résistance électrique; (b) de la déformation et de la résistance électrique de (c, d) l'échantillon surmoulé

La résistance des échantillons surmoulés diminue au début de la compression puis augmente en fin de compression, lorsque la force devient supérieure à -170 N environ. La diminution de la résistance est attribuée la diminution de la distance entre nanotubes de carbone dans la matrice EPDM, conduisant une réduction de la résistance **d'effet tunnel**. En augmentant la force de compression, les NTC se réorientent dans la direction perpendiculaire à la compression. Il s'ensuit un glissement des jonctions d'effet tunnel dans un premier temps

puis une séparation des NTC. Cet effet est amplifié par la présence de noir de carbone qui favorise les réorientations des NTC, en raison des interactions formées avec ceux-ci [86].

Les mouvements du réseau conducteur semblent être réversibles dans le cas de l'échantillon disque. En effet, le comportement affiché pendant la décompression est symétrique à celui observé pendant la compression. En revanche, ce n'est pas le cas pour les composites surmoulés.

Pendant la relaxation de contrainte, la déformation dans l'échantillon reste constante. De ce fait, les macromolécules d'EPDM se relâchent jusqu'à trouver une position d'équilibre. La force dans l'échantillon se stabilise alors. Par ailleurs, sous l'effet des interactions entre l'EPDM et les NTC, ces derniers peuvent se courber ou fléchir, conduisant généralement à une diminution de la distance entre eux [61]. Ainsi, la résistance électrique des composites diminue, jusqu'à se stabiliser : on parle de relaxation électrique. Dans notre cas, la résistance électrique du composite surmoulé est constante pendant la relaxation, synonyme de peu de changements dans la microstructure du réseau conducteur durant cette phase.

Des résistances électriques très faibles sont mesurées pour les échantillons fabriqués par surmoulage, indiquant un meilleur contact entre les composites et les électrodes. Forts de ces observations, les échantillons fabriqués par surmoulage seront privilégiés par rapport aux échantillons disques.

3.3 Comportement piézorésistif quasi-statique des composites surmoulés

3.3.1 Sensibilité électrique à la déformation des composites

La sensibilité électrique des composites vis-à-vis de la fraction massique en NTC et de la vitesse de déformation a été analysée. Les échantillons SURM – 0 % NTC, SURM – 1 % NTC et SURM – 3 % NTC ont été caractérisés en utilisant le protocole expérimental décrit dans ce qui va suivre.

Les échantillons ont été comprimés jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de mesurer la résistance électrique avec le premier capteur conçu par ATCOM Télémétrie, c'est-à-dire lorsque la résistance devient supérieure à 140 kΩ. Puis, ils ont subi une décompression jusqu'à contrainte nulle. Plusieurs vitesses de déplacement de la traverse de la machine ont été adoptées : 0,025 mm/min et 0,25 mm/min. Les vitesses de déformation des échantillons correspondantes obtenues par l'équation (62), sont données dans le Tableau 7.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L_0} \tag{62}$$

avec $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation en s^{-1}, v la vitesse de déplacement de la traverse en m/s et L_0 la longueur utile initiale de l'échantillon en m.

$v\ (mm/min)$	0.025	0.25
$\dot{\varepsilon}\ (s^{-1})$	$4.16\ 10^{-5}$	$4.16\ 10^{-4}$

Tableau 7 : Vitesses de déformation adoptées pour la caractérisation en compression quasi-statique des échantillons surmoulés

La sensibilité électrique d'un matériau lorsqu'il est déformé entre les niveaux de déformation ε_1 à ε_2 est reliée à son facteur de jauge, défini par :

$$GF = \frac{\Delta R}{R_0\ \Delta\varepsilon} = \frac{R - R_0}{R_0(\varepsilon - \varepsilon_0)} \tag{63}$$

avec R et R_0 les résistances respectives de l'échantillon sous l'effet des déformations ε et ε_0.

Pour comparer les sensibilités des composites en tant que capteurs, il suffit donc de tracer la variation de résistance normalisée $\Delta R/R_0$ en fonction de la déformation ε. Le facteur de jauge correspond alors à la pente de la tangente de cette courbe à la déformation ε.

Dans la suite de cette partie, les résultats seront présentés de deux manières :

- Tout d'abord, pour chaque échantillon, les courbes $\frac{\Delta R}{R_0} = f(\varepsilon)$ seront tracées pour chaque vitesse de déplacement, *ce qui permet de mettre en évidence l'effet de la vitesse de déplacement* sur le comportement piézorésistif des composites.

- Ensuite, pour chaque vitesse de déplacement spécifiée dans le Tableau 7, les courbes $\frac{\Delta R}{R_0} = f(\varepsilon)$ seront tracées pour tous les échantillons. Nous pourrons de ce fait *étudier l'influence de la fraction massique en NTC* sur le comportement piézorésistif des composites.

3.3.1.1 Influence de la vitesse de déplacement

Les courbes donnant l'évolution du rapport $\Delta R/R_0$ en fonction de la déformation ε des composites surmoulés, ainsi que les lois de comportement mécanique pour les trois vitesses de déplacement spécifiées dans le Tableau 7 sont tracées dans la Figure 31.

Le comportement mécanique des composites pendant le cycle de compression montre une hystérésis, caractéristique du comportement dissipatif des élastomères conducteurs. A la fin de la décompression, une déformation résiduelle subsiste, en raison du comportement viscoélastique des composites. Par ailleurs, un léger raidissement des composites est observé en augmentant la vitesse de sollicitation.

A la fin de la compression et au début de la décompression du composite contenant 0 % de NTC (à gauche des pointillés sur la Figure 31 d), on observe une saturation de l'ohmmètre, à cause de valeurs élevées de la résistance électrique (proche de 100 kΩ et correspondant à la limite de mesure de l'ohmmètre). Le comportement électrique du composite n'est donc pas exploitable pendant cette partie de l'essai.

La sensibilité des composites est reliée à la contrainte à la fin de la compression. En effet, lorsque la contrainte maximale à l'intérieur du composite augmente, la contrainte transmise au réseau conducteur est plus importante, conduisant à davantage de changements de la microstructure du réseau conducteur et donc une sensibilité supérieure. Comme expliqué dans la partie 3.2, la compression entraîne le glissement et l'orientation des NTC dans la direction transverse à la compression, c'est-à-dire dans la direction radiale. Il en découle une perte de contacts entre les NTC et ainsi une augmentation de la résistance pendant la compression. En augmentant la contrainte de compression, davantage de contacts entre NTC sont rompus, entraînant une augmentation de la sensibilité électrique du composite.

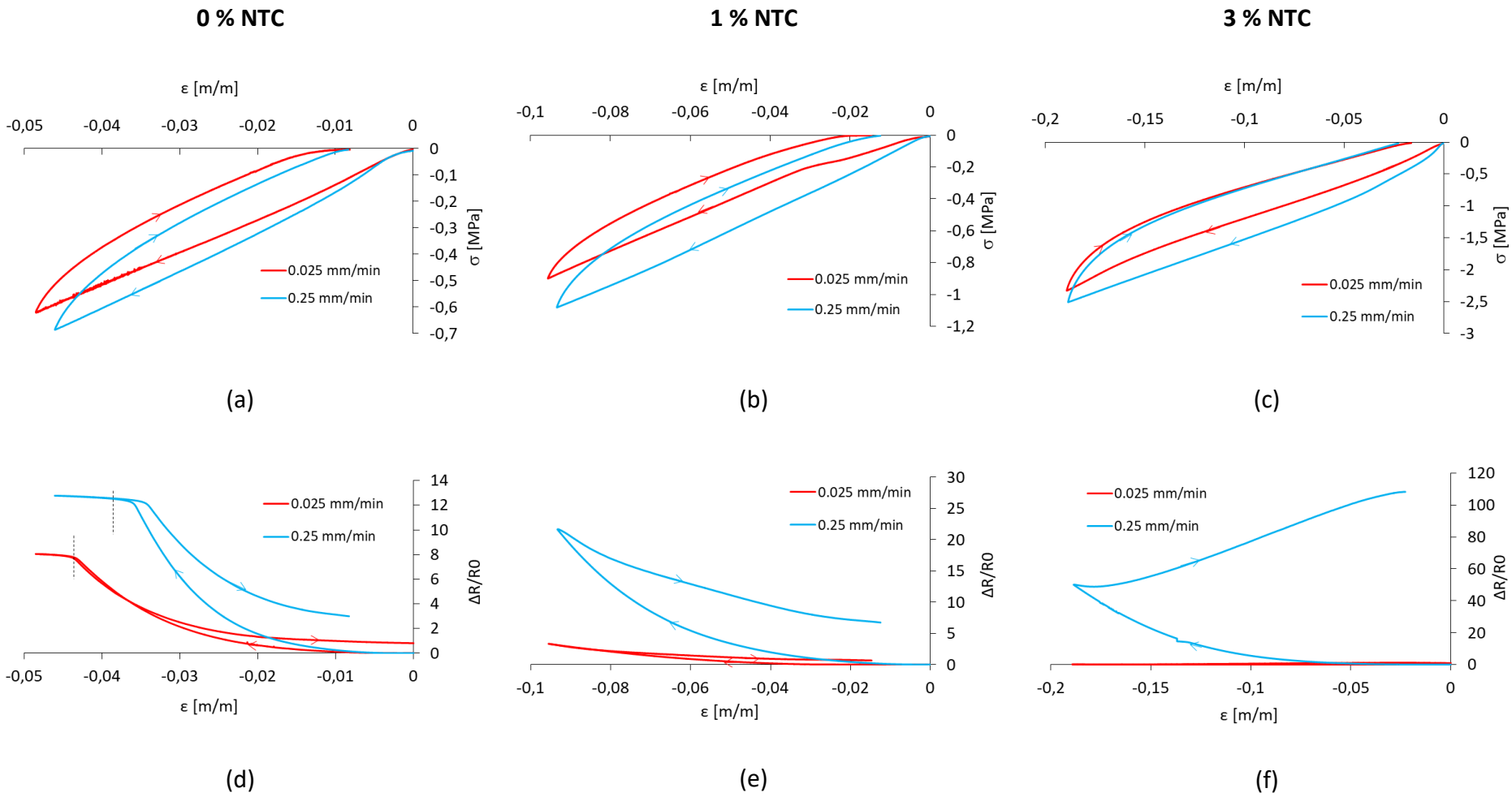


Figure 31 : Influence de la vitesse de sollicitation sur (a-c) le comportement mécanique et (d-f) le comportement piézorésistif des composites surmoulés contenant (a, d) 0 % de NTC, (b, e) 1 % de NTC et (c, f) 3 % de NTC

Pendant la décompression, une partie des contacts entre NTC sont rétablis, notamment grâce à la présence des particules de NC, assurant la liaison entre les macromolécules d'EPDM et les NTC. La résistance électrique diminue alors. En raison de la viscoélasticité de la matrice élastomère, une déformation résiduelle subsiste à la fin de la décompression, alors que la contrainte est nulle dans l'échantillon. Le réseau de NTC ne revient donc pas à sa configuration initiale, provoquant une diminution du nombre de contacts à la fin de la décompression, en comparaison avec le début de l'essai. La résistance électrique à la fin de l'essai est donc supérieure à sa valeur en début d'essai.

Le composite ayant 3 % en masse de NTC est donc très sensible à la déformation lorsque la vitesse de déplacement du mors supérieur est égale à 0.025 mm/min car son réseau conducteur est davantage structuré que celui des autres échantillons. Pour les deux autres vitesses de déplacement, une augmentation de la résistance est notée pendant toute la compression, ainsi que pendant une grande partie de la décompression. Ce comportement est similaire à celui observé par Bokobza sur des composites à matrice en caoutchouc naturel renforcée par des NTC [42]. Pendant la décompression, une partie des NTC non affectés par la compression se sont éloignés, provoquant une augmentation de la résistance électrique. Tout endommagement est cependant écarté car la résistance électrique de cet échantillon est revenue à sa valeur initiale (environ 20 Ω) au bout d'une semaine et car aucune perte de rigidité mécanique n'a été observée.

3.3.1.2 Influence de la fraction massique en NTC

Dans cette partie, nous comparons les réponses mécaniques et les sensibilités électriques des composites en fonction de leurs fractions massiques en NTC pour les différentes vitesses de déplacement (Figure 32).

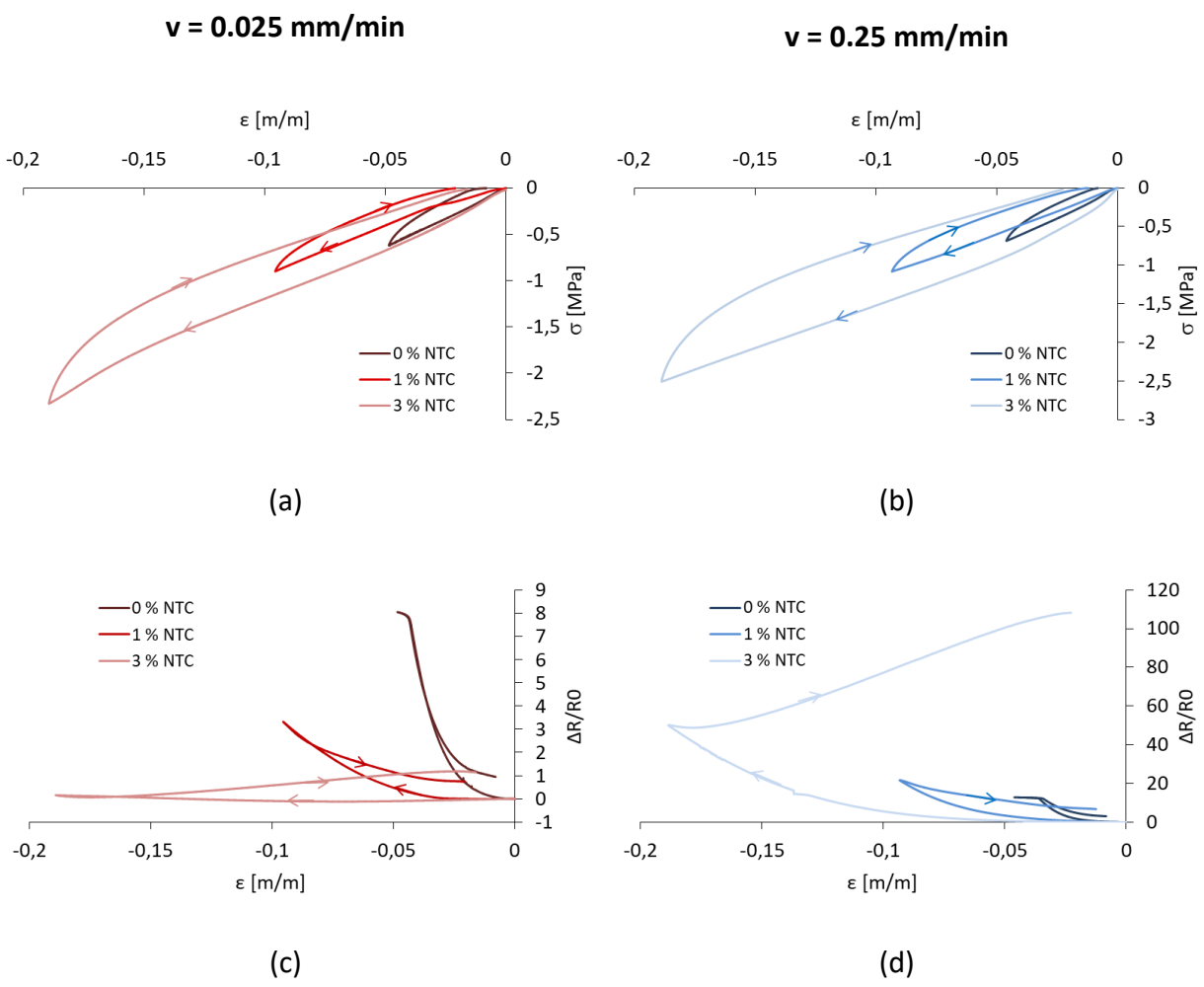


Figure 32 : Influence de la fraction massique en NTC des composites sur (a – b) le comportement mécanique et (c – d) la sensibilité électrique pendant un cycle de compression

Comme le niveau de déformation à la fin de la compression dépend de la capacité de l'ohmmètre à mesurer la résistance du composite, les déformations en fin de compression sont différentes pour les trois composites. On ne peut donc pas analyser les courbes contrainte – déformation dans les grandes déformations.

La sensibilité électrique en compression de tous les composites diminue en augmentant la fraction massique en NTC. En effet, les composites ayant une fraction massique élevée en particules conductrices ont un réseau conducteur particulièrement structuré. Le nombre de particules isolées est donc faible. De ce fait, lorsqu'une compression est appliquée, le nombre de particules conductrices jouant un rôle dans la conduction électrique ne va pas beaucoup changer. Par ailleurs, si deux particules conductrices se séparent, la probabilité

qu'elles forment un nouveau contact avec une autre particule conductrice est élevée (à cause des faibles distances entre les particules). Ainsi, l'application d'une déformation aura peu d'effets sur le réseau conducteur. La sensibilité électrique sera donc plus faible.

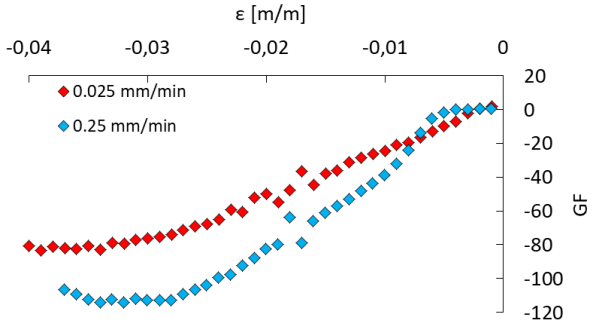
3.3.1.3 Facteurs de jauge des composites en compression

Les courbes données dans les Figure 31 d à f et Figure 32 c et d montrent une évolution non linéaire de la variation normalisée de résistance en fonction de la déformation. Ceci indique que le facteur de jauge n'est pas linéaire sur l'étendue de la déformation des essais.

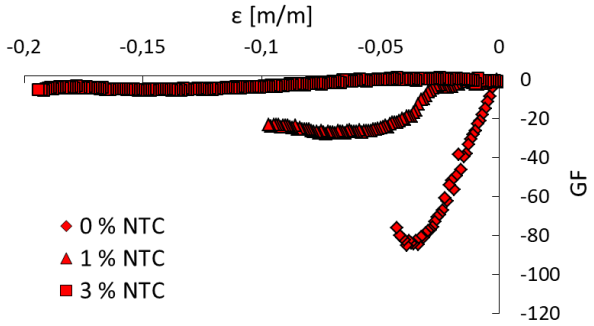
Afin d'évaluer cette non-linéarité, le facteur de jauge des composites a été calculé à l'aide de l'équation (63) en considérant un pas de déformation $\Delta\varepsilon = 10^{-3}$. L'évolution du facteur de jauge des composites est tracée en fonction de la déformation, pour les vitesses de déplacement étudiées (Figure 33 a – c) et pour les différentes fractions massiques en NTC des composites (Figure 33 d – e).

Les composites contenants 0 % et 1 % en masse de NTC ont une sensibilité élevée, quelle que soit la vitesse de déplacement. Il n'existe toutefois pas de tendance claire sur l'influence de cette dernière sur le facteur de jauge. La sensibilité du composite SURM – 1 % NTC est supérieure en augmentant la vitesse de déplacement du mors supérieure. Ce n'est toutefois pas le cas pour les deux autres composites.

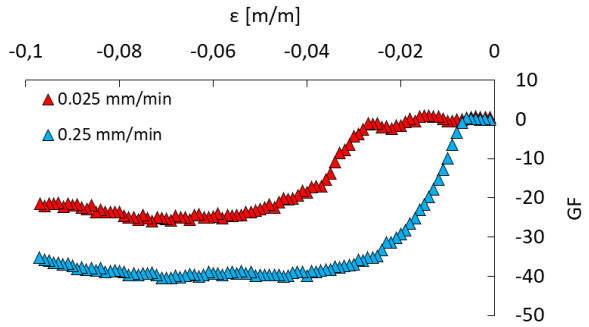
La fraction massique a en revanche une incidence claire sur le facteur de jauge et donc la sensibilité des composites. En effet, plus la quantité de NTC introduite dans les composites est faible, plus le facteur de jauge est élevé. Ceci a été expliqué dans la partie 3.3.1.2 par des destructions plus élevées de contacts entre les NTC.



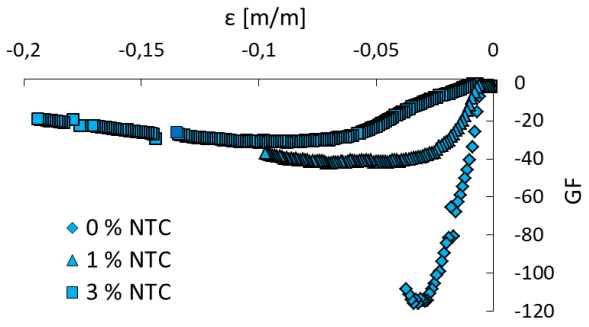
(a) SURM – 0 % NTC



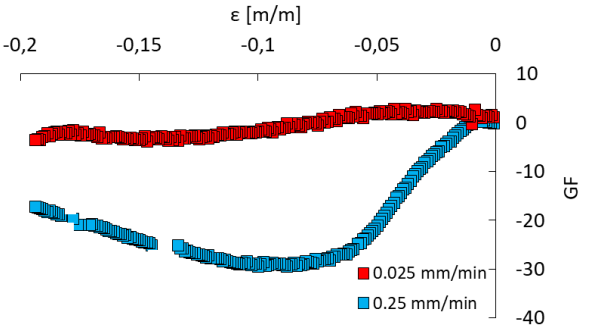
(d) $v = 0.025\ mm/min$



(b) SURM – 1 % NTC



(e) $v = 0.25\ mm/min$



(c) SURM – 3 % NTC

Figure 33 : Evolution des facteurs de jauge en fonction de la déformation en compression des composites

3.3.2 Comportement piézorésistif en compression cyclique à plusieurs cycles

Dans cette partie, nous présentons le comportement piézorésistif des composites surmoulés pendant des essais de compression cyclique. Ces essais, décrits dans la partie 2.3.2.2 de ce manuscrit, permet de vérifier si la réponse électrique des composites est répétable d'un cycle à un autre. Cinquante cycles de compression ont ainsi été réalisés sur deux échantillons de composites suivants (de même composition et obtenus avec le même mélange maître) : **SURM – 0% NTC, SURM – 1% NTC** et **SURM – 3% NTC**.

Les évolutions de la déformation et de la résistance de ces échantillons en fonction du temps sont tracées dans les Figure 34 à 39. Pour davantage de visibilité, un zoom est réalisé sur les cinq premiers et derniers cycles.

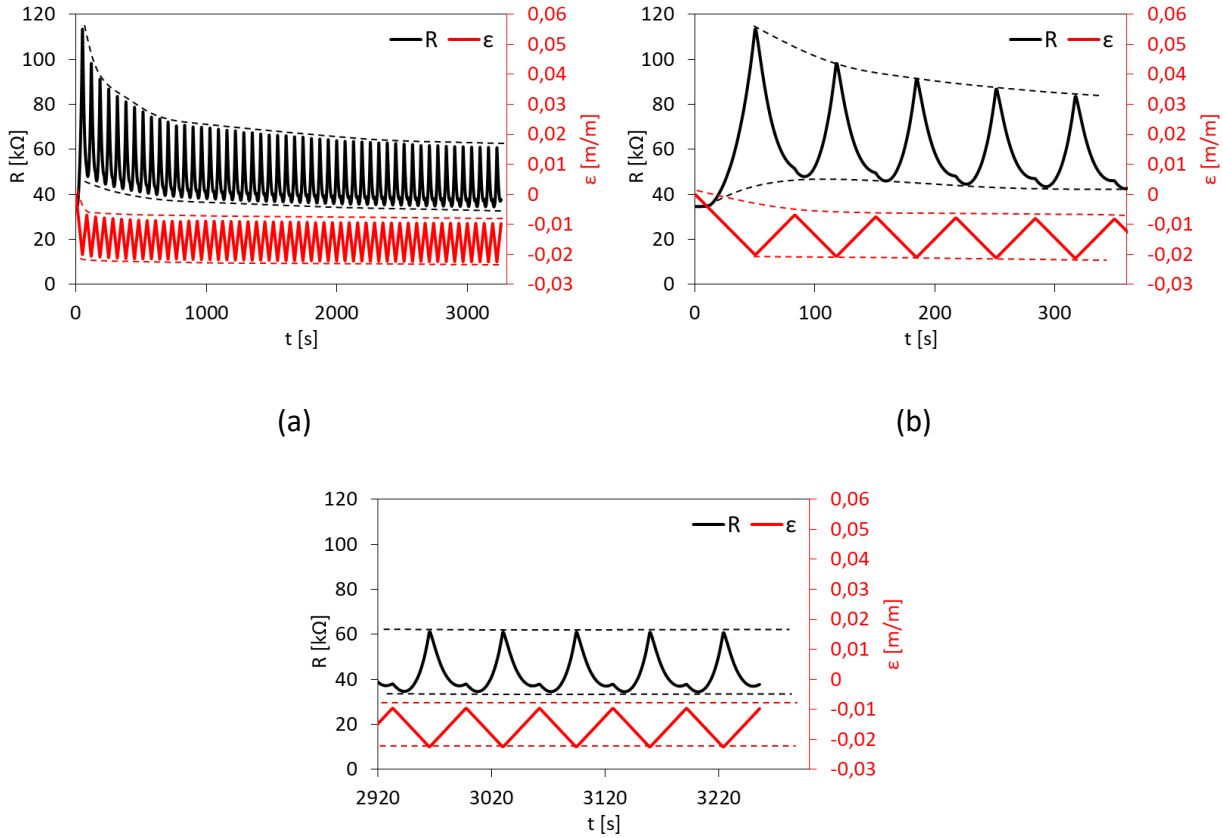


Figure 34 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 0 % NTC – 1 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50

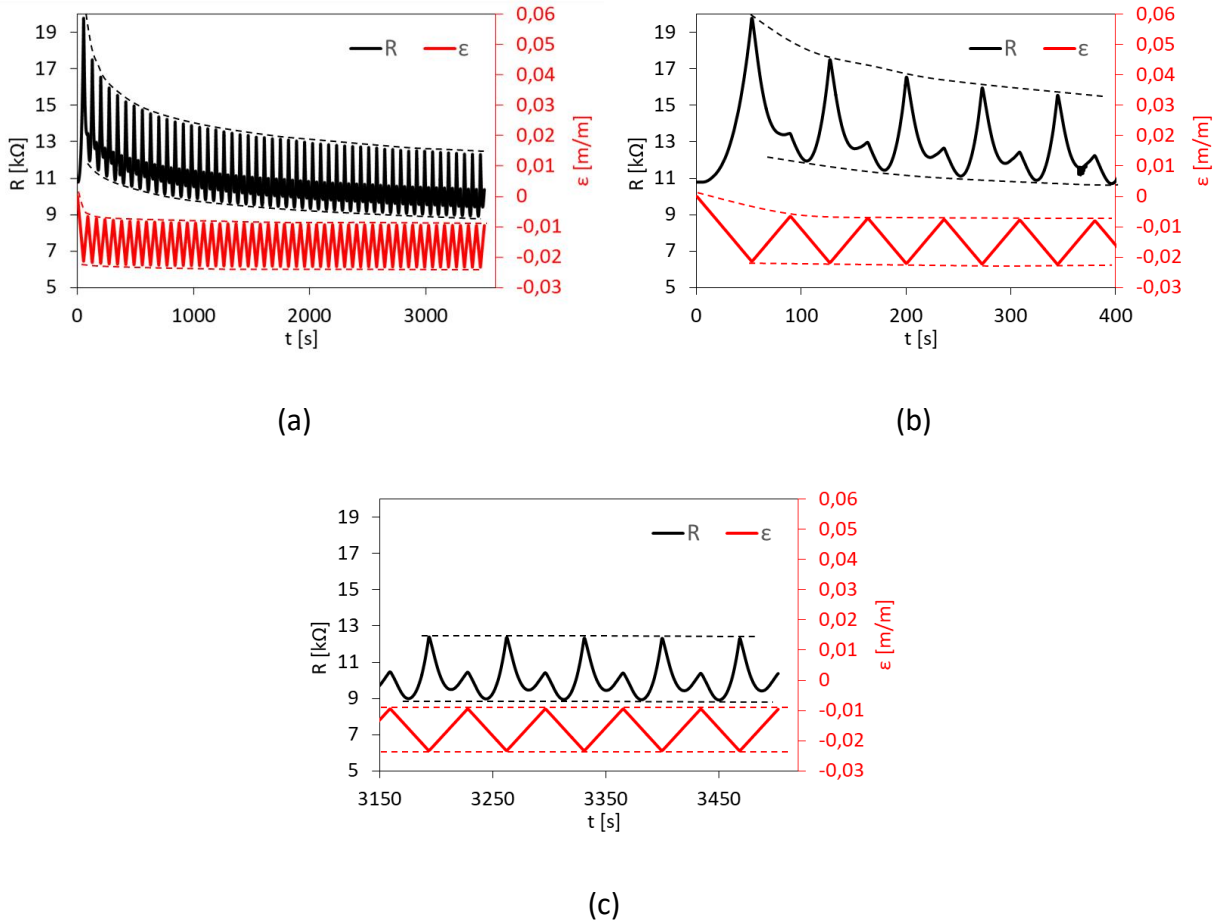


Figure 35 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 0 % NTC – 2 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50

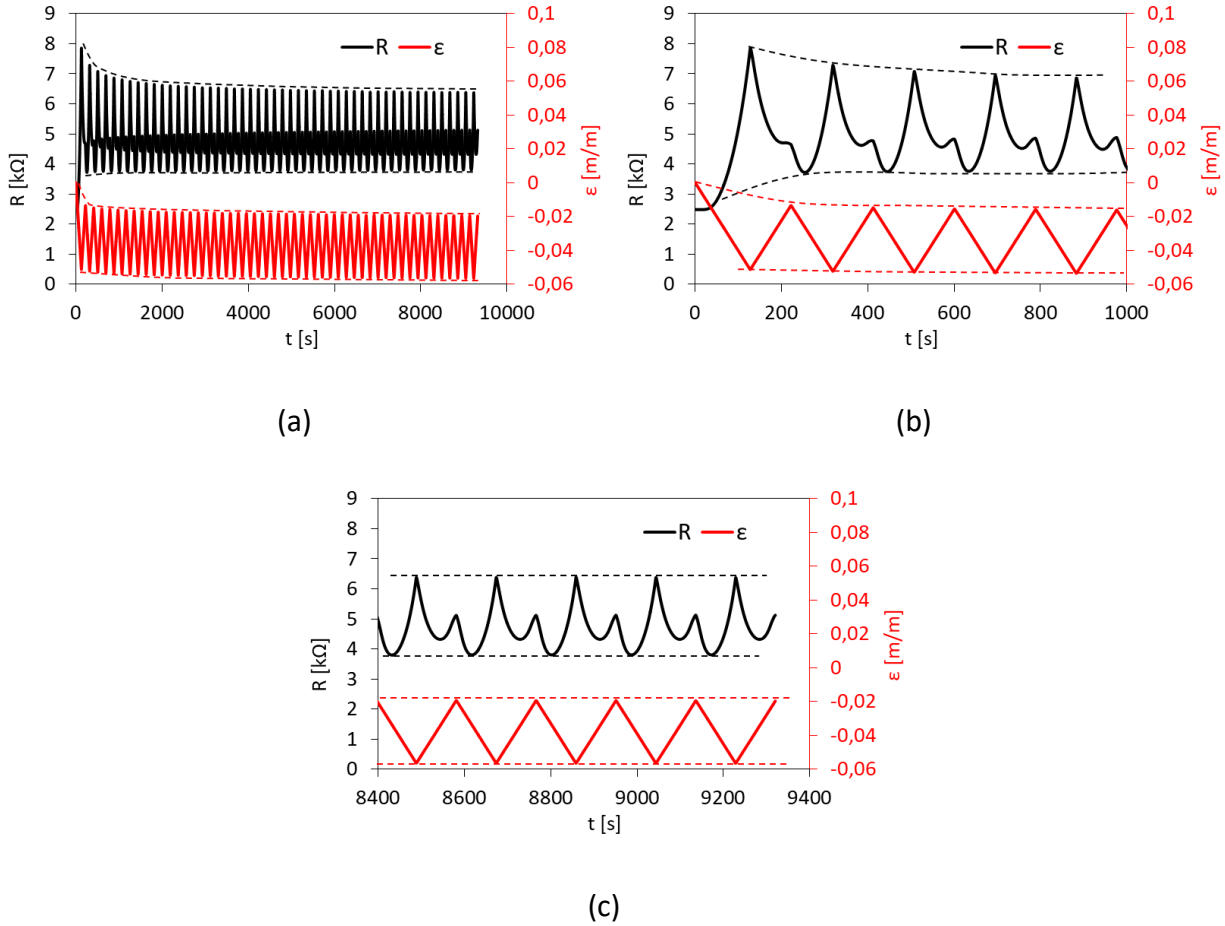


Figure 36 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 1 % NTC – 1 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50

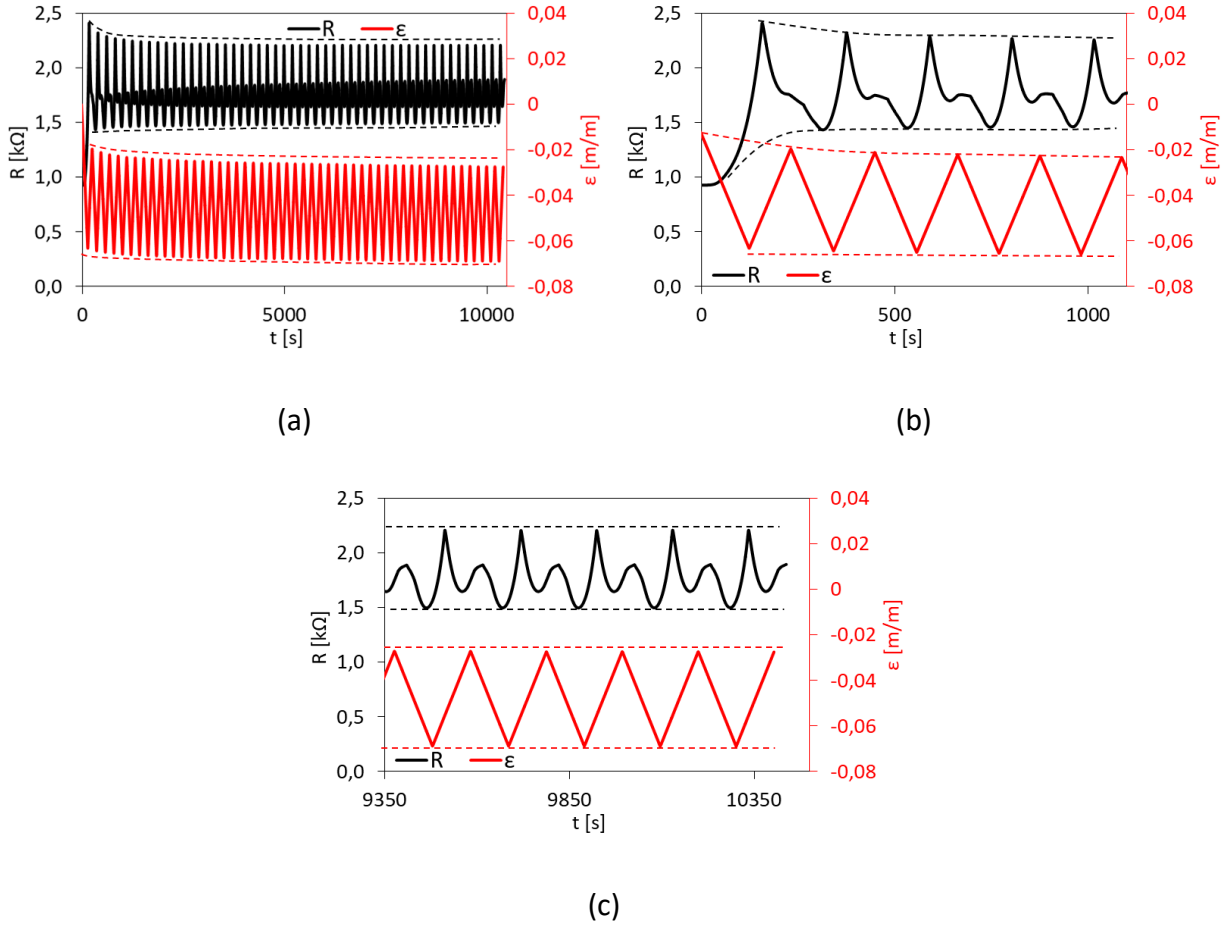


Figure 37 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 1 % NTC – 2 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50

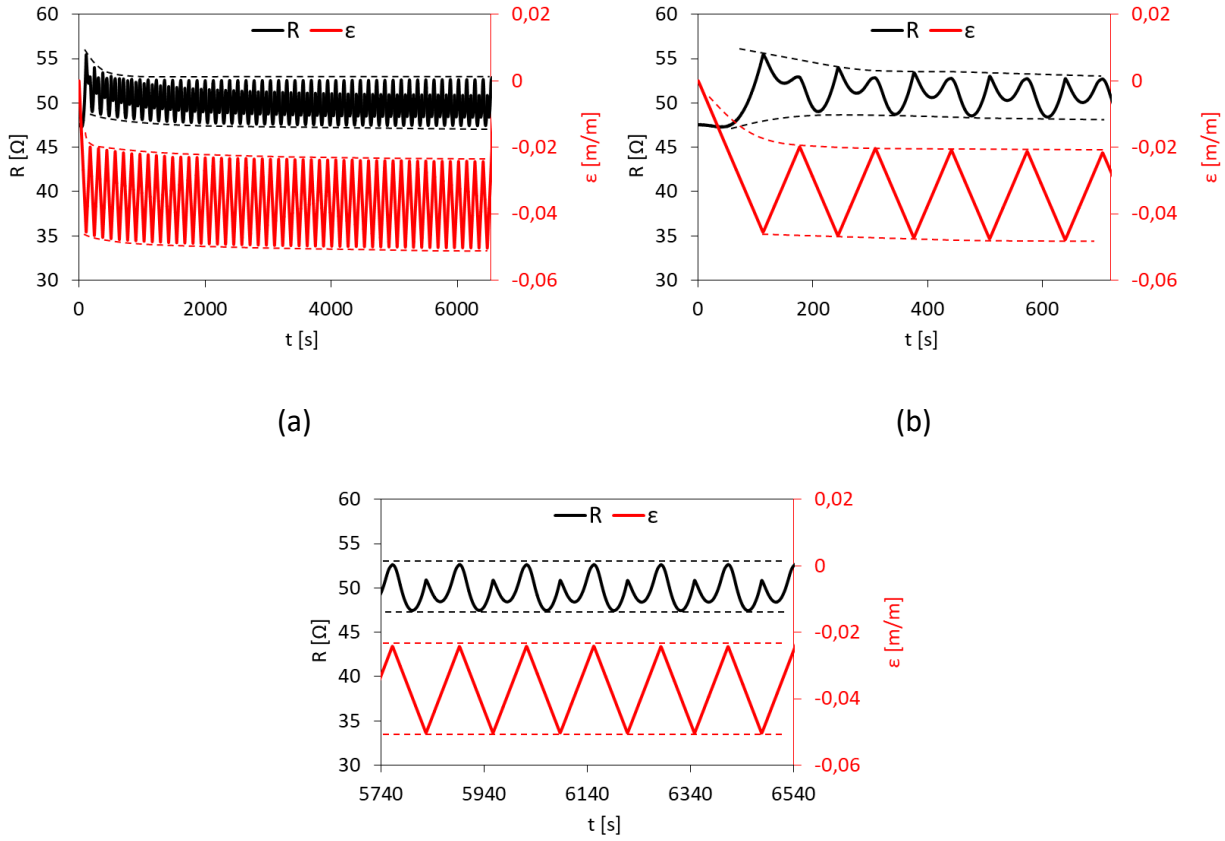


Figure 38 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 3 % NTC – 1 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50

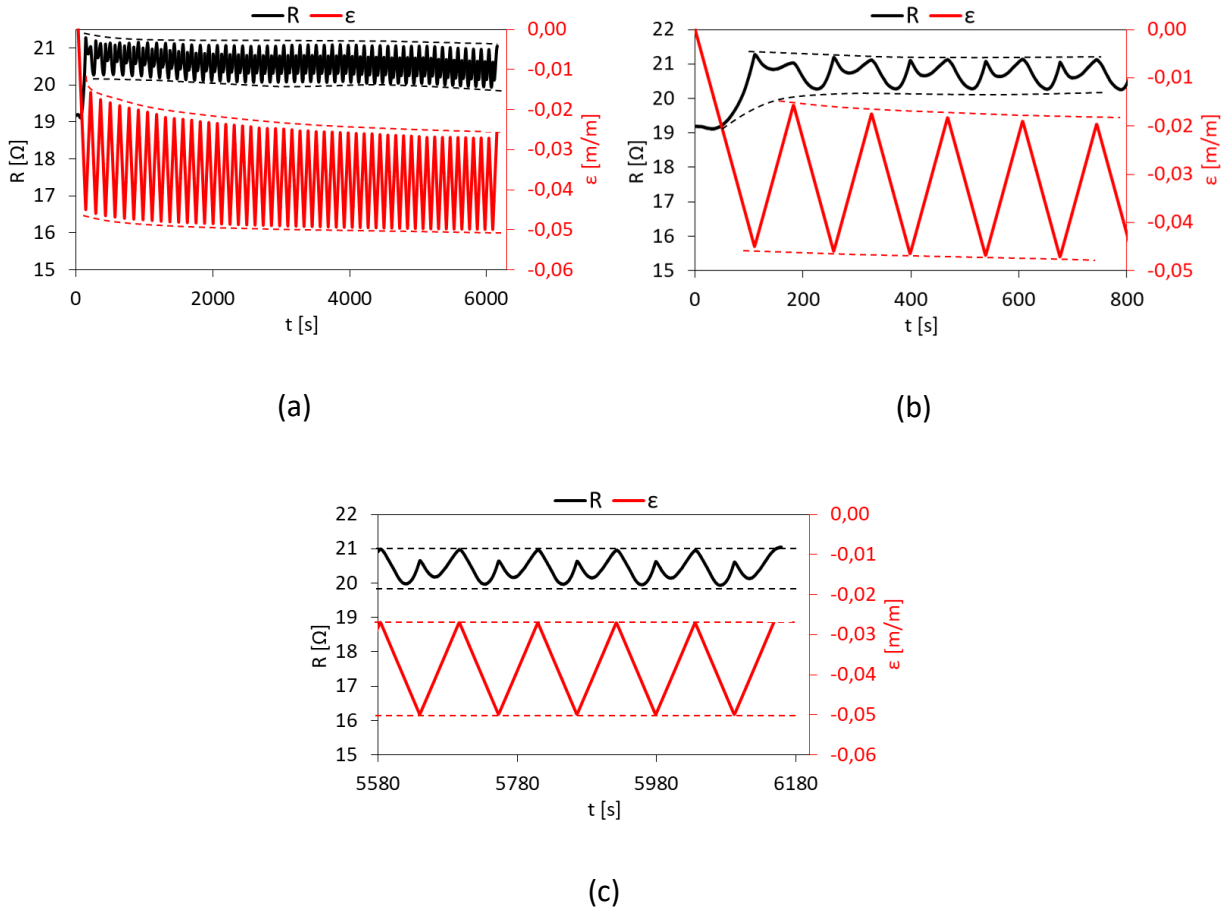


Figure 39 : Evolution de la déformation et de la résistance du composites SURM – 3 % NTC – 2 : (a) pendant toute la durée de l'essai ; (b) cycles 1 – 5 ; (c) cycles 45 à 50

3.3.2.1 Analyse du comportement électrique en compression cyclique

Bien que les composites ayant une fraction massique en NTC ont des résistances électriques initiales très différentes, leur réponse électrique en compression cyclique est qualitativement similaire. En effet, les évolutions de la résistance de tous les échantillons montrent un double-pic au début de chaque compression. Cet effet, connu dans la littérature sous le nom de *« shoulder effect »*, n'est pas encore totalement compris, bien qu'il soit attribué à la réorganisation du réseau conducteur de NC et de NTC lors d'un changement de sollicitation (passage de la décompression vers la compression par exemple). Cet effet a notamment été observé par Ciselli et al. [55] sur des composites EPDM – NTC lorsque les déformations en traction sont supérieures à 5 %. Dans notre cas, cet effet est observé, il est observé pour des déformations en compression inférieures à 2 % en valeurs

absolues (Figure 34 à 36). Il semble également que la fraction massique en NTC joue un rôle important dans l'apparition de cet effet. Les composites ayant une fraction massique en NTC élevée ont un double-pic plus prononcé.

Une décroissance de la résistance électrique de tous les échantillons est également observée entre chaque cycle, au début du cyclage, suivie d'une stabilisation lorsque le nombre de cycle augmente. Ce phénomène, observé dans le cas des élastomères, est connu sous le nom d'**accommodation du matériau** [89, 90]. La microstructure du réseau conducteur subit de moins en moins de modifications lorsque le nombre de cycles augmente, conduisant à des évolutions de résistance moins importantes. Au bout d'un certain nombre de cycles, la microstructure se stabilise conduisant à une répétabilité de la résistance électrique des composites. Tous les composites caractérisés pendant cette étude montre qualitativement une bonne répétabilité de leur réponse électrique en compression cyclique.

3.3.2.2 Analyse du comportement mécanique en compression cyclique

Les matériaux à base d'élastomères présentent un adoucissement de la contrainte sous sollicitations, connu sous le nom d'effet Müllins. Les évolutions des contraintes en fonction des déformations de tous les composites surmoulés contenant entre 0 et 3 % de NTC pendant la compression cyclique sont tracées dans la Figure 40.

Le comportement mécanique de tous les composites fait apparaitre une hystérésis, caractéristique du comportement viscoélastique de ces matériaux. L'effet Mullins est observé pour tous les composites, caractérisé par une déformation rémanente importante lors du premier cycle, suivi par une légère augmentation de la déformation maximale sur les cycles suivants. Tous les composites s'accommodent à la déformation, se traduisant par l'existence d'une boucle limite $\sigma - \varepsilon$. Ceci est attribué à une évolution réversible de la microstructure du réseau de charges pendant les cycles, conduisant à la fois à la répétabilité de la réponse électrique et une stabilisation de la réponse mécanique du matériau.

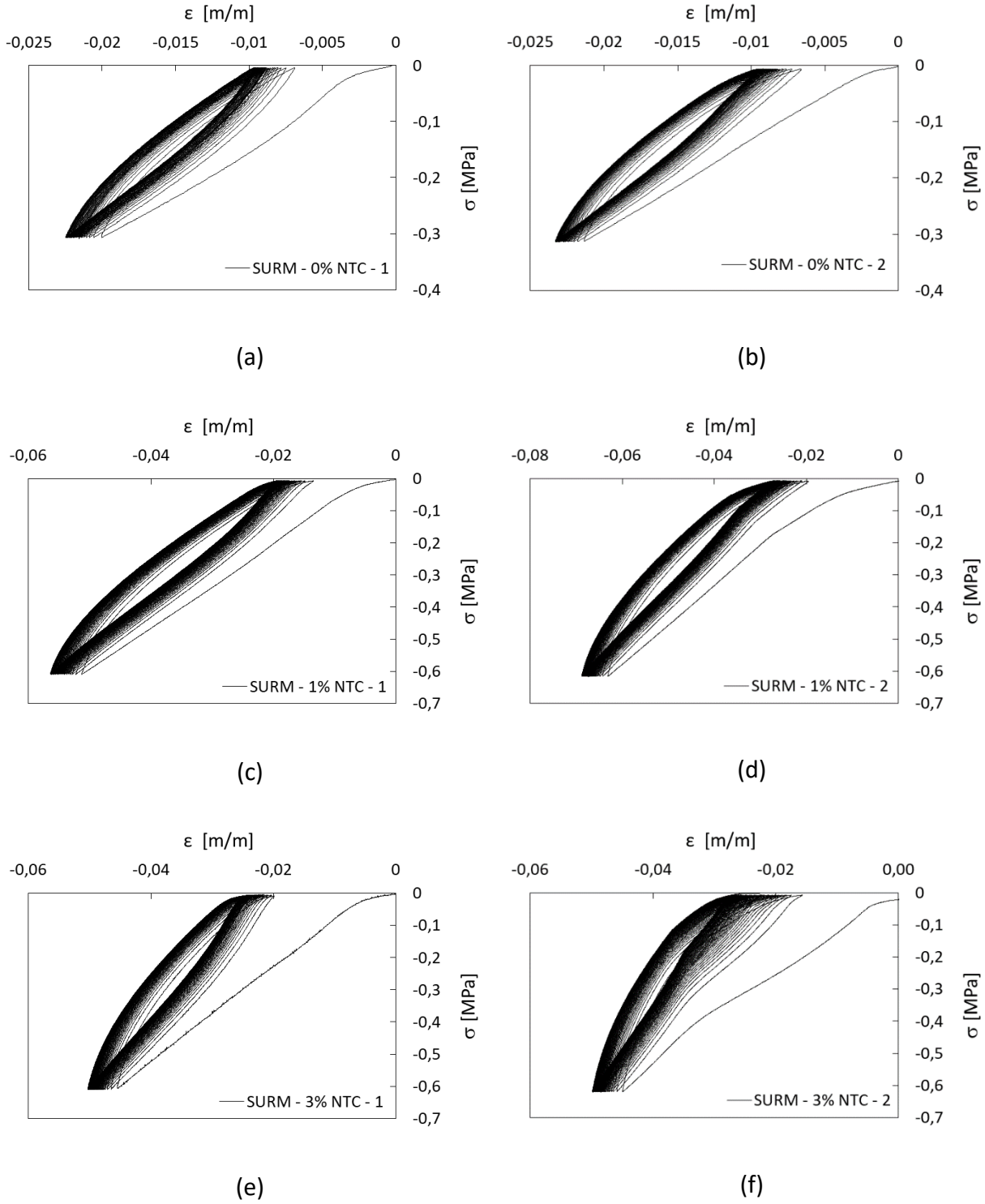


Figure 40 : Comportement mécanique en compression quasi-statique cyclique des composiites surmoulés

3.3.3 Comportement mécanique et électrique pendant la relaxation mécanique

Le comportement mécanique et électrique des composites pendant 10 cycles de compression – relaxation – décompression a été étudié. La durée de chaque relaxation est égale à 10 minutes. Pour les composites SURM – 0 % NTC, la force en début de relaxation est égale à - 100 N. Pour les autres composites, elle est égale à -200 N. Les compressions précédant les relaxations ont été réalisées avec une vitesse de sollicitation égale à 0.25 mm/min. A la fin de chaque essai, les courbes de force et de résistance en fonction du temps de relaxation sont tracées pour chaque cycle (Figure 41 à 43). Pendant la relaxation de contrainte, la résistance de tous les composites diminue. En répétant les cycles de compression – relaxation – décompression, nous observons une diminution de l'amplitude de la résistance et de la force pendant la relaxation. Ceci est attribué à l'accommodation des composites aux sollicitations cycliques, qui conduit progressivement à une stabilisation de la microstructure, à mesure que le nombre de cycles augmente.

Les composites contenants 1 % de NTC montrent une bonne répétabilité de leur réponse électrique pendant les relaxations successives (Figure 42), synonyme d'une bonne réversibilité des changements de microstructure pendant le cycle entier de compression.

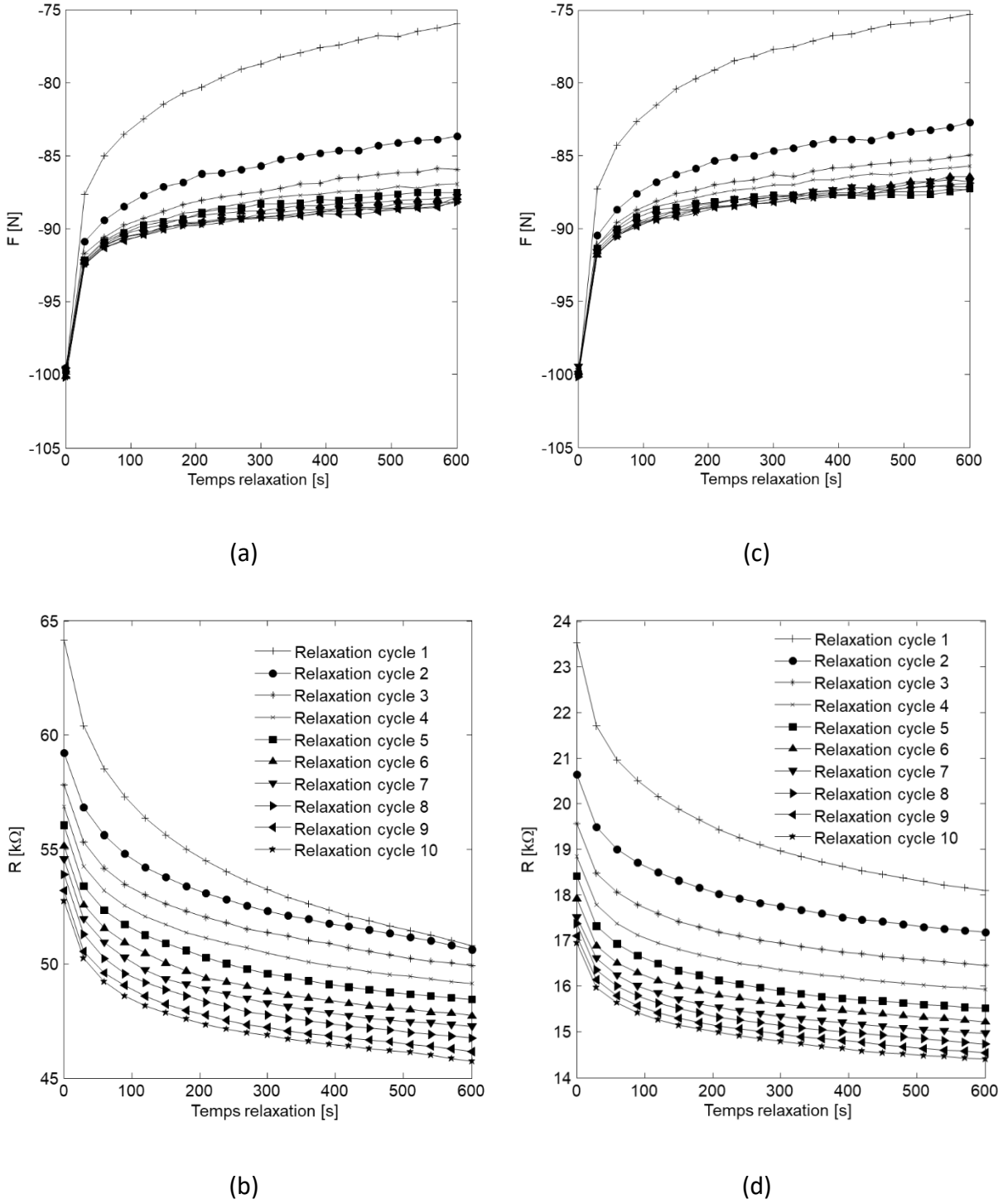


Figure 41 : Evolution de la force et de la résistance pendant les relaxations de 10 cycles du composite (a-b) SURM – 0 % NTC – 1 ; (c-d) SURM – 0 % NTC – 2

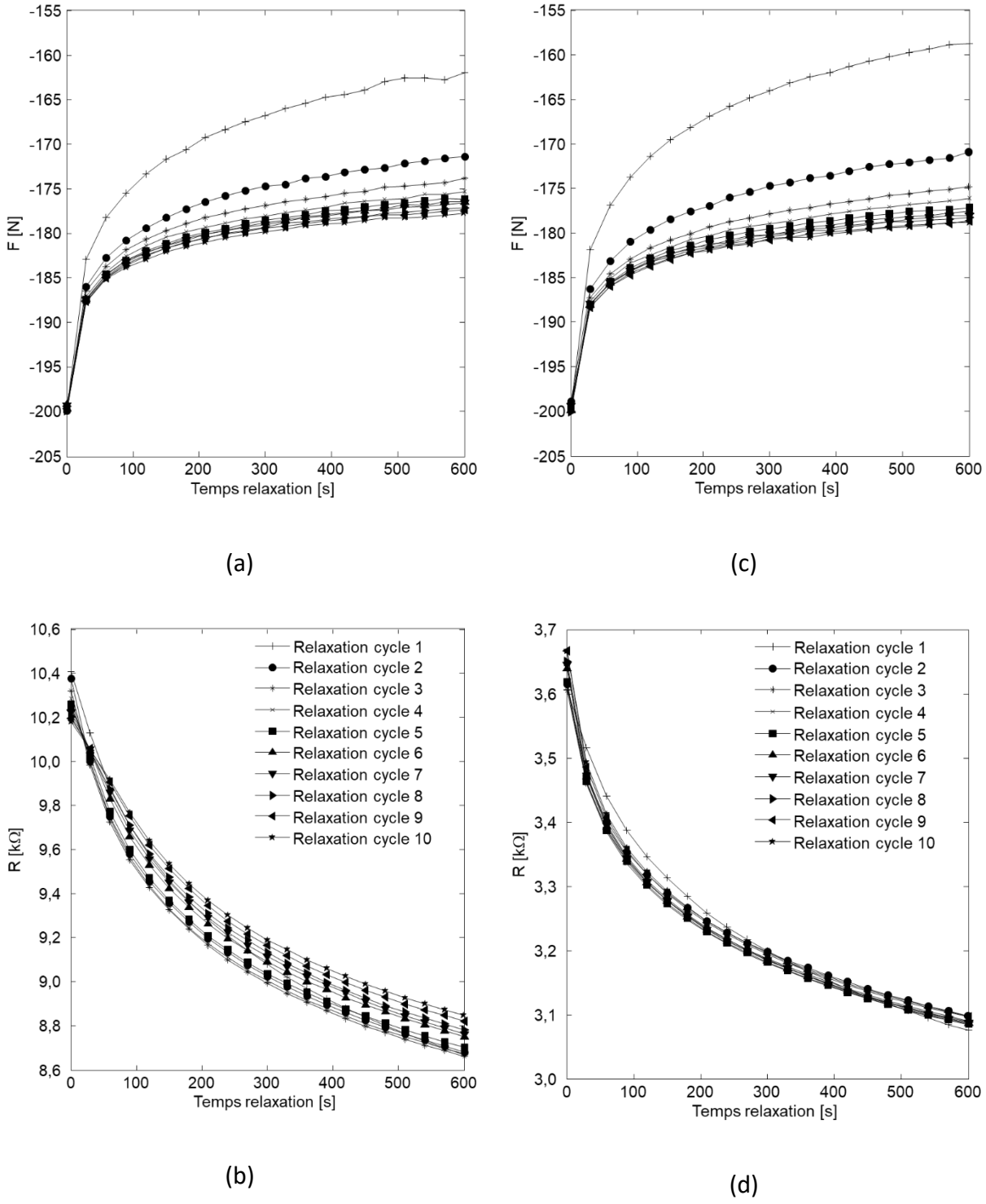


Figure 42 : Evolution de la force et de la résistance pendant les relaxations de 10 cycles du composite (a-b) SURM – 1 % NTC – 1 ; (c-d) SURM – 1 % NTC – 2

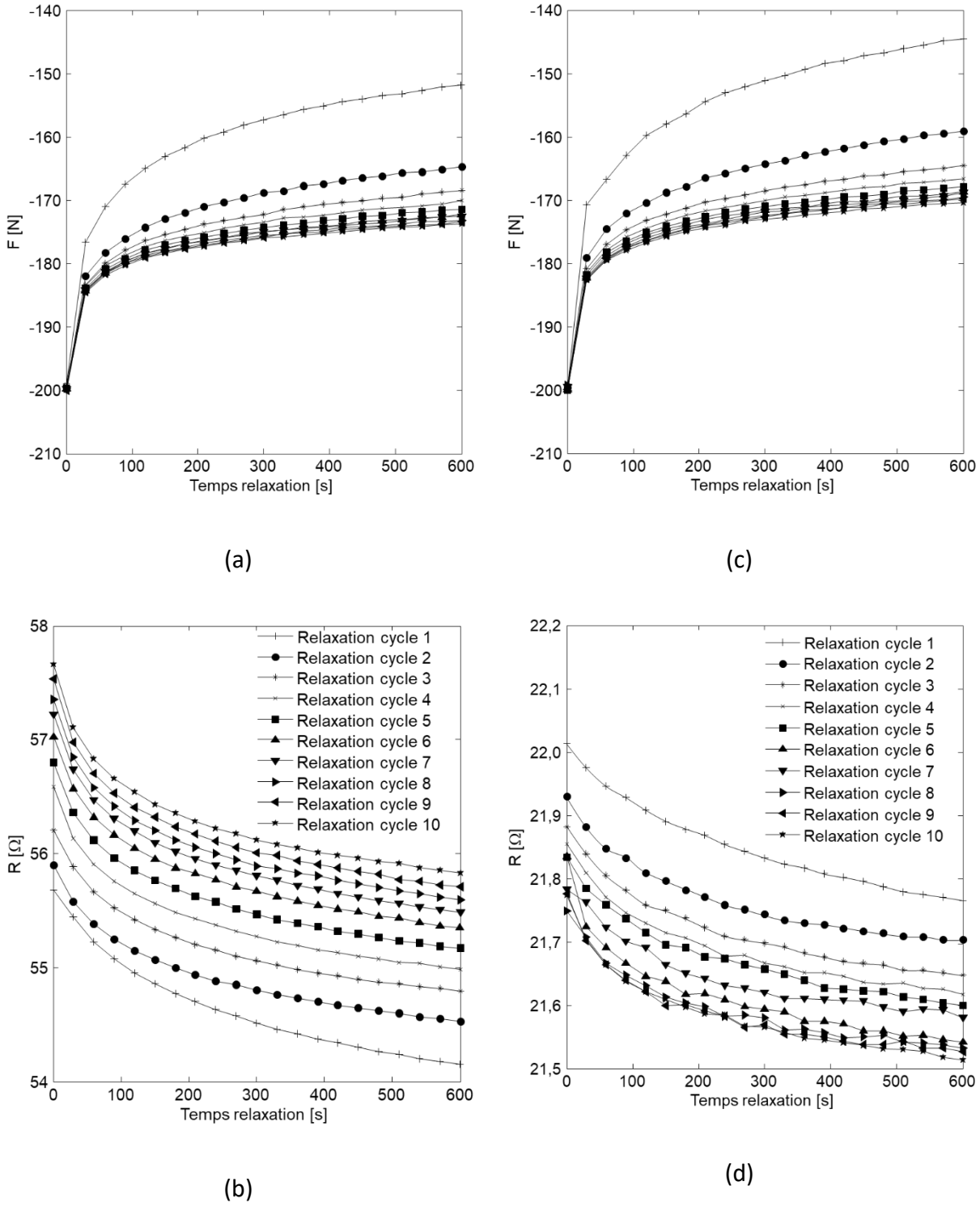


Figure 43 : Evolution de la force et de la résistance pendant les relaxations de 10 cycles du composite (a-b) SURM – 3 % NTC – 1 ; (c-d) SURM – 3 % NTC – 2

3.4 Comportement piézorésistif dynamique des composites

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement piézorésistif dynamique de composites obtenus par deux procédés différents : par injection et par surmoulage. Quatre composites obtenus par injection de longueur comprise entre 5 et 20 mm et contenant tous 5 % en masse de NTC ont été caractérisés dans un premier temps. Des essais réalisés sur ces composites nous ont permis de faire des choix concernant la longueur de l'impacteur et des échantillons à privilégier pour la fabrication et la caractérisation des composites surmoulés. Les échantillons fabriqués par surmoulage sont de même longueur et possèdent une fraction massique en NTC comprise entre 0 et 5 %.

Nous présentons dans les sous-parties suivantes les résultats obtenus pour chaque composite. Dans l'ensemble de cette partie, nous distinguons les deux échelles de temps introduites dans le chapitre 3 de ce mémoire :

- Le temps t, qui correspond à l'échelle de temps utilisée par le logiciel DAVID lors de la détermination du comportement mécanique des composites, dont l'origine correspond à l'arrivée de l'onde incidente à l'interface barre entrante/échantillon.
- Le temps t', qui correspond à l'échelle de temps d'acquisition des signaux, dont l'origine correspond à la détection de l'impacteur par le capteur laser de vitesse.

Pour plus d'informations sur ces échelles de temps, le lecteur pourra se référer à la partie 2.4 de ce manuscrit.

3.4.1 Comportement piézorésistif dynamique des composites obtenus par injection

Dans cette partie, le comportement piézorésistif dynamique des composites obtenus par injection est caractérisé. Comme expliqué dans la partie 3.1 de ce manuscrit, nous avons à notre disposition quatre échantillons de longueur comprise entre 5 et 20 mm et de diamètre égal à 20 mm. Les composites caractérisés possèdent tous 5 % en masse de NTC. Ces

échantillons ont servi à déterminer le meilleur compromis pour la longueur des composites surmoulés. Ce compromis repose sur les critères suivants :

- Limitation des frottements aux interfaces barre/échantillons, conduisant ce dernier à se mettre en tonneau. Les frottements sont d'autant plus importants que l'échantillon a une faible longueur.
- Possibilité de mesurer la résistance électrique pendant une plage importante de déformation. Plus l'échantillon est long, plus sa résistance initiale est élevée. Des limitations avec le dispositif de mesure dédié peuvent alors être observées.

La mesure de la résistance électrique a été réalisée avec le premier dispositif fabriqué par ATCOM télémétrie, dont l'étendue de mesure est comprise entre 1.4 et 140 kΩ.

3.4.1.1 Influence de la longueur des échantillons

Pendant la propagation des ondes dans l'échantillon, deux régimes s'établissent dans l'échantillon :

- Un régime transitoire, pendant lequel les contraintes ne sont pas homogènes dans l'échantillon.
- Un régime permanent, dans lequel l'échantillon est à l'équilibre. On considère que l'échantillon est à l'équilibre lorsque les forces entrante et sortante sont égales. Le comportement mécanique des échantillons caractérisés sur un banc de barres de Hopkinson peut être déterminé uniquement dans la zone d'équilibre de l'échantillon.

Les évolutions des forces entrante et sortante des quatre composites de longueur comprise entre 5 et 20 mm sont tracées dans les Figure 44 et 45, pour des essais réalisés respectivement avec l'impacteur long (longueur : 1.3 mètre) et court (longueur : 0.5 mètre).

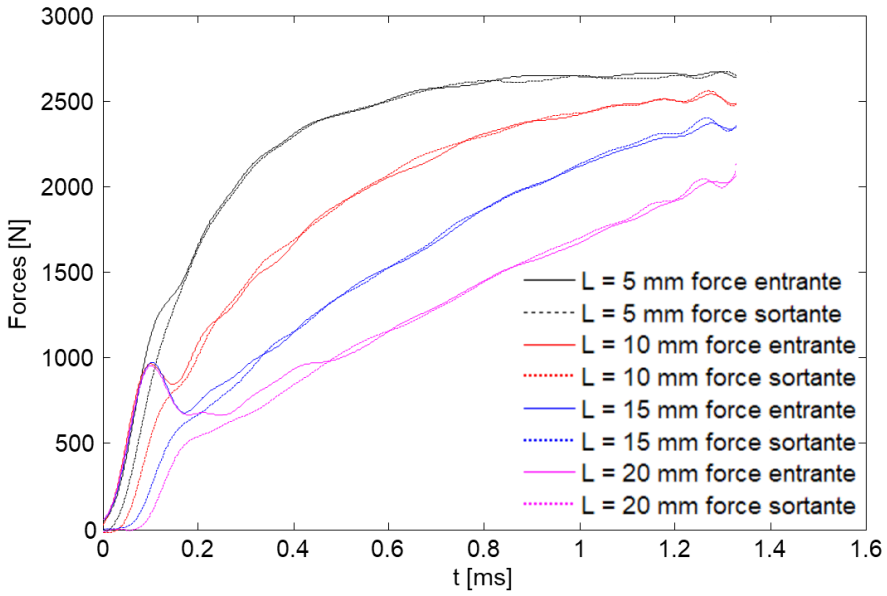


Figure 44 : Forces entrante et sortante de chaque composite obtenu par injection pendant des essais dynamiques avec impacteur long

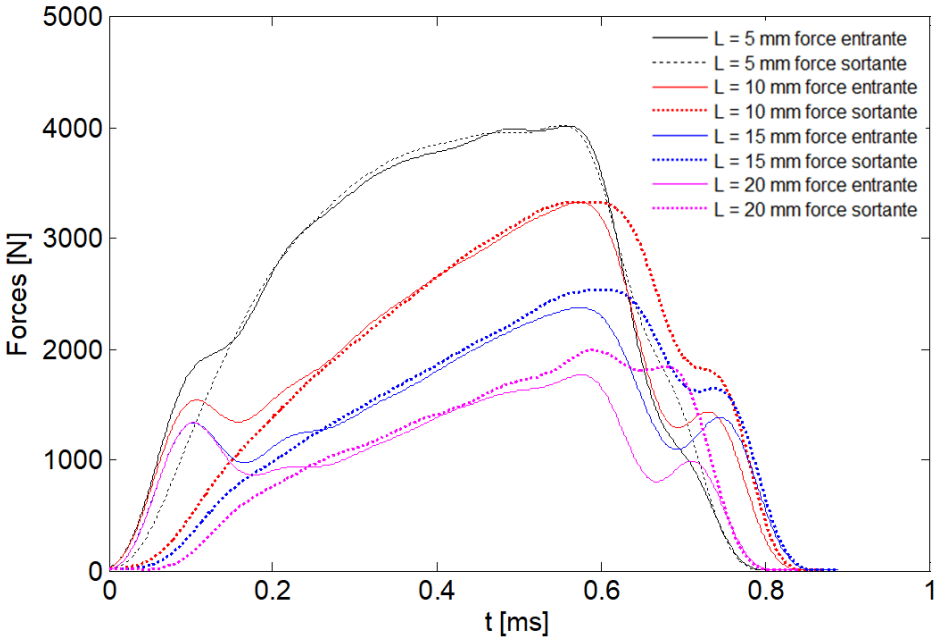


Figure 45 : Forces entrante et sortante de chaque composite obtenu par injection pendant des essais dynamiques avec impacteur court

La longueur des échantillons est reliée directement à la durée d'établissement de l'équilibre. La durée d'établissement de l'équilibre pour chaque longueur d'échantillons et chaque impacteur est donnée dans le Tableau 8.

Longueur (mm)	5	10	15	20
Temps d'équilibre impacteur long (µs)	150	250	325	450
Temps d'équilibre impacteur court (µs)	150	260	265	280

Tableau 8 : Durée d'équilibre des composites obtenus par injection

Pour tous les composites, l'équilibre s'établit bien avant la fin de l'essai. Toutefois, lors d'essais avec l'impacteur court, la durée d'établissement de l'équilibre correspond environ à la moitié de la durée de la compression dynamique (celle-ci durant approximativement 600 µs).

Le comportement dynamique des composites de longueur entre 5 et 20 mm a été caractérisé pendant des essais dynamiques réalisés avec les deux impacteurs, à température ambiante. Les conditions d'essais utilisé pour tirer chaque impacteur, ainsi que leur vitesse sont données dans le Tableau 9.

Impacteur	Pression du canon à air comprimé (bar)	Vitesse de l'impacteur (m/s)
Long (1.3 mètres)	1.6	12 – 13
Court (0.5 mètres)	1	18 – 18.5

Tableau 9 : Conditions des essais dynamiques réalisés avec chaque impacteur

Les lois de comportement mécanique et électrique de ces composites sont tracées dans la Figure 46.

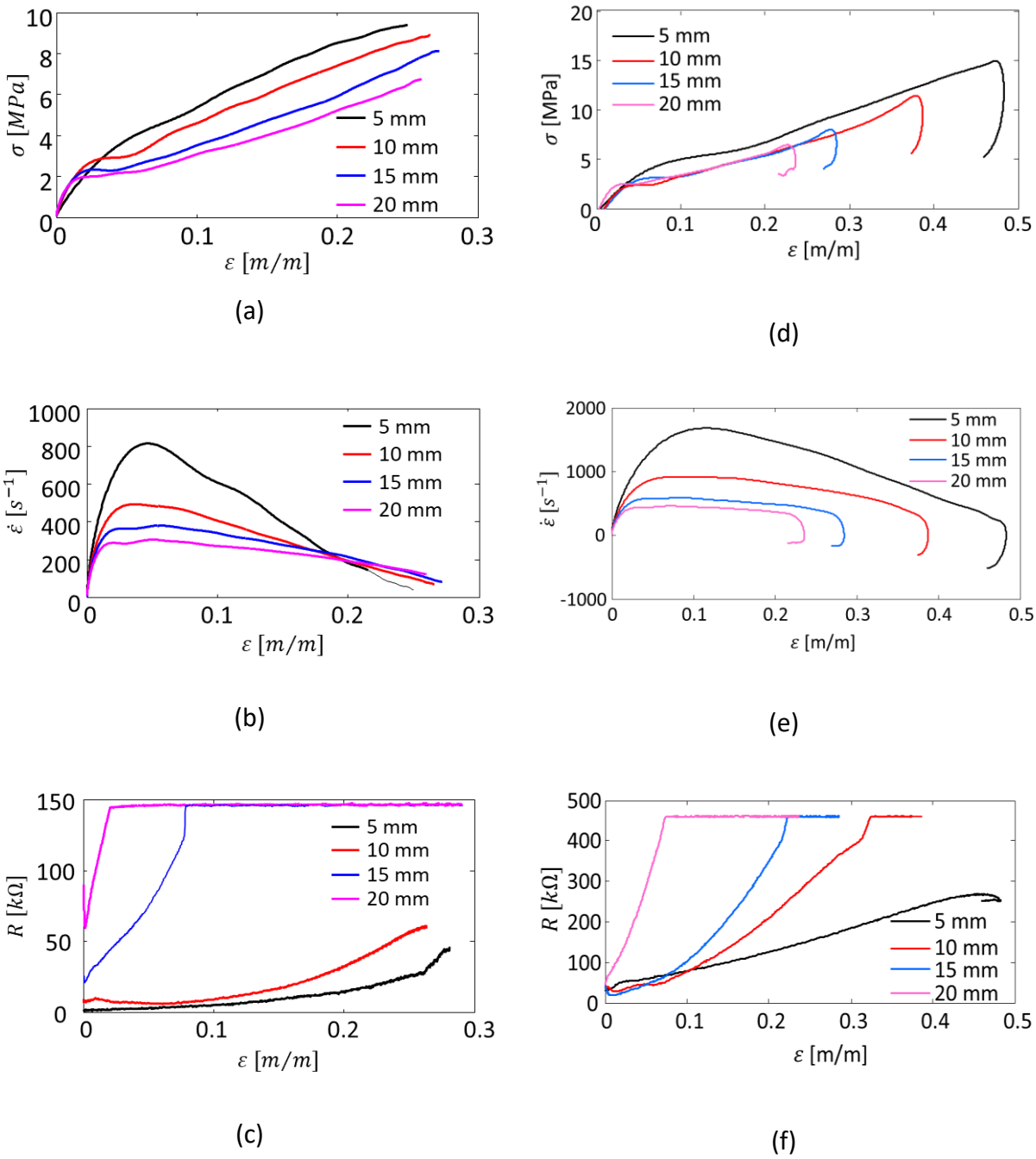


Figure 46 : Comportement piézorésistif dynamique des composites obtenus par injection sollicités aux barres de Hopkinson avec (a-c) un impacteur long et (d-f) un impacteur court : (a, d) lois de comportement mécanique ; (b, e) vitesses de déformation et (c, f) comportement piézorésistif

Plus la longueur de l'échantillon est faible, plus la vitesse de déformation est élevée (Figure 46 b – e). Ce résultat est logique car la vitesse de déformation est inversement proportionnelle à la longueur initiale de l'échantillon. La vitesse de déformation des

échantillons les plus longs est davantage constante, ce qui est préférable pour la détermination du comportement mécanique. La rigidité des composites, calculée avec la pente de la tangente à l'origine de la courbe σ - ε est faiblement dépendante de la vitesse de déformation.

L'utilisation d'un impacteur court permet de travailler davantage à des vitesses de déformation constantes, notamment pour les échantillons de longueur supérieure à 15 mm (Figure 46e). Ainsi, le choix d'un impacteur court semble plus judicieux pour la détermination du comportement mécanique dynamique des élastomères. Il permet par ailleurs de déterminer le comportement mécanique pendant la décharge dynamique des échantillons.

La résistance électrique des élastomères sollicités aux barres de Hopkinson avec un impacteur court (Figure 46f) est supérieure par rapport aux valeurs obtenues avec un impacteur long (Figure 46c). Ce résultat est dû à une vitesse de déformation plus élevée. Seule la résistance électrique de l'échantillon de longueur 5 mm a pu être mesurée pendant toute la durée de l'essai réalisé avec l'impacteur court. Une légère diminution de la résistance électrique est notée pendant la relaxation dynamique (Figure 46f), qui peut être attribuée à la formation de nouveaux contacts entre NTC. Toutefois, la résistance finale reste largement supérieure à la résistance en début d'essai.

La résistance électrique augmente d'autant plus vite en compression dynamique que l'échantillon est long. De ce fait, le comportement électrique des composites longs ne peut être caractérisé que pendant une courte partie de l'essai (pour des déformations inférieures à 32 %, 22 % et 7 % pour les échantillons de longueur respective 10 mm, 15 mm et 20 mm, Figure 46f). Les échantillons de longueur modérée seront ainsi privilégiés dans la suite du travail.

3.4.1.2 Influence de la vitesse de déformation

Dans cette partie, nous caractérisons le comportement mécanique et électrique aux grandes vitesses de déformation de l'élastomère de longueur 5 mm, en faisant varier la vitesse de l'impacteur, via la pression du canon à air comprimé. Les essais ont été réalisés avec l'impacteur court, tiré avec des pressions comprises entre 0.66 et 1.6 bar. La vitesse de

l'impacteur V_i mesurée pour chaque essai et la vitesse de déformation maximale de l'échantillon $\dot{\varepsilon}$ sont données dans le Tableau 10.

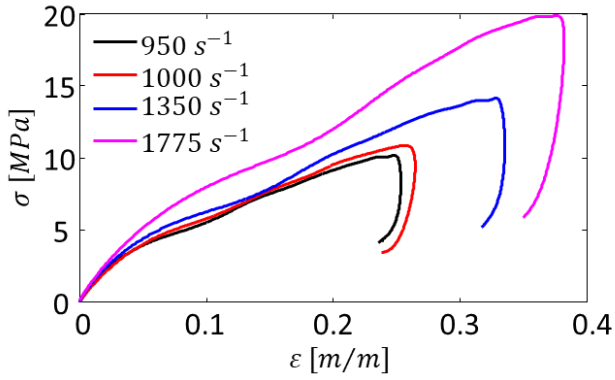
P [bars]	0.66	0.75	1	1.6
$\boldsymbol{V_i}$ $[\boldsymbol{m/s}]$	13.32	14.35	18.33	25.2
$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ $[\boldsymbol{s^{-1}}]$	950	1000	1350	1775

Tableau 10 : Pressions du canon à air, vitesses de l'impacteur et vitesses de déformation pour des essais dynamique avec un impacteur court

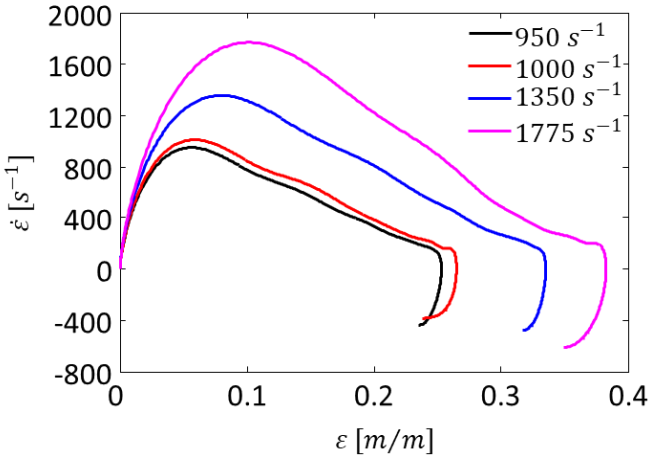
Les évolutions de la contrainte et de la résistance électrique du composite de longueur 5 mm pour différentes vitesses de déformations sont tracées sur les Figure 47 a et c. Ces figures laissent bien apparaître les phases de compression et de relaxation dynamique.

Le comportement mécanique du composite ne dépend pas de la vitesse de déformation lorsque celle-ci est inférieure à $1350\ s^{-1}$. En revanche, pour des vitesses de déformation supérieures (comme c'est le cas pour $1775\ s^{-1}$), un léger raidissement mécanique est observé. En revanche, la vitesse de déformation ne semble avoir que peu d'influence sur le comportement électrique. La résistance électrique augmente pendant la compression de l'échantillon pour toutes les vitesses de déformation, caractéristique d'un endommagement de la matrice élastomère. Cet endommagement sera étudié dans la partie 3.4.2.2 de ce mémoire.

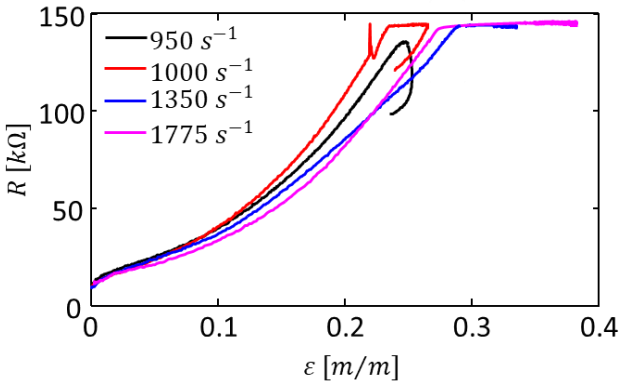
Lorsque les déformations deviennent supérieures à 25 % environ, la résistance électrique ne peut plus être mesurée en raison de la perte de linéarité du dispositif dédié à sa mesure. Le comportement électrique n'est donc pas exploitable pour ces déformations. Toutefois, le comportement électrique montre une légère diminution de la résistance électrique pendant la décharge des essais aux vitesses de déformation $950\ s^{-1}$ et $1000\ s^{-1}$. Cette légère diminution, environ égale à 30 % de l'augmentation pendant la compression, est attribuée à des mouvements réversibles de NTC à l'intérieur de la matrice.



(a)



(b)



(c)

Figure 47 : Comportement dynamique du composite de longueur 5 à plusieurs vitesses de déformation : (a) lois de comportement ; (b) vitesses de déformation et (c) réponse électrique

3.4.1.3 Conclusion

Les essais réalisés sur des échantillons cylindriques obtenus par injection ont permis de mettre en évidence l'influence de la longueur des échantillons sur le comportement piézorésistif. Les échantillons de longueur supérieure à 10 mm sont plus sensibles électriquement à l'effet de la déformation et permettent de travailler à vitesse de déformation constante (pour des déformations inférieures à 20 %).

La vitesse de déformation a peu d'influence sur le comportement électrique du composite de longueur égale à 5 mm. En effet, une réponse électrique similaire est observée pour l'échantillon de longueur égale à 5 mm dans une gamme de vitesses de déformation comprise entre $950\ s^{-1}$ et $1775\ s^{-1}$.

Deux problèmes subsistent à ce stade des recherches :

- Tout d'abord, les effets de l'interface électrodes/échantillon sur la mesure de la résistance électrique ne sont pas quantifiés. Cela signifie qu'une partie de l'augmentation de la résistance électrique peut être attribuée à des effets d'interface, conduisant à une mauvaise identification des mécanismes de piézorésistivité pendant la compression et la décharge dynamique.

- Ensuite, le dispositif dédié à la mesure de la résistance a montré ses limites pendant les essais dynamiques. La valeur maximale de résistance électrique est largement dépassée pendant la compression, ne permettant qu'une mesure de la résistance électrique pendant une partie de l'essai dynamique. La conception d'un deuxième ohmmètre a permis de mesurer les résistances électriques des échantillons pendant une plus grande partie des essais.

Forts de ces premières constatations, des échantillons de longueur égale à 10 mm ont été fabriqués par surmoulage. Comme nous l'avons montré dans la partie 3.1, l'utilisation de ce procédé permet de réduire significativement les problèmes de contact entre les électrodes les échantillons. Des fractions massiques comprises entre 0 et 5 % en NTC ont été choisies pour fabriquer ces échantillons. Les résultats de la campagne d'essais dynamiques sur ces échantillons sont décrits dans la prochaine partie.

3.4.2 Comportement piézorésistif des composites obtenus par surmoulage

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement piézorésistif des composites obtenus par surmoulage.

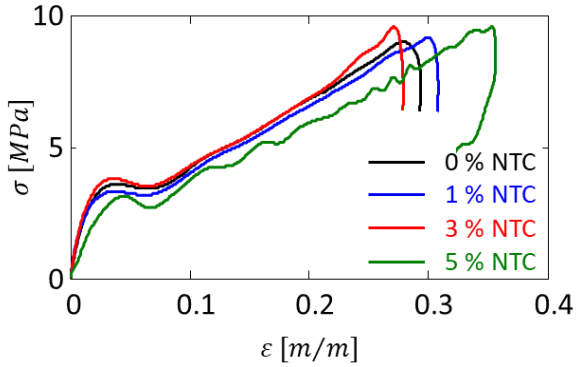
Les composites caractérisés sont constitués d'une matrice EPDM, renforcée par 25 % en masse de NC et plusieurs fractions massiques de NTC, entre 0 et 5 %. Les échantillons obtenus par surmoulage ont tous une longueur utile égale à 10 mm et un diamètre égal à 20 mm.

Les essais dynamiques aux barres de Hopkinson ont été réalisés en utilisant l'impacteur court, permettant l'étude d'une partie de la décharge dynamique des échantillons. L'impacteur a été tiré en utilisant une pression du canon à air comprimé de 0.8 bars, correspondant à une vitesse d'impact entre 16 et 17.3 m/s. La résistance électrique a été mesurée avec le deuxième dispositif fabriqué par ATCOM Télémétrie, possédant une bande passante de 540 kHz et une étendue de mesure de 450 kΩ.

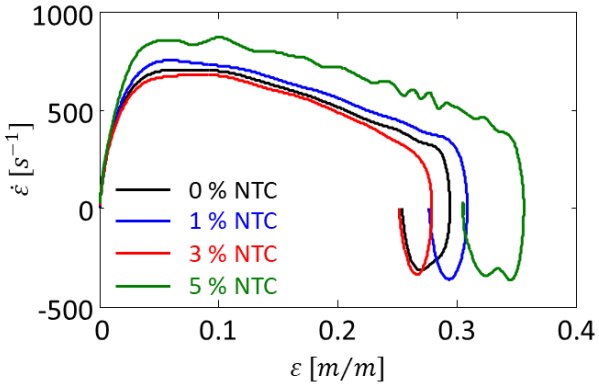
3.4.2.1 Description du comportement dynamique

Le comportement mécanique et électrique dynamique des composites surmoulés est donné dans la Figure 48. La déformation et la contrainte de l'échantillon sont données en grandeurs nominales.

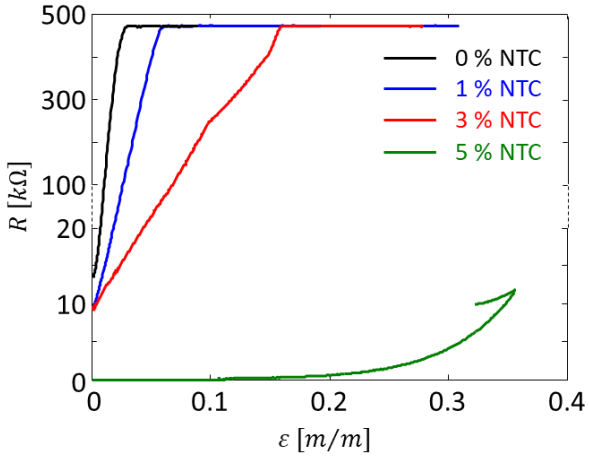
Le comportement mécanique des composites surmoulés est globalement le même pour tous les échantillons. La fraction massique en NTC n'a pas d'influence sur la rigidité des composites. Des résultats similaires avaient été observés pendant les essais de compression quasi-statique sur les mêmes composites (Figure 32). Ce résultat peut être expliqué par de faibles interactions entre les NTC et la matrice EPDM.



(a)



(b)



(c)

Figure 48 : Comportement dynamique des composites surmoulés : (a) contrainte – déformation ; (b) vitesse de déformation et (c) résistance – déformation

Une augmentation de la résistance est observée pour tous les composites (Figure 48c), quelle que soit leur fraction massique en NTC. Plus la fraction massique en NTC est faible, plus l'augmentation de la résistance est importante. Ce résultat est attribué à des interactions moins fortes entre l'EPDM et le réseau conducteur, conduisant à des destructions importantes du réseau conducteur. En raison des faibles interactions, la matrice EPDM n'est pas suffisamment résistante aux impacts dynamiques. De ce fait, des microfissures sont amorcées à l'interphase EPDM/NTC et se propagent dans la matrice EPDM. Le réseau conducteur constitué du NC et des NTC est alors cassé, conduisant à une augmentation de la résistance électrique.

En raison de l'étendue de mesure limitée de l'ohmmètre, nous n'avons pas pu mesurer la résistance électrique pendant toute la durée de l'essai dynamique pour les composites renforcés avec 0 %, 1 % et 3 % de NTC. La résistance électrique de ces composites est supérieure à 450 kΩ pour des déformations supérieures à 2.5 %, 6 % et 16 % respectivement. En revanche, la résistance électrique du composite contenant 5 % en masse de NTC diminue légèrement pendant la décharge dynamique. Ce résultat nous indique que malgré l'endommagement de la matrice, une partie de l'augmentation de la résistance pendant la compression est réversible et donc simplement due à des glissements de NTC les uns par rapport aux autres. Dans la prochaine partie, nous étudions plus précisément l'endommagement du composite contenant 5 % de NTC associé à 'impact dynamique.

3.4.2.2 Analyse de l'endommagement des composites

Afin d'étudier l'effet d'un impact dynamique sur le comportement piézorésistif quasi-statique et dynamique de l'échantillon SURM – 5 % NTC – 1, nous avons réalisé respectivement 5 et 6 essais de compression cyclique quasi-statique avant et après l'essai dynamique, espacés chacun de une heure. Les essais cycliques sont constitués d'une compression (vitesse de sollicitation égale à 0.25 mm/min) jusqu'à ce que la force atteigne -200 N, suivie d'une relaxation de 30 secondes et enfin d'une décompression (vitesse de sollicitation égale à 0.25 mm/min) jusqu'à ce que la force revienne à 0. Les évolutions de la déformation, de la force et de la résistance de l'échantillon avant et après l'essai dynamique sont données respectivement dans les Figure 49 a – d et Figure 49 e – g.

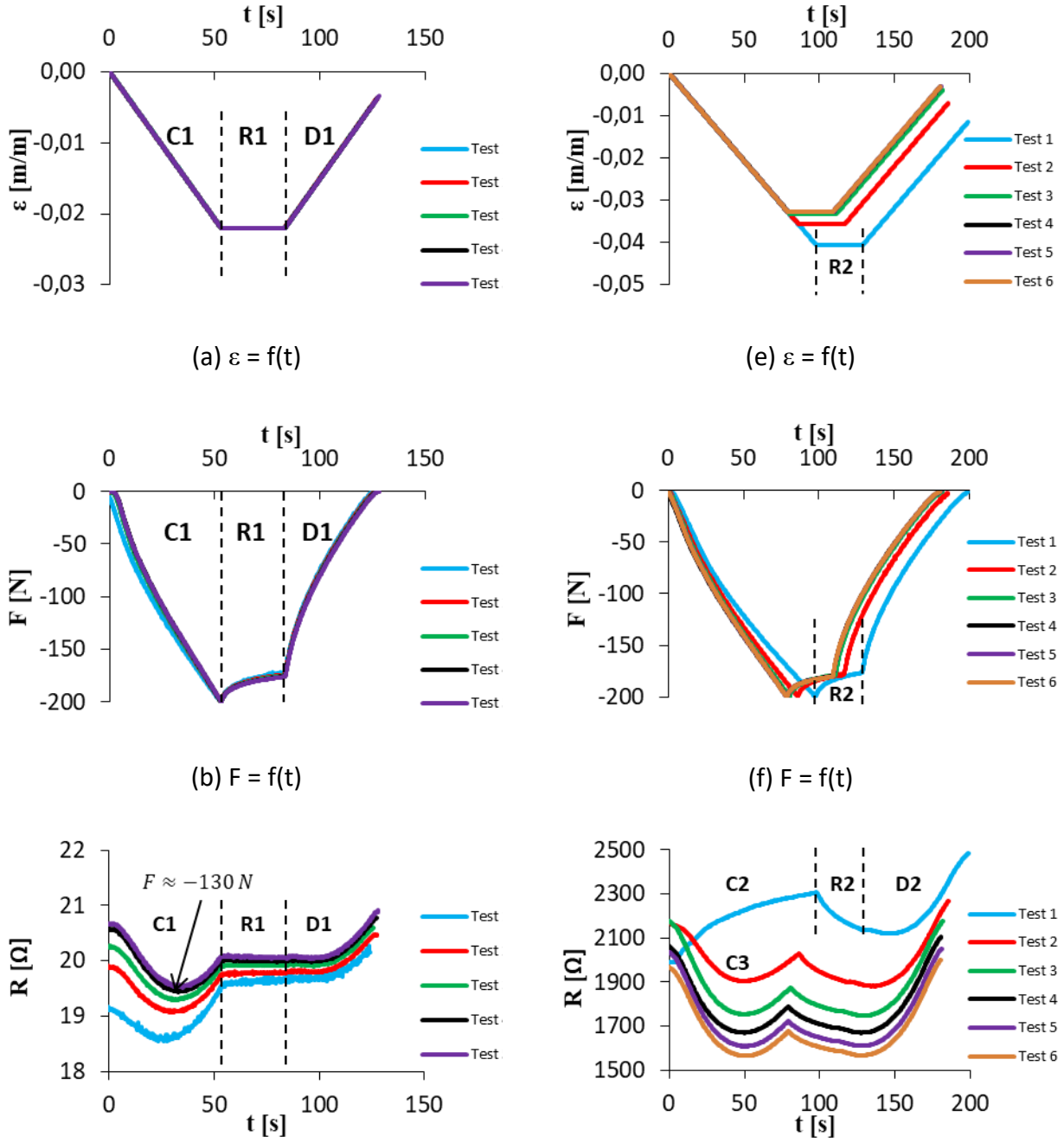


Figure 49 : Evolution de la déformation (a, e), de la force (b, f), de la résistance (c, g) et lois de comportement mécanique (d, h) du composite SURM - 5 % NTC - 1 avant (a - d) et après (e - h) l'essai dynamique

Les évolutions de la contrainte en fonction de la déformation des composites pendant ces essais sont données en grandeurs nominales (Figure 50).

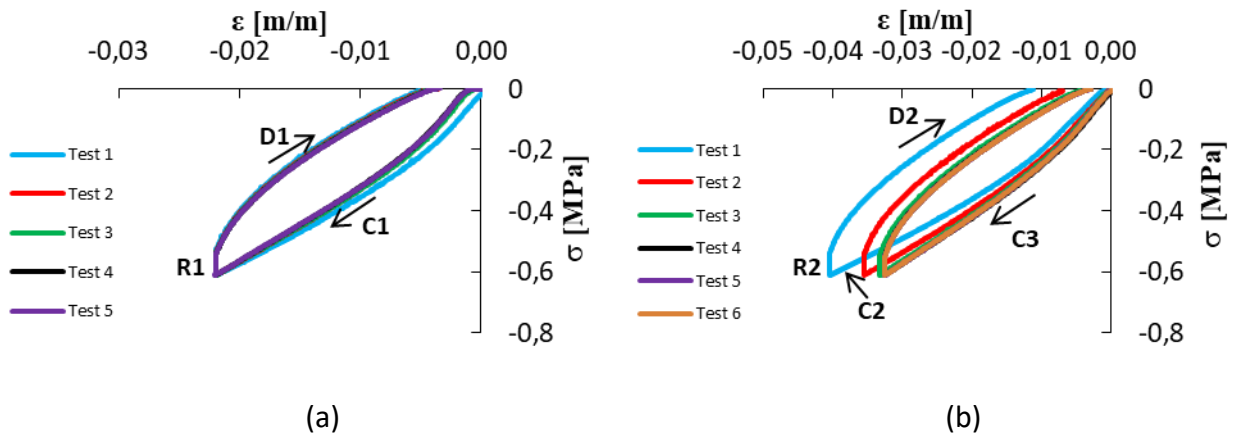


Figure 50 : Lois de comportement de l'échantillon SURM – 5 % NTC – 1 : (a) avant et (b) après les essais dynamiques

La réponse électrique du composite avant l'essai dynamique (Figure 49c) a déjà fait l'objet d'une explication détaillée dans la partie 3.2. Nous notons en plus que la résistance électrique augmente légèrement entre chaque essai. Ceci est dû à de très légères modifications dans la microstructure du réseau conducteur, sans endommagement de celui-ci ou de la matrice élastomère. L'absence d'endommagement peut être observée grâce aux lois de comportement mécanique identiques pour les cinq essais (Figure 50a). Il semble par ailleurs que l'évolution de la résistance au cours d'un cycle de compression se stabilise entre les essais 4 et 5, indiquant une réversibilité du comportement électrique.

Nous avons montré dans la partie 3.4.2.1 que la résistance électrique de ce composite pendant l'essai dynamique a augmenté jusqu'à la fin de la compression jusqu'à atteindre 12 kΩ, avant de redescendre vers 10 kΩ à la fin de la décharge dynamique (Figure 48). Cette diminution indique qu'une partie de l'augmentation de la résistance pendant la compression peut être attribuée à des phénomènes réversibles, c'est-à-dire aux réorientations de NTC dans la matrice.

Après avoir attendu une semaine avant de réaliser la deuxième série d'essais quasi-statique, nous observons que la résistance électrique a diminué jusqu'à 2 kΩ environ (test 1 sur la Figure 49f). Le repos a ainsi permis aux NTC de reformer de nouveaux chemins conducteurs dans la matrice élastomère, sans retrouver toutefois sa configuration initiale.

Pendant la première compression du premier essai post-essai dynamique (indicateur **C2** sur la Figure 49f), la résistance électrique augmente pendant toute la compression. Une explication peut être la présence de microfissures dans la direction longitudinale de l'échantillon. Cette direction est également la direction de l'impact dynamique. Ainsi, les micro-fissures se sont ouvertes pendant la première compression, conduisant à une nouvelle augmentation de la résistance. Le comportement électrique pendant la relaxation, noté **R2** sur la Figure 49g, montre également des différences par rapport à celui avant l'essai dynamique, noté **R1** sur la Figure 49c. Après l'essai dynamique, la résistance diminue car les macromolécules d'EPDM se relâchent, conduisant à une flexion plus importante des NTC et donc davantage de contacts entre eux. Ce phénomène est amplifié grâce à la présence de particules de NC en grande quantité qui permettent une formation plus aisée de chemins conducteurs en assurant la liaison entre les NTC et l'EPDM. Pendant la décompression notée **D2** sur la Figure 49g, la résistance électrique montre un comportement similaire à celui observé avant l'essai dynamique (noté **D1** sur la Figure 49c). A la fin du premier essai cyclique après l'essai dynamique, la résistance électrique du composite est supérieure à celle mesurée au début de l'essai.

Les cinq essais suivants mettent en évidence la capacité de l'échantillon de recouvrer ses propriétés électriques rapidement. En effet, une diminution significative de la résistance électrique à la fin des essais successifs est mesurée. A la fin du sixième essai, la résistance électrique a diminué de 20 % par rapport à la fin du premier essai, montrant la capacité du réseau de NTC à être autoréparable lorsque les composites sont sollicités à de faibles déformations. Par ailleurs, une légère rigidification du composite est observé sur les lois de comportement données dans la Figure 50 b. La loi de comportement finit d'ailleurs par se stabiliser à partir du troisième essai. C'est également à partir de cet essai qu'une réversibilité de la réponse électrique est observée.

Le comportement mécanique du composite avant et après l'essai dynamique a été comparé (Figure 51). La loi de comportement après l'essai dynamique est la courbe stabilisée, obtenue à partir de l'essai 3 sur la Figure 50b.

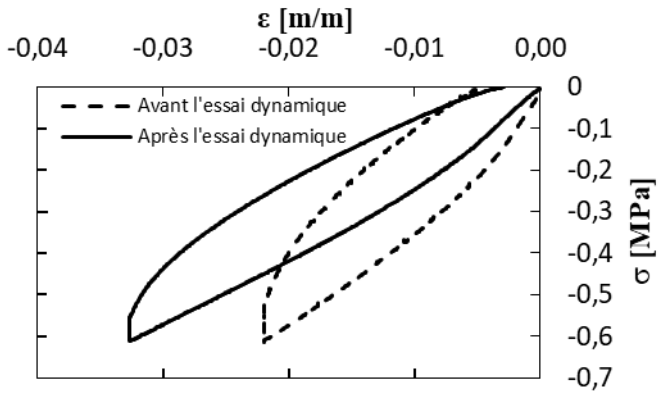


Figure 51 : Comparaison des lois de comportement quasi-statique du composite SURM – 5 % NTC – 1 avant et après l'essai dynamique

Le module d'Young d'un matériau élastomère est défini par la pente de la tangente à l'origine de la loi de comportement. Les valeurs des modules d'Young avant et après l'essai dynamique obtenus par cette méthode sont données dans le Tableau 11.

E (MPa)	
Avant l'essai dynamique	Après l'essai dynamique
50	27.5

Tableau 11 : Module d'Young du composite SURM - 5 % NTC - 1 avant et après l'essai dynamique

Après l'essai dynamique, la rigidité de ce composite a diminué de 45 % et sa résistance a été multipliée par 100 environ. Ces deux résultats sont des indicateurs significatifs de l'endommagement du composite.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le comportement piézorésistif quasi-statique et dynamique de composites à matrice EPDM, renforcée par du NC et des NTC.

Le travail a permis de mettre en évidence l'importance du procédé de fabrication des échantillons dans le but de mesurer correctement leur résistance électrique. Les plaques d'élastomères présentent à ce titre trop d'inconvénients (hétérogénéité de la dispersion des

NTC, incertitude liée à l'ajout de colles entre les échantillons et les électrodes de mesure) pour permettre une reproductibilité des résultats en compression quasi-statique. Le recours au surmoulage permet de réduire significativement les résistances aux interfaces électrodes/échantillon, permettant ainsi une bonne répétabilité de la réponse électrique d'un échantillon à un autre.

Pendant la compression quasi-statique, la résistance électrique des composites surmoulés diminue avant d'augmenter. Deux mécanismes compétitifs sont à l'origine de ce comportement en compression quasi-statique. Les NTC se rapprochent entre eux au début de la compression, puis se séparent au fur et à mesure qu'ils se réorientent dans la direction perpendiculaire au chargement mécanique. Ils glissent ainsi les uns par rapport aux autres, conduisant à la destruction de chemins conducteurs. Toutefois, l'absence d'endommagement, visible par la réversibilité du comportement électrique, est observée. Les échantillons obtenus par surmoulage ayant une fraction massique en NTC inférieure à 1 % présentent une bonne sensibilité à la déformation pendant les compressions quasi-statiques, ainsi qu'une bonne répétabilité de leur réponse électrique. Ces matériaux constituent donc de bons candidats pour la conception de capteurs de pression.

Les essais dynamiques aux barres de Hopkinson ont mis en évidence l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement électrique. Une augmentation très rapide de la résistance électrique a été relevée. Seule la réponse électrique de l'échantillon contenant 5 % de NTC a pu être mesurée pendant toute la durée de l'essai dynamique, incluant la compression et la décharge dynamique. La résistance électrique des autres composites a atteint très rapidement la limite supérieure de l'étendue de mesure de l'ohmmètre (450 kΩ). L'endommagement induit par la compression dynamique a été mis en évidence par une diminution de la rigidité de 45 % et une multiplication de la résistance électrique par 100. Le réseau conducteur de renforts peut donc être utilisé comme détecteur d'endommagement pendant les impacts dynamiques.

Dans le prochain chapitre, nous nous intéressons à la modélisation du comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone.

CHAPITRE 4 : MODELISATION DU COMPORTEMENT PIEZORESISTIF DES COMPOSITES A MATRICE ELASTOMERE RENFORCES PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

Dans ce chapitre, nous proposons une modélisation du comportement piézorésistif des composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone. De nombreuses approches, présentées dans le chapitre 1, existent dans la littérature. Nous avons choisi un modèle décrivant le réseau de NTC en un réseau de résistances et basé sur la résolution des équations de Kirchhoff pour déterminer la résistance électrique de ce réseau. Par ailleurs, un modèle éléments finis a été développé avec le logiciel LS-Dyna afin de déterminer les mouvements des NTC dans la matrice sous l'influence de sollicitations quasi-statiques et dynamiques appliquées au composite. Nous présentons dans ce chapitre l'algorithme utilisé pour modéliser le comportement piézorésistif. Cet algorithme a été utilisé pour déterminer la résistance électrique de plusieurs microstructures de NTC, représentant plusieurs états de dispersion et d'orientation des NTC, sous l'influence d'une compression quasi-statique et dynamique. Les résultats de la modélisation sont présentés dans ce chapitre.

4.1 Description du modèle élément finis

La modélisation par éléments finis a pour but de déterminer les mouvements de NTC dans la matrice élastomère, lorsque le composite est sollicité en compression quasi-statique ou dynamique.

Dans la première approche développée dans cette étude, les déplacements des NTC sont déterminés sans prendre en compte les interactions entre les NTC et la matrice élastomère : il s'agit d'une **approche découplée**.

Dans la seconde approche (expliquée dans la partie **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) on s'intéresse au champ de déformations d'un volume représentatif hyperélastique dans lequel sont inclus deux inclusions représentant des nanotubes de carbone très peu déformables.

Le code éléments finis commercial LS-Dyna a été utilisé. Grâce à ses solveurs explicite et implicite, ce code est particulièrement adapté pour la modélisation quasi-statique et dynamique du comportement mécanique de matériaux et la simulation numérique de structures complexes. Les résultats de la campagne expérimentale, décrits dans le chapitre 3, ont permis de définir les lois de comportement mécanique des composites.

Le code LS-Dyna est conçu pour résoudre les problèmes de dynamique des structures avec des non linéarités géométriques et matérielles. Le détail des formulations mis en œuvre peut être consulté dans [91]. Il a été nécessaire de définir un système d'unités physiques adaptées aux dimensions caractéristiques des NTC et des volumes de matrices élastomères modélisés. Les dimensions primaires de ce système s'expriment avec les unités suivantes : longueurs en nm (10^{-9} m), masses en nkg (10^{-9} kg), temps en ns (10^{-9} s). Les grandeurs qui en découlent s'expriment avec les unités suivantes : forces en N, contraintes en 10^{-18} Pa, masses volumiques en 10^{-18} kg/m^3, vitesses en m/s.

Les conditions limites appliquées aux simulations quasi-statiques et dynamiques seront précisées respectivement dans les sections 4.2.1.1 et 4.2.1.2.

Dans la section qui suit, le modèle de comportement mécanique utilisé pour réaliser les simulations numériques est décrit.

4.1.1 Comportement mécanique d'un matériau hyperélastique

Pour décrire le comportement mécanique hyperélastique d'un matériau dans les grandes déformations, deux tenseurs sont définis : le tenseur de contraintes réelles de Cauchy $\bar{\bar{\sigma}}$ et le tenseur de contrainte nominale (appelé premier tenseur de Piola-Kirchhoff) $\bar{\bar{P}}$. Ces deux tenseurs sont reliés par l'équation :

$$\bar{\bar{P}} = \det \bar{\bar{F}} \ \bar{\bar{\sigma}} \left(\bar{\bar{F}}^{-1}\right)^{T} \tag{64}$$

Avec $\bar{\bar{F}}$ le tenseur de gradient local de déformation et ^{T}la transposée du tenseur.

Le comportement mécanique d'un matériau hyperélastique nécessite la définition d'une énergie de déformation volumique ψ. Le tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff $\bar{\bar{P}}$ dérive de cette énergie de déformation, en s'écrivant sous la forme :

$$\bar{\bar{\mathrm{P}}} = \frac{\partial \psi}{\partial \bar{\bar{E}}} \tag{65}$$

Avec $\bar{\bar{E}}$ le tenseur de Green-Lagrange.

La modélisation du comportement mécanique réside alors dans la forme de l'énergie de déformation volumique ψ. En considérant le matériau comme isotrope et sous une évolution isotherme, l'énergie de déformation volumique ne dépend que du tenseur de déformation. Deux formes générales sont utilisées selon que l'on considère le matériau comme compressible ou incompressible.

Pour un matériau incompressible, l'énergie de déformation volumique ne dépend que des deux premiers invariants, notés I_1 et I_2 du tenseur droit de Cauchy-Green $\bar{\bar{C}}$, définis par :

$$I_1 = tr(\bar{\bar{C}}) \tag{66}$$

$$I_2 = \frac{1}{2}\left(tr\left(\bar{\bar{C}}\right)^2 - tr\left(\overline{\overline{C^2}}\right)\right) \tag{67}$$

Où tr désigne la trace d'un tenseur et $\bar{\bar{C}}$ est défini par :

$$\bar{\bar{C}} = \bar{\bar{F}}^T . \bar{\bar{F}} \tag{68}$$

Pour un matériau compressible, on introduit la décomposition des tenseurs de gradient de déformation $\bar{\bar{F}}$ et du tenseur de Cauchy, en une partie sphérique (Equation (69)) et une autre déviatorique (Equation (70)).

$$\bar{\bar{F}} = J^{1/3} \tilde{\bar{\bar{F}}} \tag{69}$$

$$\bar{\bar{C}} = J^{2/3} \tilde{\bar{\bar{C}}} \tag{70}$$

Avec J le déterminant du tenseur $\bar{\bar{F}}$. Les tenseurs $J^{1/3}I$ et $J^{2/3}I$ sont associés aux déformations à forme constante par variation de volume. Les tenseurs $\tilde{\bar{\bar{F}}}$ et $\tilde{\bar{\bar{C}}}$ sont associés aux déformations à volume constant par changement de forme.

L'énergie de déformation s'écrit alors en fonction des invariants de $\tilde{\bar{\bar{F}}}$ et $\tilde{\bar{\bar{C}}}$, notés $\widetilde{I_1}$ et $\widetilde{I_2}$:

$$\psi = \tilde{\psi}\left(\widetilde{I_1}, \widetilde{I_2}\right) + f(J) \tag{71}$$

Avec $f(J)$ une fonction représentant la compressibilité du matériau. Cette fonction s'écrit souvent sous la forme suivante :

$$f(J) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{D_i} (J-1)^{2i} \tag{72}$$

Avec D_i les coefficients de compressibilité du matériau.

Le choix d'une fonction de densité volumique ψ est d'une importance majeure dans la modélisation du comportement mécanique hyperélastique des élastomères. En effet, il faut que la fonction choisie puisse décrire le comportement dans toute la plage de déformation. Par ailleurs, le nombre de paramètres à déterminer lors de l'identification doit être le plus faible possible. Certaines fonctions dépendent uniquement du premier invariant I_1, comme le modèle Néo-Hookéen (Equation (73)) et d'Arruda-Boyce (équation (74)).

En formulation compressible, les densités volumiques de déformation s'écrivent :

$$\psi = C_{10}\left(\widetilde{I_1} - 3\right) + \frac{1}{D_1}(J-1)^2 \tag{73}$$

$$\psi = G_0 \sum_{i=1}^{5} \frac{C_i}{\lambda_m^{2i-2}}\left(\widetilde{I_1}^{\,i} - 3^i\right) + \frac{1}{D_1}\left(\frac{J^2-1}{2} - \ln J\right) \tag{74}$$

Avec G_0 le module de cisaillement initial et λ_m les élongations à partir desquelles le raidissement sur la courbe $\sigma - \varepsilon$ est observé.

Pour les matériaux incompressibles, les équations (73) et (74) s'écrivent avec $1/D_1 = 0$.

Les modèles Néo-Hookéen et d'Arruda-Boyce sont des modèles physiques, basés sur la réponse microscopique des chaînes de polymère. Les chaînes de polymère sont orientées aléatoirement et liées entre elles par des nœuds de réticulation. Sous l'influence d'une sollicitation mécanique, l'élasticité du réseau de chaînes est due aux changements de l'entropie, définie par le nombre possible de conformations des chaînes macromoléculaires. Ces modèles permettent de modéliser fidèlement le comportement mécanique pour des déformations inférieures à 50 % en traction et en cisaillement simple [69].

D'autres modèles, comme le modèle de Mooney-Rivlin, dépendent des deux premiers invariants :

$$\psi = \sum_{i+j=1}^{N} C_{ij}\left(\widetilde{I_1} - 3\right)^i\left(\widetilde{I_2} - 3\right)^j + \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{D_k}(J-1)^{2k} \tag{75}$$

Avec C_{ij} et D_k des paramètres à déterminer.

Généralement, le développement de la somme est réalisé sur les deux ou trois premiers termes uniquement. Ce modèle peut modéliser le comportement hyperélastique dans le domaine des grandes déformations.

Il est également possible d'écrire la densité d'énergie volumique en fonction des élongations principales λ_1, λ_2 et λ_3, comme c'est le cas pour le modèle d'Ogden :

$$\psi = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mu_i}{\alpha_i}\left(\widetilde{\lambda_1}^{\alpha_i} + \widetilde{\lambda_2}^{\alpha_i} + \widetilde{\lambda_3}^{\alpha_i} - 3\right) + \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{D_k}(J-1)^{2k} \tag{76}$$

Les élongations réduites $\widetilde{\lambda_i}$ sont définies par :

$$\widetilde{\lambda_i} = J^{-\frac{1}{3}}\lambda_i \tag{77}$$

Avec μ_i et α_i des paramètres de matériaux qui doivent satisfaire la condition de stabilité suivante :

$$\mu_i\alpha_i > 0 \; \forall i = 1, \dots, N \tag{78}$$

4.1.2 Modèle utilisé avec le code LS-Dyna

La campagne expérimentale, dont les résultats ont été donnés dans le chapitre 3, a permis la caractérisation du comportement mécanique des composites, dans une large gamme de vitesses de déformation. Un comportement hyperélastique a été observé avec une dépendance de la vitesse de déformation. Le logiciel LS-Dyna, développé par LSTC, propose une bibliothèque importante de matériaux pouvant modéliser le comportement hyperélastique des matériaux polymériques. La loi de comportement *MAT_181 : MAT_SIMPLIFIED_RUBBER/FOAM, développée par Benson et al. [82] est une loi tabulée permettant une modélisation simplifiée du comportement mécanique des élastomères et des mousses. L'utilisateur peut définir plusieurs lois de comportement, ainsi que les vitesses de déformation correspondantes dans un tableau.

La loi de comportement *MAT_181 utilise une formulation d'énergie de déformation volumique dérivée des modèles d'Ogden W_o (matériaux presque incompressibles) et de Hill W_h (matériaux compressibles).

$$\psi_o = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_i}{\alpha_i}\left(\widetilde{\lambda_1}^{\alpha_j} + \widetilde{\lambda_2}^{\alpha_j} + \widetilde{\lambda_3}^{\alpha_j} - 3\right) + K(J - 1 - \ln J) \tag{79}$$

$$\psi_h = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_i}{\alpha_i}\left(\lambda_1^{\alpha_j} + \lambda_2^{\alpha_j} + \lambda_3^{\alpha_j} - 3\right) + \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_j}{\alpha_j}\left(J^{-n\,\alpha_j} - 1\right) \tag{80}$$

La contrainte de Cauchy est alors obtenue par dérivation de la fonction d'énergie de déformation :

$$\sigma_i = \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_j\lambda_k}\dfrac{\partial W_o}{\partial \lambda_i} = \displaystyle\sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_j}{J}\left[\widetilde{\lambda_\iota}^{\alpha_j} - \sum_{k=1}^{3} \frac{\widetilde{\lambda_k}^{\alpha_j}}{3}\right] + K\frac{J-1}{J} \ (Ogden) \\ \dfrac{1}{\lambda_j\lambda_k}\dfrac{\partial W_h}{\partial \lambda_i} = \displaystyle\sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_j}{J}\left[\lambda_i^{\alpha_j} - J^{-n\,\alpha_j}\right] \ (Hill) \end{cases} \tag{81}$$

Afin d'éviter une procédure d'identification des paramètres des lois d'Ogden et de Hill, l'astuce consiste à introduire quatre fonctions g_o, g_h, f_0 et f_h, sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} g_o(\lambda_i) &= \sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_j}{\alpha_j}\left(\widetilde{\lambda_\iota}^{\alpha_j} - 1\right) \\ g_h(\lambda_i) &= \sum_{j=1}^{N} \frac{\mu_j}{\alpha_j}\left({\lambda_i}^{\alpha_j} - 1\right) \\ f_o(\lambda) &= \sum_{j=1}^{N} \mu_j\, \bar{\lambda}^{\alpha_j} \\ g_h(\lambda) &= \sum_{j=1}^{N} \mu_j\, \lambda^{\alpha_j} \end{aligned} \tag{82}$$

Les énergies de déformation volumiques et les contraintes principales s'écrivent alors en fonction des élongations principales avec les quatre fonctions f_o, f_h, g_o et g_h :

$$\begin{aligned} W_o &= \sum_{i=1}^{3} g_o(\lambda_i) + K(J - 1 - \ln J) \\ W_h &= \sum_{i=1}^{3} g_h(\lambda_i) + \frac{1}{n} g_h(J^{-n}) \end{aligned} \tag{83}$$

Et :

$$\sigma_i = \begin{cases} \frac{1}{J}\left(f_o(\lambda_i) - \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} f_o(\lambda_j) + K\frac{J-1}{J}\right) (Ogden) \\ \frac{1}{J}(f_h(\lambda_i) - f_h(J^{-n}) \ (Hill) \end{cases} \tag{84}$$

Les valeurs des fonctions f_0, f_h, g_o et g_h sont calculées autant de fois que nécessaires dans les itérations par LS-Dyna, à partir des lois de comportement en traction – compression tabulées, définies par l'utilisateur. La méthode permettant de déterminer les fonctions f_0, f_h, g_o et g_h est expliquée en détail dans l'article de Benson et al. [82]. Afin de prendre en compte l'effet de la vitesse de déformation, une contrainte visqueuse proportionnelle à la vitesse de déformation est ajoutée à la composante quasi-statique de la contrainte. Il est également possible de définir des courbes montrant l'hystérésis pendant un cycle de traction – compression.

Ce modèle a été choisi en raison de ses nombreux avantages qu'il propose :

- Une facilité de mise en œuvre pour l'utilisateur. En effet, ce modèle nécessite uniquement l'import des lois de comportement mécanique obtenues expérimentalement.

- Les fonctions f_0, f_h, g_o et g_h sont déterminées par LS-Dyna en utilisant les lois de comportement expérimentales des élastomères. Par ce biais, le comportement mécanique des élastomères est modélisé précisément et l'utilisateur ne calcule pas lui-même les valeurs des paramètres entrant dans la définition du modèle.

La campagne expérimentale réalisée pendant ce travail de recherche a permis la caractérisation du comportement mécanique des composites EPDM/5 % NTC pour différentes vitesses de déformation. Les lois de comportement obtenues pour ce composite, données dans la section 3.4.1.2 de ce mémoire, sont rappelées dans la Figure 52.

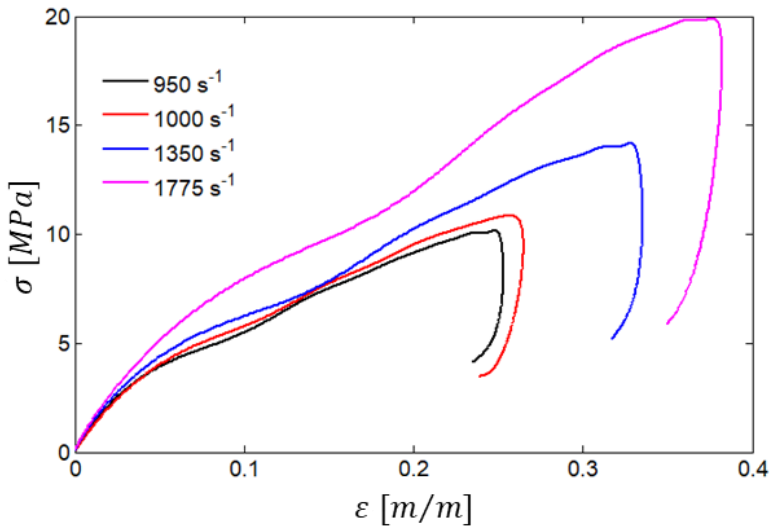


Figure 52 : Lois de comportement des composites EPDM/5 % NTC pour plusieurs vitesses de déformation, implémentées dans le code LS-Dyna

4.2 Modélisation du comportement piézorésistif sous chargement quasi-statique

4.2.1 Algorithme de résolution

Dans cette partie, nous présentons les différentes étapes permettant de déterminer le comportement piézorésistif des élastomères renforcés par des NTC. L'algorithme de proposé pour comprendre la piézorésistivité est donné dans la Figure 53. Il est constitué des étapes suivantes :

Etape 1 : On génère des NTC dans un volume cubique de côté L. Les dimensions du volume, des NTC, les orientations des NTC ainsi que la fraction massique en NTC sont décidés par l'utilisateur. Il faut toutefois s'assurer que les dimensions du volume choisies permettent de représenter le comportement mécanique et électrique des échantillons. La création du réseau conducteur ainsi que les choix des dimensions du volume sont discutés dans la partie 4.2.2 de ce chapitre. Le réseau conducteur formé à la fin de cette étape est appelé *réseau initial.*

Etape 2 : Un algorithme permet de déterminer si le réseau initial généré à l'étape 1 est conducteur ou non. Le réseau initial est supposé conducteur lorsque les NTC qui le composent forment au moins un chemin conducteur. La notion de chemin conducteur a été introduite dans l'article de Wang et Cheng [92]. **Dans notre étude, un chemin conducteur désigne un ensemble de NTC en contact entre eux entre les surfaces inférieures ($z = 0$) et supérieures ($z = L$) du volume**. Si deux chemins conducteurs sont en contact par au moins un de leurs NTC respectifs, ils ne forment qu'un seul chemin conducteur. Lorsqu'un chemin conducteur est détecté, les NTC qui le composent sont enregistrés. Le chemin conducteur de NTC est alors modélisé par un ensemble de résistances, dont les contributions sont les résistances de chaque NTC et les résistances tunnel pour chaque contact entre NTC. La résistance équivalente du chemin conducteur de NTC est calculée en résolvant les équations de Kirchhoff. L'écriture et la résolution des équations de Kirchhoff sont expliquées en détail dans l'annexe C.

Etape 3 : Le code LS Dyna permet de déterminer le champ de déplacements à l'intérieur de la matrice. En utilisant une hypothèse de découplage NTC/matrice, les déplacements du centre de chaque NTC sont évalués **par interpolation des déplacements nodaux de la matrice** calculés par LS-Dyna. Le calcul des déplacements des NTC avec cette hypothèse est détaillé en annexe D. Sous l'influence d'une déformation, les NTC forment un nouveau réseau, légèrement modifié par rapport au réseau initial. La validité de l'hypothèse de découplage sera discutée dans la partie 4.3 de ce chapitre.

Etape 4 : En utilisant la même démarche que pour l'étape 2, on calcule la résistance électrique du nouveau réseau de NTC en détectant les formations ou disparitions de contacts entre les NTC (effet tunnel). On peut alors obtenir les courbes de modélisation donnant la résistance électrique en fonction de la déformation. Un post-traitement des données permet alors d'identifier les modes de variations de conductivité en fonction de la nature des sollicitations appliquées au composite.

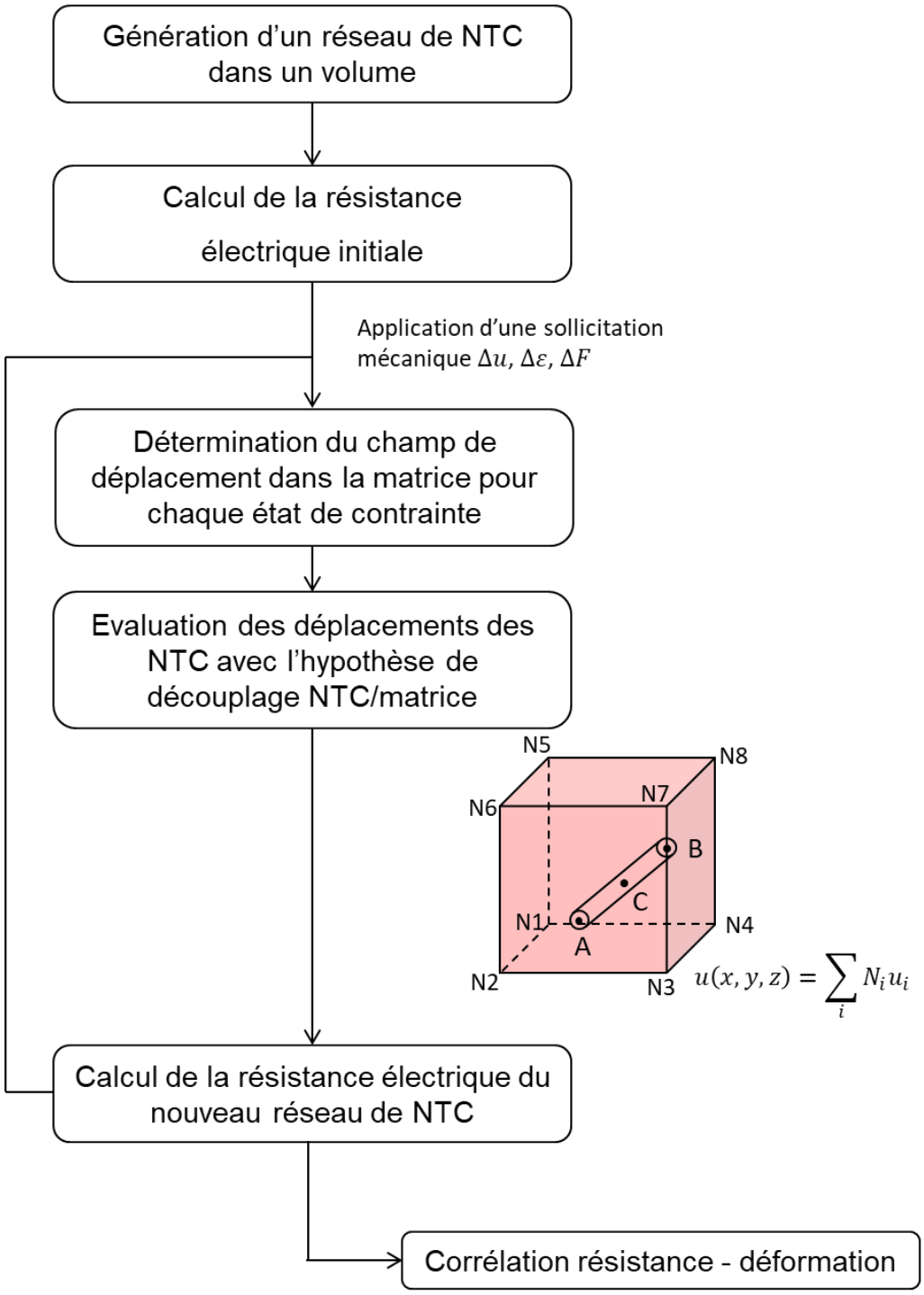


Figure 53 : Algorithme de modélisation du comportement piézorésistif des composites

Nous définissons dans les sections suivantes les conditions limites utilisées pour simuler une compression en régime quasi-statique et dynamique.

4.2.1.1 Conditions limites en compression quasi-statique

Les conditions limites définies pour simuler une compression quasi-statique sont représentées sur la Figure 54.

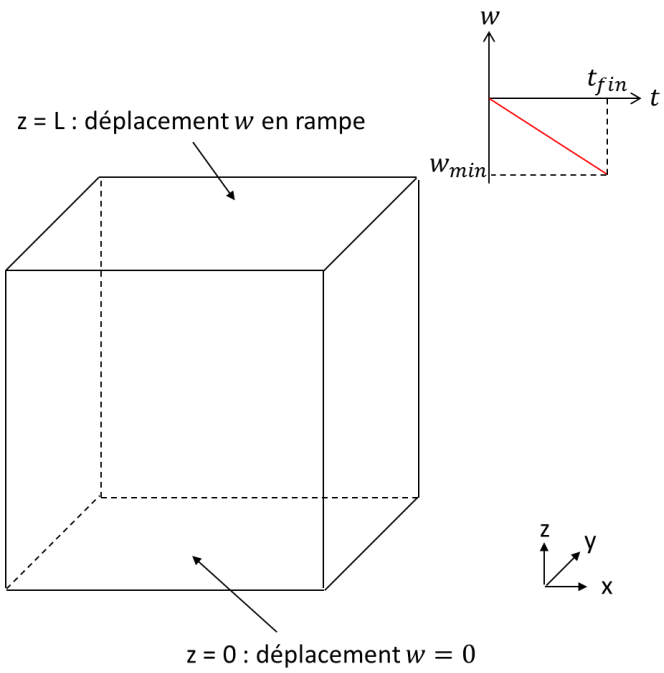


Figure 54 : Conditions limites appliquées pour les simulations de compression quasi-statiques des volumes

- Sur la surface inférieure du volume ($z = 0$) : le déplacement w dans la direction z est nul et le glissement du volume est autorisé dans le plan (xy).

$$w(z = 0, t) = 0 \tag{85}$$

- Sur la surface supérieure du volume ($z = L$) : un déplacement en rampe est imposé dans la direction z

$$w(z = L, t) = \frac{w_{min} t}{t_{fin}} \tag{86}$$

Avec t_{fin} le temps à la fin de la simulation (égal à 6 s) et w_{min} le déplacement à la fin de la compression (égal à 6 µm).

Les conditions limites imposées reproduisent ainsi une compression quasi-statique selon la direction z, avec une vitesse de sollicitation égale à 0.1 s^{-1}.

4.2.1.2 Conditions limites en compression dynamique

L'essai aux barres de Hopkinson a été simulé avec le logiciel LS-Dyna. Un échantillon de longueur égale à 10 mm et de diamètre égal à 19.5 mm est placé entre deux barres, de longueurs respectives 3 mètres et 1.75 mètre. Ces longueurs sont les mêmes que celles des barres de Hopkinson utilisées pour réaliser les essais dynamiques. Un impacteur court de longueur 0.5 mètre est utilisé pour réaliser la simulation dynamique. Sa vitesse initiale V_0 selon la direction z est définie en tant que condition initiale et est égale à 13 m/s. Le déplacement de tous les éléments est autorisé dans les directions y et z. Un encastrement est défini à l'extrémité de la barre sortante. Le schéma représentant les conditions initiales et limites appliquées pour simuler le comportement en compression dynamique est donné sur la Figure 55.

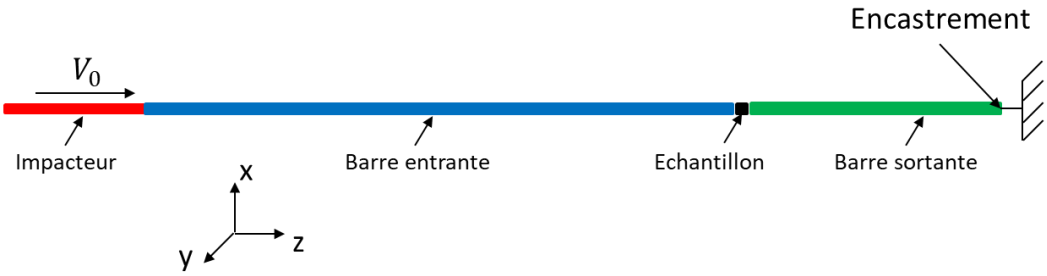


Figure 55 : Conditions limites et initiales pour la simulation du comportement dynamique des composites

Des éléments hexaédriques sont utilisés pour mailler l'ensemble des parties. Les dimensions des éléments à l'intérieur de l'échantillon sont données dans le Tableau 12.

Dimensions des éléments dans l'échantillon		
Direction x	**Direction y**	**Direction z**
0.01 mm	0.01 mm	0.1 mm

Tableau 12 : Dimension des éléments où sont extraits les déplacements

Les déplacements nodaux de plusieurs éléments à l'intérieur de l'échantillon (numérotés de 1 à 5 et montrés sur le schéma de la Figure 56) sont récupérés en fonction du temps. Ces déplacements sont alors utilisés pour calculer les déplacements des NTC en utilisant l'hypothèse de découplage matrice/NTC.

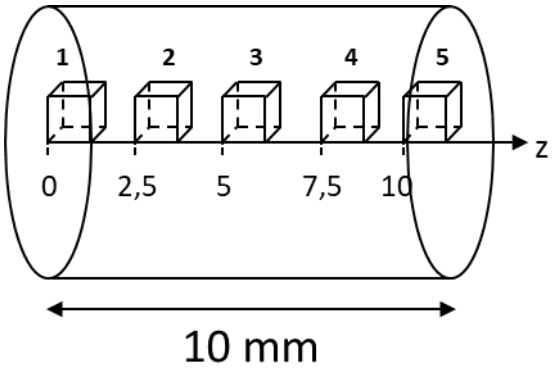


Figure 56 : Numéro et positions des éléments dans l'échantillon où ont été extraits les déplacements

Les distributions de NTC ont alors été générées à l'intérieur de ces éléments. La méthode pour générer les NTC est décrite dans la partie 4.2.2. Les déplacements des NTC sont alors obtenus à partir des déplacements nodaux en utilisant l'hypothèse de découplage introduite à la section 4.2.1. Le calcul des déplacements est détaillé dans l'annexe D.

4.2.2 Génération des NTC dans un volume

Tout d'abord, un réseau de NTC est généré dans une matrice cubique de côté L. Dans notre modèle, les NTC sont représentés par un segment rigide, qui correspond à leur axe de révolution. Ils ne sont ainsi pas courbés. Les coordonnées du centre du NTC, notées x_c, y_c et

z_c sont générées aléatoirement à l'intérieur de la matrice avec la fonction *rand*, en utilisant l'équation (87) :

$$x_c, y_c, z_c = L \times rand \tag{87}$$

Avec $rand$ un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 (inclus).

Les angles θ et ϕ sont également générés aléatoirement en utilisant les équations (88) et (89) :

$$\cos\theta = (1 - \cos\theta_{max}) \times rand + \cos\theta_{max} \tag{88}$$

$$\phi = 2\pi . rand \tag{89}$$

Avec θ_{max} la limite supérieure de l'angle θ. Cet angle traduit l'anisotropie de l'orientation des NTC par rapport à la direction x. S'il est égal à 0, les NTC sont tous alignés dans la direction x, correspondant à un cas fortement anisotrope. S'il est égal à $\pi/2$, alors les orientations des NTC dans le plan (xy) sont aléatoires dans l'intervalle $\left[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right]$.

Les coordonnées et les angles d'un NTC sont représentés sur le schéma donné dans la Figure 57.

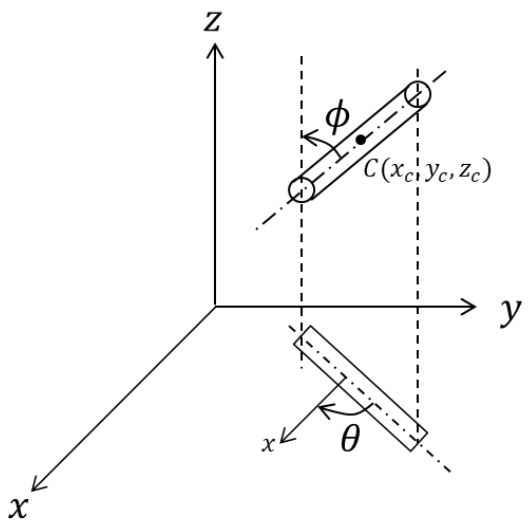


Figure 57 : Coordonnées et orientation d'un NTC dans l'espace

La notice technique fournie par Arkéma indique que les NTC utilisés pour l'élaboration des composites ont une longueur comprise entre 0.1 et 10 µm et un diamètre inférieur à 100 nm. Pour créer les échantillons numériques, nous avons considéré une longueur des NTC égale à 5 µm et un diamètre égal à 50 nm. Les coordonnées des extrémités des NTC sont obtenues avec les équations (90) à (92).

$$x_{1,2} = x_c \pm \frac{L_{NTC}}{2} \cos\theta \sin\phi \tag{90}$$

$$y_{1,2} = y_c \pm \frac{L_{NTC}}{2} \sin\theta \sin\phi \tag{91}$$

$$z_{1,2} = y_c \pm \frac{L_{NTC}}{2} \cos\phi \tag{92}$$

Avec L_{NTC} la longueur du NTC.

Si une des extrémités est à l'extérieur du volume, le NTC est tronqué en conservant les mêmes angles θ et ϕ. La longueur du NTC peut alors être inférieure à 5 µm.

Un point important concerne le choix concernant les dimensions du VER. Il faut que celui-ci soit suffisamment grand pour représenter convenablement le comportement mécanique et électrique de la structure entière mais pas trop grand pour éviter des temps de calculs trop importants.

Fang et al. [81] ont calculé numériquement la conductivité électrique de plusieurs VER cubiques de dimensions différentes (jusqu'à trois fois la longueur des NTC), contenant plusieurs fractions volumiques de NTC. La conductivité électrique est tracée en fonction de la fraction volumique en NTC pour les différentes dimensions du volume dans la Figure 58.

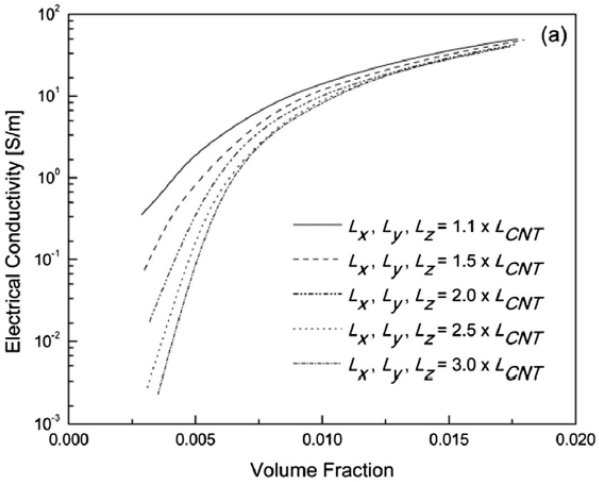


Figure 58 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique en NTC pour différentes dimensions du volume simulé (d'après Fang et al. [81])

Lorsque la fraction volumique en NTC est supérieure à 2 %, la courbe de conductivité électrique est inchangée, quelles que soit les dimensions du VER. On peut donc choisir les dimensions les plus faibles, soit 1.1 fois la longueur du NTC afin de réduire les temps de calcul. Lorsque la fraction volumique est inférieure à 2 %, l'utilisation d'un VER trop petit conduit à une surestimation de la conductivité électrique par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement par Bao et al. [27] (Figure 59).

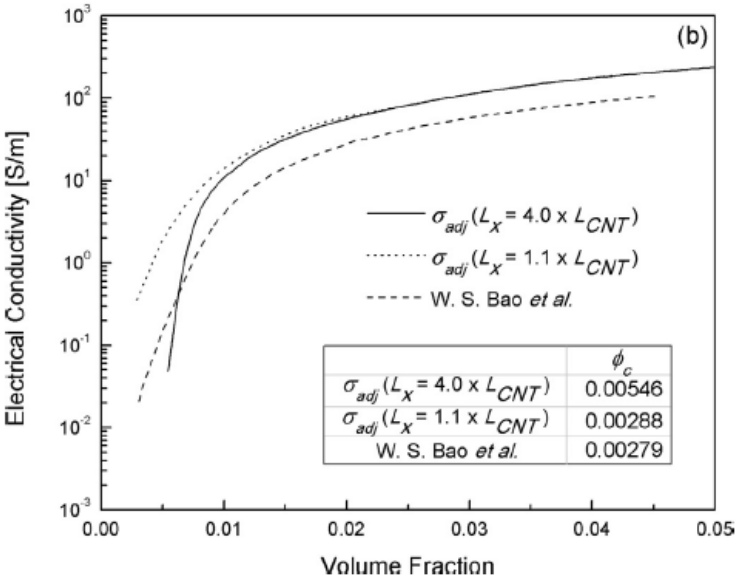


Figure 59 : Comparaison des courbes expérimentales et numériques pour deux tailles de VER (Fang et al. [81])

En choisissant le volume aux plus petites dimensions, les seuils de percolation expérimentaux et numériques sont similaires, bien que la conductivité électrique soit supérieure (ceci étant attribué à des longueurs de NTC plus faibles dans les échantillons expérimentaux). En augmentant les dimensions du VER, on diminue la probabilité de former un chemin conducteur sur toute la longueur du VER. On augmente donc le seuil de percolation numérique.

L'étude menée par Fang et al. [81] permet ainsi de montrer la pertinence de choisir un modèle basé sur les réseaux de résistances pour modéliser le comportement électrique. Le choix d'un VER aux faibles dimensions permet de limiter les temps de calcul tout en représentant fidèlement le comportement électrique des composites. Dans la suite de cette étude, les simulations numériques ainsi que la modélisation de la résistance électrique seront réalisées dans des VER cubiques de côté égal à 11 µm.

4.3 Comparaison des déplacements des NTC avec les approches couplées et découplées

Dans cette partie, nous discutons la validité de l'hypothèse de découplage dans le cas où un chargement dynamique du volume élémentaire est simulé.

Pour cela, les résultats de deux simulations numériques sont comparés :

- Une simulation de compression dynamique sur un VER comportant deux NTC, séparés initialement par une distance de 5 nanomètres. Les conditions limites utilisées sont décrites dans la partie 4.3.1.
- Le même travail a été réalisé sur un VER ne contenant pas de NTC.

Ces deux simulations sont détaillées et leurs résultats analysés dans les sous-parties suivantes.

4.3.1 Déplacements des NTC sous l'influence d'un chargement dynamique en utilisant le VER constitué de 2 NTC

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la réponse dynamique d'un volume supposé situé à l'interface entre la barre entrante et l'échantillon (Figure 60). Deux NTC, alignés avec la direction de sollicitation et initialement séparés par une distance de 5 nanomètres, sont présents dans le volume. L'objectif est ici d'étudier l'influence de l'impact de la barre entrante avec l'échantillon sur le mouvement des NTC dans la matrice.

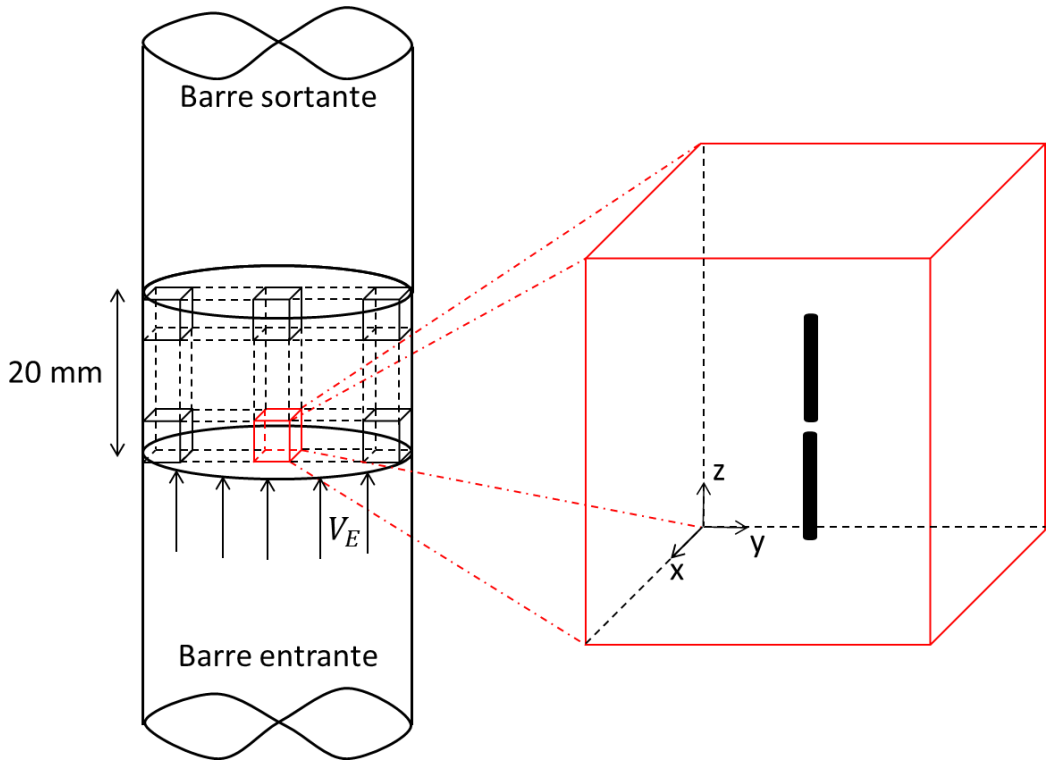


Figure 60 : Présentation du problème éléments finis

Les NTC sont considérés comme des segments quasi-rigides non creux dont le comportement mécanique peut être assimilé à un comportement élastique de module d'Young 1 téraPascal et de coefficient de Poisson égal à 0.3. La longueur des NTC est égale à 300 nm et leur diamètre est égal à 10 nm. Leurs extrémités sont numérotées de 1 à 4 dans la suite de ce document. Les dimensions du volume total simulé sont 905 x 450 x 450 nm^3.

Les conditions limites utilisées sont représentées sur la Figure 61.

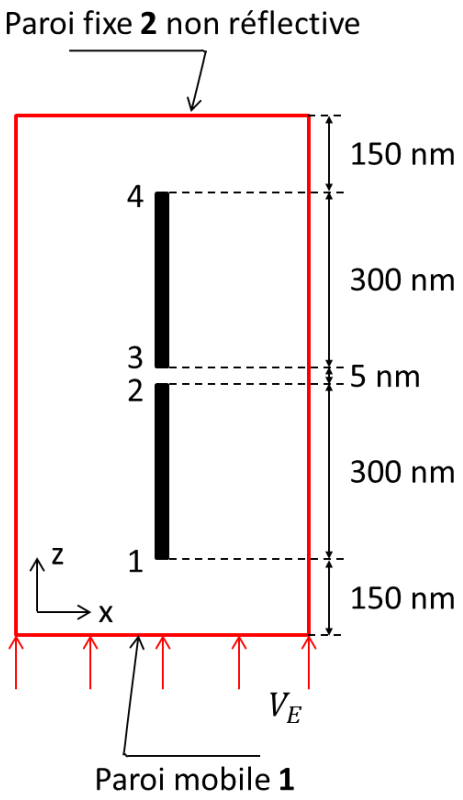


Figure 61 : Vue de face du volume simulé par éléments finis et conditions limites appliquées au volume

- Sur la surface inférieure ($z = 0$) :

$$\dot{w}(z = 0, t) = V_E \tag{93}$$

Avec V_E la vitesse de la paroi entrante dans la direction z. La vitesse V_E est déduite de l'équation (59) (page 91) :

$$V_E = V_s + \dot{\varepsilon} L_0 \tag{94}$$

Avec $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation du volume (égale à 400 s^{-1}) et L_0 la longueur initiale de l'échantillon dans la direction z (égale à 10 mm).

- Sur la surface supérieure ($z = L$) : condition de non-réflexion des ondes et vitesse nulle

$$\dot{w}(z = L, t) = V_s = 0 \tag{95}$$

Les conditions limites correspondent à un chargement en vitesse sur la paroi mobile **1**. Pendant les essais dynamiques, les déformations dans les barres sont très petites devant celles de l'échantillon. Les barres se comportent donc comme des parois rigides, dont les vitesses aux interfaces respectives sont connues. Afin de simplifier les calculs, la vitesse V_E de la paroi mobile **1** est supposée constante égale à 4 m/s. La vitesse sur la face opposée **2** est égale à 0. Lorsque l'onde de compression arrive sur la face opposée, elle continue de se transmettre dans l'échantillon sans se réfléchir dans le volume. Des conditions limites *NON_REFLECTIVE ont été imposée à cette face.

Un contact de type *TIED_NODES_TO_SURFACE_OFFSET_ID a été choisi pour modéliser le contact entre la matrice et les NTC. La matrice polymère est définie comme la surface maîtresse qui impose un déplacement aux segments esclaves (la surface extérieure des NTC). Ce type de contact est uniquement possible si les nœuds maîtres et esclaves sont coplanaires. A l'état initial, la position paramétrique des nœuds maîtres par rapport à la surface esclave est calculée. Sous l'influence d'un déplacement, d'une vitesse ou d'une contrainte, les nœuds maîtres conservent leurs positions paramétriques par rapport à la surface esclave, ce qui autorise la surface esclave à se déformer. L'utilisation de ce contact empêche toute pénétration de la matrice dans les NTC tout en assurant un transfert de contraintes de la matrice vers les NTC. On suppose donc avec ce type de contact une interphase parfaite entre la matrice et les NTC**.**

Des éléments de type hexaédriques à huit nœuds ont été utilisés pour mailler le volume simulé. Deux vue du maillage en perspective et dans le plan (xz) sont données respectivement dans les Figure 62a et b. Le maillage a été raffiné dans la zone comprise entre les deux NTC (Figure 62c).

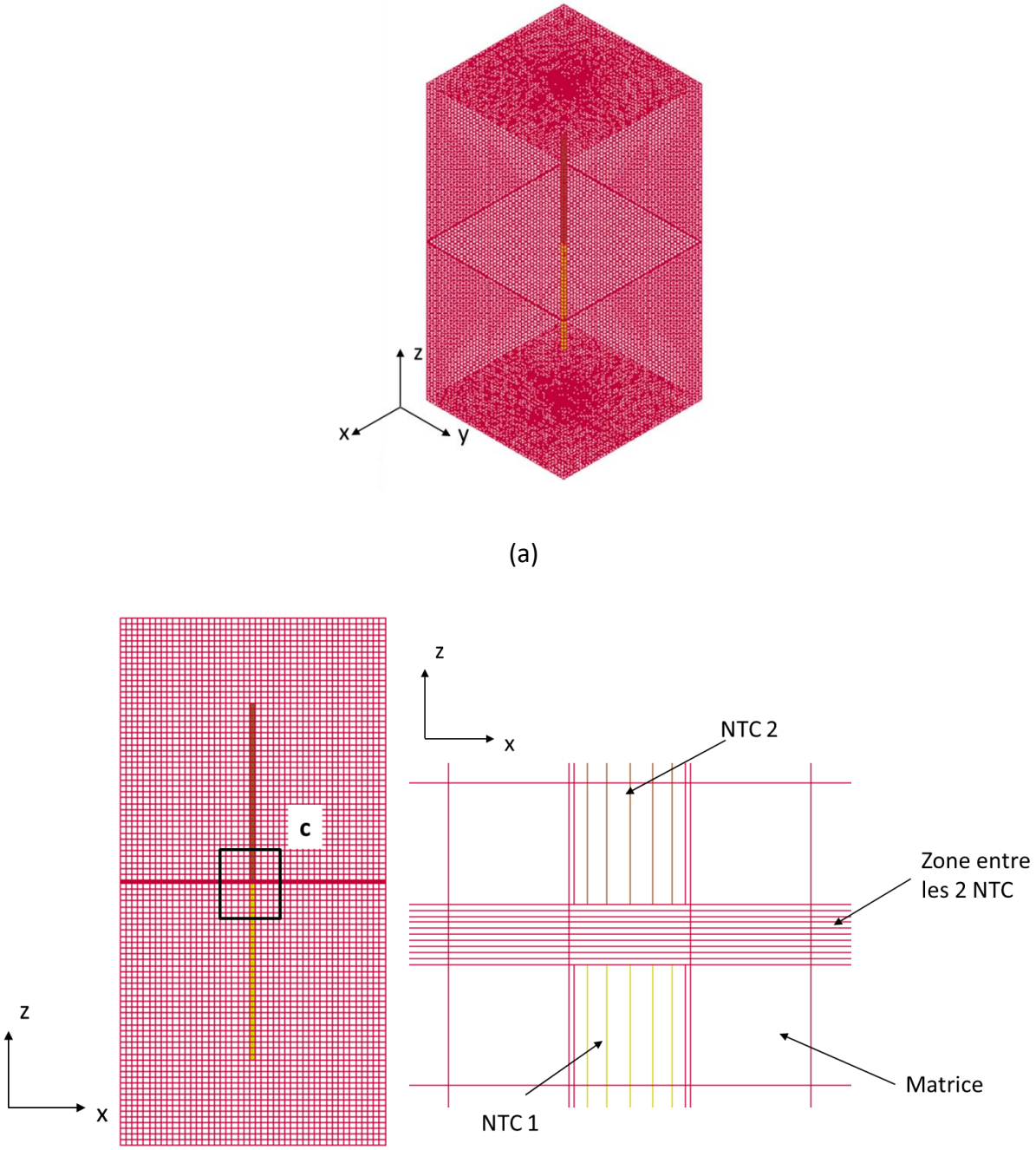


Figure 62 : Maillage du volume constitué d'une matrice, deux NTC et une interphase entre les deux NTC : (a) vue isométrique, (b) vue dans le plan (xz) et (c) zoom au niveau de l'interphase (raffinement du maillage)

Les dimensions des éléments du maillage pour chaque partie du modèle sont données dans le Tableau 13.

Matrice	Interphase entre les deux NTC	NTC	
		Longueur	Diamètre
10 nm	0.5 nm	10 nm	1.7 nm

Tableau 13 : Taille des éléments du maillage dans les différentes parties du volume simulé

Les déplacements des NTC ont été relevés à chacune de leurs extrémités en fonction du temps**.** Leurs évolutions pendant l'impact dynamique sont tracées dans la Figure 63.

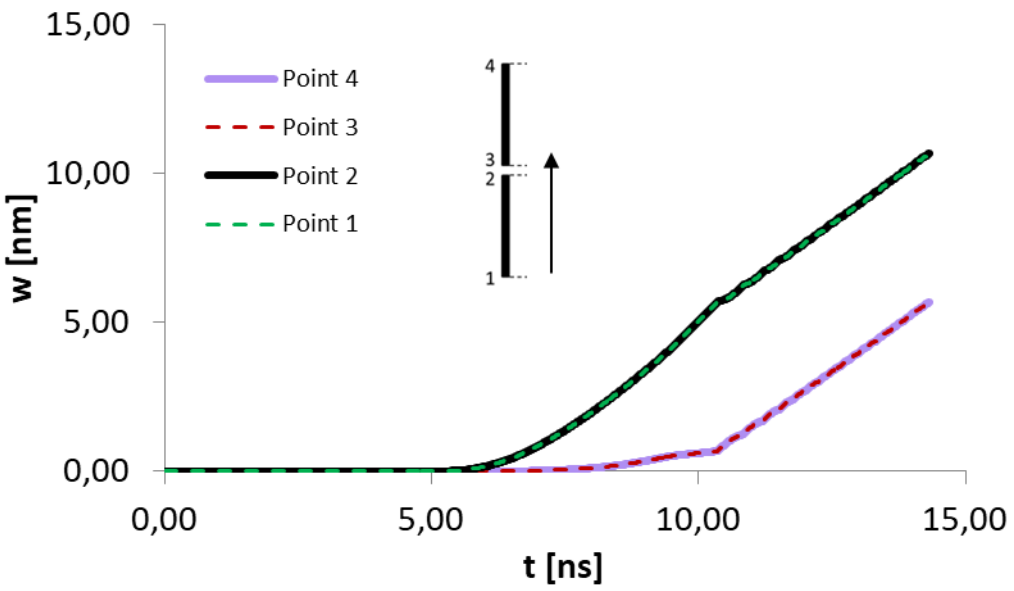


Figure 63 : Déplacements w des extrémités des NTC au cours du chargement dynamique

Les déplacements w des points 1 et 2 (extrémités du NTC 1) sont les mêmes (courbe superposées), ainsi que pour les points 3 et 4 (extrémités du NTC 2). Il en est de même pour les déplacements u et v. Ainsi, l'hypothèse de longueur constante des NTC est bien respectée avec ce calcul. Les déplacements des extrémités du NTC 1 sont supérieurs à ceux des extrémités du NTC 2. Ainsi, la distance entre les deux NTC va diminuer au cours du temps (Figure 64).

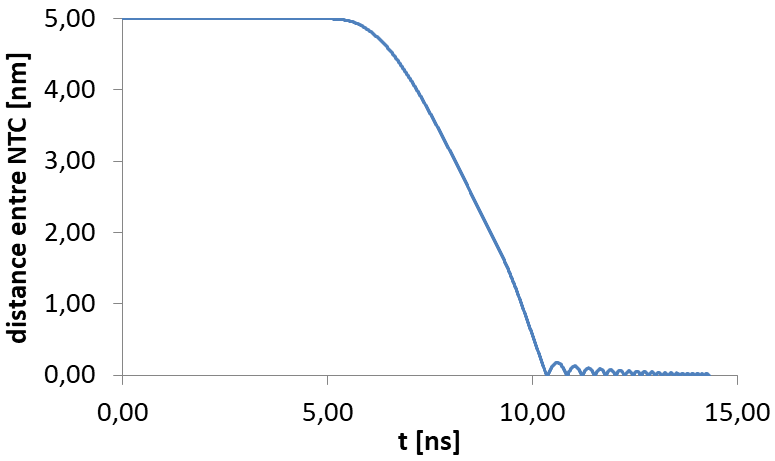


Figure 64 : Evolution de la distance entre les deux NTC en fonction du temps

Les oscillations observées pour les temps supérieurs à 10 nanosecondes résultent du contact de type *AUTOMATIC_SURFACE_TO_SURFACE imposé entre les deux NTC. Ainsi, lorsqu'un contact est détecté entre les deux NTC, une force de répulsion est appliquée dans les directions normales des surfaces en contact.

Nous avons calculé la résistance électrique du réseau conducteur de ce VER. La résistance totale est la somme de la résistance intrinsèque des deux NTC et de la résistance tunnel, associée au passage du courant entre les deux NTC à travers la mince couche d'élastomère.

$$R_{VER} = R_{tunnel} + 2\,R_i \tag{96}$$

Afin de tenir compte des interactions de Van der Waals entre les deux NTC, la distance entre les deux NTC est ramenée à 0.4 nanomètre lorsque celle-ci est inférieure à cette valeur. Les évolutions de la distance entre les NTC avec cet ajustement et de la résistance électrique pendant l'impact dynamique sont tracées dans la Figure 65.

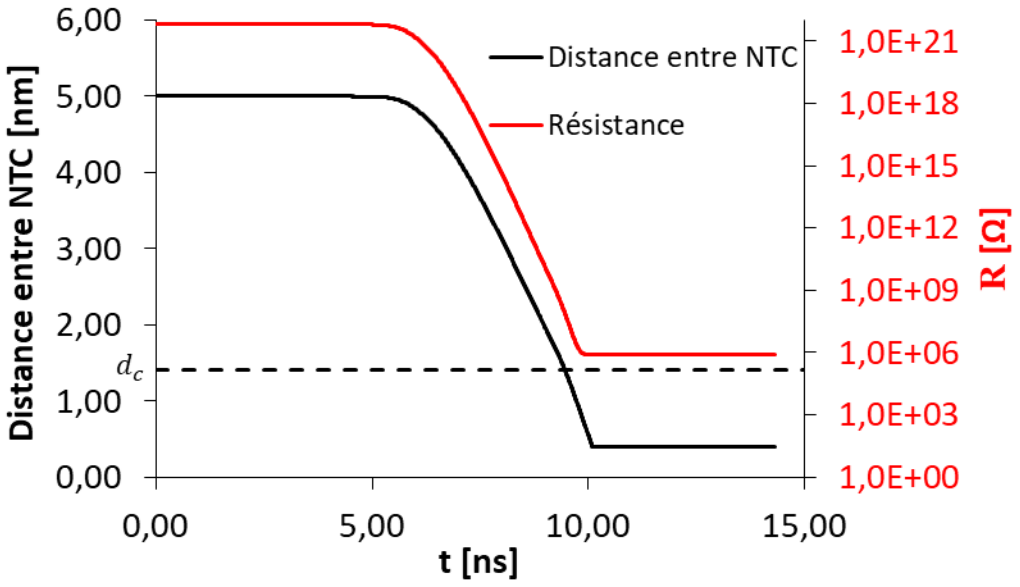


Figure 65 : Evolution de la résistance électrique du chemin conducteur et de la distance entre les NTC en tenant compte des interactions de Van der Waals

La distance entre les deux NTC diminue au fur et à mesure que l'onde se propage dans le volume simulé, jusqu'à ce qu'elle devienne inférieure à la distance coupure de l'effet tunnel d_c, égale à 1.4 nm.

Seule la résistance tunnel change pendant la propagation dos ondes dans les VER. En effet, la longueur des NTC reste constante et les jonctions d'effet tunnel correspondent aux deux extrémités notées 2 et 3 sur le schéma de la Figure 61. La diminution de la distance entre les deux NTC conduit à une diminution de la résistance d'effet tunnel et donc de la résistance électrique totale.

L'utilisation de ce modèle permet également de visualiser les champs de déplacements locaux au voisinage de chaque NTC et dans la zone située entre les deux NTC. Nous les avons visualisés en différents temps de l'impact dynamique (Figure 66) :

- Temps égal à 5 nanosecondes : l'onde de compression n'a pas encore atteint le premier NTC.
- Temps égal à 7.5 nanosecondes : l'onde de compression a atteint le premier NTC et s'est propagée à travers la mince couche d'élastomère entre les 2 NTC.

- Temps égal à 10 nanosecondes : les deux NTC sont en contact sous l'influence de l'onde de compression.

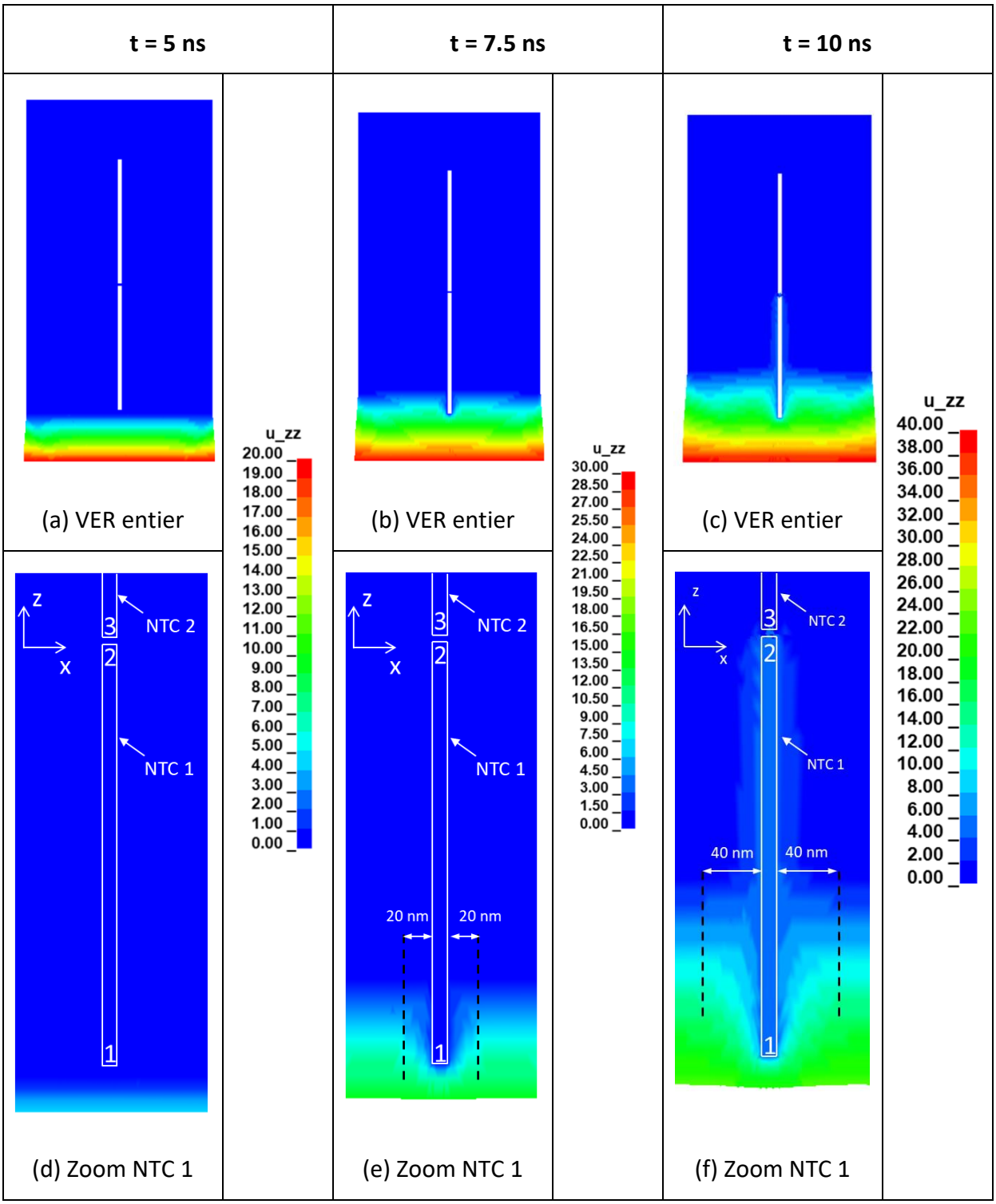


Figure 66 : Champs de déplacement u_{zz} du VER pendant la compression dynamique. Sur la légende, les déplacements sont exprimés en nanomètre.

Pour une meilleure visibilité, les champs de déplacements à l'intérieur des NTC ne sont pas représentés sur les Figure 66 a – c. Ils le sont sur les zooms montrés sur les Figure 66 d – f, ainsi que les contours des deux NTC.

Lorsque l'onde de compression se propage au-delà du point 1, un fort gradient des déplacements u_{zz} est observé à l'interphase entre la matrice et le premier NTC (Figure 66 d – f). Près du front d'avancée de l'onde, l'épaisseur de cette interphase, délimitée par des pointillés (Figure 66 b – c) est comprise entre 20 et 40 nanomètres, soit jusqu'à quatre fois le diamètre des NTC. Les déplacements de la matrice sont plus importants que ceux des NTC. Ce résultat est logique et peut être expliqué par la grande rigidité des NTC par rapport à celle de la matrice élastomère. En s'éloignant du front d'onde, l'épaisseur de l'interphase diminue jusqu'à ce que cette dernière disparaisse. Pour le temps égal à 10 nanosecondes, l'épaisseur de l'interphase à proximité du point 2 est environ égale au diamètre du NTC.

Les déplacements à l'intérieur de l'interphase sont compris entre ceux de la matrice et ceux à l'intérieur du NTC. Dans le développement d'un modèle plus précis, on pourra distinguer deux zones précises à l'intérieur de la matrice : la matrice elle-même et l'interphase. Le comportement mécanique de l'interphase est généralement modélisé par une loi élastique, dont le module d'Young est supérieur dans notre cas à celui de la matrice. Une étude paramétrique de l'influence de l'épaisseur de l'interphase et de son module d'Young sur le comportement mécanique du composite a notamment été proposée par Banerjee et al. [87].

Dans la prochaine partie, nous comparons les déplacements obtenus dans cette partie avec ceux obtenus en utilisant l'hypothèse de découplage.

4.3.2 Déplacements des NTC pendant une compression dynamique en utilisant l'hypothèse de découplage

La gestion des contacts entre la matrice et les NTC, nécessaire dans les simulations de la partie précédente, est à l'origine des temps de calcul importants. Afin de réduire les temps de calcul, nous souhaitons connaitre si l'utilisation d'une hypothèse de découplage entre la matrice et les NTC est envisageable. Nous avons pour cela réalisé des simulations numériques similaires à celle décrite dans la partie précédente sur un matériau homogène,

dont le comportement mécanique est celui obtenu pendant la campagne expérimentale (Figure 52). Les vitesses des parois inférieure (égale à 4 m/s) et supérieure (égale à 0 m/s) sont imposées comme conditions limites (équations (93) et (95)).

Les déplacements des extrémités des NTC calculés avec le modèle précédent (avec présence des NTC dans le VER) et en utilisant l'hypothèse de découplage sont comparés dans la Figure 67.

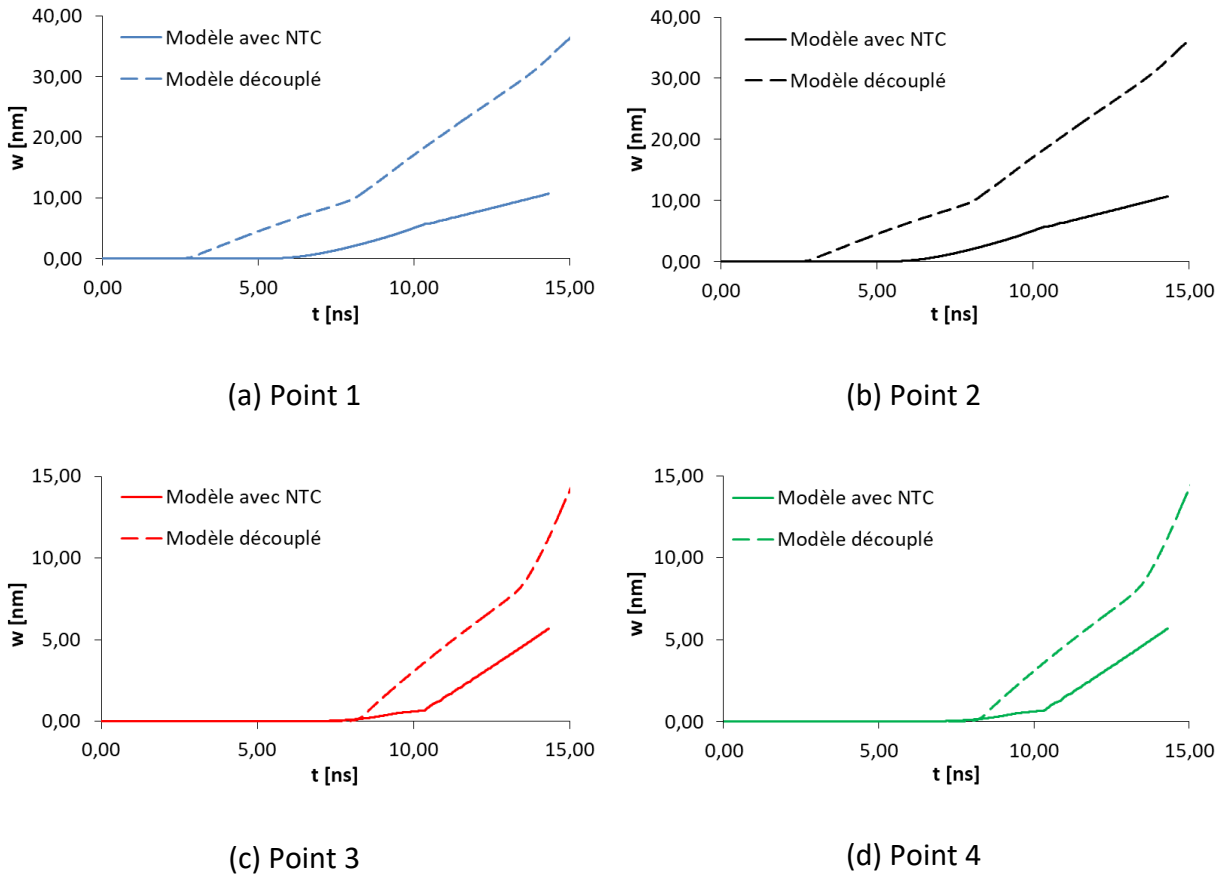


Figure 67 : Comparaison des déplacements des extrémités des NTC avec les deux modèles proposés

Le déplacement w des extrémités des NTC calculé avec l'hypothèse de découplage est surestimé. En effet, l'absence de NTC dans ce modèle conduit à une rigidité plus faible du volume simulé et donc à des déplacements supérieurs. L'évolution de la distance entre la NTC calculée avec par les deux approches est tracée dans la Figure 68.

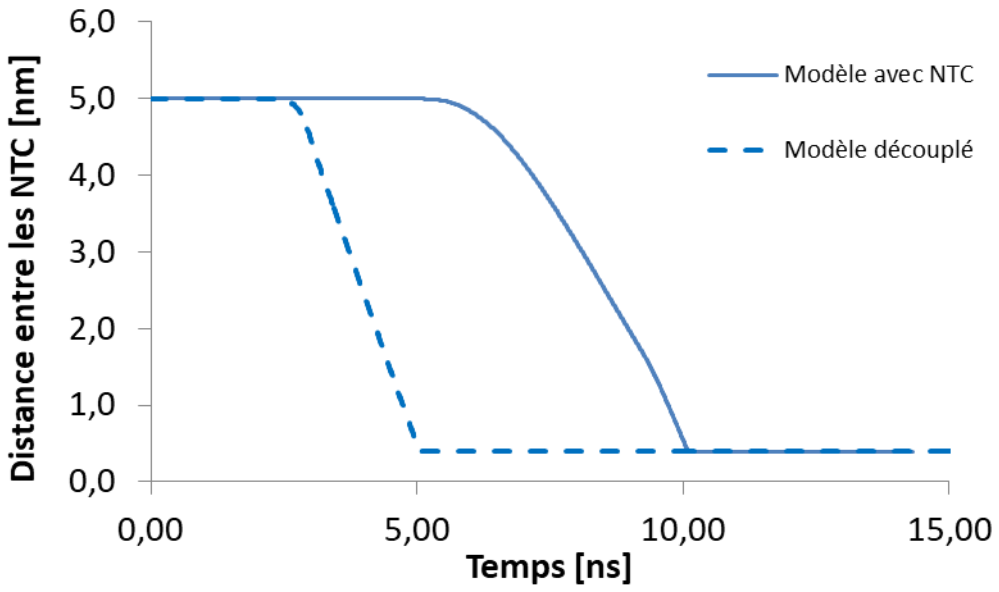


Figure 68 : Evolution de la distance entre les deux NTC en fonction du temps en utilisant les deux approches

En utilisant l'approche découplée, la décroissance de la distance qui sépare les NTC est plus précoce et rapide que celle calculée avec le VER constitué des deux NTC. En effet, la propagation des ondes est plus rapide dans le VER utilisé dans l'approche découplée. Les déplacements des extrémités des NTC sont également plus importants, ce qui conduit à une diminution plus significative de la distance entre les NTC.

Les résultats obtenus avec ces deux modèles montrent que le choix du VER est déterminant dans le calcul des déplacements des NTC en compression dynamique. En effet, dans le cadre de ce calcul, les NTC introduits dans le code LS-Dyna sont alignés dans la direction z, ce qui ne représente pas fidèlement l'état de la dispersion de la microstructure des échantillons caractérisés expérimentalement. Par ailleurs, le choix d'une loi de comportement prenant en compte l'endommagement de la matrice élastomère revêt une importance majeure.

4.4 Etude paramétrique de l'influence de la taille du maillage

Le but de cette partie est de déterminer la taille du maillage qui sera utilisée pour réaliser les simulations numériques par éléments finis découplées. L'objectif est de réduire au maximum le nombre d'éléments d'un volume cubique afin de réduire les temps de calcul. Une loi de comportement hyperélastique, décrite dans la section 4.1.2, est définie pour des sollicitations quasi-statiques appliquées au composite. L'idée est ensuite de prendre un point situé à l'intérieur du volume et de tracer ses déplacements en fonction du temps dans la zone de comportement mécanique linéaire (faibles déformations) et de comparer avec une solution analytique.

On note N le nombre d'éléments par unité de longueur selon les trois axes. Ainsi, le volume maillé sera composé de N^3 éléments. Nous avons réalisé des simulations avec N égal à 1 ; 5 ; 10 et 20. Nous souhaitons déterminer les déplacements u, v et w dans les trois directions du plan d'un NTC situé à l'intérieur du volume simulé dont le centre a pour coordonnées (x_c, y_c, z_c) et dont les orientations sont repérées par les angles polaire θ et azimutal ϕ.

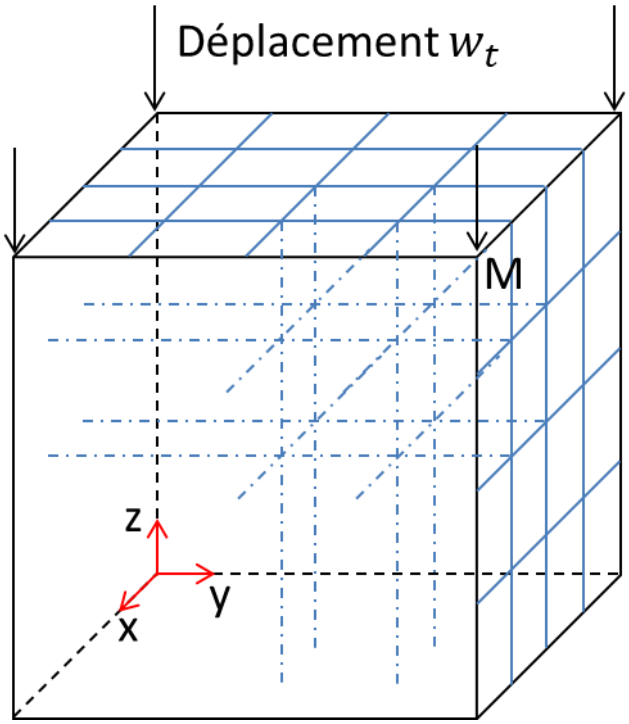


Figure 69 : Influence de la taille du maillage sur le déplacement d'un NTC

Dans cette partie, un déplacement w_t est appliqué aux nœuds de la face supérieure du volume, reproduisant les conditions d'une compression uniaxiale quasi-statique, de vitesse de déformation égale à $0.01\ s^{-1}$. Les déplacements des nœuds situés dans le plan $z = 0$ sont bloqués dans la direction z. On autorise toutefois leur glissement dans le plan (xy). Afin de valider le calcul du déplacement d'un point situé à l'intérieur de la matrice, nous avons déterminé avec la méthode décrite dans l'annexe D les déplacements du point M (représenté sur le schéma de la Figure 69) ayant pour coordonnées initiales $(1.110^{-5}, 1.1\ 10^{-5}, 1.1\ 10^{-5})$. Les déplacements calculés sont comparés avec ceux donnés par le logiciel LS-Dyna. Les déplacements u, v et w du point M sont tracés dans la Figure 70.

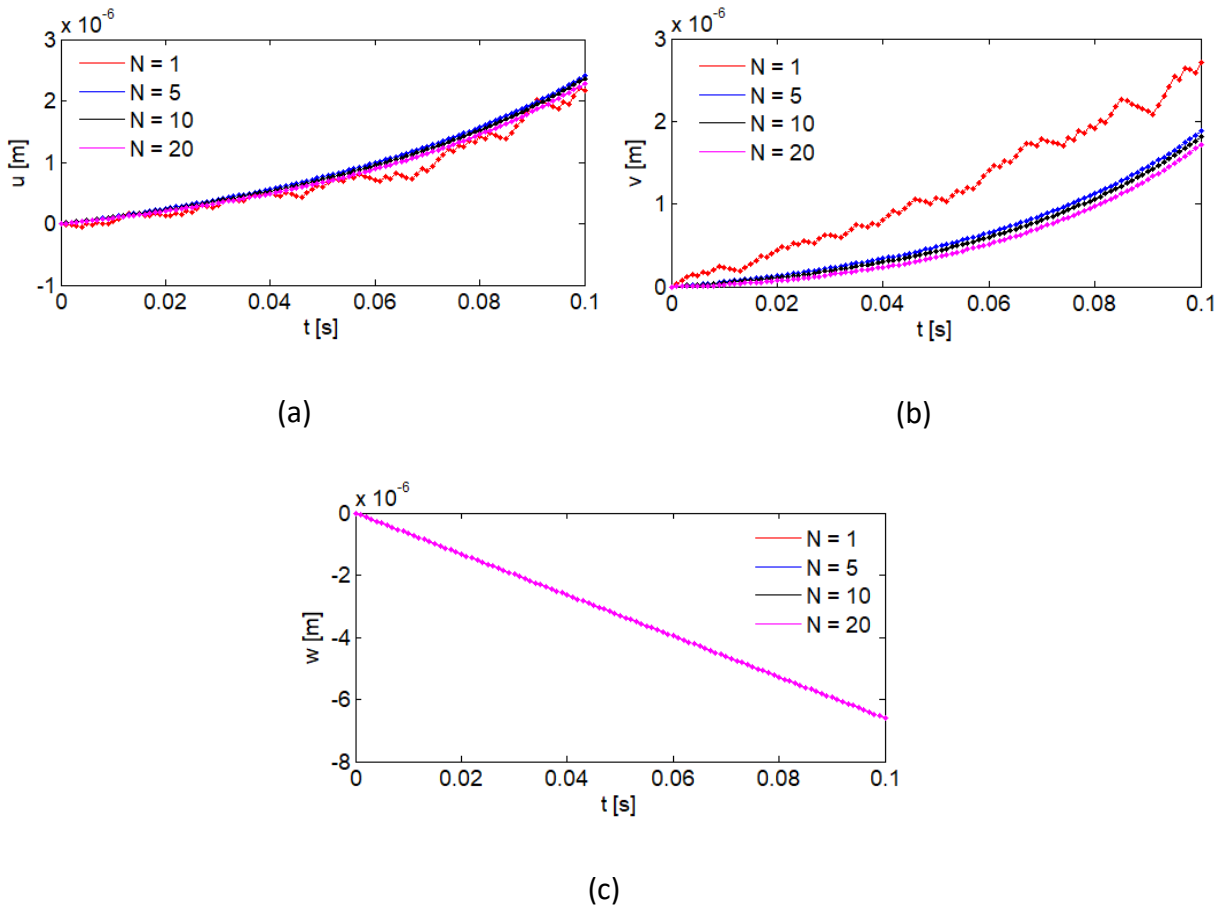


Figure 70 : Comparaison des déplacements du point M : en traits pleins les déplacements obtenus par interpolation et en pointillés les déplacements nodaux donnés par LS-Dyna

Les déplacements du point M calculés par interpolation sont identiques à ceux donnés par le code LS-Dyna pour le nœud ayant les mêmes coordonnées initiales que le point M. Le calcul présenté permet donc d'évaluer correctement les déplacements d'un point à l'intérieur du volume simulé.

Une influence de la taille du maillage sur les déplacements u et v obtenus est également observée. Les déplacements w dans la direction z sont identiques quelle que soit la taille du maillage car ils résultent des conditions limites imposées au volume. Comme le glissement est autorisé dans le plan (xy), le volume subit une légère rotation autour de l'axe z lorsque le maillage est constitué d'un seul élément. Cela conduit à une évolution non monotone des déplacements u et v. Les déplacements u et v sont très similaires lorsque le nombre d'éléments dans le volume est supérieur à 5^3. Afin de limiter les temps de calcul, le nombre d'éléments du volume pour la suite de l'étude sera égal à 5^3, soit 125 éléments.

4.5 Résultats de la modélisation : comportement électrique et piézorésistif des composites

4.5.1 Calage et vérification du modèle de résistance électrique équivalente

L'objectif est de vérifier que les résistivités des VER numériques reproduisent de manière réaliste celles des échantillons réels.

La microstructure du réseau conducteur de NTC dans les échantillons fabriqués par surmoulage correspond en principe à une dispersion aléatoire de NTC. En effet, les NTC sont mélangés à la matrice et l'échantillon mis en forme par injection à l'intérieur d'un moule. De ce fait, les NTC n'ont pas de direction préférentielle dans la matrice élastomère.

Cinquante volumes élémentaires représentatifs (VER) cubiques de côté L égal à 11 µm ont été générés, avec des NTC dont les angles θ et ϕ satisfont les conditions :

$$\begin{gathered} -\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 \leq \phi \leq \pi \end{gathered} \tag{97}$$

La longueur des NTC est égale à 5 µm (à l'exception des NTC qui pourraient sortir en dehors du VER qui sont coupés et qui possèdent donc une longueur inférieure).

Les fractions massiques en NTC dans les VER et le nombre de NTC générés correspondant sont données dans le Tableau 14.

Fraction massique en NTC (%)	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
Nombre de NTC	339	678	1017	1336	1695	2034	2373	2712

Tableau 14 : Fractions massiques en NTC et nombre de NTC générés dans les VER

La résistance électrique du réseau de NTC est calculée avec l'algorithme présenté dans l'annexe C. Elle est calculée entre deux électrodes fictives situées en $z = 0$ et $z = L$. La section de passage du courant est donc le plan (xy), dont la surface S est égale à L^2. La résistivité numérique des VER est donc obtenue par l'équation (98):

$$\rho_{num} = R_{VER}\frac{S}{L} = R_{VER}L \tag{98}$$

Avec R_{VER} la résistance électrique du réseau de NTC dans le VER.

La résistivité obtenue avec ce modèle et celle des échantillons surmoulés utilisés pour la caractérisation est tracée en fonction de la fraction massique en NTC dans la Figure 71.

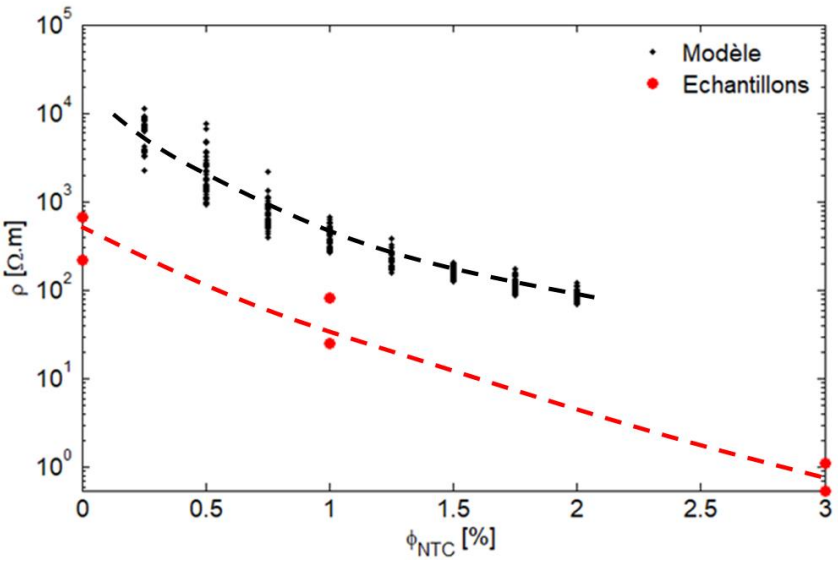


Figure 71 : Comparaison entre les résistivités des échantillons et ceux obtenus avec le modèle de réseau de résistance équivalent

Nous observons des tendances similaires pour l'évolution de la résistance en fonction de la fraction massique en NTC avec le modèle de réseau de résistance équivalent. Ceci illustre la pertinence du modèle choisi. Toutefois, la résistance électrique est surestimée. Ce résultat était prévisible car les échantillons utilisés pour la caractérisation ont un réseau conducteur formé de 25 % en masse de noir de carbone en plus des NTC. La présence de noir de carbone permet d'obtenir des résistances électriques plus faibles. Notre modèle ne permet pas de prendre en compte les interactions entre NC et NTC, ni la courbure des NTC qui permet d'établir davantage de contacts entre NTC. Les résistances calculées par le modèle sont donc surestimées.

Une certaine disparité des valeurs de résistance électrique est observée avec le modèle. En effet, comme la position et l'orientation des NTC générées par le modèle sont aléatoires, la microstructure du réseau conducteur de NTC change d'un VER à un autre. Le nombre de contacts entre NTC relève ainsi d'un aspect probabiliste conduisant donc à un nombre de chemins conducteurs différent d'un VER à un autre. D'où les différences de résistivités observées à la fois sur les échantillons expérimentaux et numériques.

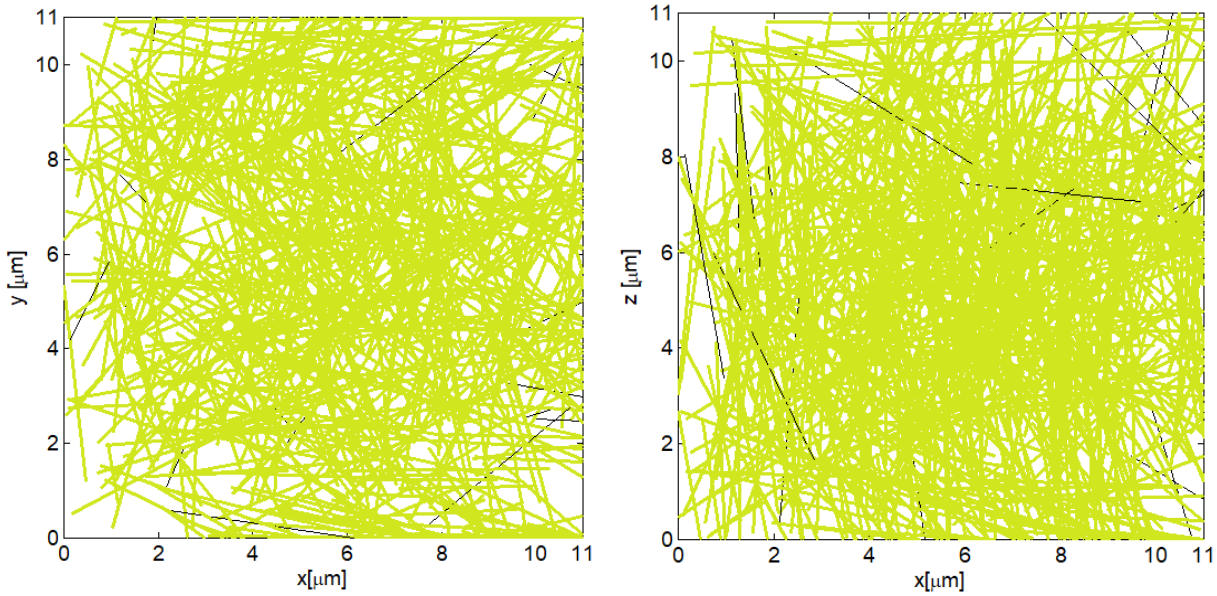
4.5.2 Evolution de la résistance électrique en compression quasi-statique uniaxiale

4.5.2.1 Influence de l'orientation des NTC

Dans cette partie, nous modélisons avec l'algorithme décrit dans la partie 5.1 le comportement piézorésistif d'un réseau de NTC dispersé dans une matrice initialement cubique de côté L égal à 11 µm. Dans cette partie, les NTC sont répartis uniformément dans toute la matrice. Deux distributions de NTC ont été générées :

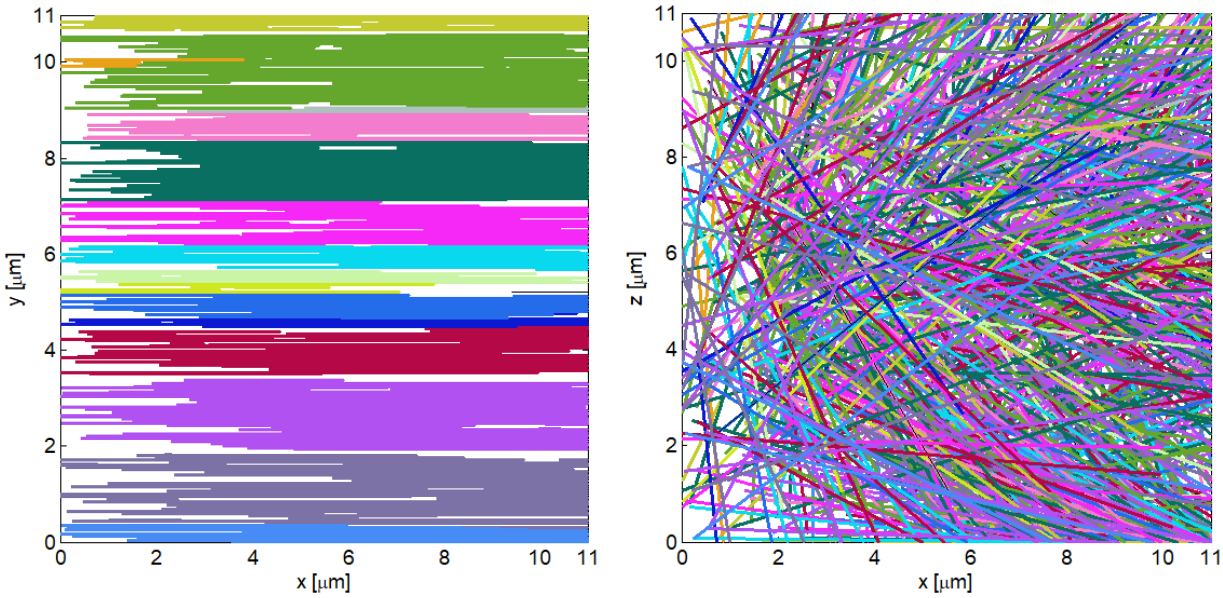
- Une première distribution, dans laquelle les NTC sont répartis aléatoirement dans la matrice, sans orientation préférentielle (Figure 72).
- Une seconde microstructure, fortement anisotrope : les angles θ de tous les NTC sont égaux à 0. Ainsi, les NTC sont alignés selon la direction x du plan (Figure 73).

Comme expliqué dans la partie 4.2.1, la résistance électrique des distributions de NTC est calculée entre deux électrodes fictives situées aux abscisses $z = 0$ et $z = L$. Pour chaque microstructure, la fraction massique en NTC dans la matrice est égale à 1 %. Une compression quasi-statique est appliquée au composite selon la direction z, de déformation maximale égale à 60 %. Les microstructures des deux réseaux de NTC avant déformation sont représentées dans les Figure 72 et 64. Les chemins conducteurs de NTC dans la direction z de chaque distribution de NTC sont représentés par des couleurs distinctes.



(a) (b)

Figure 72 : Microstructure du réseau de NTC sans orientation préférentielle : (a) vue dans le plan (xy) ; (b) vue dans le plan (xz)



(a) (b)

Figure 73 : Microstructure avant déformation du réseau de NTC alignés selon la direction x : (a) vue dans le plan (xy) ; (b) vue dans le plan (xz)

La condition d'isotropie de la distribution des angles θ conduit à un nombre de chemins conducteurs moins important dans la matrice (Figure 73). Toutefois, cet unique chemin conducteur contient un grand nombre de NTC.

Au contraire, la microstructure de NTC alignée dans la direction x contient plus de chemins conducteurs mais moins de NTC sont impliqués dans le processus de conduction électrique.

Les distributions des angles polaires θ et azimutaux ϕ de chaque microstructure sont tracées dans la Figure 74.

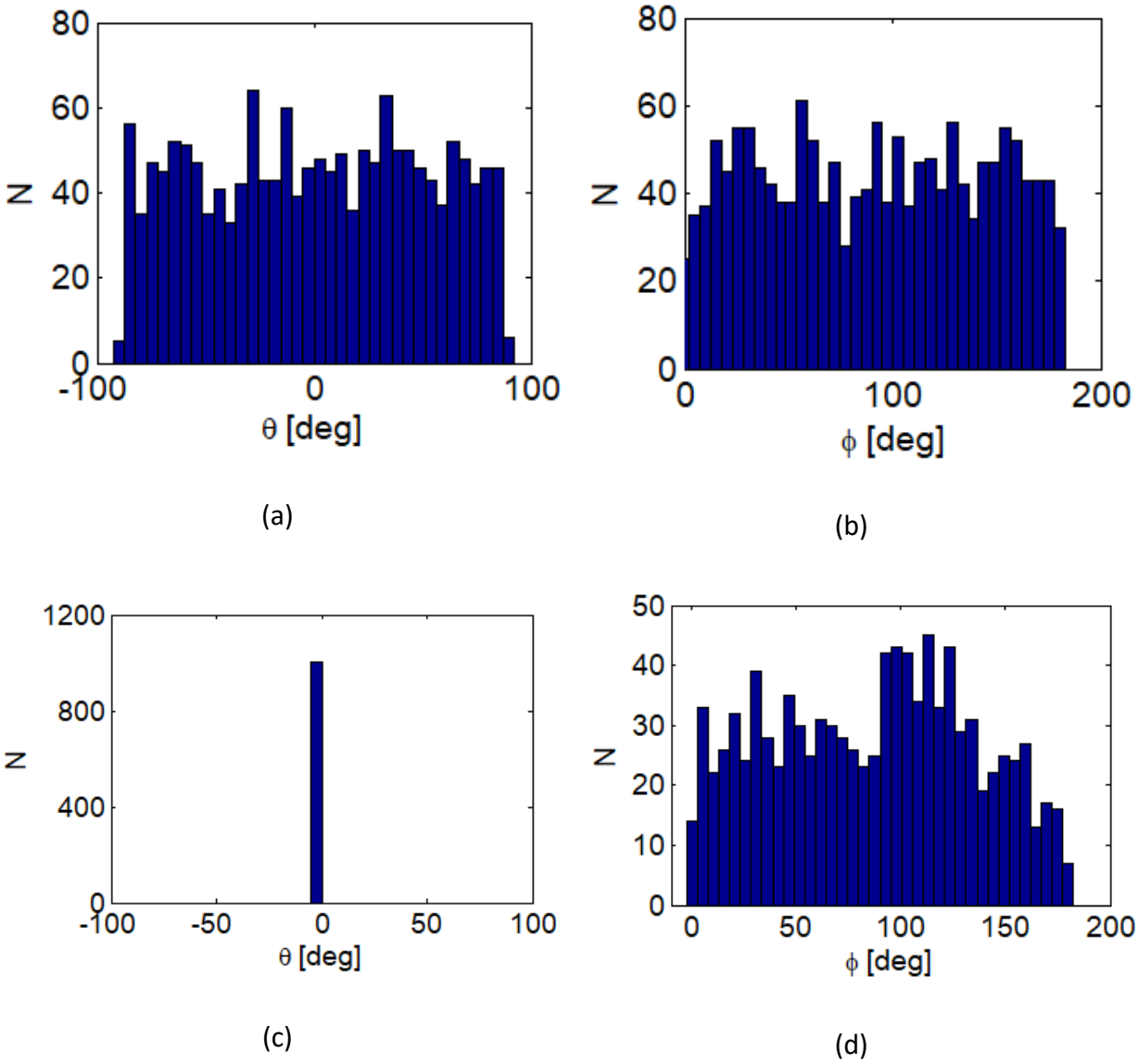


Figure 74 : Distributions des angles polaires et azimutaux des deux microstructures : (a - b) microstructure aléatoire ; (c - d) microstructure alignée dans la direction x

Les évolutions de la résistance électrique de chaque composite avec la déformation en compression sont données dans la Figure 75. Les lignes en traits pleins montrent la tendance de l'évolution de la résistance.

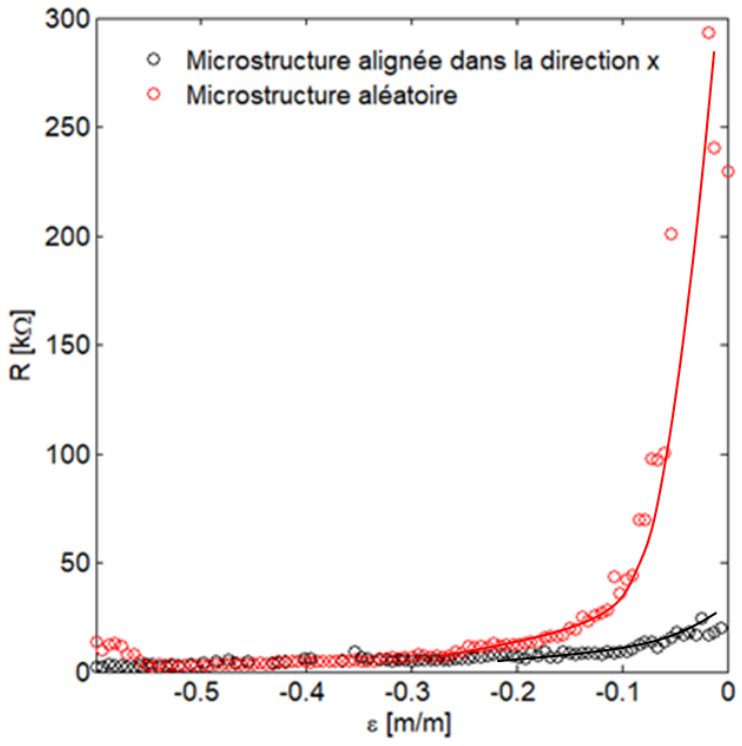
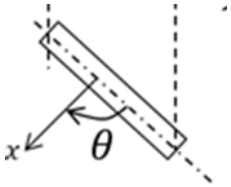
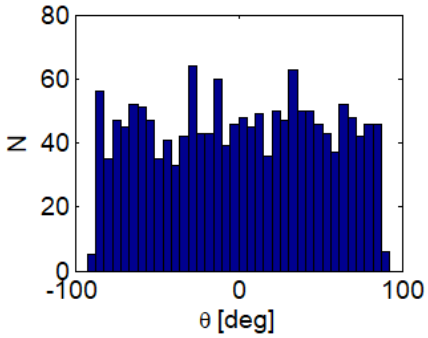


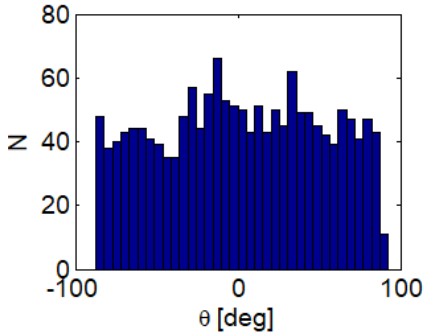
Figure 75 : Evolution de la résistance en compression uniaxiale quasi-statique pour les deux microstructures

La résistance électrique montre des évolutions semblables pour les deux microstructures de nanotubes de carbone. L'anisotropie de la microstructure dans la direction x induit une diminution de la résistance électrique pour des déformations inférieures à 20 %. Pour des déformations supérieures à 20 %, les évolutions de la résistance des deux réseaux conducteurs de NTC sont très similaires. La diminution de la résistance électrique du VER s'explique par la formation de chemins conducteurs dans la direction z du plan au fur et à mesure de la compression. Les réorientations de NTC sont à l'origine d'un nombre plus important de contacts entre eux et d'une diminution de la distance entre les NTC. Les distributions des angles polaires et azimutaux de la microstructure aléatoire pour différentes déformations sont tracées dans les Figure 76 et 68.

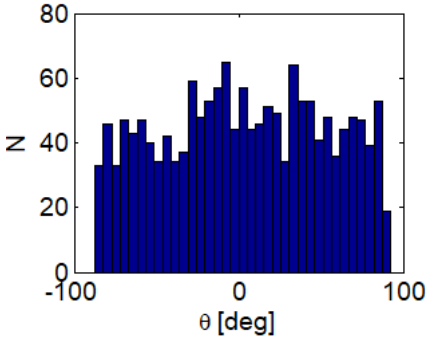




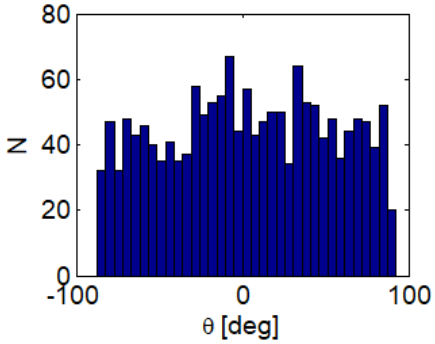
(a) $\varepsilon = 0$



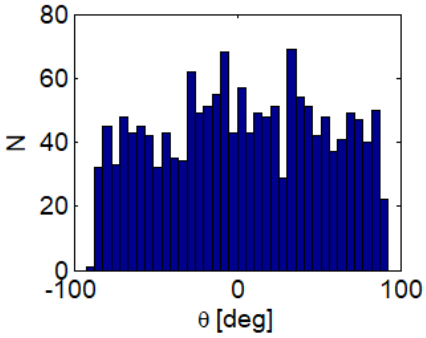
(b) $\varepsilon = -8.4\ \%$



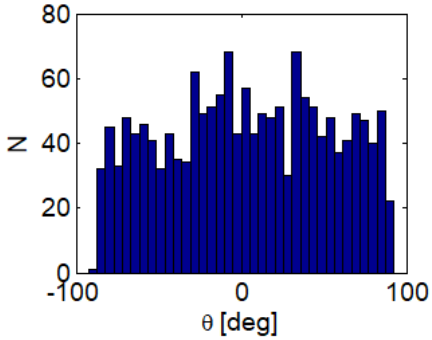
(c) $\varepsilon = -17.4\ \%$



(d) $\varepsilon = -29.4\ \%$

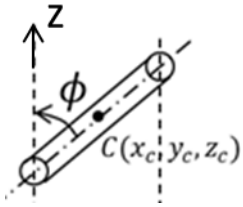


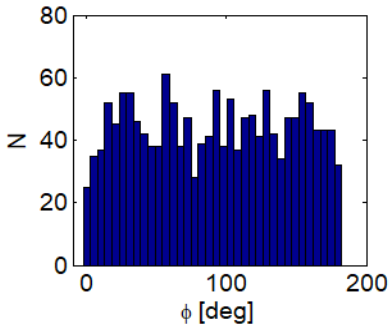
(e) $\varepsilon = -44.4\ \%$



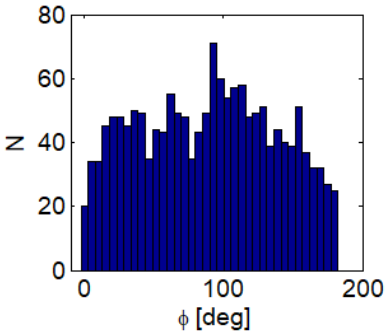
(f) $\varepsilon = -60\ \%$

Figure 76 : Distribution des angles θ de la microstructure aléatoire de NTC pour plusieurs déformations en compression

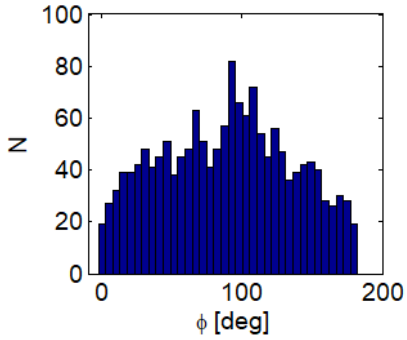




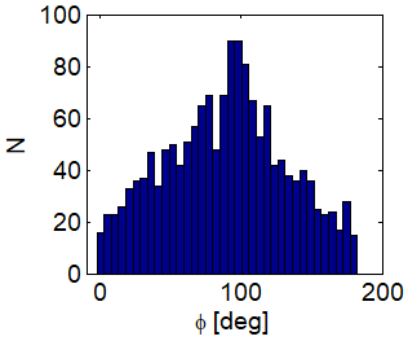
(a) $\varepsilon = 0$



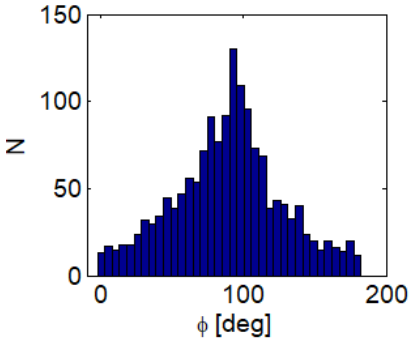
(b) $\varepsilon = -8.4\ \%$



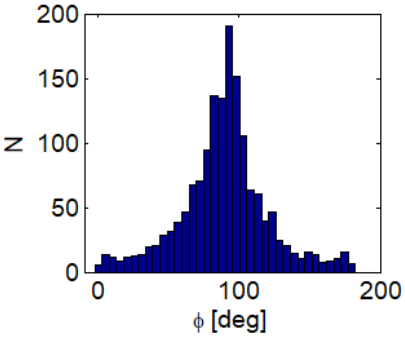
(c) $\varepsilon = -17.4\ \%$



(d) $\varepsilon = -29.4\ \%$



(e) $\varepsilon = -44.4\ \%$



(f) $\varepsilon = -60\ \%$

Figure 77 : Distribution des angles ϕ de la microstructure aléatoire de NTC pour plusieurs déformations en compression

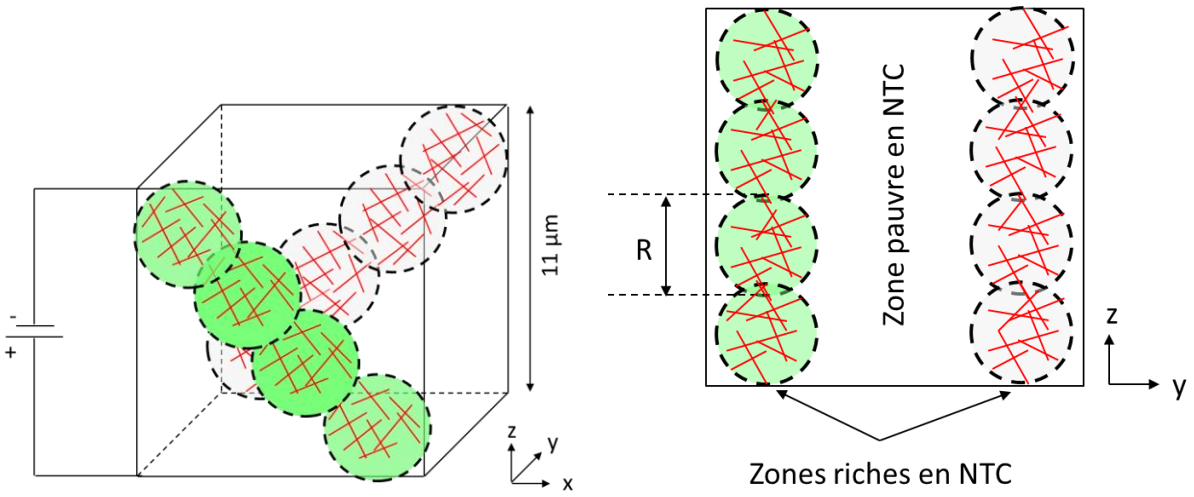
La distribution des angles ϕ pour la microstructure aléatoire, donnée dans la Figure 77, montre une réorientation des NTC dans la direction perpendiculaire à l'axe z, c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire à la direction de sollicitation. En effet, les angles ϕ des NTC tendent vers $\pi/2$. Au contraire, les angles θ des NTC ne sont pas modifiés sous l'influence de la déformation ε_{zz}.Ce résultat est cohérent puisque les déformations du VER ε_{xx} et ε_{yy} sont dues à l'expansion associée à l'effet de Poisson et sont donc identiques. De ce fait, l'angle θ des NTC sous l'influence d'une compression dans la direction z reste identique.

La chute de résistance électrique calculée par l'approche découplée n'a pas été observée pendant la campagne expérimentale. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ces résultats. Dans un premier temps, l'approche proposée pour modéliser le comportement électrique est trop simpliste, notamment en ce qui concerne la géométrie des NTC. Les NTC dispersés dans les échantillons composites sont fortement ondulés alors que dans l'approche numérique, ils sont modélisés simplement par des segments rigides. Par ailleurs, les échantillons composites fabriqués contiennent également du noir de carbone, sous la forme de particules sphériques. Les travaux menés par Zha et al. ont montré que l'ajout de noir de carbone a une influence majeure sur la réponse électrique d'élastomères chargés [86]. En effet, les particules de NC permettent une orientation plus importante des NTC et donc à des pertes de contact plus nombreuses entre NTC. Deuxièmement, le modèle utilisé pour calculer les déplacements des NTC dans la matrice ne prend pas en compte les interactions entre les macromolécules d'élastomères et le réseau conducteur.

4.5.2.2 Etude numérique de l'influence de la dispersion des NTC sur le comportement piézorésistif

Les microstructures générées dans la partie précédente représente une dispersion homogène des NTC dans la matrice. Dans cette partie, nous étudions numériquement le comportement piézorésistif de composites dont les NTC forment des agrégats. La fraction massique en NTC des microstructures générées dans cette partie est égale à 1 %. Deux chemins conducteurs de NTC dans la direction z indépendants sont générés dans un volume cubique de côté L égal à 11 µm à l'instant initial. Les NTC sont générés à l'intérieur de quatre sphères de rayon R (égal à 3 µm), de telle sorte que les sphères pénètrent légèrement les unes dans les autres. On assure ainsi une continuité du courant d'une sphère à une autre. Le

schéma de la Figure 78 représente deux chemins conducteurs de NTC, en vert et gris. Les NTC générés à l'intérieur des agrégats sont représentés par leur axe (en rouge sur le schéma). La résistance électrique est calculée numériquement en considérant deux électrodes fictives situées en $z = 0$ et $z = L$.



(a) (b)

Figure 78 : Exemple de microstructure générée montrant une mauvaise dispersion de NTC : (a) vue en 3d, (b) vue dans le plan (yz)

Les zones riches et pauvres en NTC apparaissent sur la vue dans le plan (yz) de la microstructure (Figure 78b).

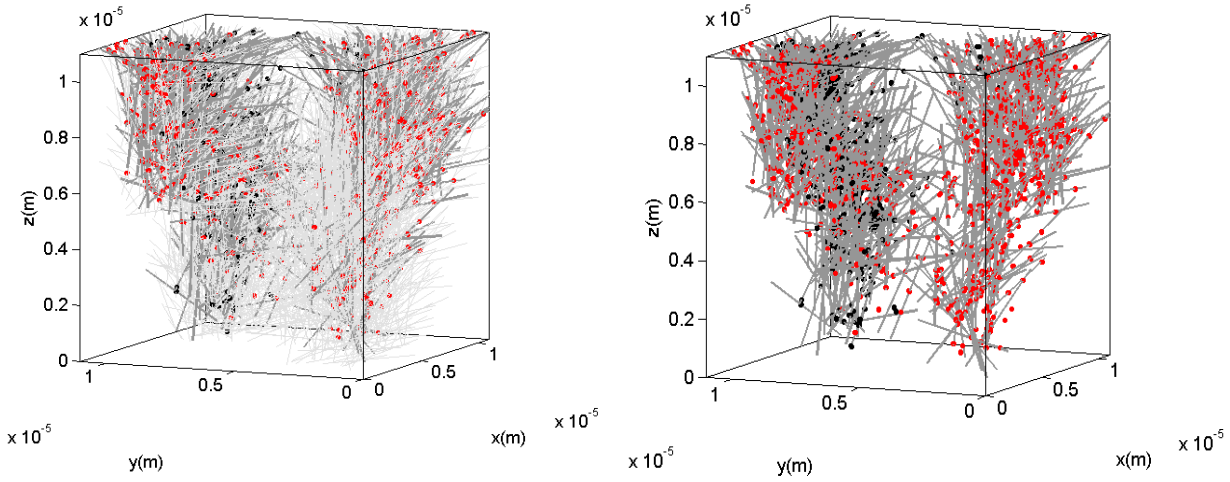
Deux distributions de NTC ont été générées dans le volume :

- **Microstructure « agrégats – aléatoire »** : les orientations des NTC sont aléatoires. L'angle polaire θ est compris entre -90° et 90° et l'angle azimutal ϕ est compris entre 0 et 180°. Cette microstructure est représentée sur le schéma des Figure 80 a – b.

- **Microstructure « agrégats – anisotrope x » :** les NTC générés sont fortement orientés dans la direction x. Leur angle polaire θ est compris entre - 20 et 20 degrés. Leur angle azimutal est compris entre 0 et 180 degrés. Cette microstructure est représentée sur le schéma des Figure 80 c – d.

Nous représentons sur la Figure 79a la microstructure complète formée par les NTC ayant une orientation aléatoire et sur la Figure 79b seulement les NTC formant les chemins

conducteurs. Les contacts par effet tunnel de chaque chemin conducteur sont représentés par des couleurs différentes (en rouge et en noir). Les NTC formant les chemins conducteurs sont représentés en traits épais gris foncés tandis que les NTC qui ne sont pas en contact sont en traits fins gris clairs.

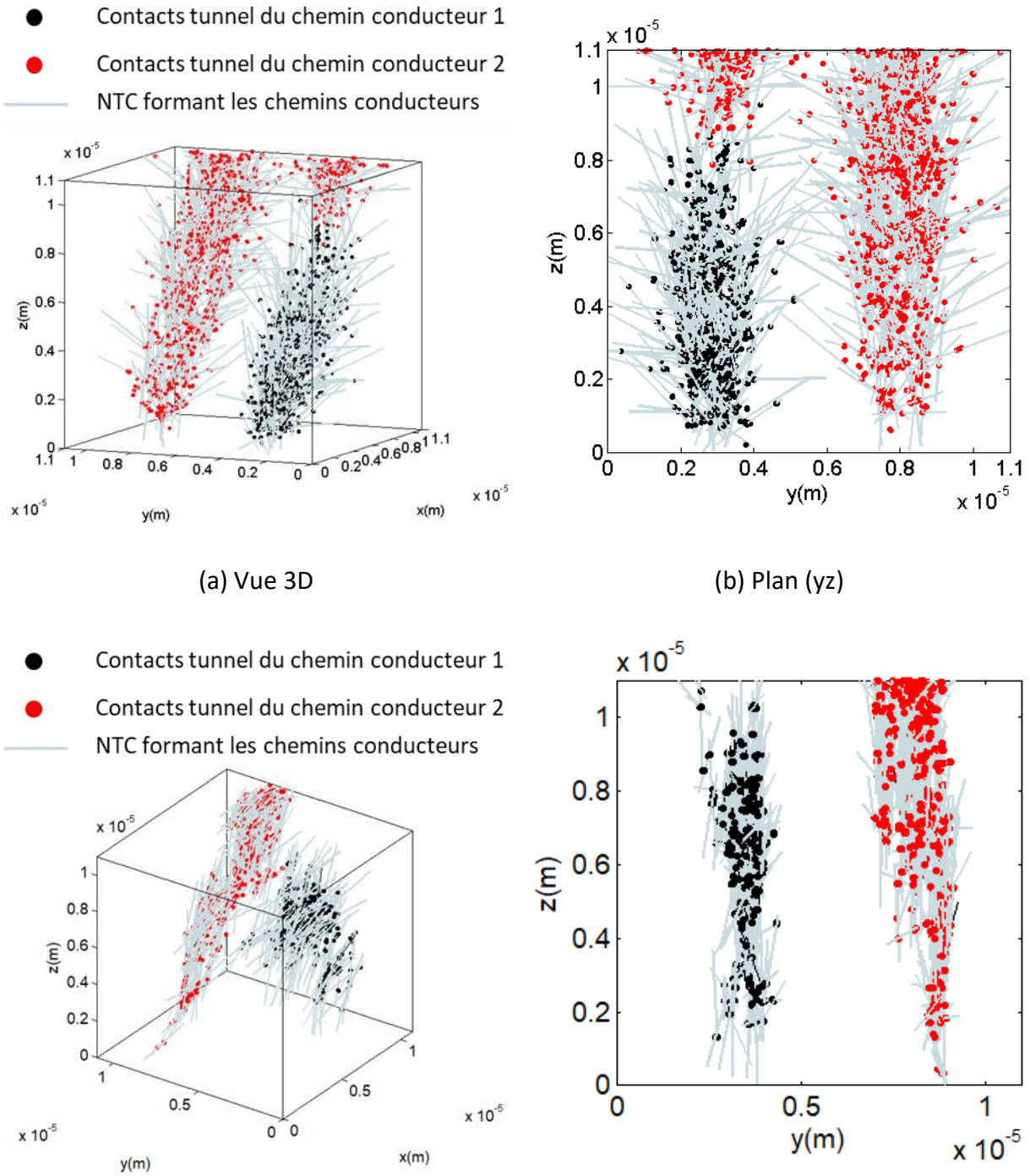


(a) (b)

Figure 79 : (a) Microstructure complète de NTC ; (b) microstructure partielle montrant uniquement les NTC formant un chemin conducteur

De nombreux NTC générés ne forment pas de chemins conducteurs. Ainsi, dans un souci de visibilité, seuls les NTC formant un chemin conducteur seront représentés dans la suite de ce chapitre.

Les deux distributions de NTC générées (« aléatoire » et « anisotrope –x ») sont représentées en perspective et dans le plan (yz) sur la Figure 80. Sur cette figure, les contacts par effet tunnel entre NTC sont représentés par des couleurs différentes pour chaque chemin conducteur. A l'état initial, les NTC forment deux chemins conducteurs distincts dans chaque microstructure.



(a) Vue 3D

(b) Plan (yz)

(c) Vue 3D

(d) Plan (yz)

Figure 80 : Visualisation des chemins conducteurs de NTC : (a – b) ayant une orientation aléatoire ; (c – d) dont l'angle polaire est compris entre -20° et 20°

Une compression quasi-statique selon l'axe z égale à -13.5 % a été appliquée aux volumes. Les évolutions de la résistance électrique de chaque microstructure sont tracées sur la Figure 81 en fonction de la déformation en compression.

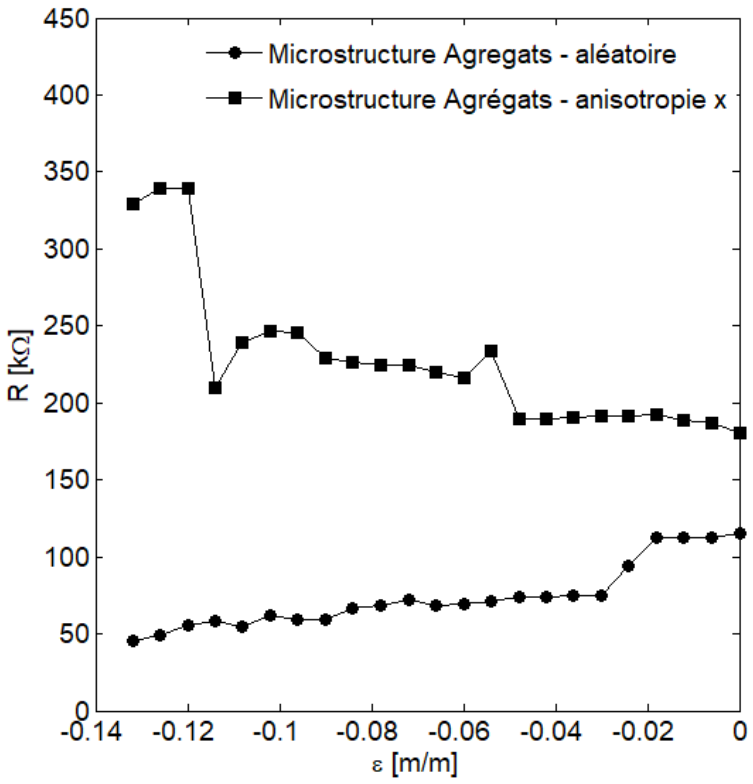


Figure 81 : Evolution de la résistance des deux distributions de NTC pendant une compression quasi-statique

L'orientation des NTC dans les agrégats a une influence sur le comportement piézorésistif calculé des volumes. Une orientation aléatoire de NTC conduit à une diminution de la résistance électrique pour des déformations en compression inférieure à 13.5 %. En revanche, lorsque les NTC sont presque alignés dans la direction x, une augmentation de la résistance électrique est observée. Sur les Figure 82 et 74, nous montrons l'évolution des chemins conducteurs pour des déformations égale à -0.05, -0.1 et -0.132.

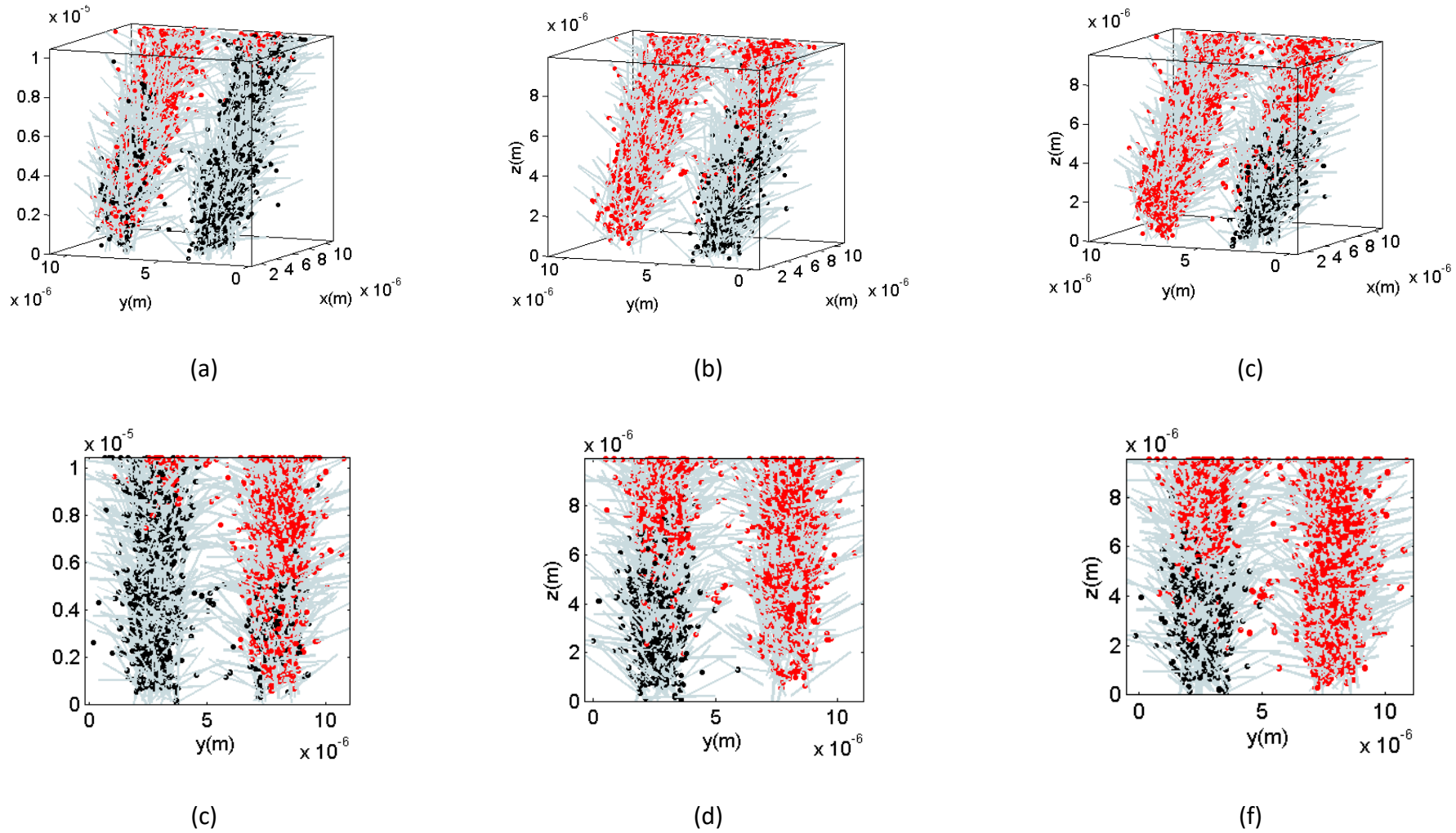


Figure 82 : Evolution des chemins conducteurs de la microstructure « agrégats – aléatoire » pour différentes compressions : (a – b) ε = - 4.8 %, (c – d) ε = -9.6 %, (e – f) ε = -13.2 %

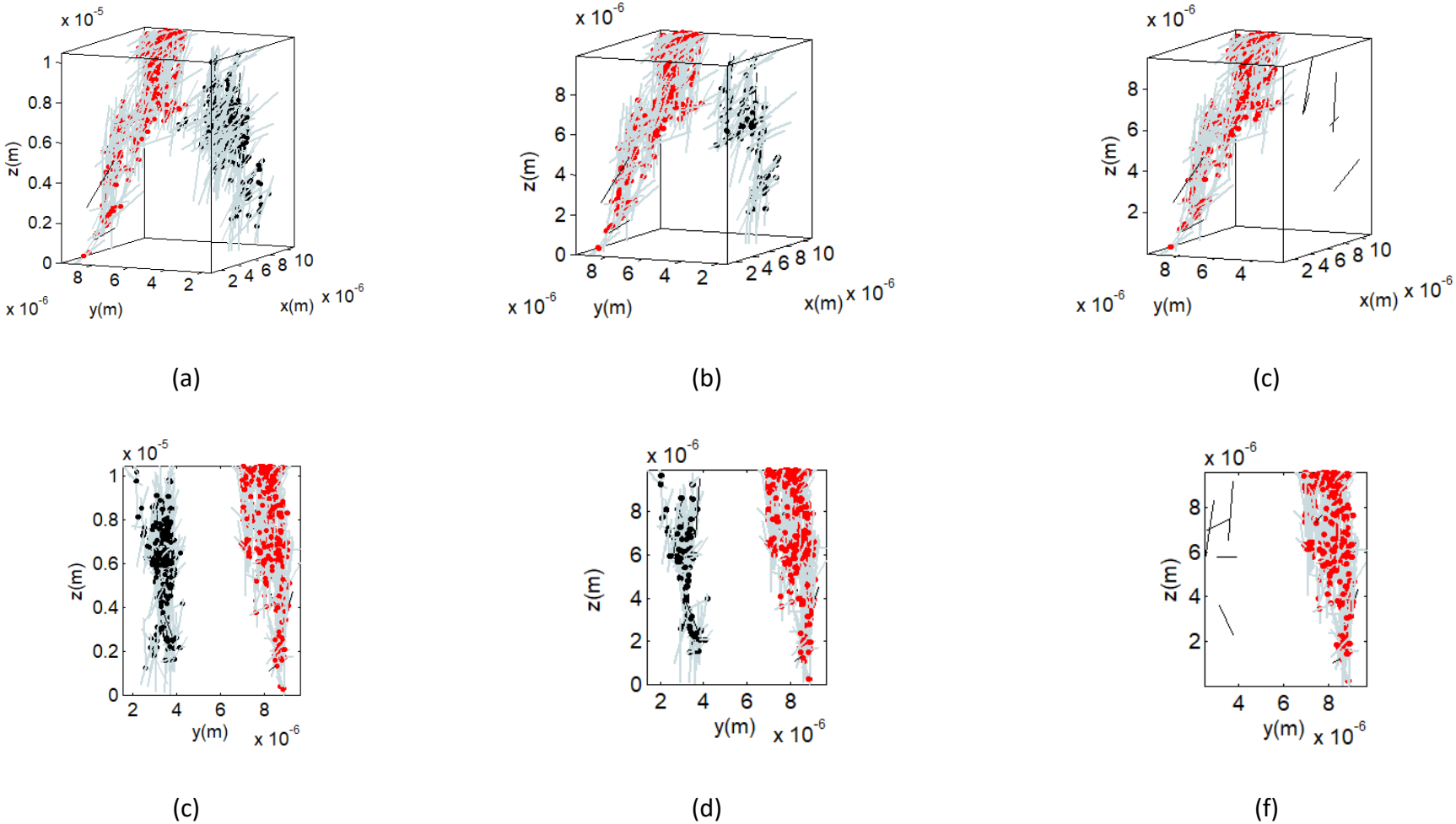


Figure 83 : Evolution des chemins conducteurs de la microstructure « agrégats – anisotrope x » pour différentes compressions : (a – b) ε = -4.8 %, (c – d) ε = -9.6 %, (e – f) ε = -13.2

4.5.3 Evolution de la résistance électrique en compression dynamique

La résistance électrique de la microstructure **« Agrégats – anisotrope x »**, dont les caractéristiques sont données dans la partie précédente a été calculée pendant une compression dynamique. Pour cela, le modèle par éléments finis décrit dans la section 4.2.1.2 a été utilisé pour calculer les déplacements des NTC en utilisant l'hypothèse de découplage matrice/NTC.

L'origine des temps sur les graphes ci-dessous correspond au moment où l'impacteur tape dans la barre entrante (début de la simulation). L'onde de compression traverse alors la barre entrante pendant approximativement 1.82 ms avant de traverser l'échantillon. L'évolution des déplacements des nœuds de cinq éléments dans la direction de compression (direction z) en fonction du temps, obtenus par LS-Dyna, est tracée sur la Figure 84.

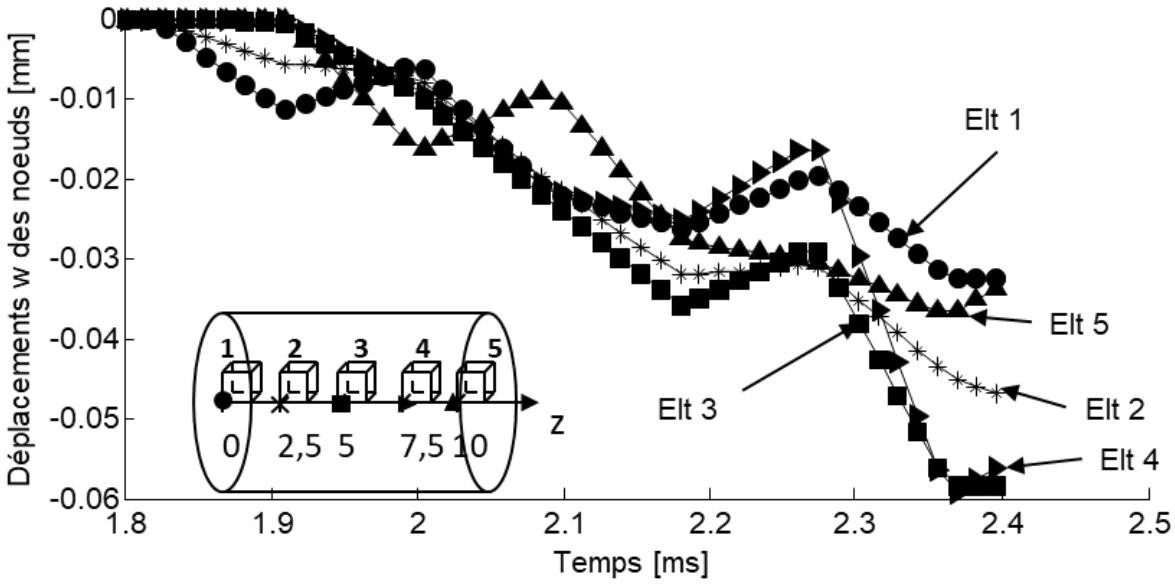


Figure 84 : Evolution des déplacements locaux dans la direction z des nœuds pour cinq éléments en fonction du temps

Les déplacements des éléments au centre de l'échantillon (éléments 2 à 4) sont plus élevés qu'à ses extrémités (éléments 1 et 5).

Les évolutions de la résistance électrique de la microstructure « Agrégats – anisotrope x » à l'intérieur de chaque élément sont tracées en fonction de la déformation locale des éléments sur la Figure 85.

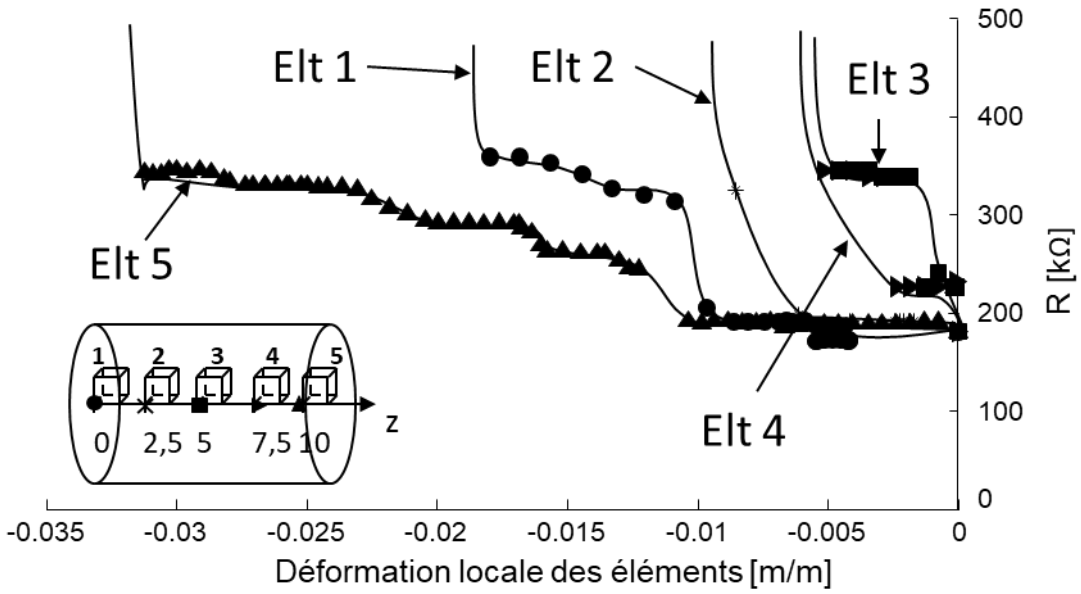


Figure 85 : Evolution de la résistance électrique des cinq éléments dans l'échantillon en fonction de la déformation pendant une compression dynamique

Les lignes tracées sur la Figure 85 montrent les tendances d'évolution de la résistance électrique. Les lignes verticales correspondent à une perte totale de chemins conducteurs dans la distribution de NTC, conduisant théoriquement à une résistance électrique infinie. Une augmentation rapide de la résistance électrique de la distribution de NTC est observée lorsque les NTC sont situés à l'intérieur des éléments 2 à 4. Les déplacements plus élevés à l'intérieur de ces éléments (Figure 84) sont à l'origine de rupture de contacts entre NTC puis de diminution du nombre de chemins conducteurs pour des déformations très faibles. Tous les chemins conducteurs sont détruits pour des déformations inférieures à 1 % en compression lorsque les NTC sont répartis dans les éléments 2 à 4.

Lorsque la même microstructure est répartie dans les éléments 1 et 5 (situés aux extrémités des échantillons), l'augmentation de la résistance électrique est plus modérée dans un premier temps avant d'augmenter de façon irréversible (perte de chemins conducteurs pour des déformations inférieures à 3.5 %).

Une augmentation beaucoup plus modérée de la résistance électrique avait été calculée pendant une compression quasi-statique (résistance multipliée par deux environ sous une déformation de 12 % environ, Figure 81). Sous une compression dynamique, la résistance électrique est multipliée par deux pour des déformations inférieures à 3 %. Par ce calcul, nous montrons ainsi que l'augmentation de la vitesse de déformation conduit à une destruction plus rapide des chemins conducteurs dans la matrice. Une augmentation de la résistance électrique plus rapide avait déjà été observée pendant la campagne expérimentale.

4.5.4 Etude de l'influence de la microstructure sur le comportement piézorésistif modélisé en compression quasi-statique

Dans la section 4.5.2, nous avons présenté des résultats de comportement piézorésistif en compression quasi-statique de plusieurs VER présentant des dispersions et des orientations de NTC différentes. Les différentes microstructures simulées sont récapitulées dans le Tableau 15.

Orientation des NTC / Dispersion des NTC	Aléatoire $-90° \leq \theta \leq 90°$ $0 \leq \phi \leq 90°$	Alignés avec la direction x $-20° \leq \theta \leq 20°$ $0 \leq \phi \leq 90°$
Aléatoire	$\phi_{NTC} = 1$ % (Figure 72)	$\phi_{NTC} = 1$ % (Figure 73)
Sous forme d'agrégats	$\phi_{NTC} = 1$ % (Figure 80 a-b)	$\phi_{NTC} = 1$ % (Figure 80 c - d)

Tableau 15 : Microstructures générées de NTC pendant l'étude numérique : pour chaque couple orientation/dispersion la fraction massique en NTC ϕ_{NTC} et la figure où est représentée la microstructure sont données

Dans cette partie, nous confrontons et analysons l'influence de la dispersion et de l'orientation des NTC sur le comportement piézorésistif des volumes simulés en compression quasi-statique. Les courbes résistance électrique – déformation en compression présentées dans la section 4.5.2 indiquent une influence de l'orientation et de la dispersion des NTC

dans les volumes simulés. Nous analysons l'influence de ces deux paramètres dans la suite de cette partie.

4.5.4.1 Cas où les NTC sont alignés avec l'axe x

Les courbes résistance – déformation et l'évolution du nombre de chemins conducteurs en compression quasi-statique des microstructures de NTC alignées avec la direction x réparties uniformément et sous forme d'agrégats sont données dans la Figure 86.

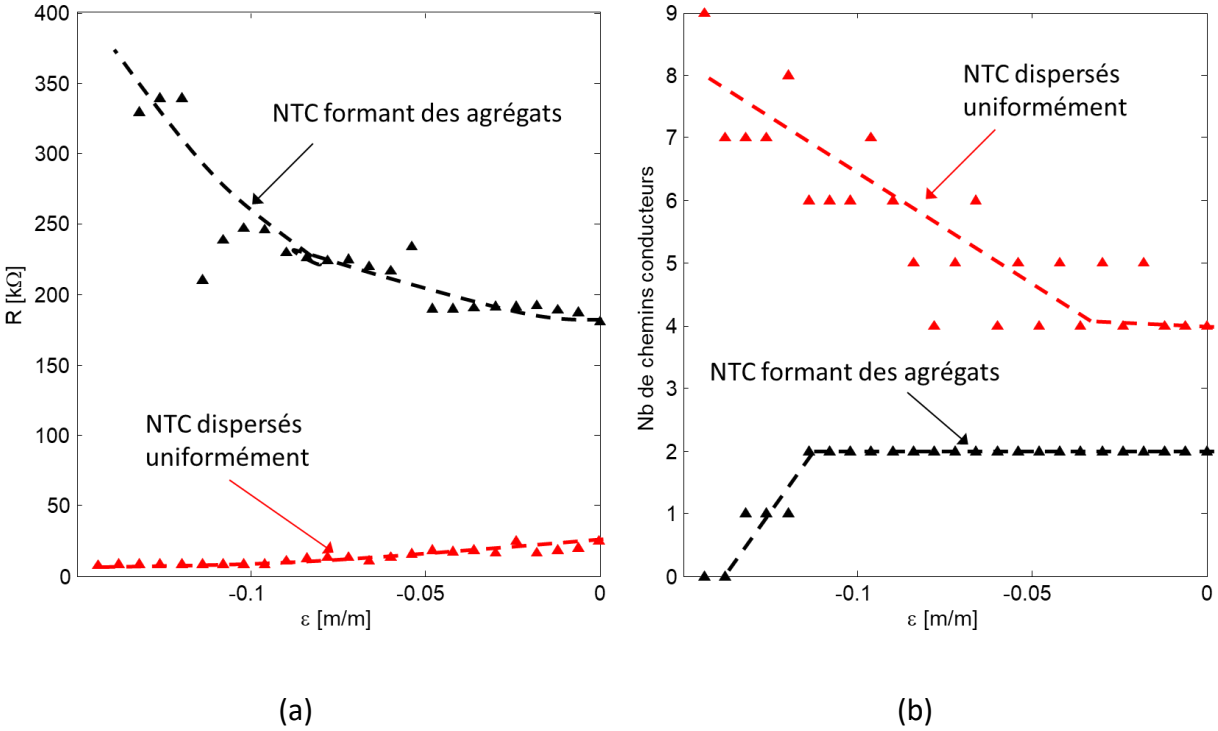
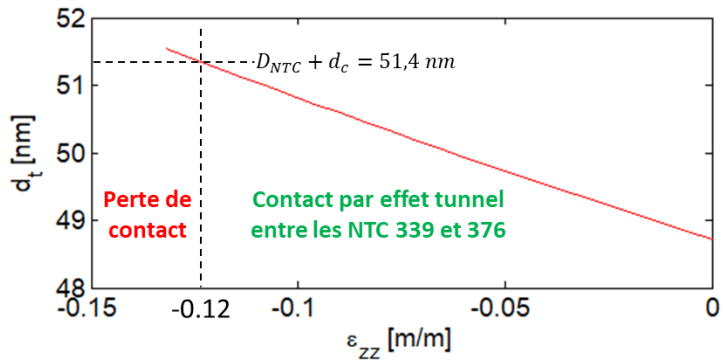
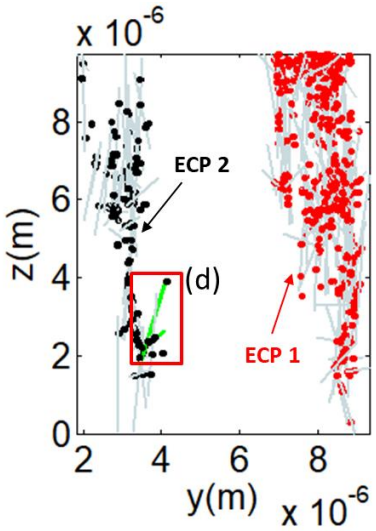


Figure 86 : Evolution de (a) la résistance électrique et (b) du nombre de chemins conducteurs des distributions de NTC alignés dans la direction x (répartition aléatoire et sous forme d'agrégats)

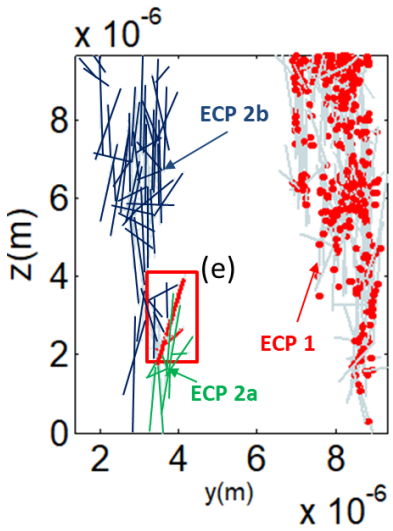
Une différence de comportement piézorésistif est observée pour les deux microstructures. La résistance électrique du volume présentant une dispersion de NTC hétérogène (sous forme d'agrégats) augmente pendant la compression. Ce résultat est associé avec une diminution du nombre de chemins conducteurs dans le volume pour des déformations supérieures à -12 %.



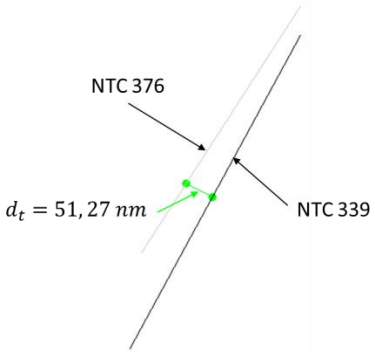
(a)



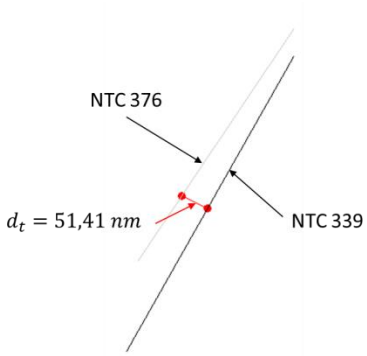
(b) ε = -11.4 %



(c) ε = - 12 %



(d) ε = -11.4 %



(e) ε = -12 %

Figure 87 : (a) Distance entre les NTC 339 et 376 ; (b – c) microstructure du réseau conducteur pour les déformations égales à - 11.4 % et -12 % ; (d – e) zoom sur les deux NTC 339 et 376

Dans la Figure 87, une évolution de la microstructure globale, des 2 NTC (numérotés 339 et 376) à l'origine de la perte de contact, ainsi que la distance qui les sépare est tracée. Ces deux NTC sont en contact pour des déformations inférieures à -11.4 % et apparaissent en vert sur la Figure 87b, de même que leurs jonctions tunnel sur la Figure 87d. A partir d'une déformation égale à -12 %, la distance qui les sépare devient supérieure à 51.4 nanomètres (somme du diamètre des NTC et de la distance coupure de l'effet tunnel), conduisant à la perte de contact. Les deux NTC apparaissent ainsi en rouge (perte de contact) sur la Figure 87c. Les points définissant la distance la plus faible entre ces deux NTC sont représentés en rouge sur la Figure 87e. Ce ne sont plus des jonctions tunnel.

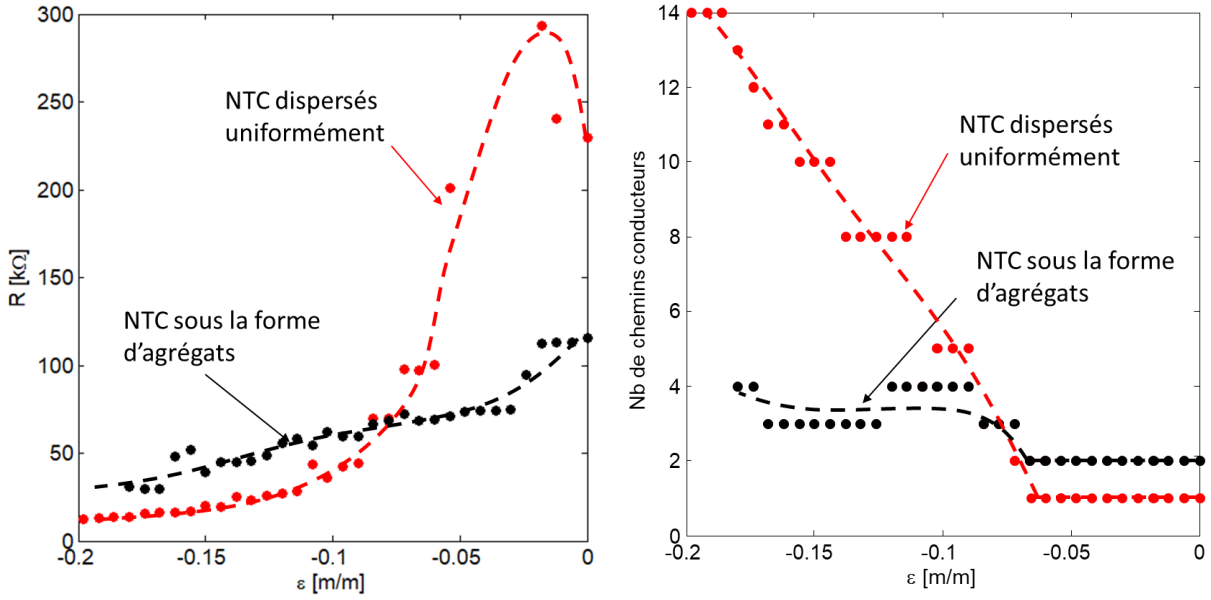
Cette perte de contact est à l'origine de changements majeurs dans la microstructure du chemin conducteur noté ECP 2 sur la Figure 87b. Il conduit en effet à sa séparation en deux sous-chemins (noté ECP 2a et ECP2b sur la Figure 87c) qui ne sont plus en contact entre eux. De ce fait, la résistance du VER calculée avec le modèle augmente.

L'alignement des NTC selon la direction x n'est en revanche pas une condition suffisante pour que la résistance électrique augmente en compression. En effet, lorsque les NTC sont bien répartis dans l'ensemble du volume simulé, une diminution de la résistance électrique est observée (Figure 86a). Numériquement, nous observons une augmentation significative du nombre de chemins conducteurs selon la direction z. Autrement dit, des NTC ne participant pas à la conduction électrique initialement ont formé de nouveaux contacts électriques sous l'influence de la déformation. Par ailleurs, les NTC se séparant des chemins conducteurs initiaux se sont réorganisés dans les chemins conducteurs créés pendant la compression.

La résistance de la microstructure des NTC alignés dans la direction z montre des tendances similaires à celles des échantillons expérimentaux. Pendant les essais quasi-statiques (décrits dans la section 2.3), une compression a été appliquée dans la direction longitudinale des échantillons (qui représente ici l'axe z). Ainsi, les NTC dans les composites testés pourrait être alignés dans la direction radiale. De plus, la microstructure des NTC pourrait présenter des agrégats, dont la séparation conduit à la destruction de chemins conducteurs.

4.5.4.2 Cas où les NTC ont une orientation aléatoire

L'évolution de la résistance électrique en compression quasi-statique et du nombre de chemins conducteurs pour les NTC ayant une orientation aléatoire pour deux états de dispersion différents est tracée sur la Figure 88.



(a) (b)

Figure 88 : Evolution de (a) la résistance électrique et (b) du nombre de chemins conducteurs des distributions de NTC ayant une orientation aléatoire (répartition aléatoire et sous forme d'agrégats)

Pour les deux états de dispersion, une diminution de la résistance électrique en compression est observée. La sensibilité électrique est supérieure quand les NTC sont dispersés uniformément. Comme nous l'avions observé dans la partie 4.5.4.1, la diminution de résistance électrique est associée à une augmentation du nombre de chemins conducteurs.

Nous montrons également dans cette partie que le fait d'avoir une dispersion non homogène des NTC dans la matrice n'est pas synonyme d'augmentation de la résistance électrique. L'orientation des NTC par rapport à la direction perpendiculaire à la direction de sollicitation joue un rôle prépondérant dans le comportement piézorésistif en compression. Le procédé de fabrication joue ainsi un rôle important dans le comportement piézorésistif des composites. Par exemple, l'application de forces de compression pendant l'étape de

moulage des échantillons modifie les orientations initiales des NTC dans la matrice, pouvant ainsi conduire à des augmentations de résistance en compression.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une approche permettant de représenter le comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcés par des NTC. Une modélisation du comportement mécanique du composite en compression quasi-statique a été réalisée avec le code élément finis LS-Dyna. En ajoutant une hypothèse de découplage entre la matrice et les NTC, nous avons déterminé les déplacements des NTC sous l'influence d'une compression appliquée au composite.

Le réseau conducteur de NTC a été modélisé par un réseau équivalent de résistances intrinsèques et tunnel. La détermination de la résistance électrique du réseau de résistances se fait alors en écrivant et en résolvant les équations de courant de Kirchhoff sous forme matricielle. Une bonne corrélation des courbes d'évolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction massique en NTC expérimentale (obtenue avec les échantillons surmoulés) et numérique (calculée sur 50 VER pour chaque fraction massique en NTC) a été observée. La résistivité électrique des échantillons est toutefois inférieure à celle calculée par le modèle en raison de la présence de noir de carbone dans les composites caractérisés expérimentalement.

Le modèle permet d'observer une réorientation des NTC dans la direction transverse de la compression a été observée, se traduisant par une convergence des angles azimutaux ϕ vers $\pi/2$. Nous observons également une forte influence de la microstructure des NTC (dispersion dans le volume et orientation) sur le comportement piézorésistif. La microstructure de NTC alignés dans la direction x ($-20° \leq \phi \leq 20°$ et $0 \leq \phi \leq 180°$) et présents sous la forme d'agrégats présente une augmentation de sa résistance électrique, contrairement aux autres microstructures simulées. Sous un chargement dynamique représentatif d'un essai aux barres de Hopkinson, une augmentation plus rapide de la résistance électrique a été calculée pour cette même microstructure.

CONCLUSION

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés au comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère conducteurs électriques. Les renforts conducteurs utilisés sont le noir de carbone et les nanotubes de carbone.

L'état de l'art présenté dans le premier chapitre a permis de comprendre les mécanismes inhérents à la piézorésistivité des composites à matrice élastomère conducteurs électriques. L'effet tunnel, les réorientations des NTC dans la direction transverse à la compression, ainsi que l'endommagement de la matrice élastomère constituent les principaux mécanismes de piézorésistivité. Cette étude nous a également permis de faire des choix concernant la conception des échantillons, notamment en ce qui concerne la nature des renforts conducteurs, la quantité introduite et le procédé à choisir afin d'obtenir une dispersion homogène des renforts dans la matrice. Ainsi, dans le cadre de ce travail, une matrice EPDM a été choisie en raison de son faible coût et de la capacité à disperser une quantité importante de renforts à l'intérieur de celle-ci. Les renforts choisis sont du noir de carbone et des nanotubes de carbone. En raison de leur facteur de forme élevé, les composites à base de NTC présentent des seuils de percolation très faibles (entre 1 et 5 % en masse). Le noir de carbone permet une meilleure dispersion des NTC dans les matrices EPDM, en réduisant la viscosité du mélange. Afin de disperser les renforts dans la matrice EPDM, le choix d'un mélangeur à cisaillement est plus adéquat. En effet, les forces de cisaillement du mélangeur permettent de casser les agrégats de NTC sans casser les NTC. Il en découle théoriquement l'absence d'agrégats de NTC dans le composite final, qui seraient à l'origine d'une mauvaise conductivité électrique du mélange.

Dans un premier temps, des composites ont été fabriqués par injection (de forme cylindrique) et par moulage (sous la forme de fines plaques rectangulaires). Les composites ainsi obtenus contiennent 25 % en masse de NC et entre 5 % et 12.5 % en masse de NTC. Les premiers essais de compression quasi-statique et dynamique réalisés sur ces composites, décrits dans les deux premières parties du chapitre 3, ont mis en évidence deux problèmes majeurs. Tout d'abord, les résistances initiales mesurées sur différents points (prélèvements

découpés sur les plaques de composites) ne sont pas uniformes. Ceci suggère que la dispersion des renforts dans les plaques de composites n'est pas homogène. Toutefois, l'influence des résistances de contact de chaque échantillon prélevé peut aussi influencer l'homogénéité des valeurs de résistances. De plus, les incertitudes sur les résistances de contact peuvent perturber la reproductibilité des résultats en compression quasi-statique.

C'est pourquoi, le choix d'une interface de contact entre les composites et les électrodes servant à la mesure de la résistance électrique s'est avéré délicat (partie 3.1) : cette dernière se retrouvait modifiée en changeant d'interface.

La question de la pertinence de la mesure de la résistance électrique des composites devient alors un problème à résoudre avant d'envisager d'analyser les évolutions de la résistance électrique. Celles-ci sont en effet une combinaison du comportement électrique des échantillons et des effets parasites des interfaces électrodes/échantillon. Il convient alors de s'assurer que la réponse électrique mesurée correspond bien à celle du composite.

Afin de résoudre ce problème, des échantillons de composition EPDM – 25 % NC – 5% NTC ont été fabriqués par *surmoulage* (3.1 et 3.2). Avec ce procédé, les électrodes sont mises en contact avec le composite pendant la réticulation de ce dernier. Des liaisons fortes sont ainsi créées à l'interface électrodes/échantillon. Ce procédé nous permet donc d'optimiser le contact entre les électrodes et l'échantillon, se traduisant ainsi par des résistances mesurées beaucoup plus faibles. D'autres composites contenants 0 %, 1 % et 3 % de NTC ont par la suite été fabriqués par ce procédé.

Les composites *surmoulés* ont été caractérisés en compression quasi-statique et en compression dynamique.

Dans la troisième partie du chapitre 3, la caractérisation du comportement piézorésistif quasi-statique montre une légère diminution de la résistance électrique pour de faibles forces de compression (inférieures à -170 N). Nous interprétons cette diminution par une contribution de l'effet tunnel. Il se produit une augmentation des transferts d'électrons d'un NTC à un autre à travers une mince couche d'élastomère isolante inférieure à 1.4 nanomètre. En augmentant les forces de compression, les réorientations de NTC dans la direction transverse de la compression deviennent prédominantes et conduisent à des

pertes de contact entre NTC, et ainsi une augmentation de la résistance électrique. Une bonne sensibilité électrique a été observée pour les composites surmoulés contenant moins de 1 % de NTC pendant des essais monotones de compression (section 3.3.1). Par ailleurs, une bonne répétabilité de la réponse électrique a été notée pour tous les composites surmoulés pendant des essais cycliques de compression – décompression (50 cycles, section 3.3.2).

Le comportement dynamique des composites surmoulés a été caractérisé sur un banc d'essai de barres de Hopkinson en nylon afin de tenir compte de la faible impédance des échantillons. Les résultats présentés dans la dernière partie du chapitre 3 mettent en évidence une augmentation significative de la résistance électrique pendant la compression dynamique. Par ailleurs, une diminution significative de la rigidité et une augmentation de la résistance électrique des composites après les essais de compression dynamique ce qui prouvent (d'un point de vue macroscopique) l'endommagement des composites pendant ces essais. Ce point doit être confirmé par des observations non destructives (par micro-tomographie à rayons X par exemple) des composites. Si l'endommagement est avéré, cela signifierait alors que le réseau conducteur de NC et de NTC peut être utilisé comme détecteur d'endommagement dans les matériaux élastomères.

Il convient de garder en mémoire que les composites caractérisés sont constitués à la fois de noir de carbone et de nanotubes de carbone. Les résultats expérimentaux développées dans la section 3.4.2 montrent que les réponses mécaniques (σ - ε) sont très voisines lorsque les fractions de NTC varient entre 0 et 5%. Par contre, les réponses électriques sont très influencées par le pourcentage en NTC : les valeurs et la sensibilité en terme de résistance sont beaucoup plus élevées lorsque la fraction massique en NTC est faible.

L'étude expérimentale décrite dans ce mémoire pourra être complétée par des essais de caractérisation réalisés sur des échantillons EPDM – NTC sans noir de carbone.

La dernière partie de ce travail, décrite dans le dernier chapitre du présent document, consistait à modéliser le comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcée par des NTC. Nous avons choisi de modéliser le comportement piézorésistif de composites pour de faibles déformations quasi-statiques, en s'appuyant sur la théorie de l'effet tunnel couplée aux réorientations des NTC, lesquelles sont *liées* aux déformations

mécaniques de la matrice EPDM. Devant les multiples mécanismes microstructuraux impliqués dans la piézorésistivité de ces composites (décrits dans la partie 1.3.1), une modélisation basée sur la construction d'un réseau de résistances équivalentes a été retenue. Cette modélisation permet de prendre en compte l'effet tunnel et la réorientation des NTC sous l'influence d'une compression. Un modèle élément fini réalisé avec le logiciel LS-Dyna a permis de déterminer les déplacements de NTC au cours d'une compression appliquée au composite. Pour des raisons de simplicité, une hypothèse de *découplage* entre la matrice et les NTC a été appliquée (expliquée dans la section 4.2.1). Cette hypothèse permet de calculer facilement les déplacements des NTC à partir des déplacements nodaux obtenus pendant la compression d'un milieu homogène représentant le composite dans son intégralité (Annexe D). Il est alors nécessaire d'ajouter une hypothèse de longueur constante des NTC afin de prendre en compte leur grande rigidité par rapport à celle de la matrice.

Ce modèle permet de retrouver certaines tendances du comportement piézorésistif. Le modèle de réseau équivalent de résistances permet de reproduire en partie l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction massique en NTC. Il est apparu que le comportement piézorésistif modélisé est étroitement dépendant de la distribution des NTC dans la matrice, caractérisant la « microstructure » : dispersion et orientation des populations de NTC relativement aux directions X-Z (section 4.5.2). Si la microstructure comporte des agrégats où l'orientation dominante des NTC est la direction X, les tendances expérimentales sont retrouvées par le présent calcul. Par contre, lorsque les distributions sont aléatoires (quelle que soit la dispersion), une diminution de la résistance est obtenue avec cette approche numérique.

Les limites de l'approche découplée devraient être analysées par des simulations directes prenant en compte le couplage entre la déformation de la matrice et la présence des NTC, pouvant être considérés déformables, de forme ondulée, avec une zone de transition (interphase) avec la matrice. La complexité de cette approche dépasse le cadre de cette thèse. Néanmoins, nous proposons quelques simulations (présentées dans la partie 4.3) pour tenter de quantifier les concentrations de contraintes et les limitations de déplacements qui en résultent. Ces simulations montrent malgré leurs restrictions (deux NTC alignés dans une VER) que l'approche découplée surestime les déplacements des NTC. Les

simulations plus complexes, évoquées plus haut, devraient, de notre point de vue également impliquer l'endommagement de la matrice.

REFERENCES

[1] Ramier J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge – polymère, influence de la morphologie*, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.

[2] Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., *Carbon nanotubes-polymer composites : chemisty, processing, mechanical and electrical properties,* Progress in Polymer Science 35, pp. 357 – 401, 2010

[3] Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S., *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer 52, pp. 5 – 25, 2011

[4] Carrega M. et coll., *Matériaux Industriels : matériaux polymères*, Edition Dunot, ISBN 2 10 004694 2, 2000

[5] Mohcine Hassar. *Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique*. Other. Université de Technologie de Compiègne, 2013. French. <NNT : 2013COMP2088>.<tel-00878994>

[6] Florent Dalmas. *Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques*. Mechanics. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. French. <tel-00012111>

[7] Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S., Lee W.R., *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites,* Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, pp. 11 – 25, 2015

[8] Mutiso R.M., Winey K.I., *Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers*, Progress in Polymer Science 40, pp. 63 – 84, 2015

[9] Toker D., Azulay D., Shimoni N., Balberg I., Millo O., *Tunneling and percolation in Metal-Insulator Composite Materials,* The Racah Institute of Physics, 2003

[10] Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N., *Excluded volume and its relation to the onset of percolation,* Physical Review B 30(7), pp. 3933 – 3943, 1984

[11] Al-Saleh M.H., Sundarajah U., *Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites*, Composites: Part A 42, pp. 2126 – 2142, 2011

[12] Jean-Sébastien Dupuy. *Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire*. Engineering Sciences [physics]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. French. <tel-00383234>

[13] Li J., Ma P.C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.K., *Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes*, Advanced Functional Materials 17, pp. 3207 – 3215, 2007

[14] Kyrylyuk A.V., van der Schoot P., *Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media,* Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America 105, pp. 8221 – 8226, 2008.

[15] Coleman J.N., Khan U., Gun'ko Y.K., *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*, Advanced Materials 18(6), pp. 689 – 706, 2006

[16] Zeng X., Xu X., Shenai P.M., Kovalev E., Baudot C., Mathews N., Zhao Y., *Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites*, The Journal of Physical Chemistry 115, pp. 21685 – 21690, 2011.

[17] Dalmas F., Dendievel R., Chazeau L., Cavaille J., Gauthier C., *Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks*, Acta Materialia 54, pp. 2923 – 2931, 2006.

[18] Li C., Thostenson E., Chou T., *Effect of nanotube waviness on the elec-trical conductivity of carbon nanotube-based composites*, Composites Science and Technology 68, pp. 1445 – 1452, 2008.

[19] Bikerman J. J., *The science adhesive joints*, Academic Press, Inc., New York and London, 1968.

[20] Goodier J., *Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws*, Journal of Applied Mechanics 1, pp. 39 – 44, 1933.

[21] Gigliotti M., Grandinier J.-C., Lafarie-Frenot M.C., *Vieillissement des composites à matrice organique – Outils de modélisation*, Techniques de l'Ingénieur, Caractérisation et propriétés d'usage des composites, 2013

[22] Shindo Y., Kuronuma Y., Takeda T., Narita F., Fu S., *Electrical resistance change and crack behavior in carbon nanotube/polymer composites under tensile loading*, Composites : Part B 43, pp. 39 – 43, 2012

[23] Starkova O., Mannov E., Schulte K., Aniskevich A., *Strain-dependent electrical response of epoxy/MWCNT composite after hydrothermal aging,* Composites Science and Technology 11, pp. 107 – 113, 2015

[24] Gong S., Zhu Z.H., *On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites*, Polymer 55, pp. 4136 – 4149, 2014

[25] Kirkpatrick S., *Percolation and conduction*, Reviews of Modern Physics 45(4), pp. 574 – 588, 1973.

[26] Liu L., Zhang D., *The sensitive electrical response of reduced graphene oxide-polymer nanocomposites to large deformation*, Composites: Part A 75, pp. 46 – 53, 2015

[27] Bao W.S., Meguid S.A., Zhu Z.H., Meguid M.J., *Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes*, Nanotechnology 22, 485704 (8 pp), 2011

[28] Simmons J.G., *Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film*, Journal of Applied Physics 34, pp. 1793 – 1803, 1963.

[29] Eshelby J.D., *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems*, Proceedings of the Royal Society of London A241, pp. 376 – 396, 1957

[30] Mori T., Tanaka K., *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*, Acta Metallurgica 21, pp. 571 – 574, 1973

[31] Lu Y.B., Li Q.M., *Dynamic behaviour of polymers at high strain-rates based on split Hopkinson pressure bar tests,* International Journal of Impact Engineering, 38 (1), pp. 41 – 50, 2010.

[32] Matos M.A.S., Tagarielli V.L., Pinho S.T., *Simulation of the electromechanical properties of carbon nanotube polymer nanocomposites for strain sensing*, American Society for Composites, 2016

[33] Tallman T., Wang K.W., *An arbitrary strains carbon nanotube composite piezoresistivity model for finite element integration*, Applied Physics Letters 102, 011909 (4 pp.), 2013

[34] Heeder N., Chakraborty I., Bose A., Shukla A., *Electro-mechanical behavior of graphene-polystyrene composites under dynamic loading,* Journal of dynamic behavior materials 1, pp. 43 – 54, 2015

[35] Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.R., Ruoff R.S., *Graphene-based polymer nanocomposites,* Polymer 52, pp. 5 – 25, 2011

[36] Yves de Zélicourt, *Caoutchouc : méthodes d'obtention et propriétés,* Techniques de l'ingénieur, Plastiques et Composites, 2015

[37] Larouche, Nicholas (2010). *Étude de la synthèse et de la fonctionnalisation à l'azote du noir de carbone assistée par plasma pour des applications dans le domaine des piles à combustible.* Thèse. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux, 239 p.

[38] Kim K.S., Moradian A., Mostaghimi J., Alinejad Y., Shahverdi A., Simard B., Soucy G., *Synthesis of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma,* Nano Research 2, pp. 800 – 817, 2009

[39] Huang Y.Y., Teretjev E.M., *Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization and composite properties*, Polymers 4, pp. 275 – 295, 2012

[40] Taya M., Kim W.J., Ono K., *Piezoresistivity of a short fiber/elastomer matrix composite,* Mechanics of Materials 28, pp. 53 – 59, 1998

[41] Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D., *Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fibre and carbon black filled conductive rubber composites*, Polymer International 51, pp. 156 – 163, 2002

[42] Bokobza L., *Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties*, eXPRESS Polymer Letters 6(3), pp. 213 – 223, 2012

[43] Krajci J., Spitalsky Z., Chodak I., *Relationship between conductivity and stress-strain curve of electroconductive composite with SBR or polyprolactone matrices*, European Polymer Journal 55, pp. 135 – 143, 2014

[44] Aneli J.N., Zaikov G.E., Khananashvili L.M., *Effects of mechanical deformations on the structurization and electric conductivity of electric conducting polymer composites*, Journal of Applied Polymer Sciences 74, pp. 601 – 621, 1999

[45] Yamaguchi K., Busfield J.J.C., Thomas A.G., *Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. I. The effect of strain,* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 41, pp. 2079 – 2089, 2003

[46] Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E., *Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers,* Journal of Applied Polymer Science 76, pp. 894 – 905, 2000

[47] El Eraki M.H., El Lawindy A.M.Y., Hassan H.H., Mahmoud W.E., *The physical properties of pressure sensitive rubber composites*, Polymer Degradation and Stability 91, pp. 1417 – 1423, 2006

[48] Gao L., Chou T.-W., Thostenson E.T., Zhang Z., Coulaud M., *In situ sensing of impact damage in epoxy/glass fiber composites using percolating carbon nanotube networks*, Carbon 49, pp. 3371 – 3391, 2011

[49] Li C., Chou T.-W., *Modelling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks*, Composites Science Technology 68, pp. 3373 – 3379, 2008

[50] Baltopoulos A., Polydorides N., Pambaguian L., Vavouliotis A., Kostopoulos V., *Exploiting carbon nanotube networks for damage assessment of fiber reinforced composites,* Composites Part B: Engineering 76, pp. 149 – 158, 2015

[51] Loyola B.R., *In situ sensing in glass fiber-reinforced polymer composites via embedded carbon nanotube thin films,* Innovative Developments of Advanced Multifunctional Nanocomposites in Civil and Structural Engineering, pp. 327 – 352, 2016

[52] Heeder N., Shukla A., Chalivendra V., *Sensitivity and dynamic electrical response of CNT-reinforced nanocomposites,* Journal of Material Science 47, pp. 3808 – 3816, 2012

[53] Tamil Selvan N., Eshwaran S.B., Das A., Stöckelhuber K.W., Wiessner S., Pötschke P., Chervanyov A.I., Heinrich G., *Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications,* Sensors and Actuators A 239, pp. 102 – 113, 2016

[54] Manta A., Tserpes K.I., *Numerical computation of electrical conductivity of carbon nanotube-filled polymers*, Composites Part B 1010, pp. 240 – 246, 2016

[55] Ciselli P., Lu L., Busfield J.J.C., Peijs T., *Piezoresistive polymer composites based on EPDM and MWNTs for strain sensing applications*, e-Polymers 14, pp. 1 – 13, 2010

[56] Edwards D.C., Review *Polymer-filler interactions in rubber reinforcement,* Journal of Materials Science 25, pp. 4175 – 4185, 1990

[57] Costa P., Ferreira A., Sencadas V., Viana J.C., Lanceros-Mendez S., *Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications*, Sensors and Actuators A 201, pp. 458 – 467, 2013

[58] Hao B., Mu L., Ma Q., Yang S., Ma P.-C., *Stretchable and compressible strain sensor based on carbon nanotube foam/polymer nanocomposites with three-dimensional networks*, Composites Science and Technology 163, pp. 163 – 170, 2018

[59] Ku-Herrera J.J., Aviles F., *Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic region*, Carbon 50, pp. 2592 – 2598, 2012

[60] Spinelli G., Lamberti P., Tucci V., Vertuccio L., Guadagno L., *Experimental and theoretical study on piezoresistive properties of a structural resin reinforced with carbon nanotubes for strain sensing and damage monitoring*, Composites Part B 145, pp. 90 – 99, 2018

[61] Wang Y., Wang S., Li M., Gu Y., Zhang Z., *Piezoresistive response of carbon nanotube composite film under laterally compressive strain,* Sensors and Actuators A 273, pp. 140 – 146, 2018

[62] Ding T., Wang L., Wang P., *Changes in Electrical Resistance of Carbon-Black-Filled Silicone Rubber Composite During Compression,* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 45, pp. 2700 – 2706, 2007

[63] Wang L., Ding T., Wang P., *Effects of Compression Cycles and Precompression Pressure on the Repeatability of Piezoresistivity for Carbon Black-Filled Silicone Rubber Composite*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 46, pp. 1050 – 1061, 2008

[64] Zhai T., Li D., Fei G., Xia H., *Piezoresistive and compression resistance relaxation behaviour of water blown carbon nanotube/polyurethane composite foam*, Composites: Part A 72, pp. 108 – 114, 2015

[65] Souri H., Nam I.W., Lee H.K., *Electrical properties and piezoresistive evaluation of polyurethane-based composites with carbon nano-materials*, Composites Science and Technology 121, pp. 41 – 48, 2015

[66] Wang L., Han Y., *Application of carbon nanotube filled silicone rubber composite in stress measurement during ramped loading with low compression speed*, Sensors and Actuators A 201, pp. 214 – 221, 2013

[67] Li C., Deng H., Wang K., Zhang Q., Chen F., Fu Q., *Strengthening and toughening of thermoplastic polyolefin elastomer using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes*, Journal of Applied Polymer Science 121, pp. 2104 – 2112, 2011

[68] Park J., Lee Y., Hong J., Ha M., Jung Y.-D., Lim H., Kim S.Y., Ko H., *Giant Tunneling Piezoresistance of Composite Elastomers with Interlocked Microdome Arrays for Ultrasensitive and Multimodal Electronic Skins*, American Chemical Society 8, No. 5, pp. 4689 – 4697, 2014

[69] Ali A., Hosseini M., Sahari B.B., *A review of Constitutive Models for Rubber-Like Materials,* American Journal of Engineering and Applied Sciences 3, pp. 232 – 239, 2010

[70] Odegard G.M., Gates T.S., Wise K.E., Park C., Siochi E.J., *Constitutive modelling of nanotube-reinforced polymer composites,* Composites Science and Technology 63, pp. 1671 – 1687, 2003

[71] Li C., Chou T.-W., *Multiscale modeling of compressive behaviour of carbon nanotube/polymer composites*, Composites Science and Technology 66, pp. 2409 – 2414, 2006

[72] Batra R.C., Sears A., *Continuum models of multi-walled carbon nanotubes,* International Journal of Solids and Structures 44, pp. 7577 – 7596, 2007

[73] Don Seidel G., *Micromechanics modelling of the multifunctional nature of carbon nanotube – polymer nanocomposites*, Texas A&M University, 2007

[74] Shi D.-L., Feng X.-Q., Jiang H., Huang Y.Y., Hwang K.-C., *Multiscale analysis of fracture of carbon nanotubes embedded in composites,* International Journal of Fracture 134, pp. 369 – 386, 2005

[75] Hsueh C.-H., Ivanov I.N., *Reorientation of carbon nanotubes in polymer matrix composites using compressive loading,* Journal of Material Research 20(4), pp. 1026 – 1032, 2005

[76] Tang T., Felicelli S.D., *Micromechanical models for time-dependent multiphysics responses of polymer matrix smart composites*, International Journal of Engineering Science 94, pp. 164 – 180, 2015

[77] Du F., Fischer J.E., Winey K.I., *Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites*, Physical Review B 72, 121401 (4 pp.), 2005

[78] Broadbent S.R., Hammersley J.M., *Percolation processes I. Crystals and Mazes,* Proceeding of the Cambridge Philosophical Society 53(3), pp. 629 – 641, 1957

[79] Majesté J.-C., *Renforcement des élastomères,* Techniques de l'Ingénieur, 2017

[80] Liu H., Li Y., Dai K., Zheng G., Liu C., Shen C., Yan X., Guo J., Guo Z., *Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications*, Journal of Materials Chemistry C(4), pp. 157 – 166, 2016

[81] Fang W., Jang H.W., Leung S.N., *Evaluation and modeling of electrically conductive polymer nanocomposites with carbon nanotube networks*, Composites Part B 83, pp. 184 – 193, 2015

[82] Benson D.J., Kolling S., Du Bois P.A., *A simplified approach for strain-rate dependent hyperelastic materials with damage*, 9th International LS-Dyna Users Conference, pp. 15 – 42, 2006

[83] Gary G., Zhao H., *Dépouillement de l'essai aux barres de Hopkinson par une technique de calcul inverse,* Journal de Physique IV, 1994, 04 (C8), pp. C8-89-C8-94 <10.1051/jp4 :1994813>.<jpa-00253368>

[84] Hu B., Hu H., Li Y., Akagi K., Yuan W., Watanabe T., Cai Y., *Multi-scale numerical simulations on piezoresistivity of CNT/polymer nanocomposites,* Nanoscale Research Letters 7:402, pp. 1 – 11, 2012

[85] Dhatt G., Touzot G., *Une présentation de la méthode des éléments finis,* Maloine S.A. Editeur Paris et Les Presses de l'Université Laval Québec, Collection université de Compiègne, 1981, 543 p.

[86] Zha J.-W., Li W.-K., Zhang J., Shi C.-Y., Dang Z.-M., *Influence of the second filler on the positive piezoresistance behavior of carbon nanotubes/silicone rubber composites,* Materials Letters 118, pp. 161 – 164, 2014

[87] Banerjee D., Nguyen T., Chuang T.-J., *Mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced polymer composites with varied interphase's modulus and thickness: A finite element analysis study,* Computational Materials Science 114, pp. 209 – 218, 2016

[88] Tasneem N., *Study of wave shaping techniques of Split Hopkinson Pressure Bars using Finite Element Analysis,* Mechanical Engineering, Wichita State University, 2005

[89] Zhang R., Deng H., Valenca R., Jin J., Fu Q., Bilotti E., Peijs T., *Strain sensing behavior of elastomeric composite film containing carbon nanotubes under cyclic loading,* Composite Science and Technology 74, pp. 1 – 5,2013

[90] Lozano-Pérez C., Cauich-Rodriguez J.V., Avilés F., *Influence of rigid segment and carbon nanotube concentration on the cyclic and hysteretic behavior of multiwall carbon nanotube/segmented polyurethane composites,* Composite Science and Technology 128, pp. 25 – 32, 2016

[91] LS-DYNA User Manual and Theoretical Manual, Livermore Software Technology Corporation

[92] L. Wang, L. Cheng, *Piezoresistive effect of a carbon nanotube silicone-matrix composite,* Carbon 71, pp. 319 – 331, 2014

ANNEXE A : PLAN FONCTIONNEL DES ELECTRODES A BOUTONNIERES

Dans cette annexe, le plan fonctionnel des électrodes à boutonnières, utilisées dans la fabrication des échantillons surmoulés, est présenté.

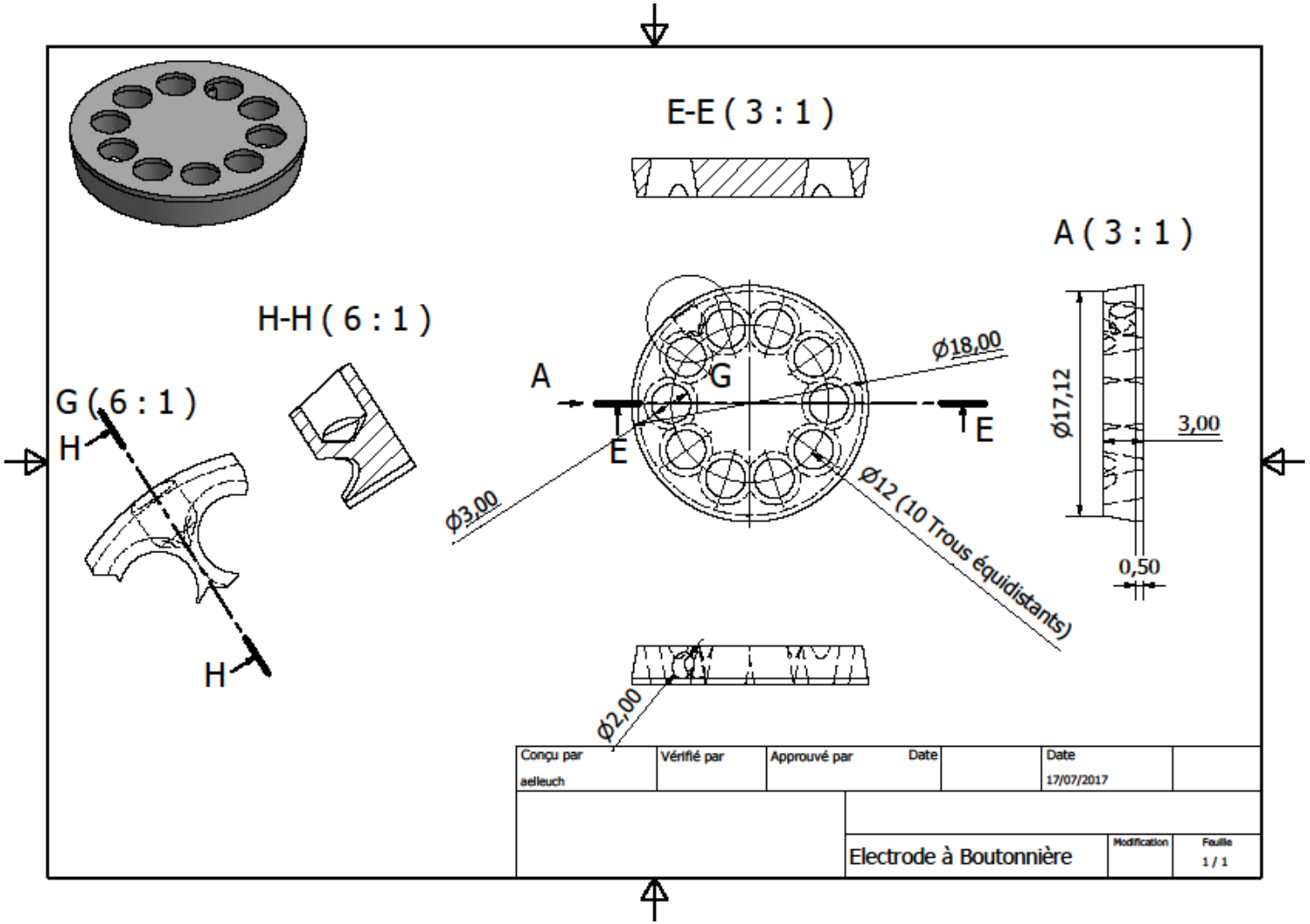


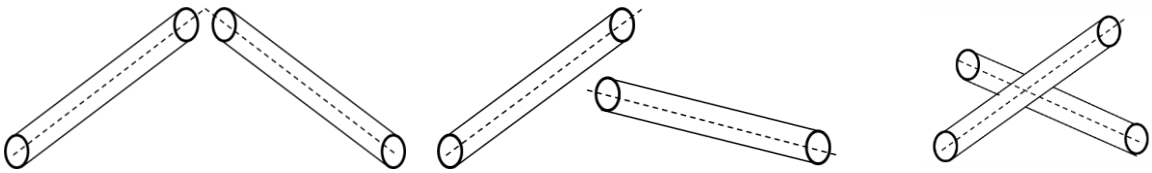
Figure 89 : Plan fonctionnel de l'électrode à boutonnières

ANNEXE B : DISTANCE MINIMALE ENTRE DEUX NTC ET COORDONNEES DES JONCTIONS TUNNEL

Dans cette annexe, nous présentons en détail le calcul de la distance minimale entre deux NTC, ainsi que les coordonnées des éventuelles jonctions tunnel lorsque celles-ci existent.

Les NTC peuvent être en contact selon trois configurations différentes, schématisées sur la Figure 90 :

- Contact extrémité – extrémité (E-E) : les deux NTC sont en contact par une de leurs extrémités.
- Contact extrémité – corps (E – C) : le contact se fait entre une extrémité d'un NTC et un point quelconque de l'autre NTC.
- Contact corps – corps (C – C) : Le contact se fait entre deux points quelconques de chaque NTC.



(a) (b) (c)

Figure 90 : Les différents contacts entre NTC : (a) extrémité – extrémité, (b) extrémité – corps, (c) corps – corps

B.1. Contact extrémité – extrémité (EE)

Les distances minimales entre deux NTC pour un contact de type EE sont données par les équations suivantes :

$$d_t^{EE} = |M_1 M_2| \tag{99}$$

Où M_1 désigne une extrémité du NTC 1 et M_2 une extrémité du NTC 2 et $|.|$ désigne la norme deux.

Les extrémités de chaque NTC étant notées A et B, il faut donc calculer les distances A_1B_2, A_1A_2, A_2B_1 et A_1B_1 et vérifier si l'une d'entre elles vérifie la condition suivante :

$$d_t^{EE} \leq D_{NTC} + d_c \tag{100}$$

Avec D_{NTC} le diamètre du NTC et d_c la distance coupure de l'effet tunnel (égale à 1.4 nm).

Si c'est le cas, alors les points M_1 et M_2 sont les jonctions tunnel. Leurs coordonnées sont connues car générées aléatoirement pendant la création de la microstructure.

B.2. Contacts extrémité – corps et corps – corps

La configuration de contact extrémité – corps est un cas particulier du contact corps – corps, dans lequel une des jonctions tunnel est une extrémité d'un NTC. Dans ce cas, la détermination de la distance minimale est un problème de géométrie tridimensionnel, représenté dans la Figure 91.

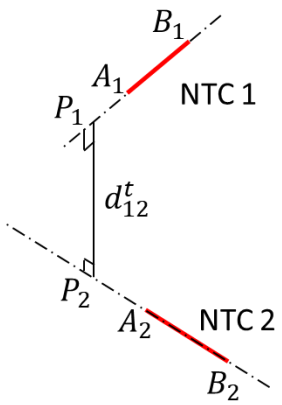


Figure 91 : Distance minimale entre deux NTC

Deux NTC ont pour extrémités respectives (A_1, B_1) et (A_2, B_2). P_1 et P_2 sont les projetés orthogonaux sur les droites portées par les axes de chaque NTC. Le segment $[P_1P_2]$ correspond à la plus courte distance entre les droites (A_1B_1) et (A_2B_2) en tant que perpendiculaire commune aux deux droites. La longueur de ce segment s'obtient avec l'équation (101).

$$P_1P_2 = \frac{\left|\overrightarrow{A_1A_2}.\left(\overrightarrow{d_1} \wedge \overrightarrow{d_2}\right)\right|}{\left\|\overrightarrow{d_1} \wedge \overrightarrow{d_2}\right\|} \tag{101}$$

Avec $\overrightarrow{d_1}$ et $\overrightarrow{d_2}$ les vecteurs directeurs des NTC1 et NTC 2 respectivement.

Les coordonnées des points P_1 et P_2 s'obtient en paramétrant les droites (A_1B_1) et (A_2B_2) :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{NTC\ 1} = \begin{pmatrix} x_{A_1} \\ y_{A_1} \\ z_{A_1} \end{pmatrix} + s\,\overrightarrow{d_1} \tag{102}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{NTC\ 2} = \begin{pmatrix} x_{A_2} \\ y_{A_2} \\ z_{A_2} \end{pmatrix} + t\,\overrightarrow{d_2} \tag{103}$$

Avec s et t des paramètres réels.

Les coordonnées des points P_1 et P_2 s'obtiennent en résolvant le système :

$$\begin{cases} \overrightarrow{P_1P_2}.\overrightarrow{d_1} = 0 \\ \overrightarrow{P_1P_2}.\overrightarrow{d_2} = 0 \end{cases} \tag{104}$$

Les NTC sont considérés comme étant en contact si et seulement si les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\begin{cases} P_1P_2 \leq D_{NTC} + d_c \\ P_1 \in [A_1B_1] \\ P_2 \in [A_2B_2] \end{cases} \tag{105}$$

Les points P_1 et P_2 sont alors des jonctions tunnel.

ANNEXE C : DETERMINATION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE D'UN RESEAU DE NTC

La détermination de la résistance électrique s'obtient par la résolution des équations de courant de Kirchhoff. Ces équations relient le potentiel électrique d'un point aux intensités qui convergent vers ce point via les conductances électriques. Le réseau de NTC est représenté par un réseau équivalent de résistances, constitué des résistances intrinsèques (résistance électrique le long des NTC) et des résistances tunnel (résistance entre deux NTC en contact).

C.1. Résistances intrinsèque et tunnel

Deux contributions principales sont à l'origine de la piézorésistivité des élastomères renforcés par des NTC :

- La résistance intrinsèque des NTC : en raison de leur conductivité électrique élevée, le courant peut passer d'une extrémité à l'autre d'un NTC, ou plus généralement entre deux points appartenant au même NTC. La résistance intrinsèque entre deux points i et j appartenant au même NTC se calcule par :

$$R_{ij}^{I} = \frac{l_{ij}}{\sigma_{NTC} S_{NTC}} \tag{106}$$

Avec σ_{NTC} la conductivité électrique du NTC, S_{NTC} la section transverse du NTC et l_{ij} la longueur entre les deux points i et j. La section du NTC est circulaire et supposée constante tout le long du NTC.

La conductivité électrique des NTC est supposée constante et égale à 10^4 S/m.

- La résistance tunnel : le courant électrique peut également passer entre deux points appartenant à deux NTC voisins à travers l'EPDM, à condition que la distance qui sépare ces deux points soit inférieure à 1.4 nm (distance coupure de l'effet tunnel [24]). La résistance entre deux jonctions tunnel j et k se calcule avec les équations (107) et (108) :

$$R_{jk}^{t} = \frac{8\,\pi h d_{jk}^{t}}{3 S \gamma e^{2}} \exp\left(\gamma d_{jk}^{t}\right) \tag{107}$$

$$\gamma = \frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi} \tag{108}$$

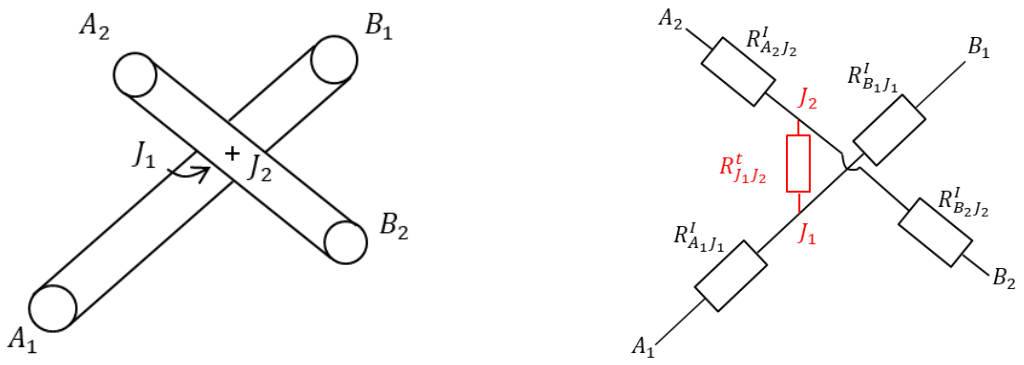
Avec d_{jk}^{t} la distance entre les deux jonctions tunnel j et k, h la constante de Planck, S la section de passage du courant, e la charge élémentaire, m la masse de l'électron et φ la hauteur de la barrière de potentiel. Les valeurs des constantes sont données dans le Tableau 16 [24].

Les constantes utilisées dans le calcul de la résistance tunnel sont données dans le Tableau 16.

$h\ [J.s]$	$e\ [C]$	$m\ [kg]$	$\varphi [J]$
$\mathbf{6.626\ 10^{-34}}$	$1.6\ 10^{-19}$	$9.1\ 10^{-31}$	$1.12\ 10^{-19}$

Tableau 16 : Constantes pour le calcul de la résistance d'effet tunnel

Le schéma ci-dessous montre deux NTC en contact (Figure 92a), aux jonctions tunnel notées J_1 et J_2, ainsi que le schéma électrique équivalent (Figure 92b). La résistance tunnel entre les points J_1 et J_2, notée $R_{J_1J_2}^{t}$ est représentée en rouge et les résistances intrinsèques entre les autres points en noir.



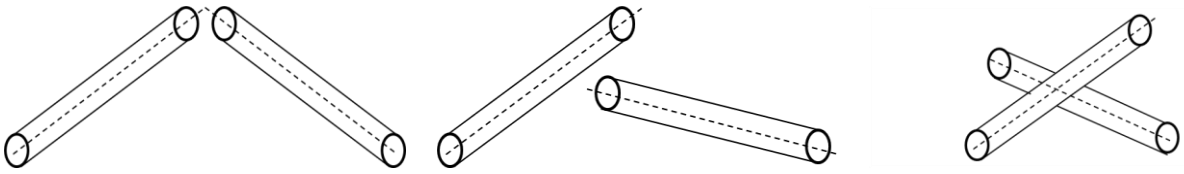
(a) (b)

Figure 92 : (a) Contact entre deux NTC et (b) schéma électrique équivalent

En utilisant le même principe sur l'ensemble du VER, on construit ainsi un réseau de résistances, constitué de résistances intrinsèques et de résistances tunnel. La détermination de chaque résistance fait intervenir la distance entre les deux points qu'elle relie. Il est donc nécessaire de connaitre précisément les positions de chaque extrémité de NTC et de chaque jonction tunnel.

C.2. Détermination des jonctions tunnel

La résolution des équations de Kirchhoff passe par la détermination du potentiel électrique de tous les points de passage du courant électrique. En particulier, les positions des jonctions associées à l'effet tunnel doivent être connues précisément. Les NTC peuvent être en contact selon trois configurations différentes, résumées dans la Figure 93.



(a) (b) (c)

Figure 93 : Les différents contacts entre NTC : (a) extrémité – extrémité, (b) extrémité – corps, (c) corps – corps

Le calcul de la distance minimale entre deux NTC est un problème classique de géométrie tridimensionnelle. Le lecteur se référera à l'annexe B pour le calcul de la distance minimale entre les axes des NTC, ainsi que des coordonnées des jonctions tunnel. Deux NTC sont considérés en contact lorsque la distance qui sépare leur axe respectif (notée d_{NTC}) vérifie la condition suivante :

$$d_{NTC} \leq D_{NTC} + d_c \tag{109}$$

Avec D_{NTC} le diamètre des NTC et d_c la distance de coupure associée à l'effet tunnel.

Lorsqu'un ensemble de NTC en contact entre eux forme un chemin entre les plans $z = 0$ et $z = L$, on parle de chemin conducteur (ou ECP pour *Effective conductive pathway* en anglais). La détermination des jonctions tunnel permet de déterminer les chemins conducteurs à l'intérieur du VER.

La notion de chemin conducteur est ici essentielle car elle permet de réduire significativement les temps de résolution des équations en Kirchhoff. En effet, si un NTC n'appartient pas à un chemin conducteur, il n'est pas pris en compte dans le calcul de la résistance électrique. Par ailleurs, lorsque deux chemins conducteurs de croisent, ils ne forment qu'un seul chemin conducteur.

La détermination de la résistance de chaque chemin conducteur du VER est alors essentielle dans la détermination de la résistance équivalente du VER. Celle-ci se base sur la résolution des équations de Kirchhoff, présentée dans la partie suivante.

C.3. Ecriture des équations de Kirchhoff

La détermination des jonctions tunnel permet la discrétisation spatiale du VER et l'écriture des équations de Kirchhoff. Celles-ci s'écrivent en chaque extrémité des NTC, ainsi qu'aux jonctions tunnel identifiées dans la partie précédente.

$$I_i = \sum_{j=1}^{N_i} \frac{1}{R_{ij}^I}(V_i - V_j) + \sum_{k=1}^{N_t} \frac{1}{R_{ik}^t}(V_i - V_k) \tag{110}$$

Avec R_{ij}^I la résistance intrinsèque entre deux points i et j appartenant au même NTC, I_i la somme des intensités électriques convergeant vers le point i, V_i le potentiel électrique du point i et R_{ik}^t la résistance tunnel entre les jonctions i et k, appartenant à deux NTC différents, à condition que ces jonctions existent.

Dans l'équation (110), N_i désigne le nombre de points reliés électriquement au point i à travers une résistance intrinsèque. N_t désigne le nombre de points reliés électriquement au point i à travers l'effet tunnel.

L'écriture de l'équation (110) pour chaque point du modèle (extrémités de NTC et jonctions tunnel) permet d'aboutir à un système d'équations linéaires, dans lequel les résistances sont connues. Le système linéaire peut alors se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\bar{I} = \bar{\bar{G}}\,\bar{V} \tag{111}$$

Avec $\bar{I}$ le vecteur colonne d'intensité électrique, $\bar{V}$ le vecteur colonne des potentiels électriques et $\bar{\bar{G}}$ la matrice de conductance regroupant les conductances intrinsèque et tunnel. Nous rappelons que les conductances sont définies comme les inverses des résistances.

La matrice $\bar{\bar{G}}$ est essentiellement constituée de zéros. En effet, chaque point du modèle est relié électriquement à trois autres points maximum. Ainsi, chaque ligne de la matrice $\bar{\bar{G}}$ ne contiendra que quatre termes non nuls au maximum, alors que le nombre de points en lesquels les équations de Kirchhoff sont écrites peut être de l'ordre du millier (en raison du nombre élevés de NTC dans la matrice cubique).

C.4. Résolution des équations de Kirchhoff

La résolution du système matriciel (111) nécessite d'imposer des conditions limites de type Dirichlet sur le potentiel électrique. Elles sont représentées sur le schéma suivant.

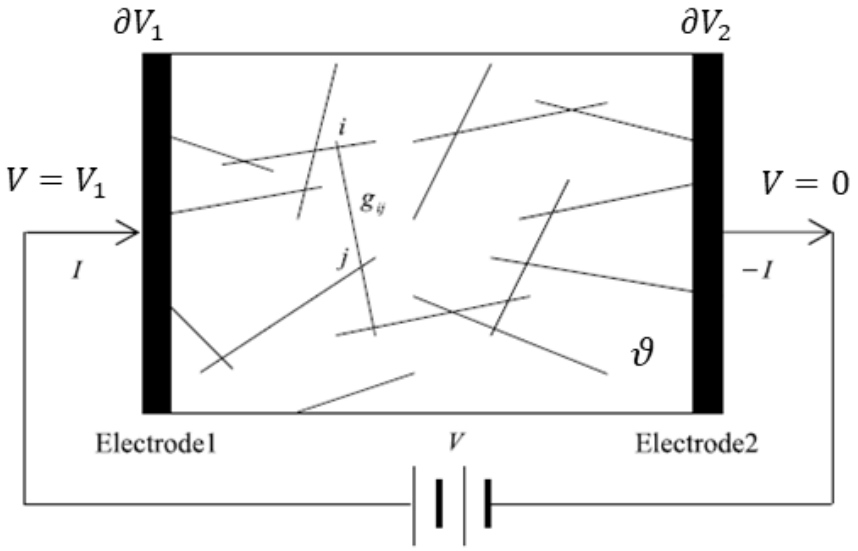


Figure 94 : Conditions limites pour la résolution des équations de Kirchhoff

Notons ∂V_1 l'ensemble des points situés sur l'électrode gauche, c'est-à-dire l'ensemble des points pour lesquels $x = 0$. Notons ∂V_2 l'ensemble des points situés sur l'électrode droite, c'est-à-dire l'ensemble des points pour lesquels $x = L_x$, avec L_x la longueur de la matrice. Notons enfin ϑ l'ensemble des points situés à l'intérieur de la matrice, mais pas sur les frontières ∂V_1 et ∂V_2. Les conditions suivantes sont fixées :

$$\begin{cases} V_i = V_0 \; et \sum_{i=1}^{N_{V_1}} I_i = I \;\; \forall i \in \partial V_1 \\ V_i = 0 \; et \sum_{i=1}^{N_{V_2}} I_i = -I \;\; \forall i \in \partial V_2 \\ \sum_{i=1}^{N_{V_2}} I_i = 0 \;\; \forall i \in \vartheta \end{cases} \tag{112}$$

L'équation matricielle (111) est alors modifiée pour ne prendre en compte que les points appartenant au domaine ϑ. Les conditions limites sur les bords apparaissent en expriment l'intensité convergeante vers les points i situés sur les bords ∂V_1 et ∂V_2 :

$$I = g_{ij}(V_0 - V_j), i \in \partial V_1 \tag{113}$$

$$I = g_{ij} V_j, i \in \partial V_2 \tag{114}$$

Avec j un point appartenant au domaine ϑ relié électriquement au point i par une résistance intrinsèque.

C.5. Vérification avec un exemple simple

Le modèle dans cette annexe est vérifié ici avec un exemple simple. Un chemin conducteur de nanotubes de carbone alignés, séparés par une distance égale à 0.4 nanomètre, sont générés dans la direction z du plan. La distance qui sépare les NTC correspond à la distance minimale de contact, associée aux interactions de Van der Waals. La longueur des NTC est égale à 2 µm, sauf pour le dernier NTC, pour lequel sa longueur est égale à 1 µm (afin qu'il reste à l'intérieur du volume). On détermine la résistance électrique du réseau, entre deux électrodes fictives situées en $z = 0$ et $z = L = 11\ \mu m$. Le réseau conducteur est représenté sur la Figure 95.

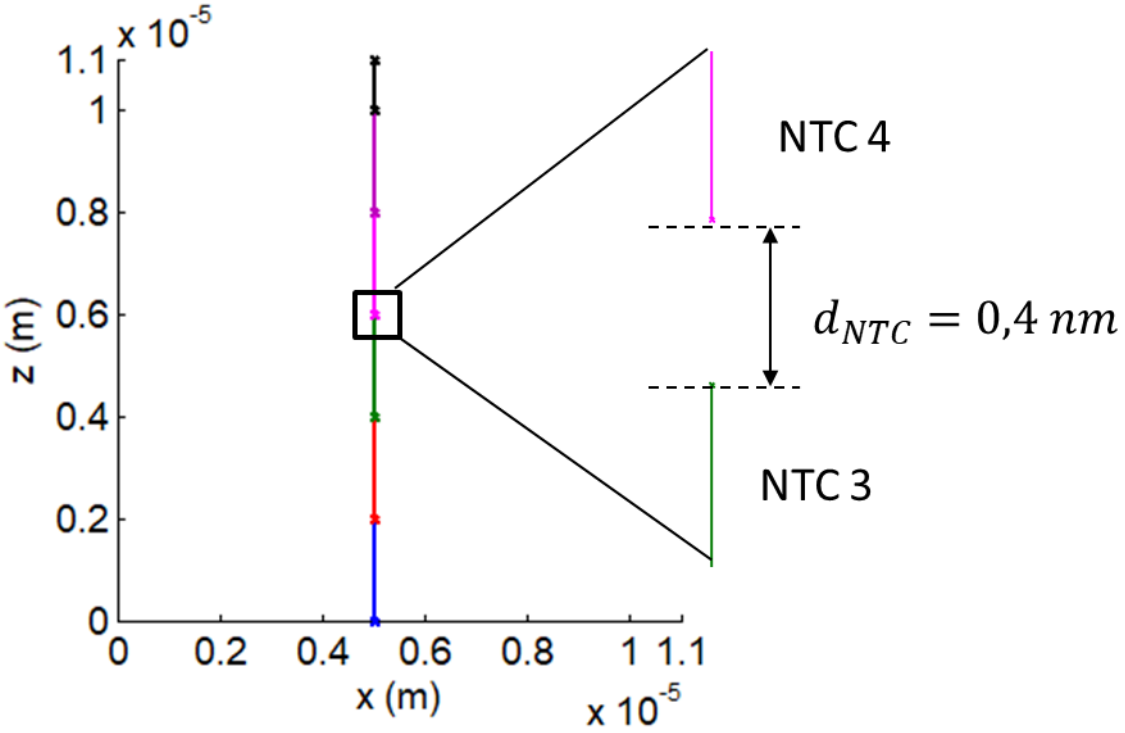


Figure 95 : Microstructure générée pour la vérification des résolutions des équations de Kirchhoff

Dans ce cas simple, les chemins conducteurs de NTC ne se croisent pas et les jonctions tunnel correspondent aux extrémités des NTC.

La matrice de conductance $\bar{\bar{G}}$ s'écrit sous la forme suivante :

$$\bar{\bar{G}} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & 0 & \dots & 0 \\ G_{12} & G_{22} & G_{23} & \ddots & \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 0 \\ & & & \ddots & G_{n-1,n} \\ 0 & \cdots & 0 & G_{n-1,n} & G_{nn} \end{bmatrix} \tag{115}$$

La matrice $\bar{\bar{G}}$ est une matrice creuse et symétrique, de taille n avec n le nombre de points de passage du courant. Dans ce cas simplifié, l'ensemble des points sont uniquement les extrémités des NTC car les jonctions tunnel sont confondues avec les extrémités. Seuls ses coefficients diagonaux et situés juste au-dessus et en-dessous de la diagonale sont différents de 0. En utilisant l'équation (110), les coefficients G_{ij} sont déterminés par :

$$\begin{cases} G_{ii} = \dfrac{1}{R^t_{i,i-1}} + \dfrac{1}{R^I_{i,i-1}} \\ G_{ij} = -G_{ii} \end{cases} \tag{116}$$

L'inversion de la matrice $\bar{\bar{G}}$ permet de déterminer les potentiels électriques de tous les points, en imposant une différence de potentiel égale à 5 Volts entre les surfaces $z = 0$ et $z = L$. Le courant I convergeant vers le point de coordonnée z=0 calculé par l'algorithme est égal à 8.9339 µm. En utilisant la loi d'Ohm, la résistance électrique du chemin de NTC est égale à 560 kΩ.

La microstructure générée étant constituée uniquement de NTC alignés, la résistance électrique peut également être calculée par la somme des résistances intrinsèques des NTC (équation (106)) et des résistances tunnel (équations (107) et (108)). La résistance tunnel est la même pour tous les contacts entre NTC car la distance entre eux est la même (égale à 0.4 nm). La résistance tunnel résultante, calculée par les équations (107) et (108) est égale à 90.93 Ω. La résistance intrinsèque est la même pour tous les NTC, sauf pour le dernier NTC qui a une longueur inférieure aux autres. Les résistances intrinsèques de chaque NTC sont données dans le Tableau 17.

NTC	1	2	3	4	5	6
$\boldsymbol{R_i}$ $(\boldsymbol{k\Omega})$	101.9	101.9	101.9	101.9	101.9	50.7

Tableau 17 : Résistances intrinsèques de chaque NTC généré

La résistance totale du réseau de NTC est la somme de toutes les résistances intrinsèques et tunnel, soit égale à 560 kΩ. On retrouve bien le résultat donné par l'algorithme de résolution basé sur les équations de Kirchhoff.

Dans le chapitre 4, cet algorithme est utilisé pour calculer des résistances de NTC se croisant en de nombreux points. Le calcul direct de la résistance électrique est impossible dans ce cas car la résistance électrique globale est la combinaison de résistances en série et d'autres en parallèle. Il est alors nécessaire d'écrire les équations de Kirchhoff, qui relient les potentiels et les intensités convergentes vers chaque point (extrémité et jonction tunnel). L'algorithme proposé est ainsi adapté pour réaliser ces calculs.

ANNEXE D : CALCUL DES DEPLACEMENTS DES NTC EN UTILISANT L'HYPOTHESE DE DECOUPLAGE MATRICE/NTC

Cette annexe détaille le calcul des déplacements des NTC à partir des déplacements nodaux obtenus par le code LS-Dyna en utilisant l'hypothèse de découplage matrice/NTC introduite dans la partie 4.2.1. Le NTC dont on souhaite connaitre les déplacements dans l'espace est localisé virtuellement à l'intérieur d'un élément hexaédrique (en rouge sur la Figure 96a) du volume simulé. Le NTC est défini par les coordonnées de son centre (x_c, y_c, z_c) et ses orientations initiales dans l'espace :

- L'angle θ, appelé angle polaire, qui définit l'angle (orienté) entre l'axe x du repère et l'axe du NTC.
- L'angle ϕ, appelé angle azimutal, qui désigne l'angle orienté entre l'axe z du repère et l'axe du NTC.

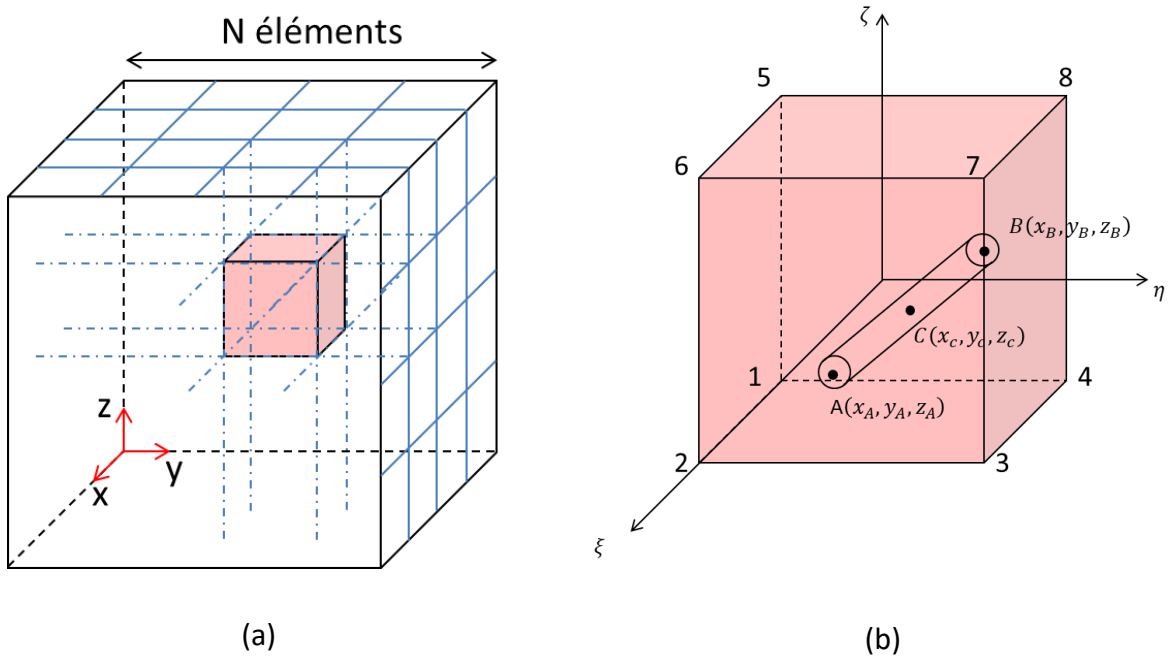


Figure 96 : (a) Maillage d'un volume cubique et élément dans lequel se situe le NTC (en rouge) ; (b) vue zoomée de l'élément et du NTC

Le volume est maillé avec des éléments hexaédriques à huit nœuds à interpolation du premier ordre. Notons N le nombre d'éléments selon les trois directions x, y et z. Le maillage du cube contient donc N^3 éléments de référence.

Annexe D

Les coordonnées des nœuds 1 à 8 de l'élément de référence dans le repère (ξ, η, ζ) sont données dans le Tableau 18.

Nœud	ξ	η	ζ
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	1	1	-1
4	-1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	1	1	1
8	-1	1	1

Tableau 18 : Coordonnées des nœuds de l'élément

Les fonctions de forme de cet élément N_i sont données par [85] :

$$
\begin{aligned}
N_1 &= \frac{1}{8} a_2 b_2 c_2 \\
N_2 &= \frac{1}{8} a_1 b_2 c_2 \\
N_3 &= \frac{1}{8} a_1 b_1 c_2 \\
N_4 &= \frac{1}{8} a_2 b_1 c_2 \\
N_5 &= \frac{1}{8} a_2 b_2 c_1 \\
N_6 &= \frac{1}{8} a_1 b_2 c_1 \\
N_7 &= \frac{1}{8} a_1 b_1 c_1 \\
N_8 &= \frac{1}{8} a_2 b_1 c_1
\end{aligned}
\tag{117}
$$

Avec :

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 + \xi \\ a_2 &= 1 - \xi \\ b_1 &= 1 + \eta \\ b_2 &= 1 - \eta \\ c_1 &= 1 + \zeta \\ c_2 &= 1 - \zeta \end{aligned} \tag{118}$$

Une simulation réalisée avec le code éléments finis LS-Dyna permet de connaitre les déplacements de chaque nœud du maillage. Le volume simulé représente ici le composite dans sa globalité. Il n'y a donc pas de NTC à l'intérieur du volume. La loi de comportement du matériau est une loi de type hyperélastique *MAT_181 : SIMPLIFIED_RUBBER/FOAM, définie par les courbes $\sigma - \varepsilon$ obtenues pendant la campagne expérimentale.

A la fin de la simulation, les déplacements u, v et w de chaque nœud du maillage sont extraits pour chaque temps et sauvegardés dans le fichier *nodout* créé par LS-Dyna. On trouve également dans ce fichier les numéros des nœuds ainsi que leur coordonnée pour différents temps de la simulation. Il suffit de créer une entité contenant tous les nœuds dont on souhaite connaitre les déplacements et d'utiliser la carte *HISTORY_NODE_SET pour effectuer l'enregistrement dans le fichier *nodout*.

Afin de calculer les déplacements du NTC, il est nécessaire de déterminer dans quel élément du maillage est situé le NTC. Les hypothèses suivantes sont faites :

- Le NTC appartient à un élément si son centre est situé à l'intérieur de l'élément. Il est possible que si le maillage est suffisamment fin, le NTC chevauche plusieurs éléments.

- La longueur du NTC reste constante sous l'influence de la déformation, en raison de la grande rigidité des NTC devant celle de la matrice. Cette hypothèse implique que soit les déplacements des extrémités sont les mêmes que ceux du centre (le NTC est donc translaté sous l'influence de la déformation), soit que les orientations du NTC changent sous l'influence de la déformation. Dans la réalité, on observe une réorientation des NTC dans la matrice élastomère. Nous conserverons donc la possibilité que les NTC subissent une rotation autour des axes x et z du plan sous l'influence de la déformation de la matrice.

Après avoir déterminé à quel élément appartient un NTC, nous pouvons calculer ces déplacements en fonction des déplacements nodaux de l'élément. Pour cela, nous déterminons le changement de repère entre le repère global (x, y, z) et celui de l'élément de référence (ξ, η, ζ).

$$\begin{cases} x(\xi,\eta,\zeta) =< N_1(\xi,\eta,\zeta) \dots N_8(\xi,\eta,\zeta) > \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_8 \end{pmatrix} \\ y(\xi,\eta,\zeta) =< N_1(\xi,\eta,\zeta) \dots N_8(\xi,\eta,\zeta) > \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_8 \end{pmatrix} \\ z(\xi,\eta,\zeta) =< N_1(\xi,\eta,\zeta) \dots N_8(\xi,\eta,\zeta) > \begin{pmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_8 \end{pmatrix} \end{cases} \tag{119}$$

Avec (x_i, y_i, z_i) les coordonnées du nœud i dans le repère (x, y, z).

Le calcul des coordonnées des points A et B après déformation, notées respectivement $(x'_A,\ y'_A, z'_A)$ et $(x'_B,\ y'_B, z'_B)$ se fait alors en deux temps. Tout d'abord, on calcule leurs coordonnées en considérant que les déplacements du NTC sont identiques à ceux de la matrice. Les déplacements du point A s'expriment alors à partir des fonctions d'interpolation N_i (équation (117)) et des déplacements nodaux (u_i, v_i, w_i) :

$$\begin{aligned} u_A = u(x_A, y_A, z_A) &= \sum_{i=1}^{8} N_i(x_A, y_A, z_A)\, u_i \\ v_A = v(x_A, y_A, z_A) &= \sum_{i=1}^{8} N_i(x_A, y_A, z_A)\, v_i \\ w_A = w(x_A, y_A, z_A) &= \sum_{i=1}^{8} N_i(x_A, y_A, z_A)\, w_i \end{aligned} \tag{120}$$

Les déplacements du point B s'obtiennent avec les mêmes équations.

Les coordonnées du point A après déformation s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} x'_A &= x_A + u_A \\ y'_A &= y_A + v_A \\ z'_A &= z_A + w_A \end{aligned} \tag{121}$$

De même pour le point B :

$$\begin{aligned} x'_B &= x_B + u_B \\ y'_B &= y_B + v_B \end{aligned} \tag{122}$$

$$z'_B = z_B + w_B$$

Les coordonnées du centre du NTC après déformation s'obtiennent donc par :

$$\begin{aligned} x'_C &= \frac{1}{2}(x'_A + x'_B) \\ y'_C &= \frac{1}{2}(y'_A + y'_B) \\ z'_C &= \frac{1}{2}(z'_A + z'_B) \end{aligned} \tag{123}$$

En utilisant le système de coordonnées sphériques, les orientations du NTC après déformation, définies par les angles θ' et ϕ', s'écrivent :

$$\theta' = \arctan\left(\frac{y'_B - y'_A}{x'_B - x'_A}\right) \tag{124}$$

$$\phi' = \arctan\left(\frac{z'_B - z'_A}{L'}\right) \tag{125}$$

Avec L' la norme du vecteur $\overrightarrow{A'B'}$, défini avec les coordonnées des points A et B après déformation données par les équations (121) et (122).

Il est important de noter qu'à cette étape, la longueur du NTC après déformation notée L' est différente de la longueur initiale car nous avons considéré que le NTC se déforme de la même manière que la matrice.

Afin de prendre en compte l'hypothèse de grande rigidité du NTC par rapport à la matrice, il est nécessaire de recalculer les coordonnées des points A' et B'. Les coordonnées du point A' s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} x'_A &= x'_C - \frac{L_{NTC}}{2}\cos\theta'\sin\phi' \\ y'_A &= y'_C - \frac{L_{NTC}}{2}\sin\theta'\sin\phi' \\ z'_A &= z'_C - \frac{L_{NTC}}{2}cos\phi' \end{aligned} \tag{126}$$

De même pour le point B' :

$$x'_B = x'_C + \frac{L_{NTC}}{2}\cos\theta'\sin\phi'$$
$$y'_B = y'_C + \frac{L_{NTC}}{2}\sin\theta'\sin\phi' \qquad (127)$$
$$z'_B = z'_C + \frac{L_{NTC}}{2}cos\phi'$$

Avec θ' et ϕ' les angles définissant les orientations des NTC par rapport aux axes x et z respectivement, donnés par les équations (124) et (125) et L_{NTC} la longueur du NTC avant déformation.

Les coordonnées des points A' et B' calculées par les équations (126) et (127) pour chaque NTC du volume définissent alors un nouveau réseau conducteur, modifié par rapport au réseau initial, dont on peut à nouveau calculer la résistance électrique.

Le calcul présenté ici ne nécessite aucune hypothèse sur la nature du chargement (quasi-statique et dynamique). Les conditions limites imposées au volume peuvent être modifiées afin de simuler le comportement sous l'influence d'une compression quasi-statique ou dynamique. Le calcul précédent est donc valable dans le domaine des grandes déformations et des grandes vitesses de déformation.

Nicolas PENVERN

Comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone

Résumé :

L'objectif de la thèse est de caractériser et modéliser le comportement piézorésistif de composites à matrice élastomère renforcée par des nanotubes de carbone (NTC) en compression quasi-statique et dynamique. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet CLEBER, associant le laboratoire de mécanique Gabriel Lamé et l'entreprise ATCOM Télémétrie. Il s'agit notamment d'identifier les mécanismes microstructuraux à l'origine de la piézorésistivité de tels composites. Une augmentation de la résistance électrique est observée pendant les essais de compression quasi-statique. Cette augmentation est associée à une réorientation du réseau de NTC durant l'essai, conduisant à une augmentation de la distance entre NTC. Par ailleurs, une corrélation entre la fraction massique en nanotubes de carbone et la sensibilité électrique des composites a été établie. Des essais de compression dynamiques ont été réalisés sur un banc de barres de Hopkinson. Les vitesses de déformation élevées utilisées dans ces essais sont à l'origine d'un endommagement des composites, caractérisé par une augmentation de la résistance électrique et une diminution de la rigidité. Pour modéliser le comportement piézorésistif, le réseau conducteur de nanotubes de carbone est modélisé par un réseau équivalent de résistances. La modification du réseau conducteur est déterminée à partir de simulations par éléments finis avec le logiciel LS-Dyna, en utilisant une hypothèse de découplage entre la matrice et les nanotubes de carbone.

Mots clés : Composites, élastomères, nanotubes de carbone, piézorésistivité, endommagement

Piezoresistive behavior of carbon nanotubes elastomeric composites

Summary:

The objectives of the thesis are to characterize and model the piezoresistive behavior of carbon nanotubes elastomeric composites under quasi-static and dynamic compression. This work was supported by the CLEBER project partners: the Gabriel Lamé laboratory and ATCOM Télémétrie. In particular, we have sought the microstructural mechanisms at the origin of the piezoresistive behavior of such composites. An increase of the electrical resistance was observed under quasi-static compression forces. This behavior is attributed to reorientations of the CNT network during the test, leading to an increase of the distances between CNT. Furthermore, the carbon nanotube weight fraction was related to the electrical sensitivity of the composites. Dynamic compression tests were carried out on a Split Hopkinson Pressure Bars apparatus. High strain rates in these tests cause damage of the composites, characterized by a dramatic increase in the electrical resistance and a loss in the elastic modulus. To model the piezoresistive behavior, the carbon nanotube network is described by a resistor network representation. The change of the conductive network, i.e. movements of carbon nanotubes, is determined using simulations on the LS-Dyna finite element code. A decoupling hypothesis between the matrix and the carbon nanotubes is used to compute the displacements of the carbon nanotubes.

Keywords: Composites, elastomers, carbon nanotubes, piezoresistivity, damage

Laboratoire Gabriel LaMé – Université d'Orléans

63 Av. de Lattre de Tassigny, 18000 Bourges