



HAL
open science

Estimation par homogénéisation pseudo-périodique des coefficients d'élasticité d'un matériau composite renforcé par des nanotubes de carbone

Willy Leclerc, Philippe Karamian, Alexandre Vivet, Alain Campbell

► **To cite this version:**

Willy Leclerc, Philippe Karamian, Alexandre Vivet, Alain Campbell. Estimation par homogénéisation pseudo-périodique des coefficients d'élasticité d'un matériau composite renforcé par des nanotubes de carbone. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.98. hal-00598143

HAL Id: hal-00598143

<https://hal.science/hal-00598143>

Submitted on 4 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.

Estimation par homogénéisation pseudo-périodique des coefficients d'élasticité d'un matériau composite renforcé par des nanotubes de carbone

Estimation of elasticity coefficients by pseudo-periodic homogenization of a carbon nanotube reinforced composite material

Willy LECLERC^{1,2}, Philippe KARAMIAN^{1,2}, Alexandre VIVET³ et Alain CAMPBELL^{1,2}

1 - Université de Caen-Basse Normandie, UMR 6139 LMNO, F 14032 Caen, France

2 - CNRS, UMR 6139 LMNO, F 14032 Caen, France

3 - Université de Caen-Basse Normandie, EA 4257 LRPMN, F 14032 Caen, France

e-mail : alexandre.vivet@unicaen.fr

Résumé

Nous présentons une approche stochastique multi-échelle pour évaluer les propriétés mécaniques effectives de matériaux composites matrice polymère/nanotubes de carbone (NTC). Les effets sur le comportement mécanique des matériaux composites de différentes caractéristiques des NTC, comme la longueur, le diamètre, le taux volumique et la dispersion, sont étudiés. L'idée de base consiste à générer de manière aléatoire un VER 2D (Volume Élémentaire Représentatif) où les NTC sont des inclusions aléatoirement répartis dans la matrice. Les propriétés des nanoparticules sont fixées de manière stricte ou suivent des distributions de type Gauss ou log-normale. Les interfaces matrice/NTC sont supposées parfaites. Nous avons construit une base de données en faisant varier tous les paramètres et nous utilisons des outils statistiques pour expliquer leurs effets sur le comportement macroscopique. Le comportement à l'échelle macro est principalement régi par la morphologie du réseau CNT. Ainsi les NTC longs et fins sont plus efficaces. La distribution spatiale des NTC est primordiale, il est nécessaire que les NTC soient distribués de manière homogène dans le VER et forme un réseau continu.

Abstract

We present a stochastic multi-scale approach to evaluate the effective mechanical properties of carbon nanotube CNT/polymer composites. This paper deals with the effects of different parameters of CNTs such as length, diameter, volume fraction ratio and dispersion on mechanical behavior of composites. The basic idea consists in introducing a random 2D-periodic REV (Representative Elementary Volume) where CNTs are small inclusions randomly distributed in polymer so that a pseudo-homogenization technique can be used. We spread out nanoparticles in REV according to Gaussian or Log-normal distribution. Bonds at the interface between nanoparticles and matrix are supposed perfect. We have built a database resulting from our calculations and we use statistical tools to explain the effects of relevant parameters to describe macro-scale. Macro-scale behavior is mainly governed by the CNT network morphology. Long and thin CNTs are more efficient and CNT network must be spread all over the matrix.

Mots Clés : homogénéisation, nanotube de carbone, traitement statistique, composite

Keywords : homogenization, carbon nanotube, statistical analysis, composite

1. Introduction

Malgré de nombreuses tentatives expérimentales, les propriétés mécaniques obtenues par des matériaux composites polymère/nanotubes de carbone (NTC) sont en deçà des attentes fondées sur les propriétés à priori exceptionnelles des NTC et sur des prévisions basées sur les lois classiques utilisées pour prédire le comportement des matériaux composites à l'échelle macroscopique. Hormis les problèmes de mise en œuvre inhérents à la manipulation de particules nanométriques, il s'avère que ces principes ne peuvent plus être appliqués. Plusieurs techniques de modélisation ont été proposées pour répondre à ce problème, par exemple en utilisant la méthode des éléments finis [1 - 3] ou en combinant dynamique moléculaire, modèle élément fini poutre et mécanique des milieux continus [4]. Ces études donnent des résultats pertinents mais ne prennent pas en compte la variabilité des paramètres descriptifs des NTC (longueur, diamètre) ainsi que leur distribution

spatiale des NTC (orientation plus ou moins aléatoire, agglomération). Dans ce sens, des approches stochastiques ont été proposées [5 - 6].

Nous présentons une approche novatrice dans la modélisation et le calcul des propriétés des nanocomposites. Dans un premier temps, nous construisons des motifs suffisamment représentatifs de la matrice renforcée en NTC. Les distributions des différents paramètres décrivant les NTC tels que l'orientation, la longueur, le diamètre et la répartition spatiale des nanoparticules se font alors, au choix de l'utilisateur, de façon déterministe ou aléatoire relativement à une distribution donnée (lois normale, uniforme, log-normale,...). Le maillage éléments finis du motif est réalisé via le logiciel Cast3M et des outils de raffinement local. Notre démarche consiste à générer dans un premier temps un échantillonnage de VER dont la diversité est liée au caractère aléatoire de la distribution des nanoparticules et de leurs caractéristiques. Ensuite, nous procédons, sur chaque VER, à un calcul d'homogénéisation pseudo-périodique afin de pouvoir décrire le problème à différentes échelles. A partir de la base de données ainsi constituée, nous effectuons une étude statistique globale dont le but est d'une part de mieux cerner les paramètres influant sur le module de Young du matériau renforcé et d'autre part de mieux comprendre les disparités entre les résultats.

2. Construction de motifs représentatifs par une approche stochastique

Notre modélisation se base sur l'utilisation d'une grille initiale relativement grossière à base de quadrangles QUA4 sur laquelle nous projetons les nanotubes de carbone sous la forme d'éléments segmentaires (Fig. 1). La taille de ce 1^{er} maillage est fonction du degré de raffinement de la 2^{ème} phase du maillage. Ces segments sont générés suivant plusieurs paramètres : position du centre, longueur, orientation et agrégation. Ces paramètres peuvent être fixés ou suivre des lois de distribution statistique (normale, log-normale, uniforme ...). D'un point de vue expérimental, il semble que la loi log-normale soit la plus pertinente pour décrire la distribution de caractéristiques de particules, telles que le diamètre de poudres [7] ou la longueur des NTC [8]. Nous utiliserons cependant en majorité la loi normale car elle est plus simple à interpréter. Il faut noter qu'un NTC touchant un bord est prolongé sur le bord opposé et, pour assurer la périodicité, tout élément de bord est reproduit par symétrie sur le côté opposé.

Les éléments surfaciques contenant les segments sont alors soumis à une méthode de raffinement permettant au final de récupérer des quadrangles avec une taille égale au diamètre du NTC. Nous considérons un ensemble de ces éléments comme décrivant un nanotube de carbone. Les éléments quadrangles QUA4 sont ensuite convertis en éléments triangulaires linéaires à trois nœuds TRI3. Les éléments TRI3 offrent à priori un rapport précision par rapport au temps de calcul plus intéressant. A partir du maillage des NTC, la matrice est reconstruite et maillée en éléments TRI3.

Cette méthode de génération de VER par remaillage local autour des NTC s'avère particulièrement performante. Le temps nécessaire pour générer un maillage à partir d'une grille initiale dont la taille est égale à celle d'un NTC est environ 100 fois supérieur au temps nécessaire avec une grille de taille égale à 8 fois le diamètre d'un NTC.

La matrice est considérée comme élastique isotrope ($E = 4,2 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,35$), ces valeurs sont représentatives des résines époxy couramment utilisées dans le domaine des composites haute-performance. Les propriétés mécaniques des NTC font l'objet d'intenses recherches, aussi bien théoriques [2, 9] qu'expérimentales [10 - 11], avec des résultats fortement dépendant des moyens d'études et de la nature des NTC étudiés ou modélisés (mono ou multi-parois, chiralité, défauts structuraux). Il apparaît qu'un consensus se dégage autour d'une rigidité longitudinale de l'ordre de 1 TPa . La rigidité transversale dépend du nombre de parois du NTC et tend pour des NTC multi-parois épais vers une valeur de l'ordre de la moitié de la rigidité longitudinale [12]. Nous avons choisi un comportement isotrope transverse pour les NTC avec $E_l = 1,05 \text{ TPa}$, $E_t = 0,6 \text{ TPa}$, $G_{lt} = 0,45 \text{ TPa}$ et $\nu_{lt} = 0,25$.

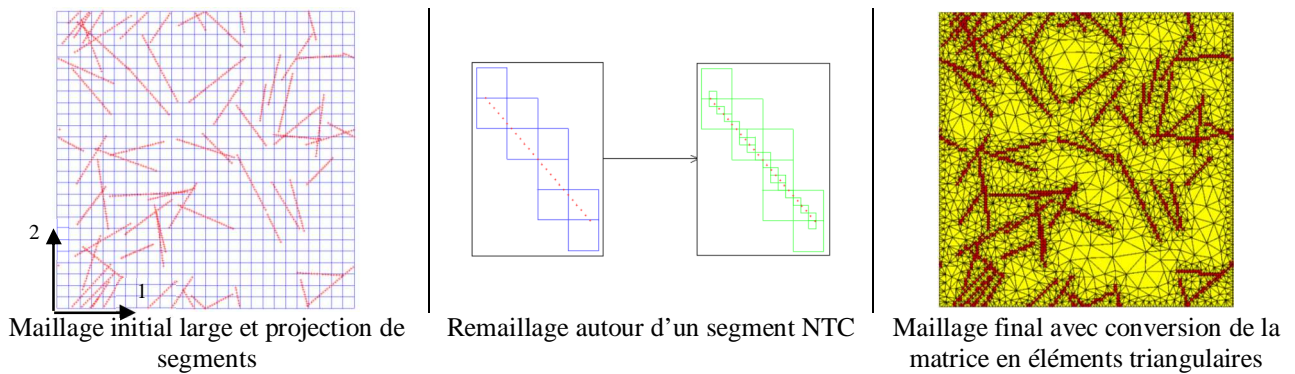


Fig. 1. Méthode de construction d'un VER avec une répartition spatiale et une orientation aléatoire des NTC (jaune = matrice, rouge = NTC).

L'intersection entre 2 NTC est un problème complexe à modéliser. D'un point de vue physique, lors de leur synthèse les NTC ne sont pas tous des tubes cylindriques parfaits. En fonction des conditions de synthèse, de nombreux défauts de structure et de forme peuvent apparaître [13]. Les NTC peuvent être fourchus, former des nœuds ... Alors que la structure d'un NTC parfait est à peu près définie, la structure et les propriétés sous-jacentes de ces nœuds de séparation ou d'intersection sont beaucoup moins claires. Hormis ces NTC synthétisés avec des formes complexes, lors de l'incorporation des NTC dans la matrice, 2 NTC indépendants en contact ne fusionnent pas, ils interagissent par des liaisons faibles de type Van der Waals. Notre modélisation de type 2D représente une coupe du matériau composite. Il nous faudrait, pour être parfaitement exhaustif, distinguer les intersections correspondant aux nœuds des NTC complexes des intersections correspondant aux croisements de NTC indépendants. La question des propriétés des éléments d'intersection est une question ouverte. L'intersection est-elle un nouveau matériau somme des 2 NTC, une moyenne des 2, l'un ou l'autre ? Nous avons choisi d'affecter un ordre de priorité en fonction de l'ordre de création des NTC, l'intersection entre 2 NTC est de même nature que le 1^{er} NTC créé.

La zone d'interface créée par le contact entre 2 NTC parallèles est aussi un problème délicat. La même question se pose pour l'interface NTC/matrice. L'interface est rarement prise en compte dans les modèles basés sur la mécanique des milieux continus alors qu'elle a une action sur le transfert de charge entre la matrice et le NTC. Une interface faible réduira l'efficacité de renforcement des NTC. Pour l'instant, l'interface n'est pas prise en compte dans les travaux présentés dans cet article. Nous nous basons sur la continuité des déplacements aux interfaces entre 2 matériaux. On pourrait modéliser les interfaces avec des éléments de type JOINT ou RESSORT [14], mais le maillage sera difficile et long à mettre en place.

Il faut noter que la notion d'interface n'est pas forcément la plus pertinente à utiliser. Des études expérimentales montrent clairement qu'une particule perturbe la matrice polymère qui l'entoure [15]. Cette perturbation est, d'une part, fonction des liaisons qui se créent entre la particule et la matrice et, d'autre part, créée par la particule elle-même dont la présence perturbe l'organisation des cristallites de la matrice polymère. L'étendue de cette interphase dépend de la nature et des traitements de préparation de la matrice et des particules (fonctionnalisation, enrobage, surfactant ...), des possibles liaisons entre ces 2 éléments et du procédé d'élaboration.

3. Méthode d'homogénéisation

La procédure d'homogénéisation adoptée est basée sur une approche double échelle [16 - 17]. L'homogénéisation implique qu'un rapport d'échelle, en général 0,01, soit respecté entre les constituants élémentaires, le VER et le matériau dans globalité. Avec un VER de l'ordre du μm , cela semble réaliste pour le rapport entre ce dernier et le matériau massif. Pour le VER et les NTC, ce rapport d'échelle est respecté du point de vue du diamètre des NTC (de l'ordre de la dizaine de

nm), mais il n'est pas respecté si l'on se base sur la longueur des NTC (de l'ordre de la centaine de nm).

Une deuxième condition nécessaire à un procédé d'homogénéisation est la représentativité et la périodicité du VER. Les VER utilisés ne constituent pas la période élémentaire du matériau composite. En effet, lors de la construction d'un VER les NTC et leurs caractéristiques sont distribués de manière aléatoire selon une densité de loi de probabilité connue à l'avance. On obtient donc une variabilité d'un VER à l'autre. On considère cependant qu'un motif généré représente assez fidèlement la matrice renforcée par les nanotubes. C'est pour cela que nous qualifions notre procédure d'homogénéisation pseudo-périodique. Par conséquent, pour chaque fraction volumique de NTC distribués dans le VER, nous générons une base de données associée à une variable aléatoire définie dans un espace probabilisé. À partir de cette base de données nous faisons un calcul d'homogénéisation pour obtenir les propriétés mécaniques associées à chaque variable aléatoire. Les coefficients mécaniques ainsi obtenus représentent une série d'observation dont la moyenne peut être considérée comme une approximation assez fiable des propriétés mécaniques du matériau composite avec une incertitude sur les valeurs fournies par le biais de l'intervalle de confiance.

4. Dimensions du VER et isotropie du matériau homogénéisé

Nous supposons que le matériau homogénéisé a un comportement isotrope dans le plan d'étude. Le VER doit être constitué d'un nombre suffisant de NTC et la répartition de ces NTC doit être suffisant aléatoire pour décrire assez fidèlement un matériau homogène et ayant un comportement isotrope. Cependant, afin d'optimiser les temps de calcul, il est utile que la taille du VER soit la plus faible possible tout en assurant la condition d'isotropie. Pour estimer cette taille nous avons comparé l'évolution des modules de Young E_1 et E_2 , déterminés dans les 2 directions du plan (Fig. 1), en fonction de la taille du VER pour un cas de répartition homogène et à direction totalement aléatoire (Fig. 3). L'erreur décroît rapidement en fonction de la largeur du motif. Une taille de 2 μm permet d'obtenir un comportement isotrope avec une marge d'erreur de moins de 1,5%. Le module de Young final est la moyenne de E_1 et E_2 .

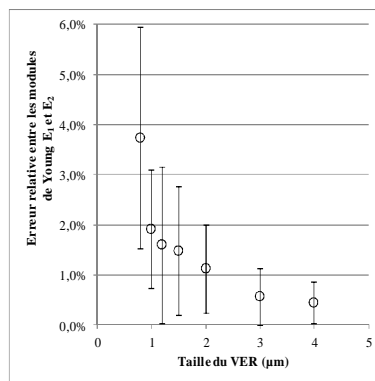


Fig. 2. Ecart relatif (en %) entre les deux modules de Young pour différentes dimensions du VER. Chaque point est la moyenne de l'erreur obtenue avec plusieurs VER différents. Les barres d'erreur donnent l'écart-type.

5. Construction d'une base de données

Etant donné que la construction d'un VER comprend une partie aléatoire, deux VER générés avec des conditions initiales identiques peuvent avoir des morphologies différentes. Les propriétés homogénéisées du VER dépendent fortement de la morphologie du réseau de NTC, il est nécessaire de construire une base de données la plus large possible en faisant varier les paramètres descriptifs du réseau de NTC et en procédant à des répétitions de génération dans des conditions similaires.

Une étude statistique de cette base de données permet de mieux cerner le rôle de chacun des paramètres utilisés pour décrire/générer le VER.

Les paramètres variables dans la base de données sont, pour le NTC, la longueur, le diamètre, l'orientation spatiale (aléatoire ou une direction précise), la répartition dans le plan (définie par la position des centres de gravité de chaque NTC). Il est important de noter que chacun de ces paramètres peut prendre une valeur fixe choisie ou être distribué autour de cette valeur choisie suivant une loi gaussienne, log-normale ...

Les propriétés élastiques de la matrice et des NTC sont constantes, ainsi que la taille du VER fixée à $2 \mu m$.

6. Résultats

6.1. Distribution aléatoire des NTC

Un ensemble de 1700 VER a été généré avec les paramètres suivant :

diamètre NTC	fixe $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$
longueur NTC	suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$
orientation spatiale	aléatoire
position spatiale	aléatoire
taux de charge	V_{NTC} aléatoire entre 0 et 25%

Le comportement du matériau homogénéisé étant supposé isotrope, les caractéristiques élastiques de chaque VER, en fonction du taux volumique de nanotubes, sont définies par le module de Young (Fig. 3). L'ensemble des résultats forme un nuage de points ayant une forme parabolique avec une forte inflexion à partir de $V_{NTC} = 15\%$. Ce nuage est encadré par les bornes et les modèles micromécaniques classiques (Voigt, Reuss, Halpin-Tsai, Tsai-Pagano, modèle des sphères composites de Hashin ou modèle n+1 phases de Christensen et non-représentés ici [18-19]). De plus, le module n'est pas constant pour un taux volumique V_{NTC} donné. Bien que l'homogénéisation soit un calcul de moyenne, la morphologie du réseau de NTC semble avoir une importance non négligeable.

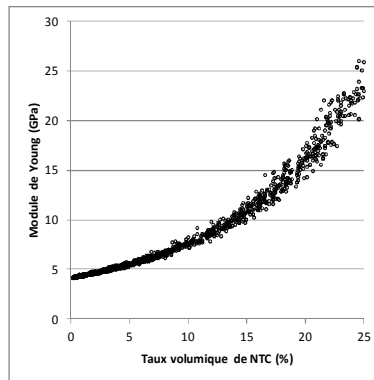


Fig. 3. Module de Young en fonction du taux volumique de NTC pour une distribution aléatoire des NTC.

Sur la Fig. 4, les valeurs de E sont rangées par classe de V_{NTC} (0 – 1%, 1 – 2%, etc) ce qui permet de calculer la valeur moyenne \bar{E} de chaque classe ainsi que l'écart-type σ et le coefficient de variation $C_v = \frac{\sigma}{\bar{E}}$, nommé aussi écart-type relatif. La dispersion des modules autour de la valeur moyenne devient de plus en plus importante lorsque le taux de NTC augmente. Plusieurs hypothèses sont envisageables :

1. les intersections entre les différents nanotubes deviennent de plus en plus nombreuses et modifient le comportement ;
2. le nombre de NTC augmentant, ils sont alors en contact et forment donc des NTC de diamètre ou de longueur nettement supérieur aux caractéristiques initiales ;
3. l'hypothèse d'isotropie est de moins en moins valable (on observe dans certains cas extrêmes des écarts de 10% entre les modules E_1 et E_2). Cette dernière hypothèse est rejetée

par un test de Student. Seules 4 classes sur 25 (5 – 6%, 6 – 7%, 20 – 21% et 21 – 22%) présentent un risque supérieur à 5% que l’isotropie ne soit pas respectée. Il est donc clair que la morphologie du réseau de NTC doit être prise en compte dans l’analyse des résultats.

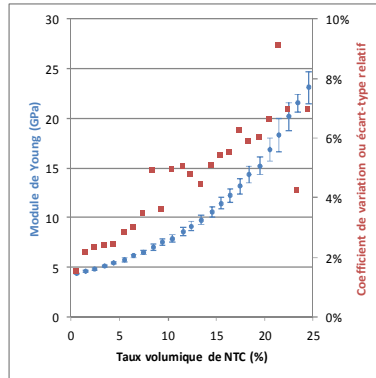


Fig. 4. Evolutions du module de Young (●), de l'écart-type et du coefficient de variation (■) par classe de taux volumique de NTC.

6.2. Longueur des NTC

L'influence de la longueur des NTC est vérifiée à partir d'une série de 712 VER générés avec les conditions suivantes :

- diamètre NTC fixe $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$
- longueur NTC loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}}$ variant de 50 à 600 nm et $\sigma_{NTC} = \frac{\overline{L_{NTC}}}{5}$
- orientation spatiale aléatoire
- position spatiale aléatoire
- taux de charge $V_{NTC} = 5\% \pm 0,3$

Ces VER sont répartis en 17 classes définies par une longueur $\overline{L_{NTC}}$ comprise entre 50 et 600 nm. Le diamètre des NTC étant de $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$, des longueurs inférieures à 50 nm ne nous ont pas semblé réalistes.

Le module de Young augmente avec la longueur des NTC (Fig. 5). Cette relation semble linéaire pour $\overline{L_{NTC}} > 200 \text{ nm}$ et s'incurver pour les longueurs plus faibles et tendre vers une valeur aux alentours de 4,9 TPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les bornes et modèles micromécaniques classiques, par exemple $E = 4,66 \text{ TPa}$ d'après le modèle des sphères composites de Hashin.

L'écart-type obtenu pour chaque classe de longueur augmente aussi de manière importante avec $\overline{L_{NTC}}$. Quand $\overline{L_{NTC}}$ devient assez important, le nombre de nanotubes est assez faible dans le VER, la morphologie devient alors un facteur important dans les performances du réseau de NTC.

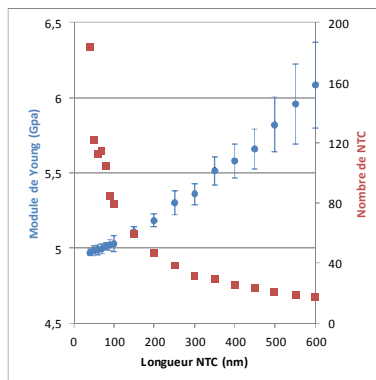


Fig. 5. Evolutions du module de Young (●) et du nombre de NTC générés (■) en fonction de la longueur des NTC.

6.3. Fonction de distribution des longueurs

La longueur des NTC étant un facteur important, nous avons choisi de tester une distribution des longueurs de type log-normale, plus réaliste par rapport aux observations expérimentales qu'une distribution gaussienne [8]. Les paramètres de la loi log-normale sont $\mu = 6,0$ et $\sigma = 0,525$, ce qui donne une longueur moyenne de $\overline{L_{NTC}} = e^6 = 400 \text{ nm}$ (Fig. 6). Les autres paramètres sont identiques à l'étude initiale présentée au paragraphe 6.1. Le nombre de VER générés est de 494. La distribution log-normale est plus étalée et asymétrique ; des nanotubes plus longs sont donc générés. Le renforcement est par conséquent plus efficace (Fig. 6).

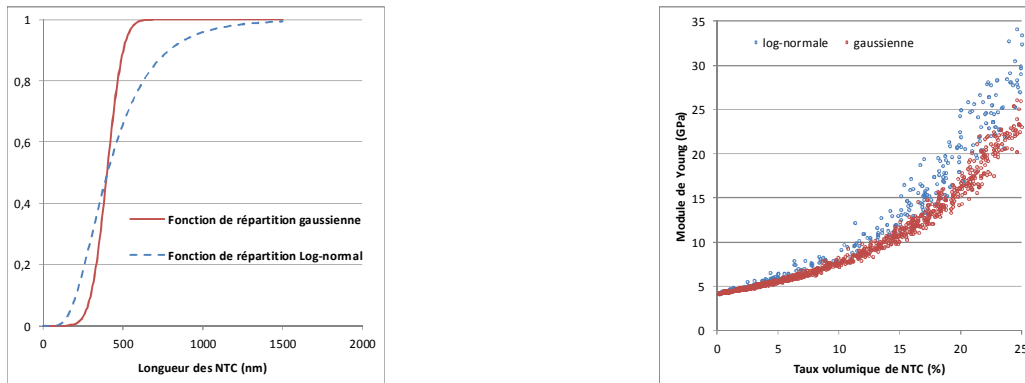


Fig. 6. Comparaison entre une distribution des longueurs de type gaussien (●) ou de type log-normale (●).

6.4. Diamètre des NTC

Après la longueur, le diamètre est la deuxième caractéristique des NTC. La même démarche est reprise :

- diamètre NTC \varnothing_{NTC} varie de 7 à 30 nm
- longueur NTC suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$
- orientation spatiale aléatoire
- position spatiale aléatoire
- taux de charge $V_{NTC} = 5\% \pm 0,3$

Les résultats obtenus sont similaires à ceux de l'étude sur la longueur des NTC. Quand \varnothing_{NTC} augmente, le nombre de NTC diminue. Le réseau n'est plus réparti sur l'ensemble du VER et le renforcement est moins efficace.

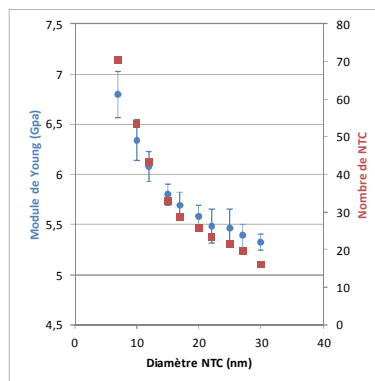


Fig. 7. Evolutions du module de Young (●) et du nombre de NTC générés (■) en fonction du diamètre des NTC.

6.5. Intersections entre NTC

En dehors des attributs physiques propres des NTC, les intersections entre NTC sont un moyen de caractériser la morphologie du réseau. Afin de mieux comprendre le rôle des intersections sur le comportement homogénéisé, nous avons procédé à plusieurs études.

Premièrement, une série de VER ont été générés dans les mêmes conditions que la première étude à la différence que les NTC ne peuvent avoir d'intersections ni être en contact (Fig. 8). Le taux volumique de NTC est apparu assez vite comme ne pouvant dépasser $V_{NTC} = 15\%$. Logiquement, à faible taux le comportement entre VER avec intersections et sans intersection est similaire. En effet, à faible taux, le nombre d'intersections est alors encore faible. A partir de $V_{NTC} \cong 8\%$, les deux courbes se séparent et les VER sans intersection ont des modules de Young plus faibles. Les intersections et contacts entre NTC ont donc un rôle important dans le renforcement de la matrice. D'une part ils modifient les caractéristiques réelles des NTC générés par rapport aux caractéristiques initiales :

- 2 NTC parallèles et en contact en un point proche de leurs extrémités peuvent être considérés comme un NTC plus long, ce qui est bénéfique pour le renforcement ;
- à contrario, deux NTC accolés près de leur centre vont constituer un NTC plus gros, ce qui diminue leurs effets ;
- les propriétés des éléments TRI3 définissant l'intersection entre 2 NTC sont donnés par le NTC qui a été généré le 1^{er} et sont orientés dans l'axe du 1^{er} NTC. Les NTC étant anisotropes, pour le 2^{ème} NTC, la zone d'intersection a donc une rigidité plus faible dans son axe. Cela signifie que le 2^{ème} NTC peut être considéré comme 2 NTC de longueur réduite séparés par une zone moins rigide (0,6 TPa contre 1,05 TPa). Normalement, d'après les résultats de l'étude sur la longueur des NTC, les intersections devraient réduire les performances.

Il apparaît donc que, en théorie, les VER sans intersection devraient proposer un module de Young supérieur aux VER avec intersections alors que nous obtenons un résultat opposé (Fig. 8). Afin d'expliquer ce résultat, nous avons entrepris des études complémentaires.

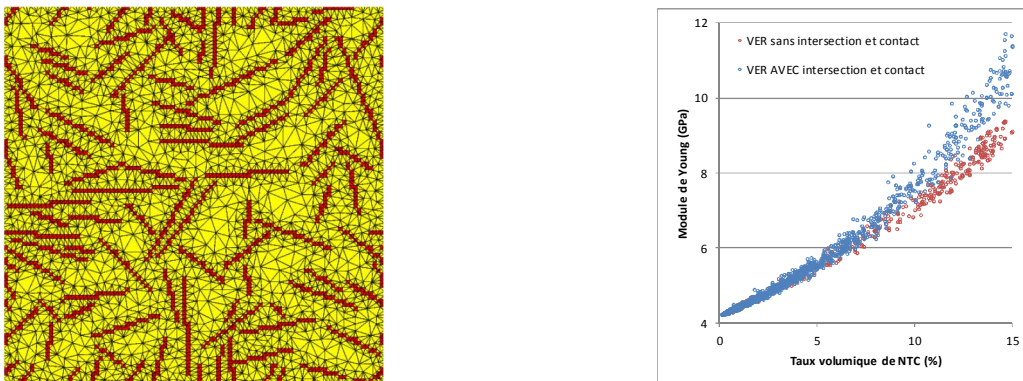


Fig. 8. Exemple de VER sans intersection et contact entre NTC et évolution du module de Young.

Nous avons testé les propriétés des zones d'intersection en leur affectant trois valeurs différentes :

1. les intersections sont inchangées. Les intersections sont anisotropes, l'orientation de chaque NTC est définie par le 1^{er} NTC qui la compose ;
2. les intersections sont transformées en un matériau isotrope avec $E_{iso} = E_1 = 1,05$ TPa ;
3. les éléments du maillage représentant les intersections sont déplacés de manière aléatoire dans un cercle de diamètre égal à $8 \phi_{NTC}$ (Fig. 10). Les propriétés de la matrice sont affectées aux éléments initiaux de l'intersection. Les propriétés des intersections déplacées sont celles d'un NTC isotrope (cas n°2 précédent).

Logiquement le comportement du matériau homogénéisé dépend de la nature des intersections (Fig. 9). Le nombre d'intersections augmente de manière exponentielle avec V_{NTC} . Les intersections

représentent donc une part non négligeable des NTC, surtout à fort taux volumique de NTC. Lorsque la nature des intersections est de type NTC isotrope, bien que les NTC soient plus courts, le comportement du matériau homogénéisé est supérieur.

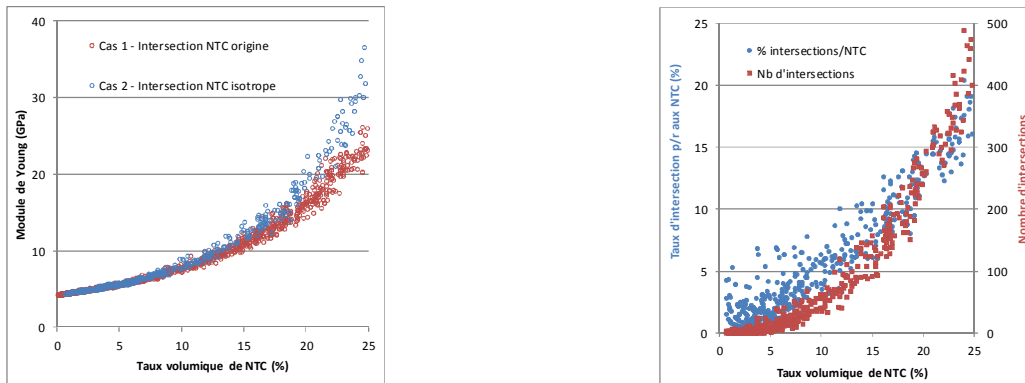


Fig. 9. Evolution du module de Young pour les cas d'étude des intersections n°1 (intersections non modifiées) et n°2 (intersections isotropes) et évolution du nombre d'intersections et de la part des intersections dans le taux volumique de NTC.

La deuxième étude porte sur la position des intersections entre NTC. Pour le cas n°3, comparativement au cas n°2, le comportement à faible taux de NTC est identique, le point d'inflexion de la courbe avec intersections déplacées est retardé (Fig. 10). Ensuite, à fort taux de NTC, la pente est globalement identique. A faible taux le nombre d'intersections est encore très faible (Fig. 9) et elles ne sont pas influentes. Lorsque le nombre de NTC augmente et dépasse $V_{NTC} \cong 10\%$, les NTC devraient être interconnectés. En déplaçant les intersections entre NTC on casse cet entrelacement et l'effet de réseau disparaît, seul l'effet du taux de NTC subsiste. Une mesure simple de cette interconnection des NTC est donnée par la percolation d'un bord à l'autre du VER [20]. Nos premiers calculs montrent que, pour des NTC de longueur $\overline{L}_{NTC} = 400 \text{ nm}$, la percolation apparaît aux alentours de $V_{NTC} \cong 10\%$ et que le seuil de percolation, défini à 50% de VER percolants, est atteint à $V_{NTC} \cong 18\%$.

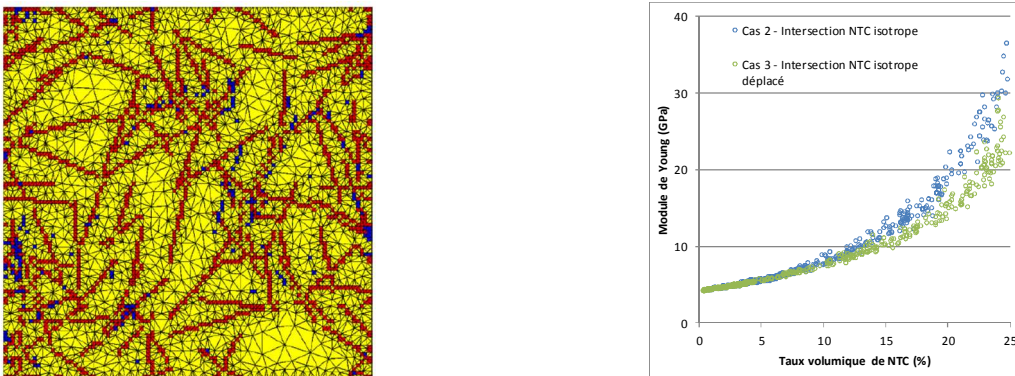


Fig. 10. Exemple de VER avec intersections déplacées (en bleu) et évolution du module de Young pour les cas d'étude des intersections n°2 (intersections isotropes en position d'origine) et n°3 (intersections isotropes déplacées).

7. Conclusions

L'objectif de nos travaux est de développer une méthode de prévision, par homogénéisation pseudo-périodique, des propriétés élastiques de matériaux composites, méthode appliquée ici à une matrice renforcée par des nanotubes de carbone.

Etant donné le facteur de forme des NTC et la répartition spatiale non régulière des NTC dans la matrice, il est difficile, pour un coût de calcul raisonnable, de définir un VER parfaitement représentatif de la microstructure du matériau étudié. Nous avons choisi de générer un grand

nombre de VER de taille raisonnable et de traiter de manière statistique cette base de données. La dimension minimale du VER a été définie de manière à respecter l'isotropie dans le plan d'étude. Il ressort que, de manière prévisible, pour optimiser le renforcement de la matrice, le réseau de NTC doit être le plus réparti possible afin de confiner la matrice. Ainsi les NTC les plus longs et les plus fins permettent d'occuper au mieux l'espace. De plus bien que l'entrelacement diminue la longueur effective des NTC, un effet de réseau assure la continuité du renfort.

Ces premiers travaux ont permis de valider la démarche mise en place et de dégager des pistes. La morphologie de ce réseau est un élément clé qu'il est nécessaire de caractériser avec des outils mathématiques issus de l'analyse d'images. Une deuxième étape est la prise en compte des interfaces entre les différents éléments du motif ainsi que la modification de la matrice dans les zones entourant les NTC (interphase).

Remerciements

Les auteurs remercient la Région Basse-Normandie pour le soutien financier apporté à la thèse de Willy Leclerc.

Références

- [1] Y. J. Liu, X. L. Chen. « Evaluations of the effective material properties of carbon nanotube-based composites using a nanoscale representative volume element ». *Mechanics of Materials*, Vol. 35(1-2), pp. 69 – 81, 2003.
- [2] C. Li, T. Chou. « Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of Van der Waals forces ». *Composites Science and Technology*, Vol. 63(11), pp. 517 – 1524, 2003.
- [3] A. L. Kalamkarov, A. V. Georgiades, S. K. Rokkam, V. P. Veedu, M. N. Ghasemi-Nejhad. « Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties ». *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 43(22-23), pp. 6832 – 6854, 2006.
- [4] G. M. Odegard, T. S. Gates, K. E. Wise, C. Park, E. J. Siochi. « Constitutive modeling of nanotube reinforced polymer composites ». *Composites Science and Technology*, Vol. 63(11), pp. 1671 – 1687, 2003.
- [5] M. M. Shokrieh, R. Rafiee. « Stochastic multi-scale modeling of cnt/polymer composites ». *Computational Materials Science*, Vol. 50(2), pp. 437 – 446, 2010.
- [6] P. D. Spanos, A. Kotsos. « A multiscale Monte-carlo finite element method for determining mechanical properties of polymer nanocomposites ». *Probabilistic Engineering Mechanics*, Vol. 23(4), pp. 456 – 470, 2008.
- [7] J. L. Chermant. *Caractérisation des poudres et des céramiques*, Ed. HERMES, 1992.
- [8] B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke. « A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing ». *Carbon*, Vol. 49(4), pp. 1243 – 1247, 2011.
- [9] G. D. Seidel, D. C. Lagoudas. « Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites ». *Mechanics of Materials*, Vol. 38(8-10), pp. 884 – 907, 2006.
- [10] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. « Nanobeam mechanics : elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes ». *Science*, Vol. 277, pp. 1971 – 1975, 1997.
- [11] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli. « Mechanical properties of carbon nanotubes ». *Applied Physics A*, Vol. 69, pp. 255 – 260, 1999.
- [12] J. P. Lu. « Elastic properties of single and multilayered nanotubes ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 58(11), pp. 1649 – 1652, 1997.
- [13] J. C. Charlier. « Defects in carbon nanotubes ». *Accounts of Chemical Results*, Vol. 35, pp. 1063-1069, 2002.
- [14] M. Nishikawa, T. Okabe, N. Takeda. « Determination of interface properties from experiments on the fragmentation process in single-fiber composites ». *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 480(1-2), pp. 549-557, 2008.
- [15] S. L. Gao, E. Mäder. « Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites ». *Composites: Part A*, Vol. 33, pp. 559-576, 2002.
- [16] E. Sanchez-Palencia. « Non homogeneous media and vibration theory », *Notes in Physics*, Springer Verlag, Vol. 127, Berlin, 1980.
- [17] A. Bensoussan, J. L. Lions, G. C. Papanicolaou. *Asymptotic analysis for periodic structures*, North Holland, Amsterdam, 1978.
- [18] R. Guzmán de Villoria, A. Miravete. « Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites ». *Acta Materialia*, Vol. 55(9), pp. 3025-3031, 2007.
- [19] R. M. Christensen, K. H. Lo. « Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models ». *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 27(4), pp. 315-330, 1979.
- [20] D. Jeulin, M. Moreaud. « Percolation of Multi-Scale Fiber Aggregates ». *S4G (Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry) 6th International Conference*, Prague, République Tchèque, 2006.