



**HAL**  
open science

# Effet de l'introduction des nano-charges dans un composite à matrice thermoplastique et renfort fibreux sur les propriétés physiques et mécaniques

Khalil Hamdi, Walid Harizi, Kamel Khellil, Zoheir Aboura

## ► To cite this version:

Khalil Hamdi, Walid Harizi, Kamel Khellil, Zoheir Aboura. Effet de l'introduction des nano-charges dans un composite à matrice thermoplastique et renfort fibreux sur les propriétés physiques et mécaniques. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01623241

**HAL Id: hal-01623241**

**<https://hal.science/hal-01623241>**

Submitted on 25 Oct 2017

**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.

# Effet de l'introduction des nanocharges dans un composite à matrice thermoplastique et renfort fibreux sur les propriétés physiques et mécaniques

## *Effect of carbon nano-fillers on thermoplastic resin-carbon fiber composite physical and mechanical properties*

Khalil HAMDI<sup>1</sup>, Walid HARIZI<sup>1</sup>, Kamel KHELLIL<sup>1</sup>, Zoheir ABOURA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : département génie mécanique, Laboratoire Roberval UMR CNRS 7337 Sorbonne Universités, Université de technologie de Compiègne, rue  
Personne de Roberval (UTC) 60200 Compiègne e-mail : khalil.hamdi@utc.fr 0626974932

### Résumé

L'une des barrières dans l'utilisation des composites à matrices organiques et à renfort carbone est leur faibles conductivités électriques et thermiques. Ce travail consiste à fabriquer des composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone et fonctionnalisée par des nanocharges de carbone. Ces nanocharges, tels que le noir de carbone dans notre cas, sont susceptibles d'augmenter les conductivités électriques et thermiques des résines. Toutefois, elles sont responsables de l'augmentation des viscosités des résines et elles forment des agglomérats. Dans notre cas, par l'utilisation de matrice thermoplastique (polyamide 6) et donc la méthode du film stacking, on a pu pallier aux difficultés de la mise en œuvre. Les observations MEB nous ont permis de contrôler la bonne imprégnation des fibres par la résine nanochargée. Aussi, ces observations ont permis de voir que les nanocharges ont atteint la zone des fibres et ont pénétré les mèches. Ceci a confirmé que nous avons évité la filtration des nanocharges par les tissus. Nous avons aussi mis le lien avec les résultats de mesures électriques. La conductivité électrique des composites est passée de 20S/cm à 80S/cm par l'ajout de 8wt% de noir de carbone et à 140S/cm par l'ajout de 16wt% de la même nanocharge. On a aussi étudié le comportement mécanique et thermique des composites fonctionnalisés.

### Abstract

One of the barrier to widen the use of organic matrix carbon fibers reinforced composites is their low electrical and thermal conductivities. In our work, we manufactured thermoplastic matrix carbon fibers reinforced composites functionalized by the use of carbon nano-fillers. These nano-fillers, carbon black in our case, are supposed to improve electrical and thermal conductivities of insulating matrix but also in charge of increasing the viscosities of matrix and make agglomerate. In our case, by the use of thermoplastic matrix (polyamide 6) and the film stacking process we get through the manufacturing difficulties. SEM observation confirmed the good impregnation of carbon fibers by nano-filled resin. These observations also showed that nano-fillers reached the fiber zone and penetrated in carbon meshes. This fact bear out the idea that we avoided the filtration of nano-fillers by the fibers. This result also is related to the electrical conductivity measurement. In fact, electrical conductivity of neat matrix composite passed from 20S/cm to 80S/cm by adding 8wt% of CB and to 140S/cm by adding 16wt% of the same nano-filler. Mechanical and thermal properties of manufactured composites are also studied.

**Mots Clés :** Matrice polymère thermoplastique renforcée par des fibres de carbone ; film stacking ; conductivité électrique ; réponse électromécanique ; émission acoustique.

**Keywords :** Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Polymers (CFRTP); film stacking ; Electrical conductivity; electro-mechanical relationship; acoustic emission.

## 1. Introduction

L'élargissement du champ d'application des matériaux composites passe, entre autres, par l'amélioration de leur conductivité électrique et thermique. En effet ces deux caractéristiques sont très faibles dans le cas des composites de par le caractère très isolant des résines ou certaines fibres utilisées (verre par exemple). Ainsi, le fait d'améliorer les propriétés électriques et thermiques des composites permet de rajouter des fonctionnalités nouvelles à ces matériaux. Plusieurs études ont porté sur la fonctionnalisation des résines par l'amélioration de leur conductivité à l'aide des nanocharges. Dans le cas des nanocharges de carbone, la percolation électrique est atteinte à partir

de 1wt% dans le cas de nanocharge à haut facteur de forme (NTC) [1,2] et entre 10-15wt% à faible facteur de forme (noir de carbone) [3,4]. La littérature est très abondante concernant le comportement de résine vierge nanochargée. En revanche, peu de travaux abordent les composites à résine nanochargée. Cela est probablement dû à la difficulté d'incorporer ces nanocharges au cœur des mèches dans le composite de manière homogène [5].

Les travaux présentés s'intéressent à la caractérisation, électrique, thermique et mécanique, de composites à fibres de carbone tissé et matrice thermoplastique renforcée par des nanoparticules en noir de carbone. Le taux de nanoparticules est de 0wt%, 8wt% et 16wt%. Un procédé de mise en œuvre a permis d'intégrer ces nanoparticules non seulement dans la zone inter-couches de fibres, mais également au cœur des torons. Les travaux se sont poursuivis ensuite par l'étude des propriétés électriques, thermiques et mécaniques des composites ainsi mis en œuvre.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1 Mise en œuvre

L'objectif étant de mettre en œuvre des matériaux composites à renfort tissé et à résine thermoplastique nanochargée, la méthode de mise en œuvre choisie est la compression à haute température. Notre idée consiste à préparer en premier lieu, des films de résine nanochargée, à différents taux de noir de carbone, par extrusion cast (permettant d'obtenir des feuilles de polymères). Ensuite, ces films de résine seront disposés entre les couches de tissus par la méthode de film stacking. La compression à haute température permettra par la suite d'imprégner les fibres et donnera ainsi le matériau composite nanochargé. La figure 1 présente une illustration simplifiée de la contenance des accessoires de la mise en œuvre des composites par la méthode de film stacking ainsi que la presse chauffante utilisée.

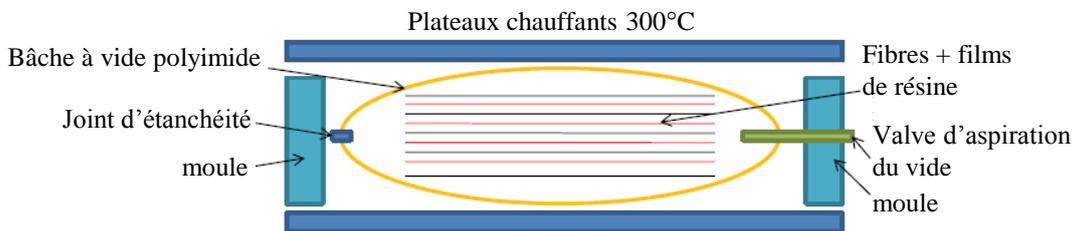


Fig. 1. Schématisation du procédé de mise en œuvre.

La température de travail étant de 300°C. On a choisi de travailler en dessus de la température de fusion afin de nous assurer de la fluidité de la résine. Une fois que la température du composite en cours a atteint la température des plateaux de la presse chauffante, on commence à appliquer des pressions suivant le cycle présenté dans la figure 2.

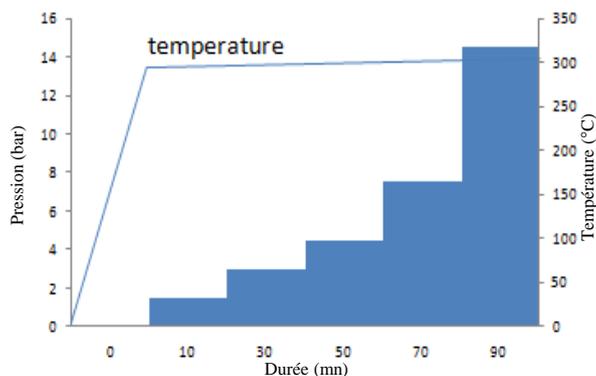


Fig. 2. Cycle de pression et température.

La résine choisie est du polyamide 6. Deux types de granulés ont été commandés. Les granulés de polyamide 6 de la marque DOMO. Les granulés de polyamide 6 conducteur (mêlés avec du noir de carbone) de la marque PREMIX. Ces compounds de polyamide 6 contiennent 33wt% de noir de carbone. À partir de ces deux résines seront fabriqués des films par extrusion cast. Enfin, il est à noter que les étapes d'extrusion ont été effectuées chez un laboratoire en externe.

## 2.2 Observation micrographique au MEB

Les observations microscopiques dans notre étude nous servent principalement à évaluer visuellement la distribution des nanocharges et la présence de ces nanoparticules à cœur des torons. Pour ce faire, on a recours au MEB. Pour cela, on a remarqué que la préparation des éprouvettes est cruciale afin de pouvoir observer les nanocharges. En effet, il s'est avéré que le polissage cause la création d'une couche de résine en surface qui cache tous les détails intéressants. Le polissage aussi arrache les nanocharges en surface. Par ailleurs, toutes les observations ont été faites sans polir, mais seulement à l'aide d'une découpe fine.

Dans notre cas, les observations MEB (figure 3) ont montré que le noir de carbone est présent dans les zones intra et inter fibres. Cela prouve que la méthode bivis utilisée pour mélanger les nanocharges dans la matrice était suffisante pour diminuer l'agglomération des nanocharges. C'est pourquoi le substrat tissé n'a pas filtré le noir de carbone.

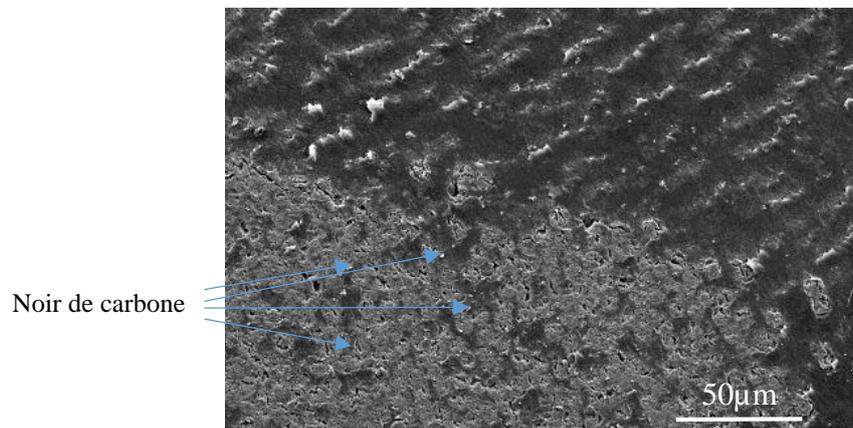


Fig. 3. Micrographie MEB d'un composite à 8wt% de noir de carbone.

## 2.3 Mesure de la conductivité électrique

Pour la mesure de la conductivité électrique, on a opté pour un circuit à 4 points. Le choix d'un tel montage nous permet de s'affranchir des problèmes liés à la résistance de contact qui risquent d'entacher les mesures. La méthode consiste à injecter un courant et récupérer la tension qui en découle (Figure 4).

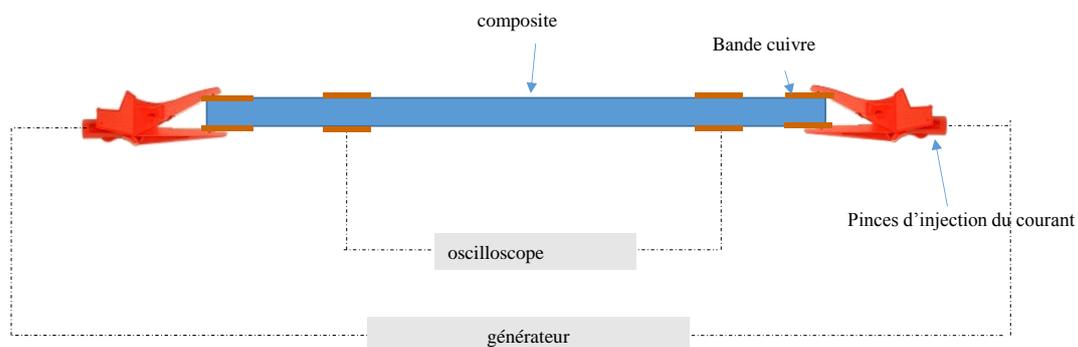


Fig. 4. Montage électrique 4 points.

Pour baisser l'erreur liée à la résistance de contact, nous avons aussi utilisé des bandes de cuivres. La surface a aussi été grattée pour parfaire le contact entre les pinces crocodiles et les matériaux à tester.

La conductivité électrique  $\sigma$  calculée selon Eq.(1).

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad \text{Eq.(1)}$$

Avec  $L$  est la distance entre les électrodes en  $m$ ,  $R$  la résistance électrique en  $Ohm$ ,  $S$  la section perpendiculaire en  $m^2$ .

## 2.4 Dissipation de la chaleur et propagation du champ de température

Pour avoir une idée de l'échauffement et du refroidissement des matériaux, une caméra infrarouge FLIR 320 a été utilisée pour mesurer la variation de la température à la surface de l'éprouvette. Sa résolution en pixels est de 320(H)\*240(V) et sa sensibilité à la température est de 0,01°C. La caméra IR a été placée à une distance de 20 cm de l'échantillon et elle a été connectée au module "lock-in" pour la synchronisation avec l'excitation électrique et l'acquisition d'images thermographiques pendant le temps d'excitation actuel (60 secondes) et aussi la phase de refroidissement (210 Secondes). L'électrode pour l'envoi du courant électrique était constituée d'une vis et d'une cosse afin de générer un chauffage ponctuel. L'excitation électrique était une rampe de 0 à 7A pendant 60 secondes. Le matériau a été exposé à l'énergie électrique, ce qui induit une élévation de la température. La zone d'intérêt pour l'évaluation de la montée en température est un rectangle entre les deux électrodes (figure 5).

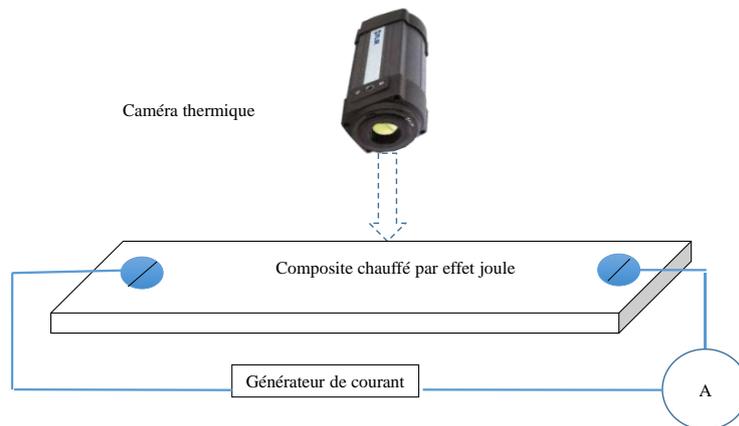


Fig. 5. Montage expérimental pour la détermination de la dissipation de la chaleur.

## 2.5 Relation entre la déformation/contrainte mécanique et la variation de la résistance électrique

Le test consiste en un essai de traction par cycles de charge-maintien-décharge incrémentés en force jusqu'à la rupture. L'essai est instrumenté en émission acoustique et stéréo corrélation d'image numérique CIN. Un cycle est constitué dans l'ordre des étapes suivantes :

- La phase de chargement jusqu'à la force souhaitée. La vitesse de montée est de 1mm/mn.
- La phase de maintien à la force atteinte. La condition de maintien est la fixation de la traverse au déplacement atteint. Le maintien dure 1mn.
- La phase de décharge jusqu'à une force quasi nulle. La vitesse de descente est de 1mm/mn aussi.
- La phase de maintien à la force quasi nulle. La condition de maintien aussi est de garder un déplacement nul de la traverse. Le maintien dure aussi 1mn.

La force maximale pour le premier cycle est de 3000N. Ensuite, la charge maximale par cycle est incrémentée par 3000N jusqu'à la rupture.

Le but d’effectuer un test de charge-maintien-décharge est de mettre en évidence la relation entre la variation de la résistance électrique du matériau et son état de déformation. Cette relation pourrait ne pas être mise en relief dans un essai monotone. À ce stade de l’étude, ce test n’est effectué que sur des composites nanochargés à 8wt% (taille d’échantillon 250\*20\*3mm<sup>3</sup>). Le circuit électrique est le même que celui décrit en 2.3. Sauf pour le type d’électrodes, cette fois, nous avons utilisé des fils soudés qui semblent être plus stables que les pinces crocodile lors de l’application d’un chargement mécanique. La partie de l’échantillon en contact avec la machine de traction s’effectue en ayant recours à un talon isolant (50\*20\*1mm<sup>3</sup>).

L’émission acoustique est utilisée afin de pointer l’apparition et l’évolution des endommagements au cours de l’essai. Ceci nous permettra aussi de confronter les signaux acoustiques avec la variation de la résistance électrique et déterminer la redondance ou la complémentarité entre ces deux composantes de la multiinstrumentation. Ainsi, on a utilisé deux capteurs d’émission acoustique (MISTRAS PAC MICRO-80) en contact avec la surface de l’éprouvette distants de 120mm. Le seuil de détection est fixé à 40dB. Le gain est aussi à 40dB (amplificateur MISTRAS). L’enregistrement du signal est fait à l’aide du logiciel AEwin.

L’utilisation de la CIN est expliquée par le fait de vouloir éviter de brouiller le signal électrique avec une jauge ou un extensomètre. En effet, ces deux techniques pour la détermination de la déformation exigent le contact direct d’un composant métallique avec le matériau ce qui pourrait interférer avec le signal électrique au cours de l’essai. Pour cela, deux caméras (ALLIED VISION TECHNOLOGIES) positionnées avec un angle de 19° ont été utilisées (avec un capteur de 2048\*2048 pixels) dotées de lentilles Xenoplan (2.0/28mm-0901) fournies de la part Schneider Optics. Pour le traitement des résultats, on a utilisé VIC3D comme logiciel. Le montage expérimental est représenté dans la figure 6.

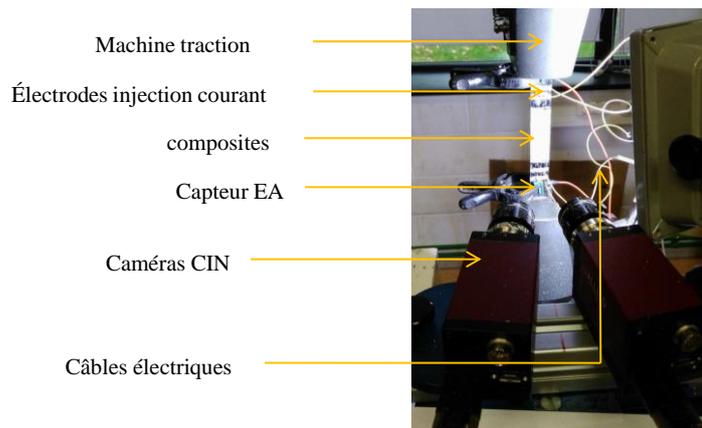


Fig. 6. Montage de traction et multi instrumentation.

### 3. Analyse des résultats

#### 3.1 Conductivité électrique et dissipation de la chaleur

La figure 7 montre les résultats électriques de la conductivité mesurée. Il est clair que les nanocharges de noir de carbone augmentent la conductivité des composites. La conductivité du composite est passée de 20 S/cm à 80S/cm en utilisant 8wt% en poids de noir de carbone sur la résine. De plus, la conductivité atteignait 140S / cm en utilisant 16wt% en poids de noir de carbone. Les résultats obtenus ont consolidé l’idée sur la bonne répartition des nanocharges dans les composites ainsi fabriqués. Ces résultats prouvent que les nanocharges qui ont atteint le cœur des torons ont formé un réseau de connexion entre les couches de fibres de carbone conductrices.

Concernant l’aptitude des matériaux fabriqués à dégager de l’énergie par effet joule et la capacité à dissiper la chaleur, nous avons constaté que ces propriétés vont en concordance avec les résultats de conductivité électrique. En effet, la figure 8 montre que le noir de carbone permet de baisser

l'énergie dégagée par effet joule des composites suite au passage d'un courant électrique. L'élévation de la température maximale atteinte pour le composite à matrice non nanochargée est de 17°C pour une excitation électrique 7A contre une température maximale de 3°C pour le composite à matrice nanochargée avec 16wt% de noir de carbone.

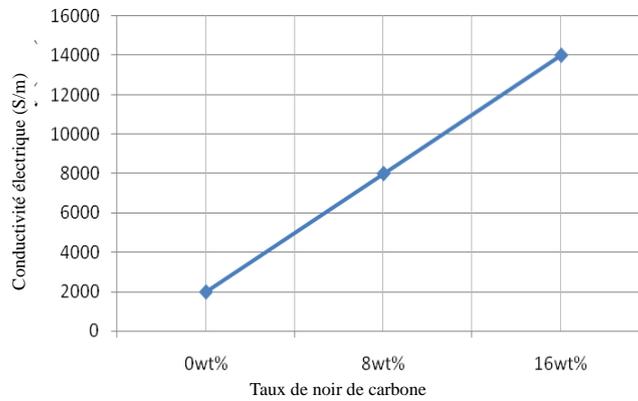


Fig. 7. Conductivité électrique des composites 0, 8 et 16wt% de noir de carbone.

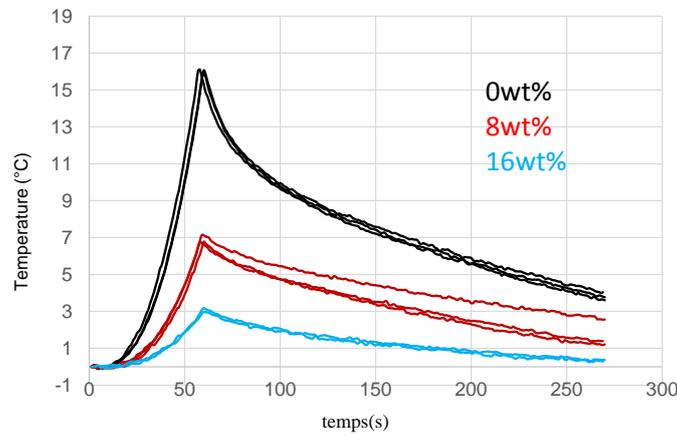


Fig. 8. Augmentation de la température par effet joule des composites 0, 8 et 16wt% de noir de carbone.

### 3.2 Relation entre la déformation/contrainte mécanique et la variation de la résistance électrique

Les travaux se sont poursuivis par des essais de caractérisation mécaniques à travers de la traction uniaxiale. Il apparaît que le noir de carbone permet d'augmenter le module d'élasticité des composites jusqu'à un certain taux (8 wt%). En effet, le module de Young des structures composites à 16wt% de noir de composites a baissé notablement (voir figure 9). La même constatation est faite pour le cas de la contrainte à la rupture des composites nanochargés, cette grandeur semble affectée par le taux de noir de carbone utilisé.

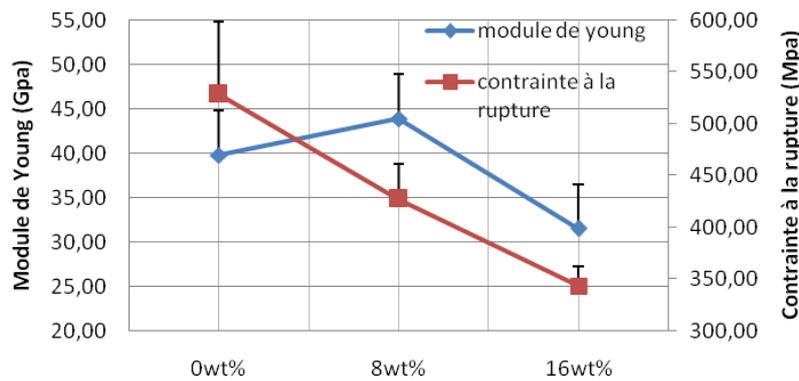


Fig.9. Évolution du module de Young et de la contrainte à la rupture des composites en fonction du taux massique de nanocharges.

Ces travaux se terminent par la possibilité d'exploiter la résistance électrique du matériau comme indicateur d'état de santé. Pour ce faire, on montre un cas d'étude sur une éprouvette nanochargée à 8wt% de noir de carbone.

La figure 10 représente les cycles de contraintes mécaniques ainsi que la variation de la résistance électrique en pourcentage en fonction du temps. On trace aussi l'activité acoustique par amplitude/événement le long de l'essai. Globalement, on remarque que la résistance électrique suit la montée en force imposée au matériau. On remarque aussi que la résistance électrique se stabilise avec les maintiens de force en valeur haute. Par contre, au fur et à mesure de l'avancement de l'essai, on note l'apparition d'un second pic de résistance dans la phase de décharge. A la fin de l'essai, on remarque que la résistance commence à varier fortement, surtout à l'avant-dernier cycle ou que le matériau subit des endommagements majeurs. Ceci donc implique la coupure des chemins de courants inter et intra couches de fibres de carbone. Par la suite, on a la ruine du matériau avec une présence de signaux acoustiques de fortes amplitudes.

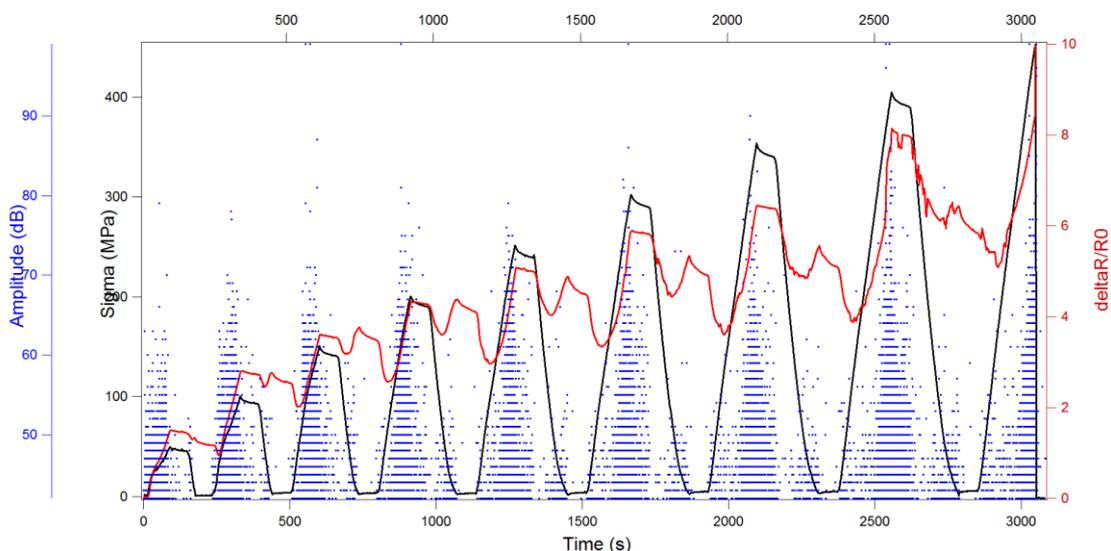


Fig.10. Essai multiinstrumenté de charge-maintien-décharge d'un composite à 8wt% de noir de carbone.

Si on revient à l'analyse d'un cycle intermédiaire ou on a une apparition d'un second pic de résistance lors de la phase de décharge, pour mieux comprendre ce fait, on zoom sur un tel cycle et on retrace le scénario possible du comportement sur la figure 11. Le cycle est divisé en 7 phases selon les variations dans la résistance électrique.

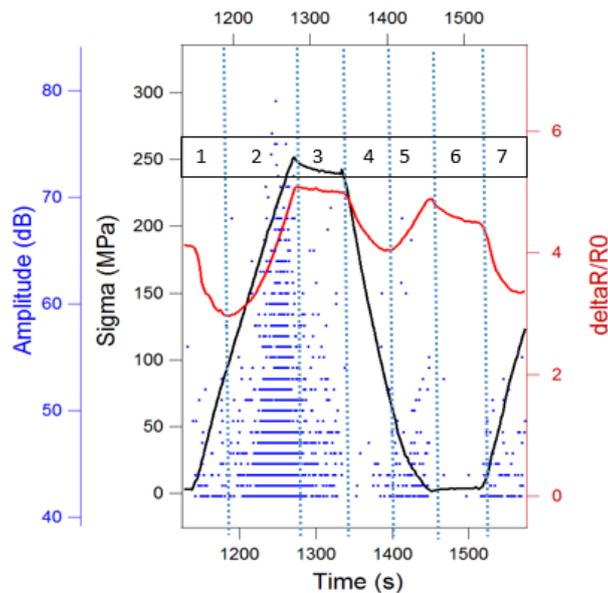


Fig.11. Évolution du module de Young et de la contrainte à la rupture des composites en fonction du taux massique de nanocharges

L'analyse de la figure 11 représentant un cycle de chargement est faite dans le tableau 1.

Phase	$\Delta R/R0$	Contraintes	Signaux acoustiques	Commentaires
1	décroissante	augmente	activité faible en nombre d'évènements amplitude <60dB	effet poisson non apparent, rapprochement des couches
2	croissante	augmente+ changement pente	activité très élevée en nombre d'évènements amplitude <80dB	changement de la pente de la contrainte+EA création du délaminage
3	constante	maintient	activité élevée en nombre d'évènements amplitude <70dB	stabilisation
4	décroissante	décroit	activité faible en nombre d'évènements amplitude <60dB	absence d'endommagement, rapprochement des couches
5	croissante	décroit+ changement de la pente	activité élevée en nombre d'évènements amplitude <70dB	changement de la pente de la contrainte+EA création du délaminage
6	constante	maintient	activité faible en nombre d'évènements amplitude <60dB	résistance continue à baisser, mais moins rapidement
7	décroissante	augmente	activité faible en nombre d'évènements amplitude <60dB	effet poisson non apparent, rapprochement des couches

Tableau.1. Analyse de différentes phases d'un cycle de chargement.

#### 4. Conclusion

L'amélioration de la conductivité électrique des composites pourrait conduire à l'obtention d'un matériau porteur de l'information). Cette nouvelle propriété pourrait également aider dans le domaine de surveillance de la santé structurale sans utiliser de capteurs intrusifs (capteurs piézo-électriques). Dans cette étude en cours, nous avons montré qu'il existe une corrélation assez bonne entre le comportement mécanique et la variation de résistance électrique. Ce fait n'a pas pu être réalisé sans un bon contrôle des paramètres du processus de fabrication. En commençant par l'extrusion de couches nanochargées et surtout les paramètres d'estampage à chaud. Enfin, nous rapportons que d'autres recherches sont en cours pour mieux comprendre la variation du signal électrique lors du test mécanique.

#### Références

- [1] K. Sanada, Y. Tada, and Y. Shindo, "Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 6–7, pp. 724–730, Jul. 2009.
- [2] Moiala, Q. Li, I. Kinloch, and a Windle, "Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 10, pp. 1285–1288, Aug. 2006.
- [3] P. Cong, P. Xu, and S. Chen, "Effects of carbon black on the anti aging, rheological and conductive properties of SBS/asphalt/carbon black composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 52, pp. 306–313, Feb. 2014.
- [4] M.-G. Lee and Y. C. Nho, "Electrical resistivity of carbon black-filled high-density polyethylene (HDPE) composite containing radiation crosslinked HDPE particles," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 1, pp. 75–79, Apr. 2001.
- [5] M. Hassar, Influence des nanocharges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites Application au blindage électromagnétique. ESTACA Laval, 2013.