



HAL
open science

Analyse comparative de la distribution en taille des défauts sur fibre de verre par AFM et traction sur fil

G. Foray, Mohamed R'Mili, Armel Descamps-Mandine

► To cite this version:

G. Foray, Mohamed R'Mili, Armel Descamps-Mandine. Analyse comparative de la distribution en taille des défauts sur fibre de verre par AFM et traction sur fil. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.184. hal-00597758

HAL Id: hal-00597758

<https://hal.science/hal-00597758>

Submitted on 1 Jun 2011

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.

Analyse comparative de la distribution en taille des défauts sur fibre de verre par AFM et traction sur fil

Comparative fiber defect size distribution analysis by AFM and bundle tensile test

G. Foray¹, M. R'Mili¹ et A. Descamps-mandine¹

¹ : Mateis

INSA-Lyon, Université de Lyon, 7 av. J Capelle – F – 69621 VILLEURBANNECEDEX
e-mail : genevieve.foray@insa-lyon.fr, m.rmili@insa-lyon.fr, armel.descamps@insa-lyon.fr,

Résumé

Dans le domaine du bâtiment et de l'aéronautique le développement de composite thermo-structurés impose une connaissance fine des propriétés statistiques de chaque composant et en particulier des fibres. Nous proposons dans cette étude de coupler systématiquement un essai de caractérisation en traction sur fil et de l'imagerie par Microscopie à Force Atomique (AFM). Les méthodologies d'analyses d'images sont revisitées en détails pour minimiser les erreurs de traitement numériques induites par les corrections de diamètre. Une technique innovante est ainsi proposée, l'analyse des dérivées de l'image rend compte avec finesse du diamètre du défaut, et de la distance au plus proche voisin. Cette technique permet notamment de comparer sans artefact des fibres de diamètres différents. Trois nuances de fibres de verre AR sont ainsi étudiées. La fibre HP, a une taille de défaut centrée sur 80nm associée à une contrainte à la rupture de 1400 MPa et un module de Weibull de 10. La fibre HD a par contre une taille de défaut centrée sur 600nm, associée à une contrainte à rupture de 900MPa, et un module de Weibull de 5. L'analyse des images AFM tout comme les essais mécaniques sur fil donnent des résultats cohérents de distribution en taille des défauts.

Abstract

Taylor design of building materials required an accurate statistical knowledge of each material within the composite formulation. Fiber properties are nevertheless investigated for target properties such as adhesion and crack propagation. This study focused on statistical glass fiber strength analysis associated to statistical AFM image analysis. Image analysis process are reviewed so as to minimize numerical drawback due to fiber diameter correction. Accurate diameter distribution and neighbor distance distribution was gained with the error image analysis procedure. Three glass fiber types are studied. HP fiber, has a defect size centered on 80nm, a failure strength of 1400 MPa, and a Weibull modulus of 10. HD fiber, has a defect size centered on 600nm, a failure strength of 900 MPa, and a Weibull modulus of 5. AFM image analysis and mechanical analysis are complementary means of measurement of defect size distribution.

Mots Clés : traction sur fil, AFM, caractérisation mécanique, microstructure, distribution statistique, ,

Keywords : fibre bundle, AFM, mechanical characterization, microstructure analysis, statistically distribution

1. Introduction

La littérature scientifique propose des articles de revue sur les propriétés des composites, des matrices utilisées et des renforts associés. En ce qui concerne, la partie fibre les données mécaniques font références à des articles [1,2] qui s'attachent rarement à une caractérisation mécanique statistique en termes de déformation. La norme européenne a récemment évolué en ce sens et proposé de mesurer les propriétés à la rupture sur fil, échantillon statistiquement plus représentatif qu'un monofilament sans toutefois recommander d'analyse microstructurale des faciès [3]. La topographie de surface des fibres et la taille des défauts initiant la rupture sont peu détaillés essentiellement par manque de temps et d'outils adéquats. Pourtant ses éléments sont déterminants pour l'adhésion fibre matrice, la propagation de la fissuration, et in fine la durabilité en service du composite. Certains résultats de caractérisation de surfaces obtenues par Microscopie à Force Atomique 'AFM' semblent indiquer que cette technique pourrait apporter des informations topographiques [3,4] avec une résolution de l'ordre du nanomètre [5]. Gao et son équipe ont déjà

publiés des éléments en utilisant l'AFM comme un nano-indenteur / imageur [6]. Leurs mesures montrent une relation forte entre propriétés mécaniques, et enzymage de la fibre existe, et que les défauts caractéristiques ont une taille de 50 à 180nm. D'autres équipes utilisent l'AFM pour des mesures de module in vivo en parallèle à des essais de vieillissement accélérés. Les résultats indiquent que seules les fibres dont l'enzymage inclus des particules de SiO₂, conservent une taille de défauts stable au cours des cycles de durabilité ; elles sont donc susceptibles d'avoir des propriétés mécaniques durables [7]. Dans l'étude présentée ici, l'objectif est d'établir une courbe maîtresse de la distribution en taille des défauts par une approche mécanique (essai de traction sur fil avec une longueur utile de 60mm) [8] et de la confronter à celle obtenue par une approche microstructurale (caractérisation de surface par AFM).

2. Matériaux

Les fibres de verre AR (Owens Corning) ont une composition chimique classique (SiO₂ 65.2 /ZrO₂ 13.1/NaO 10.8/CaO 3.4/TiO₂ 5.5/K₂O 2.1). Trois produits commerciaux pour composites cimentaires sont étudiés, les HD (fibres hautes dispersion) les HP (fibres hautes performances) et les HM (fibre pour panneaux ciment/fibre). Les renforts diffèrent par leur enzymage, leur coating, leur cohésion et les caractéristiques géométriques et mécaniques du fil (Tab1.).

	HP	HD	HM
Contrainte à rupture (MPa)	700	700	850
module (GPa)	27	27	6
Enzymage/coating	Epoxy	Ether de cellulose	Polypropylène
Fibre	Verre AR, Fil section elliptique	Verre AR, fil sans cohésion	Verre AR Fil section elliptique

Tab. 1. Caractéristiques des fibres

3. Techniques expérimentales et analyse des résultats

3.1. Essai de traction sur fil et AFM

Les essais de traction sur fil pilotés en vitesse ($\dot{\epsilon} = 0,003s^{-1}$) sont réalisés à 20° C_60%HR, avec une machine d'essai pneumatique et une cellule de force de 500 N. Un dispositif expérimental [8] permet la mesure fine des déformations sur une longueur utile conséquente (Fig. 1.)

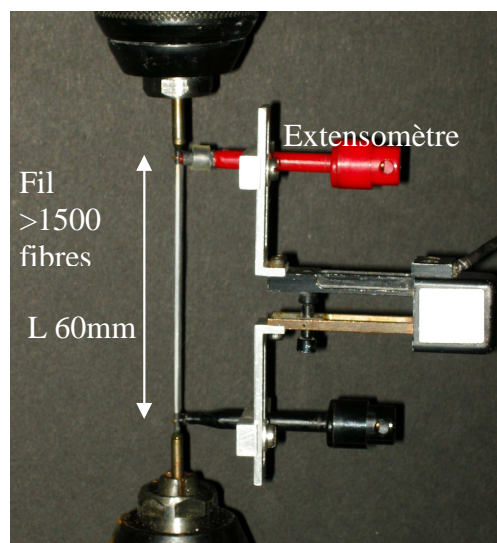


Fig. 1. Essai de traction sur mèche de verre, composé de centaines de fibres et dispositif de mesure de la déformation

Des caractérisations par microscopie optique (Fig 2a.) et par microscopie environnementale à balayage (Fig 2b.) sont réalisées sur les faciès de rupture.

La caractérisation de la topographie de la surface des fibres est effectuée avec un AFM Di3100 couplé à une électronique Nanoscope V (Bruker AXS). L'acquisition est faite en mode contact intermittents avec une vitesse inférieure à 20 $\mu\text{m/s}$, sans aucune préparation de surface de l'échantillon. Un protocole spécifique est développé en asservissant le repositionnement de la platine de balayage xy pour avoir une stabilité et une répétabilité des images. Trois modes d'imageries sont étudiées (non traitée, traitée, image dérivée) les données sont ensuite analysées avec le logiciel SPIP (Image Metrology). Ce module de mesure dédié aux pores et aux particules analyse après seuillage chaque phase du matériau (dans notre cas les défauts) et rends des données tels que la distribution en taille, la distance aux voisins, la distribution en profondeur du défaut (lorsqu'elle est disponible).

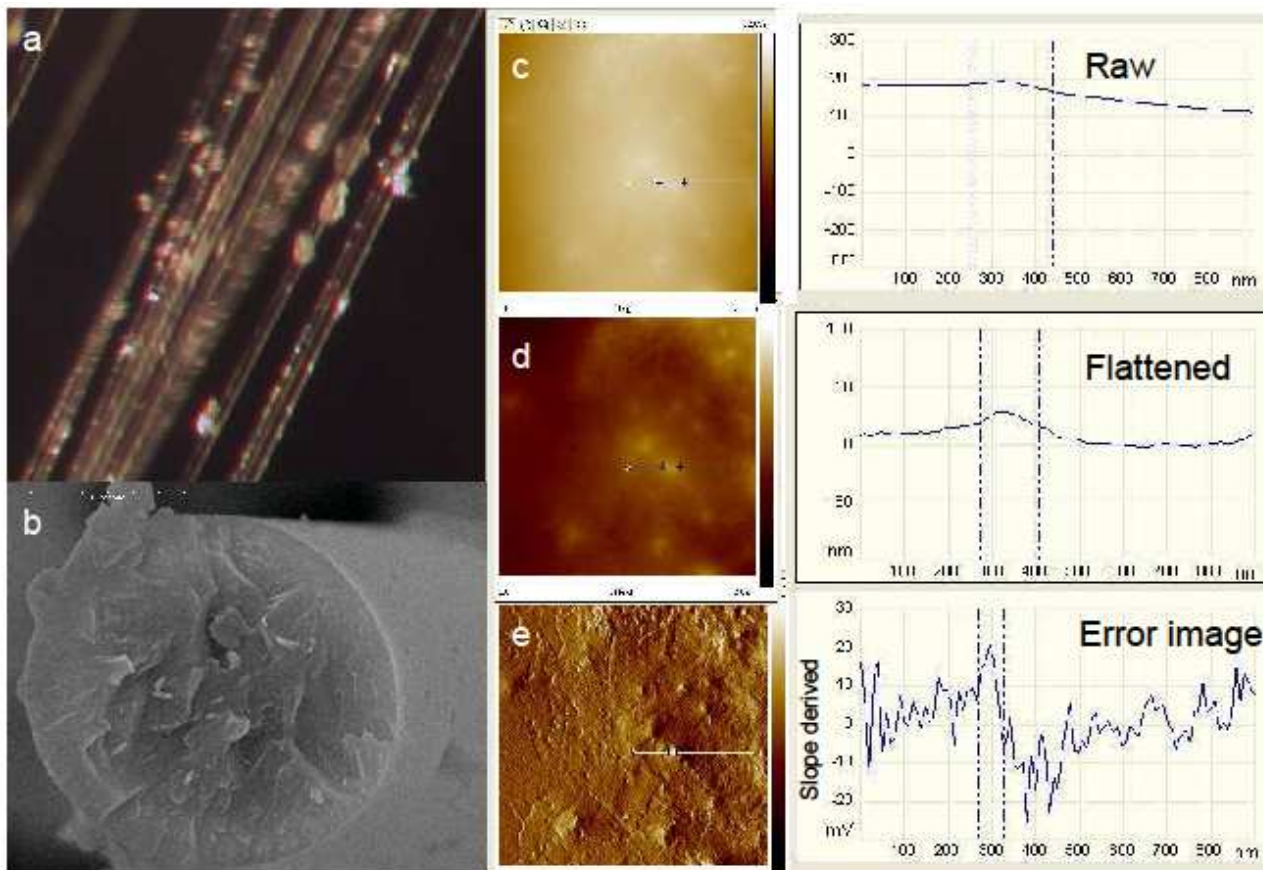


Fig. 2. Fibre HD : a. microscopie optique, b. Microscopie Electronique à Balayage, c. image AFM non traitée, d. image AFM traitée, image AFM 'dérivée'

Sur une zone représentative, une particule est isolée puis caractérisée en taille avec les trois modes d'imagerie proposés (non traitée, traitée, image dérivée).

L'aperçu des images non traitées (Fig. 2c.) semble visuellement peu propice à l'analyse, toutefois un défaut de profondeur 100nm et de diamètre 200nm est bien mis en évidence sur le graphique et mesuré.

Le premier traitement numérique proposé consiste à appliquer et calculer sur chaque ligne de mesure un polynôme d'ordre 2 pour prendre en compte et annuler la courbure réelle de la fibre (Fig 2d.). Ce traitement permet de mettre en évidence les très petit défauts, mais a plusieurs conséquences négatives : (i) les défauts dont l'axe est parallèle à la fibre sont étirés, (ii) la distance aux voisins augmente, (iii) les défauts subissent une déformation en tonneau (le diamètre augmente, et la hauteur diminue). Les mensurations du défaut étudié sur image traitée sont cette fois ci :

profondeur 40nm, diamètre 100nm et confirment donc les conséquences négatives supposées. Ces artefacts de mesure dépendent très fortement du diamètre de la fibre.

Le second traitement proposé consiste en mode point à calculer l'erreur par rapport à la consigne, c'est-à-dire la force appliquée. Ce traitement sera ici appelé image dérivée, l'image obtenue peut être qualifiée comme une vue de dessus de l'échantillon (Fig2.e.). Qualitativement l'image dérivée indique la présence d'objets en creux (rayures, sillons, cuvettes, contrastes sombres) et d'objets en reliefs (îlots, récifs, contrastes clairs). Quantitativement, la dimension de l'objet est mesurée à partir de son ombre portée (balayage aller et retour), ce qui conduit ici à une mesure de 80nm pour la particule de l'image (Fig. 2d.). Les images (Fig 2c – 2 e.) permettent de faire un lien entre information et mesure. Travailler sur une image dérivée conduit à une mesure précise de la taille de défaut, sans artefact lié au diamètre de la fibre, en contre partie la donnée sur la hauteur du défaut n'est pas disponible.

3.2.Essai mécanique, analyse statistique

En utilisant les principes de répartition uniforme de la charge entre fibres parallèles actives lors d'un essai de traction sur mèche [10] et la fonction de distribution de Weibull [11], il est possible de déterminer la distribution des résistances pour la population de fibres étudiée.

Dans le cas des fibres fragiles et en particulier des fibres céramiques, une analyse de Weibull à 2 paramètres (m, σ_ℓ) décrit la distribution statistique en contrainte.

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_\ell}\right)^m\right] \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec respectivement σ_ℓ : un paramètre d'échelle pour une longueur utile 1, m : le module de, et F : la probabilité de rupture. Une expression analytique simple (Eq. 2) permet d'exprimer les paramètres Weibull en fonction de la résistance moyenne " $\langle\sigma\rangle$ " et de l'écart type " s_σ "

$$\langle\sigma\rangle = \sigma_\ell \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad \text{et} \quad s_\sigma = \langle\sigma\rangle \sqrt{\frac{\Gamma(1 + 2/m)}{\Gamma^2(1 + 1/m)} - 1} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec $\Gamma(\cdot)$ la fonction gamma.

Dans le cas d'un essai sur fil, les descripteurs contrainte et déformation sont liés par la loi de Hooke $\sigma = E\varepsilon$, (avec E module de Young de la fibre). Une approche par des courbes charge – déformation (" $P - \varepsilon$ ") peut donc également conduire à la détermination des paramètres de Weibull [9-12,17]. Lorsque le nombre de monofilaments composant la mèche est conséquent (> 1000), il est possible de définir une probabilité de survie des fibres $S(\varepsilon)$ comme le ratio à une déformation donnée du nombre de fibres survivantes $N(\varepsilon)$ sur le nombre de fibres initial N .

$$S(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{N} = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\ell}\right)^m\right] \quad \text{et} \quad 0 \leq S(\varepsilon) \leq 1 \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec ε_ℓ le paramètre d'échelle associé à une probabilité de survie de 0.37. En prenant deux fois le logarithme de l'équation 3 et une approximation par les moindres carré, l'équation obtenue est l'équation d'une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine $-mLn\varepsilon$, lorsque l'axe des abscisses est $Ln\varepsilon$. Cette méthode graphique à l'avantage de la simplicité, par contre elle impose 'd'oublier' environ 15% des valeurs expérimentales pour s'affranchir des logarithmes de zéro et de un.

Lorsque le protocole expérimental garanti avec rigueur les mesures de déformations [12-19], les essais de tractions sur fil permettent donc pour un nombre réduit d'expériences de caractériser finement la distribution des contraintes à la rupture des fibres. La relation charge "P" pour une déformation ε fixée est donnée par l'équation (Eq. 4) et la probabilité de survie par l'équation (Eq.5)

$$P = N_o A E \varepsilon S(\varepsilon) = \mathfrak{R}_o \varepsilon S(\varepsilon) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$S(\varepsilon) = \frac{\mathfrak{R}(\varepsilon)}{\mathfrak{R}_o} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec \mathfrak{R}_o la pente initiale de la courbe "P – ε " et $\mathfrak{R}(\varepsilon) = \frac{l}{C} = \frac{l}{u/P} = \frac{P}{\varepsilon}$, la pente du segment reliant

l'origine au point courant de la courbe "P – ε ".

Dans cette étude nous utilisons par conséquent les courbes de probabilité de survie "S – ε " pour comparer les fibres et déterminer par une analyse des moindres carrés la distribution en taille des défauts. Une double dérivée nous conduit à l'expression [Eq. 6] de densité de distribution de défauts [18,22].

$$g(a) = \frac{\partial F}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial a} = -\frac{1}{2} \frac{K_{IC}}{Y a^{3/2}} f(a) = -\left(\frac{m}{2a}\right) \left(\frac{a_\ell}{a}\right)^{\frac{m}{2}} \exp\left[-\left(\frac{a_\ell}{a}\right)^{\frac{m}{2}}\right] \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec $a_\ell = a(\sigma_\ell)$ le défaut critique associée à une contrainte σ_ℓ et $K_{IC}=0.75$ valeur critique du facteur d'intensité de contrainte pour une fibre de verre [21] et $Y=1.27$ un facteur géométrique fonction de la géométrie du défaut et de sa localisation [19].

Une autre voie pour obtenir une densité de distribution de défauts consiste à utiliser une loi normale. Les données d'entrée sont alors limitées à l'écart type " S_σ " et la taille moyenne de défaut nommée " μ " pour éviter toute confusion.

$$g_N(a) = \frac{1}{S_\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{a-\mu}{S_\sigma \sqrt{2}}\right)^2\right] \quad (\text{Eq. 7})$$

4. Résultats et discussion

4.1 Essai de traction sur fil

Seuls les résultats mécaniques des fils HD et HP sont présentés ici. Les formes des courbes sont similaires (Fig 3.), toutefois la fibre HD à une charge à la rupture de 300N, deux fois supérieure à celle mesurées sur la fibre HP (150N). Toutefois cette analyse en force à peu de sens puisque l'échantillonnage n'impose aucune contrainte sur le nombre de monofilaments qui compose chaque mèche. Par contre, l'analyse des déformations est juste et indique des valeurs au pic de 1.0% pour HD (*i.e.* $\sigma_{\max} = E\varepsilon_{\max} = 720\text{MPa}$) et HP 1.8% (*i.e.* $\sigma_{\max} = 1300\text{MPa}$), soit un comportement plus performant du fil HP.

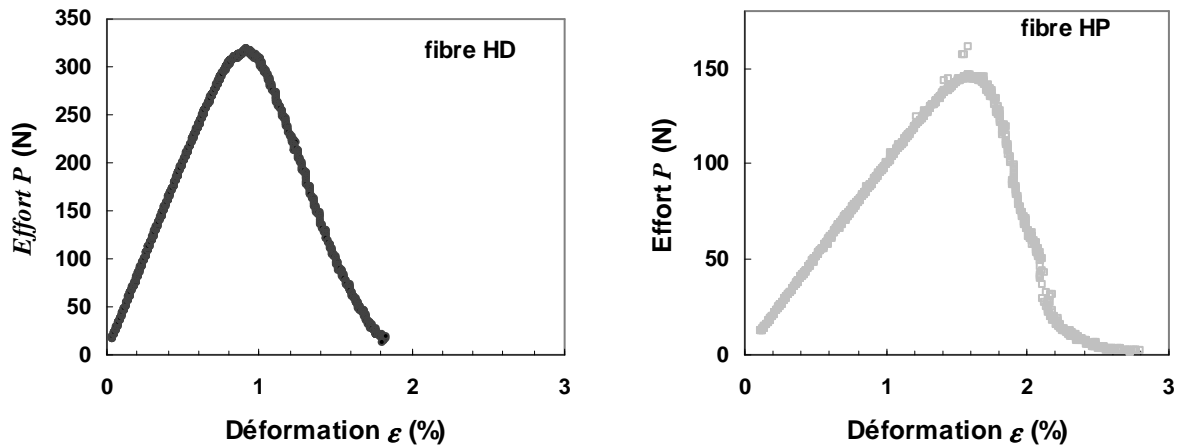


Fig. 3. Courbes effort déformation fibres HD et fibres HP

Pour permettre une exploitation fine, l'axe des ordonnées (Fig 4.) est exprimé en probabilité de survie et deux analyses numériques sont proposées à gauche une analyse non linéaire des données expérimentales et à droite une régression linéaire dans le diagramme de Weibull. Sur le graphe de gauche, la ligne horizontale pointillée correspond à une probabilité de survie proche de 0.5, et donne une idée fiable du niveau de la déformation et de la contrainte moyenne à la rupture. 1,18% soit 850MPa pour HD, 1,92% soit 1400MPa pour HP, la différence de performance en faveur de HP est confirmée par l'essai mécanique, sans nécessité de mesurer le diamètre du fil ou le nombre de fibres étudiées. Cette facilité d'analyse comparative devrait rencontrer des applications notamment pour la caractérisation de renforts recyclés ou bio-sourcés variables en diamètre, qui s'imposent peu à peu sur le marché des composites.

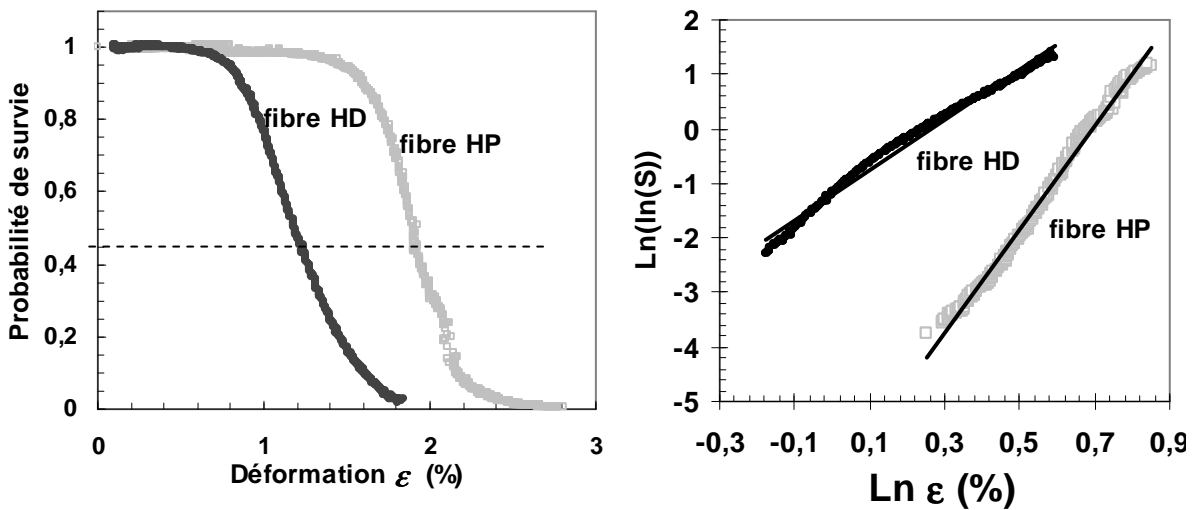


Fig. 4. Essai de traction sur fil, analyse non linéaire et régression linéaire dans le diagramme de Weibull

Méthode	HD				HP			
	Médiane $\sigma_{0,5}$ (MPa)	Module Weibull M	moyenne $\langle \sigma \rangle$ (MPa)	Ecart type S_σ (MPa)	Médiane $\sigma_{0,5}$ (MPa)	Module Weibull m	moyenne $\langle \sigma \rangle$ (MPa)	Ecart type S_σ (MPa)
Non linéaire	855	4.8	876	208	1375	9.6	1363	165
Graphique	-	4.6	855	211	-	9.0	1378	183

Tab. II. Analyse non linéaire et régression linéaire dans le diagramme de Weibull pour les fils HD et HP

4.2 Distribution en taille des défauts issus de l'analyse mécanique

La fibre HD est caractérisée par un module de Weibull de 5 deux fois plus faible que celui de la fibre HP (Tab II.), par conséquent la distribution en taille des défauts du fil HD sera très étendue. Les résultats exploités en utilisant la loi de Weibull indiquent une taille moyenne de défauts de 470 nm pour HD et de 170 nm pour HP.

Une approche statistique différente, toujours fondée sur un traitement de l'intégralité des données mécaniques est utilisée pour permettre une comparaison aisée avec les résultats d'AFM exprimés suivant une loi normale (Tab III).

méthodes	HD		HP		HM	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Analyse mécanique	600 nm	490 nm	200 nm	70 nm	-----	
AFM, image dérivée	180* nm	130 nm	160* nm	80 nm	150*	60
image non traitée	(610 nm)	600 nm	(83 nm)	70 nm	-----	

* taille de défauts issue d'un calcul sur image dérivée, () taille de défaut issue d'un calcul sur image non traitée

Tab. III. Comparaison des tailles de défauts AFM et mécanique pour les fils HD, HP et HM

4.3 Distribution en taille des défauts issus de l'analyse microstructurale

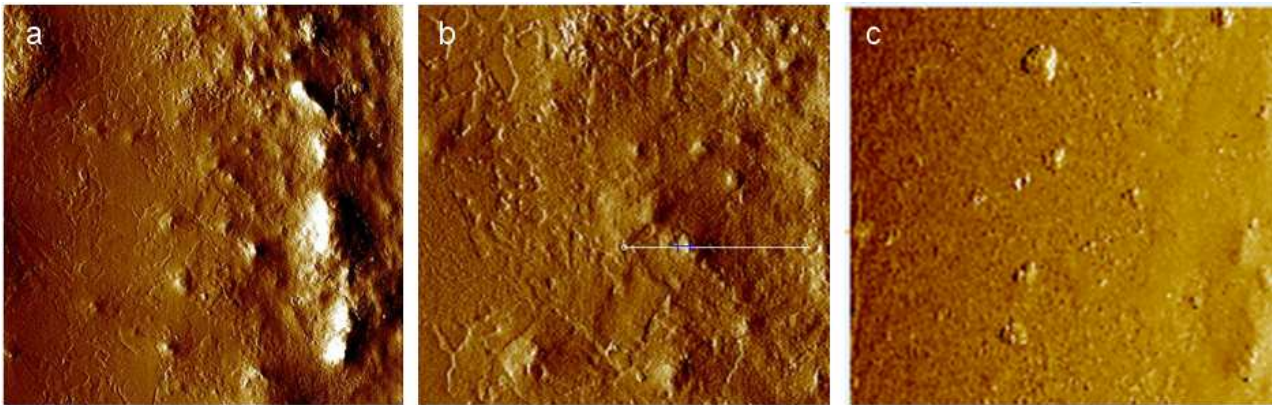


Fig. 5. Images AFM dérivées : a. fibre HD zone 5 μm^2 , b. fibre HP 2 μm^2 , c. fibre HM 5 μm^2

Le premier travail consiste à définir la surface à mesurer pour trouver un nombre de défauts nécessaire et suffisant afin de décrire correctement la fibre et de réaliser l'analyse statistique.

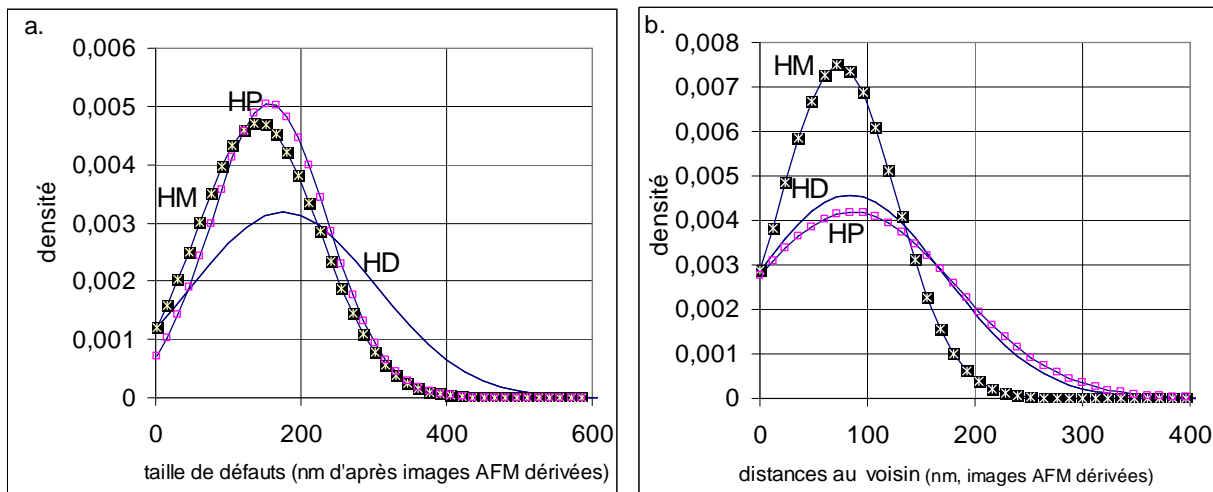


Fig. 6. Images AFM dérivées : a. distribution en taille des défauts, b. distribution en distance des voisins

Qualitativement les images dérivées (Fig5) montrent des contrastes spécifiques : HD (Fig 5a) une forte hétérogénéité et de multiples rayures, HP des indentations en forme de Y et des demi lunes, HM une multitude de petits spots très proches les uns des autres.

Quantitativement les défauts de HD ont un diamètre moyen de 180 nm et une profondeur moyenne de 70 nm, alors que les défauts de HP mesurent en moyenne 160 nm pour une profondeur de 4 nm. La microstructure met donc en évidence des défauts plus petits et moins profonds pour HP. Les distributions (Fig6a.) en diamètre indiquent une étendue restreinte pour HP et HM, et une translation vers des défauts de petites tailles. Les distributions en distance (Fig 6b.) distinguent la fibre HM, 95% des défauts sont à moins de 150nm les uns des autres. Des études [6,7] avaient déjà montrés que les défauts critiques sur les fibres de verre étaient aigus, profonds et très proches les un des autres, elles sont ici confirmées.

4.4 Couplage des essais mécanique et microstructuraux

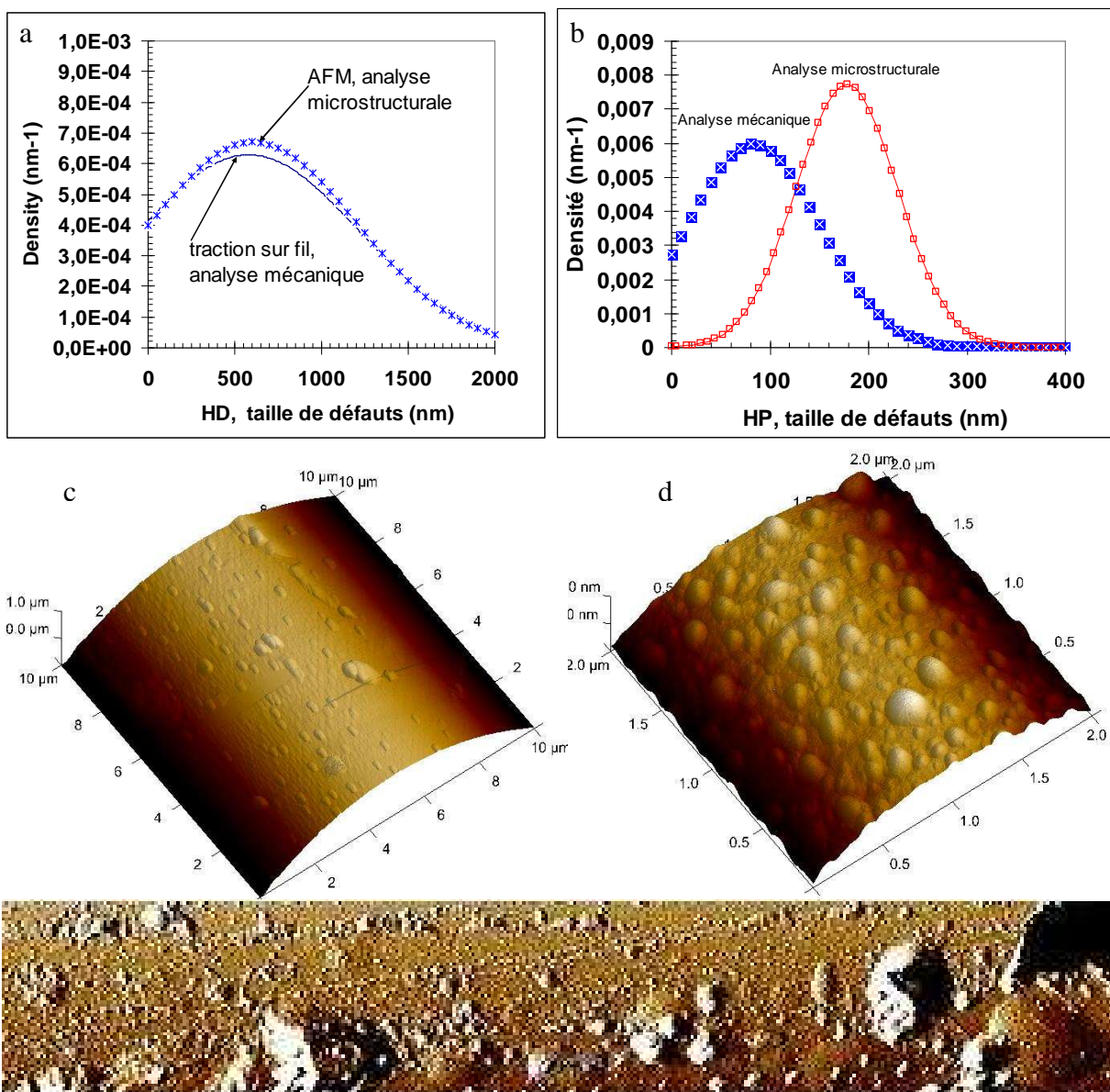


Fig. 8. taille de défauts comparées : a. fibre HD, b. fibre HP ; reconstruction 3D AFM : c. fibre HD 5 x 5μm, d. fibre HP 2 x 2μm, Image dérivée fibre HP 8 x 50 μm

La figure 8a compare pour la fibre HD la distribution en taille des défauts obtenues par AFM (image non traitée) et par analyse mécanique et montre que les courbes sont très proches. Pour HD, mécanique et microstructure permettent d'obtenir une courbe maitresse de distribution en taille des défauts.

La figure 8b met en regard des courbes similaires cette fois ci pour la fibre HP. Les amplitudes des distributions sont comparables mais la courbe AFM est translatée de 100nm vers les défauts de petites tailles. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Turrion sur des fibres similaires [22]. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que l'AFM décrit tous les défauts alors que l'analyse mécanique ne mesure que les défauts critiques, ceux qui ont des conséquences structurales.

Autre atout de l'AFM, l'imagerie sous forme de reconstructions 3D qui caractérise en volume la surface du renfort (Fig 8c et 8d). Les images confirment une texture nettement plus fine et résolue pour la fibre HP (Attention échelle distinctes entre HP et HD).

Toutefois la zone reconstruite pour HP est trop petite pour percevoir une organisation locale, une vue panoramique complémentaire (fig. 8d.) est donc présentée. Celle-ci met en évidence un alignement des très petits défauts suivants des lignes parallèles inclinées de 15° par rapport à l'axe de la fibre.

Les deux méthodologies d'analyses des défauts, la mécanique et la microstructurale, semblent intéressantes en association pour développer des composites dédiés à des applications spécifiques où les propriétés d'adhérence fibre matrice jouent un rôle.

5. Conclusions

Le diagramme de probabilité de survie et l'imagerie de surface par AFM de la fibre sont des modes de caractérisation intéressants qui regroupent de manière synthétique des informations mécaniques et texturales.

Un protocole AFM rigoureux a été développé pour étudier des images AFM traitées, non traitées et dérivées. Il est ainsi possible de connaître avec précision les caractéristiques géométriques des défauts de surface en s'affranchissant des problèmes numériques liés au diamètre de la fibre. Cette méthodologie pourrait également être appliquée sur les excroissances liées à l'enzymage.

Quelque soit le mode de traitement des images AFM employé, les classements des fibres en taille et sévérité des défauts étaient identiques. Toutefois tous les monofilaments avaient ici un diamètre nominal proche. La fibre qui présentait la taille de défaut la plus petite, présentait bien entendu les performances mécaniques les plus élevées.

Les images AFM corrigées en mode point, par un calcul d'erreur à la consigne, et référencée dans le texte 'image AFM dérivée' permettent de qualifier des fibres de diamètres différents sans artefact numérique. Ceci à un fort intérêt pour comparer des fibres synthétiques, recyclées ou bio-sourcées.

L'une des fibres, la HD présente un module de Weibull très faible sont utilisation en longueur courte (6mm) dans des composites permettra d'obtenir des performances mécaniques nettement supérieure à une utilisation en longueur moyenne (18mm).

Pour la fibre HD, les deux technologies mécanique avec l'essai de traction sur mèche et microstructurale avec l'analyse AFM, conduisent à une détermination fine et cohérente de la distribution en taille des défauts.

Pour la fibre HP, les distributions ne sont pas centrées sur la même taille de défauts, ce qui indique que les plus petits défauts mis en évidence par l'AFM ne sont pas mécaniquement critiques.

Références

- [1] S. Ikai, *Construction and building materials* 2010;24:171-80.
- [2] V. Houget, *Materials and structure* 1995;28:220-29.
- [3] Norme européenne, *Advanced technical ceramics – ceramic composites – method of test for reinforcement – Part 5 : Determination of distribution of tensile strength and of tensile strain to failure of filaments within a multifilament tow at ambient temperature* 1998 EN 1007-05.
- [3] S. Deville , J. Chevallier, H. El attaoui, *J Am Ceram Soc* 2005;88: 1261-1267.
- [4] H. Shen, G. Lu, M. Ou , A. Marquette, G. Ledoux, S. Roux, O. Tillement, P. Perriat , B. Chengs , Z. Chen *Chemical Physics letters* 2007;439:105-109.
- [5] M. Ou, G. Lu, H. Shen, A. Marquette, G. Ledoux, Roux S, Tillement O, P. Perriat , B. Chengs , Z. Chen, *Photochemistry and photobiology* 2008;84:1244-1248.
- [6] S.L. Gao, E. Mäder, A. Abdkader, P. Offermann, *Langmuir* 2003;19:2496-2506.
- [7] C. Scheffler C, S.L. Gao,, R. Plonka, E. Mäder, S. Hempel, M. Butler, V. Mechtcherine, *Comp Sci Tech* 2009;69:531-38.
- [8] M. R'Mili, M. Moevus, N. Godin, *Comp Sci Tech* 2008;68:1800-1808.
- [9] M. R'Mili , M. Murat, *CR. Acad Sci Paris*, 1997;324:355-64.
- [10] H.E. Daniels, *Proc R Soc* 1945;A 183:405-35.
- [11] B.D. J Coleman, *Mech Phys Solids* 1958;7:60-70.
- [12] Z. Chi, T. Wei Chou, G. Shen, *J Mater Sci* 1984;19:3319-24.
- [13] K.E.Evans, B.O.Cadduck, K.L. Ainsworth, *J Mater Sci* 1988;23:2926-2930.
- [14] A. Cowking, A. Attou, A.M. Siddiki, M.A.S. Sweet, *J Mater Sci* 1991;26:1301-1310.
- [15] E.U. Okoroafor , R. Hill, *Ultrasonics* 1995;33:123-131.
- [16] B. Neckar, D. Das, *Fiber and textiles in eastern Europe* 2006;14:23-28.
- [17] M. R'Mili, T. Bouchaour , P. Merle *Comp Sci Tech* 1996;56:831-834.
- [18] T. Helmer, H. Peterlik, K. Kromp, *J Am Ceram Soc* 1995;78:133-136.
- [19] V. Calard, J. Lamon, *Comp Sci Tech* 2004;64:701-10.
- [20] C.P Chen, T.H. Chang, *Materials Chemistry and Physics* 2002;77:110-116.
- [21] A.R Boccaccini, R. Rawlings, I. Dlouhý, *Mater Sci Eng* 2003;A347:102-108
- [22] H. Peterlik , D. Loidl *Eng Fract Mech* 2001;68:253-261.
- [23] S.G. Turrion, D. Olmos, J. Gonzales-Benito, *Polymer testing* 2005;24:301-308