

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté de Technologie**

Département d'Aéronautique

**MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Aéronautique

ELABORATION ET CARACTERISATION DES SYSTEMES NANOCOMPOSITES  
POLYMERES RENFORCES PAR DES NANOPARTICULES METALLIQUES

$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$

Par

BOUMAGOU DA RIDHA

Devant le jury composé de :

T. REZZOUG	Professeur, U.S.D de Blida	Président
M. AZZAZ	Professeur, U.S.T.H.B d'Alger	Examineur
M. LAGHA	Maître de conférences A, U.S.D de Blida	Examineur
S. BERGHEUL	Professeur, U.S.D de Blida	Rapporteur

Blida juin 2012

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Saïd Bergheul, Professeur au Département d'Aéronautique de la Faculté de technologie de l'Université Saad Dahleb de Blida (USDB). Qu'il me soit permis de lui exprimer mes vifs sentiments de gratitude, pour avoir dirigé ce travail, pour l'aide, le suivi et l'attention constante qu'il a apporté à mon égard, lors de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur T. Rezzoug, Professeur au Département d'Aéronautique de la Faculté de technologie de l'Université Saad Dahleb de Blida (USDB), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury d'examen.

Je désire aussi remercier Monsieur M. Lagha, Maître de conférences A au Département d'Aéronautique, Faculté de technologie de de l'USDB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Chef de l'école militaire polytechnique de Bordj el Bahri d'Alger (EMP) qui m'a accueilli dans son équipe en mettant à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation des expériences.

Je tiens plus largement à exprimer ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement au bon déroulement de mes travaux. Particulièrement j'adresse mes remerciements à Monsieur M. Azzaz, Professeur à l'Université Houari Boumediene (U.S.T.H.B), pour son aide, ses conseils et qui a accepté d'être présent dans la commission d'examen.

Une partie de ce travail a été réalisée aux Laboratoires de Fonderie et d'hyperfréquence du Département d'Aéronautique de Blida. Mes remerciements vont à Monsieur M. Daouadji, technicien au laboratoire de fonderie et à Mlle F. Otmane, Maître de conférences au Département d'Aéronautique, pour son aide, et sa contribution dans le bon déroulement de mes travaux.

Sur un plan plus personnel, je voudrais remercier ma famille et tous mes amis pour tout le soutien apporté pendant ces deux années et jusqu'à ici.

**Merci à vous tous**

## RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés thermiques, et diélectrique dans la gamme micro-onde de système nanocomposites polymères dans le but d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés. Les échantillons prélevés à différentes durées de broyage de poudres  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et analyse thermogravimétrique (ATG). Après analyse des propriétés thermiques des échantillons massiques de forme rectangulaire obtenus avec un moule d'acier ordinaire (forme parallélépipède) ont été exposés à l'action d'un champ électromagnétique (gamme des micros ondes) dans un guide d'ondes métallique à bande X (gamme GHz).

Les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent qu'une bonne dispersion de poudre  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  dans la résine après (12) heures de broyage ce qui engendre aussi de bon résultats pour les autres techniques concernant la température de décomposition  $T_{\text{dec}}$  et la perte de masse.

Concernant la permittivité diélectrique relative complexe  $\epsilon_r$  des échantillons, l'utilisation de nanoparticules  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  est une solution intéressante pour l'augmentation de la permittivité  $\epsilon_r'$  et le facteur de perte diélectrique  $\text{tg } \delta_E$ .

**Mots clés :** Microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r$ .

## ABSTRACT

This work is devoted to study thermal properties and dielectric in the range microwave system of polymer nanocomposites in order to study the influence of preparation conditions on their properties. Samples taken at different times of grinding powders  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  were characterized by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). After analyzing the thermal properties of the sample mass rectangular obtained with a steel mold ordinary (parallelepiped form) were exposed to the action of an electromagnetic field (micro wave range) in a metallic waveguide band X (GHz range).

The results obtained by scanning electron microscopy (SEM) show that a good dispersion of powder  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  in the resin after (12) hours of grinding which also generates good results for the other techniques on the decomposition temperature  $T_{\text{dec}}$ , and mass loss.

Finally, the study in the microwave range has mounted that our samples have a relative dielectric permittivity significantly from virgin resin to (12) hours of grinding powders  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ .

**Key words:** Scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), complex dielectric permittivity  $\epsilon_r$ .

## ملخص

يخصص هذا العمل لدراسة الخواص الحرارية والعازلة في نطاق الامواج القصيرة للأنظمة النانومترية المركبة للبوليمر من اجل دراسة تأثير ظروف التحضير على خواصهم. العينات التي اخذت في اوقات مختلفة من الطحن لمسحوق الحديد والكوبالت خضعت للمسح الضوئي ، المسح الكالورمترى ، والتحليل الحراري.

بعد دراسة الخواص الحرارية للعينات الكتلية ذات الشكل المربع المتحصل عليها باستعمال قالب من الفولاذ (شكل متوازي المستطيلات) عرضت هذه الاخيرة على حقل كهرومغناطيسي (مجال الامواج القصيرة) داخل دليل الامواج.

النتائج المتحصل عليها بواسطة المسح الضوئي بينت انتشار جيد للمسحوق داخل الرزبن بعد (12) ساعة من الطحن مما ادى الى نتائج جيدة بالنسبة الى التقنيات الاخرى فيما يخص درجة الحرارة للتفكيك ، وفقدان الكتلة

اخيرا ، الدراسة في مجال التواتر العالي (مجال الامواج القصيرة) بينت ان عيناتنا اظهرت سماحية نسبية عازلة معتبرة بالمقارنة مع الرزبن العذراء الى غاية (12) ساعة من طحن المسحوق (الحديد والكوبالت).

**مفتاح الكلمات :** المسح الضوئي ، المسح الكالورمترى ، التحلل الحراري ، السماحية العازلة المركبة.

## TABLES DES MATIERES

REMERCIEMENTS	
RESUME	
TABLES DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	13
Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique	14
1. Les Nanomatériaux	14
1.1. Descriptions et définitions des Nanomatériaux	14
1.1.1. Notion de nanoparticule	14
1.1.2. Les familles de produit par nano-objets	15
1.1.2.1. Les nanocharges et les matériaux nanorenforcé ou nanocharges	15
1.1.2.2. Les matériaux nanostructurés en surface	15
1.1.2.3. Les matériaux nanostructurés en volume	15
1.1.3. Synthèse sur les définitions des nanomatériaux	15
1.2. Les procédés de fabrication des nanomatériaux	16
1.2.1. Elaboration par voie physique	18
1.2.2. Elaboration par voie chimique	19
• Les réactions en phase vapeur	19
• Les réactions en milieu liquide	19
• Les techniques sol-gel	19
1. Les avantages	19
2. Les inconvénients	19
3. Applications	20
1.2.3. Elaboration par méthode mécanique	20
1.2.3.1. Broyage mécanique	20
1.2.3.2. Broyage mécanique avec insertion de germes nanocristallins	21
1.2.3.3. Synthèse mécano-chimique	21
1.2.3.4. Forte déformation	21
1.2.3.5. Consolidation et densification	21
1.2.4. Synthèse des principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux	22
1.3. Classement des nanomatériaux	23
1.3.1. Matériaux de dimension 0 : Nanopoudres et Poudres Ultrafines	23
1.3.2. Matériaux de dimension 1 : Nanofils, Nanotubes et Tétrapodes	23

1.3.3. Matériaux de dimension 2 : Matériaux pour revêtement de Surface	23
1.3.4. Matériaux de dimension 3 : Les Nanocomposites	23
1.4. Principaux secteurs concernés par le développement des nanomatériaux	24
• L'environnement	24
• L'énergie	24
• Le textile	24
• La chimie	24
• Le cosmétique et la parfumerie	24
• L'automobile	24
• Les céramiques et les matériaux de construction	24
• L'aéronautique et le spatiale	24
• Le verre et les articles en verre	24
• Le caoutchouc	24
• Les matières plastiques	24
• La métallurgie	24
1.4.1. Nanomatériaux pour application en aéronautique	24
1.5. Les Nanocomposites	25
1.5.1. Historiques.	25
1.5.2. Définition des Nanocomposites	26
1.5.3. Classification des Nanocomposite	26
1.5.3.1 Les composites à matrice organique	26
1.5.3.2 Les composites à matrice métallique	26
1.5.3.3 Les composites à matrice céramique	26
1.6. Les constituants des Nanocomposites	27
1.6.1. Les Matrices.	27
❖ Rôle de la matrice	27
❖ Différents types de matrice	28
1.6.2. Les Renforts	28
1.7. Les Nanocomposites à matrice polymère	29
1.7.1. Les polymères chargés	30
1.7.1.1 Intérêt du développement des polymères chargés	30
1.7.1.2 Influence des charges sur la structure	31

1.7.1.3 Synthèse des nanoparticules dans une matrice polymère	32
1.7.1.4 Incorporation de nanoparticules dans une matrice polymère	32
1.8. Préparation des Nanocomposites	32
1.8.1. Les voies d'élaborations envisageables	32
1.8.1.1 La voie en fondu	33
1.8.1.2 La voie solvant	33
1.8.1.3 La polymérisation in-situ	33
1.8.1.4 Mélange en solution à froid	34
1.8.2. Importance de la dispersion de la charge dans la matrice	34
1.9. Détermination des caractéristiques structurales des Nanocomposites	35
1.9.1. La diffraction des rayons X (DRX)	35
1.9.2. La microscopie électronique à transmission (MET)	36
1.9.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	36
1.10. Propriétés des Nanocomposites	37
1.10.1. Propriétés mécaniques	37
1.10.2. Propriétés électriques	37
1.10.3. Propriétés optiques	37
1.10.4. Propriétés thermiques	37
1.10.5. Propriétés magnétiques	37
1.11. Nanoparticules magnétiques de fer-cobalt	39
❖ Etude des propriétés magnétiques	40
1.12. Intérêt de l'utilisation des nanocomposites	41
1.13. Applications des nanocomposites	42
• Nanocomposites pour applications automobiles	43
• Nanocomposites pour applications aéronautiques et spatial	43
1.14. Conclusion	45
Chapitre 2 : Etude expérimentale	46
Introduction	46
2.1. Elaboration par mécanosynthèse	47
2.1.1. Définition	47
2.1.2. Appareillage	47
2.1.2.1 Broyeur à attrition	48
2.1.2.2 Broyeur planétaire	48
2.1.2.3 Broyeur à vibration	50



2.1.3. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse	50
• Energie du broyeur	51
• Nature des billes et des jarres	51
• Rapport masse des billes à la masse de la poudre (RBP)	51
• Atmosphère	51
• Degré de remplissage	51
• Durées de broyage	51
• Broyage continu ou séquentiel	52
• Température	52
• Contamination	52
2.2. Elaboration des échantillons (nanocharges)	53
• Introduction	53
• Préparation des échantillons (poudre)	53
• Nature et choix des poudres	53
• Type de broyeur	54
• Paramètre de broyage	54
• Elaboration nanocomposite	55
2.2.1. Protocole expérimental	56
2.2.2. Equipement d'élaboration des nanocomposites	57
2.2.3. La forme géométrique des échantillons élaborés	58
2.2.4. Préparation des échantillons au MEB	58
❖ Le polissage	58
Chapitre 3 : Méthodes et techniques de caractérisation	60
Introduction	60
3.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	60
❖ Résultats et discussions	61
3.1.1. Microanalyse des poudres	63
3.1.2. Morphologie des poudres	66
3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	71
3.2.1. Principe de la DSC	72
3.2.2. Mode opératoire	73
3.2.3. Conditions opératoires	73

3.2.4. But de l'expérience	75
• La transition vitreuse	75
• La fusion	75
❖ Résultats et discussions	76
3.3. Analyse thermogravimétrique ATG	81
3.3.1 Principe de l'ATG	81
3.3.2 Mode opératoire	81
3.3.3 Conditions opératoires	83
❖ Résultats et discussions	83
3.4. Conclusion	85
Chapitre 4 : Comportement aux hyperfréquences	86
Introduction	86
4.1. Rayonnement électromagnétique	86
4.2. Générateurs de micro ondes	87
4.3. Equations de Maxwell	88
4.4. Propagation des micro-ondes dans un milieu matériel	90
4.4.1. Equations et solutions d'ondes.	90
4.4.2. Ondes stationnaires.	92
4.4.3. Coefficient de réflexion et de transmission.	93
4.5. Propagation dans un guide d'ondes métallique rectangulaire	94
4.6. Interaction entre micro-ondes et milieux matériels	99
4.7. Propriétés diélectriques des matériaux	99
4.7.1. Classement des méthodes de mesure.	100
• Méthodes de la ligne de transmission.	101
• Méthodes de perturbation de cavités résonantes.	102
• Méthodes de l'espace libre.	102
4.7.2. Echantillon de matériau dans un guide d'ondes.	103
❖ Mesure de la permittivité.	104
4.8. Résultat et Discussions	105
4.9. Conclusion	111
Conclusion générale	112

APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations.	113
B. propriétés chimiques du fer et cobalt.	115
C. Constante diélectrique de quelques matériaux.	116
REFERENCES.	117

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Approche ascendante et approche descendante.	17
Figure 1.2 : Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par Choc mécanique.	20
Figure 1.3 : Les quatre grandes familles de nanomatériaux : les particules ultrafines (0D), les multicouches (1D), les revêtements épais (2D), les poudres nanostructures (3D).	22
Figure 1.4 : La forme géométrique de la matrice.	26
Figure 1.5 : Géométrie des différents types de renforts.	28
Figure 1.6 : Mauvaises dispersion et distribution, 2 : mauvaise dispersion et bonne distribution 3 : bonne dispersion et mauvaise distribution, 4 : bonne dispersion et distribution	33
Figure 1.7 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.	34
Figure 1.8 : Représentation schématique d'alignement de dipôles magnétiques en absence de Champ magnétique à température ambiante. A-Ferromagnétique ;B-Ferrimagnétique.	39
Figure 2.1 : Dessin d'un broyeur à attrition.	46
Figure 2.2 : Schématisation d'un broyeur planétaire	47
Figure 2.3 : Broyeurs de type planétaire laboratoires travaillant en batch/ Séquentiel (Fritsch).	47
Figure 2.4 : Exemple de broyeur à vibration.	48
Figure 2.5 : Boite à gants.	51
Figure 2.6 : Broyeur Planétaire RETSCH PM 400.	52
Figure 2.7 : Résine polyester insaturé type poly-lite 33-411 en vrac.	54
Figure 2.8 : Vue de la matrice métallique.	55
Figure 2.9 : Echantillons : (A) résine vierge, (B) avec poudre $Fe_{60}Co_{40}$ .	56
Figure 2.10 : Un disque abrasif de polissage.	57
Figure 3.1 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	59
Figure 3.2 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système microanalyse de rayons X.	60
Figure 3.3 : Le microscope électronique à balayage (Quanta600).	61
Figure 3.4 : Composition atomique de l'échantillon (résine vierge) analysé par L'EDAX.	62

Figure 3.5 : Composition atomique de la poudre (fer-cobalt) par l'EDAX.	63
Figure 3.6 : Morphologie de la poudre du fer non broyée.	64
Figure 3.7 : Morphologie de la poudre cobalt non broyée.	64
Figure 3.8 : Morphologie de la poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ) après 2h de broyage	65
Figure 3.9 : Morphologie de la poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ) après 4h de broyage.	65
Figure 3.10 : Morphologie de la poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ) après 12h de broyage.	66
Figure 3.11 : Morphologie de la poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ) après 36h de broyage.	66
Figure 3.12 : Morphologie de la poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ) après 54h de broyage.	67
Figure 3.13 : Position des échantillons dans le MEB.	67
Figure 3.14 : Morphologie des nanocomposites: A) Résine vierge, Après : (B) 2h de broyage, (C) 4h de broyage, (D) 12h de broyage, (E) 36h de broyage, (F) 54h de broyage.	69
Figure 3.15 : DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH).	70
Figure 3.16 : Schéma du principe de la DSC [43].	70
Figure 3.17 : Représentation simplifiée des boucles de contrôle de la DSC.	72
Figure 3.18 : Courbes DSC: (A) résine vierge, Après : (B) 2h de broyage, (C) 4h de broyage, (D) 12h de broyage, (E) 36h de broyage, (F) 54h de broyage.	75
Figure 3.19 : Superposition des courbes DSC des nanocomposites polymères élaborés.	76
Figure 3.20 : Variation de $T_{dec}$ des échantillons en fonction du temps de broyage.	77
Figure 3.21 : Montage schématique d'un appareil thermogravimétrique.	79
Figure 3.22 : Appareil ATG modèle Setaram.	80
Figure 3.23 : Superposition des courbes ATG des nanocomposites polymères élaborés.	81
Figure 4.1 : Spectre du rayonnement électromagnétique.	85
Figure 4.2 : Propagation d'une onde plane.	88
Figure 4.3 : Représentation schématique de la réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à incidence normale.	91
Figure 4.4 : Guide d'onde rectangulaire.	92
Figure 4.5 : Structures propagatrices.	99
Figure 4.6 : Cavité résonante de forme cylindrique.	99
Figure 4.7 : Banc en espace libre.	100

Figure 4.8 : Image représentative de l'analyseur de réseaux.	101
Figure 4.9 : Echantillon de matériau dans un guide d'ondes.	101
Figure 4.10 : Variation de $\varepsilon_r'$ en fonction du temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ )	105
Figure 4.11 : Variation de $\varepsilon_r''$ en fonction du temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ )	105
Figure 4.12 : Variation de $\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$ en fonction du temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ )	106
Tableau 1.1 : Les définitions des nanomatériaux.	15
Tableau 1.2 : Les trois principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux.	21
Tableau 1.3 : Différents types de matrice.	27
Tableau 2.1 : Conditions de broyage.	53
Tableau 2.2 : les propriétés mécaniques de la résine Poly-lite 33-411.	54
Tableau 3.1 : Valeurs des $T_{\text{dec}}$ des nanocomposites élaborés.	76
Tableau 4.1 : Propriétés structurales et diélectriques des échantillons.	104

## INTRODUCTION GENERALE

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours. En effet l'homme cherche continuellement à perfectionner les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il fabrique en les associant ou en les combinant entre eux de diverses manières. C'est ce qui est communément appelé les matériaux composites.

La qualification de matériaux composites peut s'appliquer à toute association intime de matériaux immiscibles qui confère aux matériaux résultants des propriétés différentes (généralement améliorées) par rapport aux matériaux initiaux pris individuellement. Dans la majorité des cas un composite peut se décrire comme une dispersion (organisée ou non) d'une ou plusieurs matières particulières ou fibrillaires (appelée phase dispersée ou renfort) dans une matière servant de liant (matrice). Par contraste avec les microcomposites conventionnels où les dimensions ou diamètres typiques des charges sont de l'ordre de plusieurs micromètres. Les nanocomposites comportent une phase dispersée dont les particules ont au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre ou quelques dizaines de nanomètres au maximum.

Les nanomatériaux sont considérés comme le domaine des nanosciences à qui a profité de l'évolution la plus spectaculaire. Ils ont mobilisé un nombre toujours croissant de chercheurs et d'ingénieurs aussi bien dans la recherche fondamentale que la recherche appliquée.

Parmi eux, les nanocomposites font figures de pionniers. L'intérêt croissant dont ils sont la cible fait qu'aujourd'hui ce domaine d'étude est en perpétuelle évolution. Sous cette définition de nanocomposite sont regroupés les matériaux dont la matrice pourra être métallique, inorganique et céramique. Les applications industrielles et commerciales restent encore limitées et seulement à quelques types de matériaux. Les nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile font figures de leaders au niveau des premières applications: les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux et les argiles naturelles faciles à extraire. Après avoir donné quelques généralités sur les différentes morphologies des nanoparticules, nous nous intéresserons aux divers procédés de fabrication des nanocomposites à matrice polymère ainsi qu'aux propriétés attendues.

## CHAPITRE 1

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1. Les Nanomatériaux

##### 1.1. Description et définitions des Nanomatériaux :

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm), il présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels.

Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois (03) familles de produits [1].

- Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés,
- Les matériaux nanostructurés en surface,
- Les matériaux nanostructurés en volume.

##### 1.1.1. Notion de nanoparticules :

On parle de nanoparticules pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres et qui vont, une fois introduites dans une matrice, apporter des propriétés particulières au matériau.

Les propriétés des matériaux composites sont très influencées par le degré de mélange entre la matrice organique et la phase inorganique. Cette dernière est, en général constituée d'une charge minérale.

D'où l'intérêt porté, ces dernières années, aux nanocomposites dans lesquels les deux phases (matrice polymère et charge minérale) sont combinées à une échelle nanométrique.

Les premières études effectuées sur ces matériaux ont mis en évidence une amélioration globale des propriétés physiques et chimiques, et ce à faible taux de renforts.

C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche dans le monde concentrent leurs efforts sur l'élaboration de nouveaux systèmes polymères nanocomposites. Lorsque la dispersion est maîtrisée, les particules sont trop petites pour provoquer une opacification du matériau et cette dispersion, à une



échelle fine des particules, limite fortement l'endommagement macroscopique du matériau.

#### 1.1.2. Les familles de produits par nano-objets :

Les nano-objets peuvent être utilisés, soit en tant que tels, soit en vue d'élaborer de nouveaux matériaux nommés nanomatériaux et habituellement regroupés en trois (03) catégories :

##### 1.1.2.1. Les nanocharges et les matériaux nanochargés ou nanorenforcés :

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nanocomposites en sont un exemple [2].

##### 1.1.2.2. Les matériaux nanostructurés en surface :

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [3].

De tels revêtements existent déjà, par exemple pour colorer des emballages en verre, apporter une fonction autonettoyante ou renforcer la surface de polymères.

##### 1.1.2.3. Les matériaux nanostructurés en volume :

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, réseau nanocristallin, etc.) qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif.

#### 1.1.3. Synthèse sur les définitions des nanomatériaux :

On peut donner plusieurs définitions selon les types des nanomatériaux, le tableau suivant donne un résumé de ces définitions :

**Tableau I.1 : Les définitions des nanomatériaux**

<b>Type de nanomatériaux</b>	<b>Définitions</b>
<b>Les nanomatériaux</b>	Un nanomatériau est composé de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) et présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

<p><b>Les nano-objets</b></p>	<p>Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels.</p> <p>Ils sont utilisés, soit en tant que tels soient en vue d'élaborer des matériaux.</p> <p>Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• les matériaux nanochargés ou nanorenforcés,</li> <li>• les matériaux nanostructurés en surface,</li> <li>• les matériaux nanostructurés en volume</li> </ul>
<p><b>Les matériaux nanorenforcés</b></p>	<p>Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nanocomposites en sont un bon exemple.</p>
<p><b>Les matériaux nanostructurés en surface</b></p>	<p>Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel).</p>
<p><b>Les matériaux nanostructurés en volume</b></p>	<p>Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.</p>

### 1.2. Les procédés de fabrication des nanomatériaux :

Les nano-objets et les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes.

- La méthode dite « **ascendante** » (bottom-up)
- La méthode dite « **descendante** » (top Down) voir Figure.1.1.

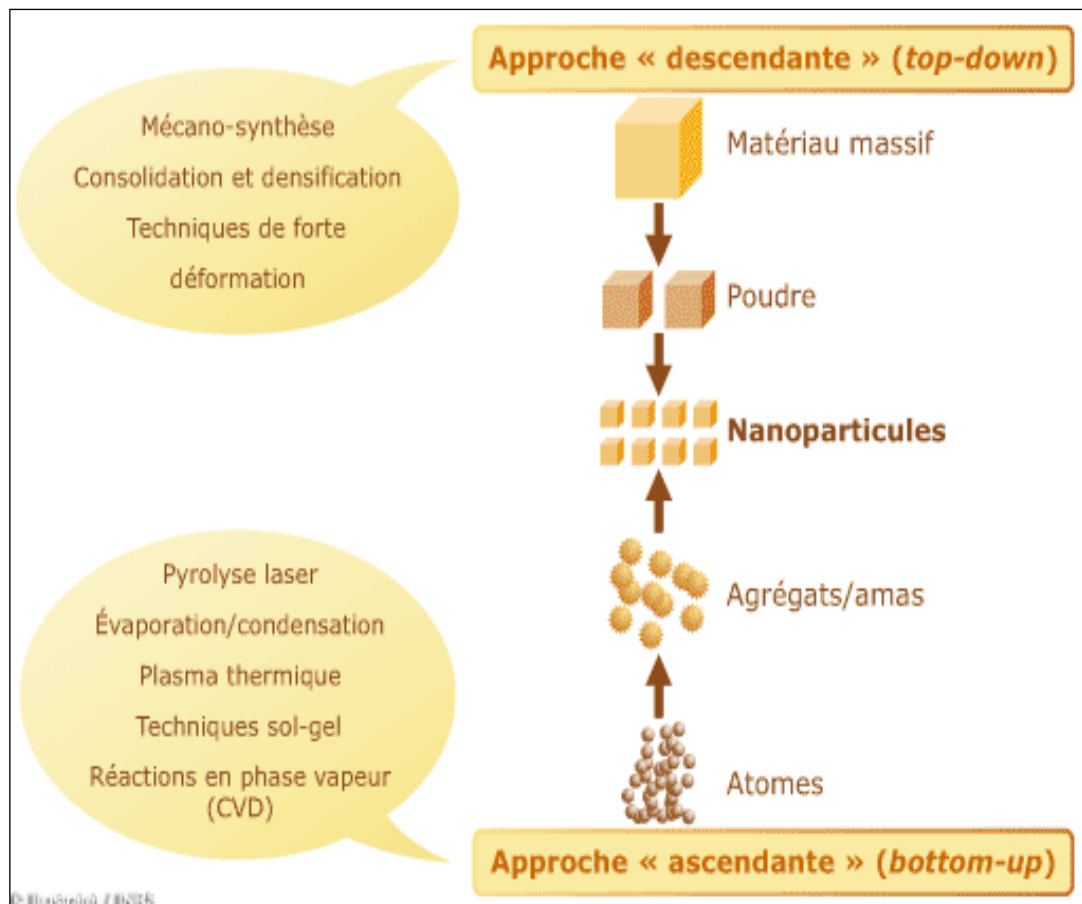
L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat.

L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules, ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée ou exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

Par contre, l'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en trois (03) grandes Catégories :

- Élaboration par voie physique,
- Élaboration par voie chimique,
- Élaboration par méthode mécanique.



**Figure 1.1 :** Approche ascendante et approche descendante

### 1.2.1. Élaboration par voie physique :

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser).

Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte).

Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives, elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques [4].

### 1.2.2. Élaboration par voie chimique :

Les techniques d'élaboration par voie chimique couramment utilisées sont :

- Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Déposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat [5].

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant, etc.

- Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

- Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives, mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels: optique, magnétique, électronique, super-conducteur à haute température, capteurs, etc... [6].

#### 1- Les avantages :

Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.

#### 2- Les inconvénients :

Cette technique a certains inconvénients, à titre d'exemple :

- Coût élevé des matériaux de base,
- Faible rendement et produits de faible densité,
- Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

### 3- Applications :

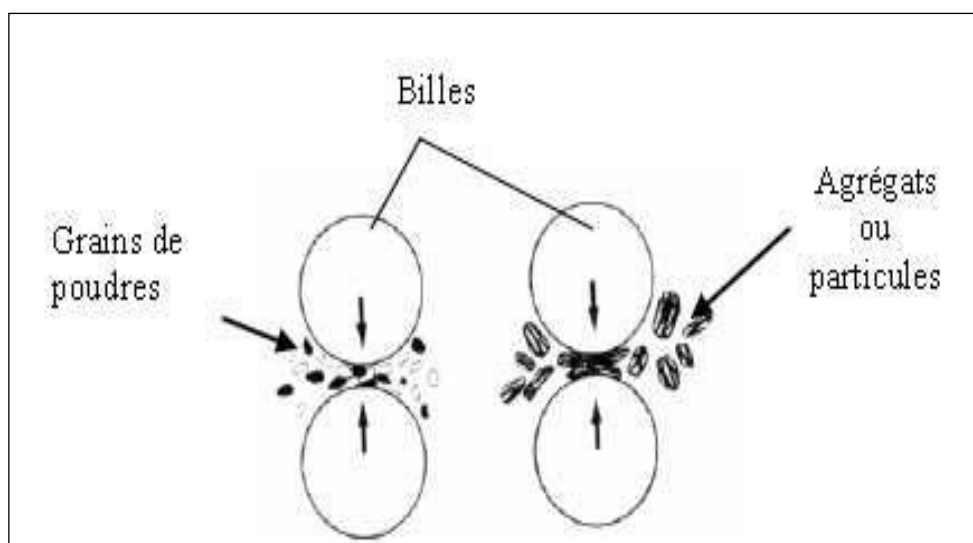
Comme application, on trouve : Céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et nanostructurés, oxydes multicomposés.

#### 1.2.3. Élaboration par méthode mécanique :

##### 1.2.3.1. Broyage mécanique :

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments préalliés.

Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés (Figure 1.2). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture. Dans le cas du broyage de cuivre pur par exemple, il a été constaté que la poudre broyée est constituée de particules d'environ 2  $\mu\text{m}$  de diamètre, formées de sphères creuses concentriques, et contenant des cristallites de taille comprise entre 10 et 100 nm.



**Figure 1.2:** Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par Chocs mécaniques.

#### 1.2.3.2. Broyage mécanique avec insertion de germes nanocristallins :

Le composé intermétallique a été aussi obtenu par broyage mécanique en utilisant un mélange de germes de ce composé et de poudres élémentaires des mêmes composants dans une proportion correspondant au composé intermétallique.

Les germes de composé utilisés ayant eux-mêmes été obtenus aussi par mécanosynthèse. L'influence positive des germes sur la formation du composé intermétallique, notamment pour de petits temps de broyage, est observée. Pour de grands temps de broyage, l'influence des germes est réduite parce que le composé commence à former lui-même des germes par le broyage des poudres élémentaires.

#### 1.2.3.3. Synthèse mécano-chimique :

Dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après broyage [5].

#### 1.2.3.4. Forte déformation :

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un raffinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm.

Différentes techniques peuvent être utilisées (par torsion, extrusion...).

#### 1.2.3.5. Consolidation et densification :

Lors d'un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes :

- Une opération de compactage mécanique.
- Une opération de frittage, libre ou sous charge.

### 1.2.4 Synthèse des principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux :

Le tableau suivant résume quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour l'élaboration des nanomatériaux :

**Tableau I.2** : Les trois principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux

<b>Type de procédés</b>	<b>Définitions</b>
<b>La voie physique</b>	<p>L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.</p> <p>L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.</p> <p>Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD.</p>
<b>La voie chimique</b>	<p>Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les réactions en phase vapeur : Réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition),</li> <li>• Les réactions en milieu liquide,</li> <li>• Les techniques sol-gel.</li> </ul>
<b>Les méthodes mécaniques</b>	<p>Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène</li> </ul>



	<p>au sein de la matrice,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les opérations de compactage et de frittage,</li> <li>• Les techniques de forte déformation (torsion, extrusion, etc....) développées pour l'obtention de nanocristaux et nanostructurés.</li> </ul>
--	---

### 1.3. Classement des Nanomatériaux :

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation :

#### 1.3.1. Matériaux de dimension 0 : Nanopoudres et Poudres ultrafines

Matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

#### 1.3.2. Matériaux de dimension 1 : Nanofils, Nanotubes et Tétrapodes

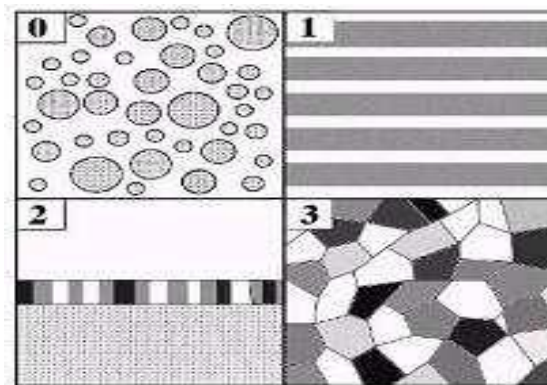
Matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

#### 1.3.3. Matériaux de dimension 2 : Matériaux pour revêtement de surface

Matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

#### 1.3.4. Matériaux de dimension 3 : Les Nanocomposites

Matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés. Les nanocomposites peuvent être classés selon la nature de la matrice (organique, polymère, métallique).



**Figure 1.3 :** Les quatre grandes familles de nanomatériaux : les particules ultrafines (0D), les multicouches (1D), les revêtements épais (2D), les poudres nanostructures et matériaux massifs nanostructurés denses ou poreux (3D).

#### 1.4. Principaux secteurs concernés par le développement des nanomatériaux :

La recherche dans plusieurs domaines a permis de finaliser les secteurs prioritairement concernés par les nanomatériaux et de préciser les enjeux de leur développement, on peut citer :

- L'environnement.
- L'énergie.
- Le textile.
- La chimie.
- Le cosmétique et la parfumerie.
- L'automobile.
- Les céramiques et les matériaux de construction.
- L'aéronautique et le spatiale.
- Le verre et les articles en verre.
- Le caoutchouc.
- Les matières plastiques.
- La métallurgie.

##### 1.4.1. Nanomatériaux pour application en aéronautique :

Le terme de nanomatériaux recouvre tout un domaine de réalisations dont la taille est inférieure au micron. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines comme cité précédemment et entre autres, l'aéronautique domaine qui nous intéresse. Les alliages aident les fabricants et leurs fournisseurs dans le domaine des nanomatériaux à concevoir une nouvelle génération d'appareils optimisés pour l'utilisation dans plusieurs conditions de travail.

Les alliages Fer-Cobalt permettent une nouvelle approche de la distribution d'énergie ainsi que l'amélioration des performances et des couts de revient. Ils permettent ainsi de :

- Réduire le cycle de fabrication en diminuant les opérations d'assemblage,
- Augmenter la résistance à la température des pièces,
- Protection contre la corrosion des fuselages des avions ;
- Addition de nanotubes de carbone dans la matrice pour améliorer le coefficient de frottement et les propriétés mécaniques des pièces composites ;

- On utilise des alliages de nanomatériaux pour des pièces très sollicités thermiquement, dans les chambres de combustion où la température peut atteindre les 2000 °C.

## 1.5. Les Nanocomposites :

### 1.5.1. Historique :

Les premiers Nanocomposites, à base d'argile, semblent avoir été réalisés par Blumstein en 1961 par polymérisation de monomères de vinyle intercalés dans de l'argile montmorillonite. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 qu'ont été publiées les premières études consacrées à l'influence de la taille des renforts sur le comportement mécanique de polymères chargés.

Sumita et al. [7-8] ont ainsi traité de l'influence positive de l'introduction de la silice ultrafine dans des matrices thermoplastiques. A l'issue de ces travaux, il a été démontré que l'effet de renforcement est d'autant plus important que la taille de la charge est faible et que la tension de surface de la matrice est importante. De nouvelles études, plus tard, ont fait apparaître des améliorations dans d'autres secteurs que la mécanique. Il s'agit des propriétés de barrière au gaz, de résistance au feu ou bien encore de résistance aux solvants.

Aujourd'hui, un nouveau regard est porté sur ce type de matériau. Les producteurs de matériaux composites sont conscients de l'importance de la combinaison du rapport longueur/épaisseur du renfort et de la dimension nanométrique d'une des cotes. On sait par ailleurs que des liens très intimes entre la matrice et le renfort peuvent apparaître grâce aux traitements de surface appliqués aux charges, mais aussi pour des raisons structurales parce que ces charges nanométriques approchent l'échelle des macromolécules de polymère. Les interactions entre les particules de charge et la macromolécule polymère sont alors à l'origine de régions contraintes à l'interface charge-matrice qui vont restreindre la mobilité des molécules de polymère.

Les recherches relatives à l'influence des particules submicroniques se sont ensuite portées vers d'autres charges comme les nanoparticules d'argiles synthétiques, les whiskers et microfibrilles de cellulose, les nanotubes et nanofibres de carbone, ...

Actuellement, les recherches se portent beaucoup sur deux freins au développement de ce type de matériau :

- La maîtrise de la dispersion des charges qui passe par la mise au point d'agents de traitement de surface des particules,

Et

- Le développement de techniques et méthodes d'élaboration performantes permettant la production de ces matériaux dans des gammes de prix acceptables.

#### 1.5.2. Définition des Nanocomposites :

Les Nanocomposites sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure, présence d'un réseau nanocristallin), disposent de propriétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc.) et d'une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. De nombreuses applications utilisent ces nouvelles propriétés.

#### 1.5.3. Classification des nanocomposites :

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

##### 1.5.3.1. Les composites à matrice organique :

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

##### 1.5.3.2. Les composites à matrice métallique :

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

##### 1.5.3.3. Les composites à matrice céramique :

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment

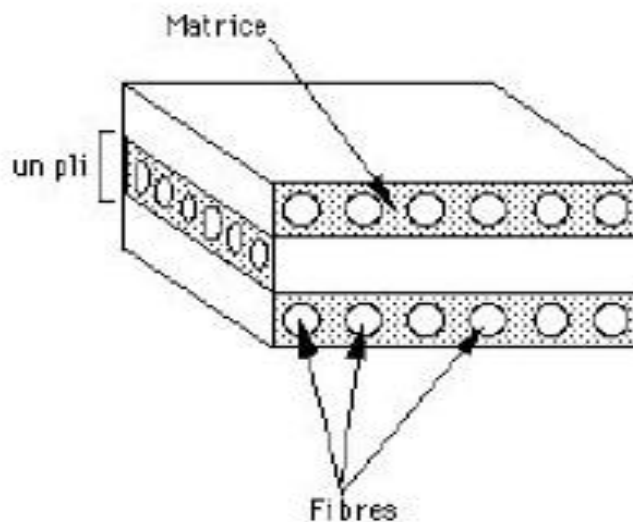
par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.

### 1.6. Les constituants des Nanocomposites :

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères.

#### 1.6.1. Les Matrices :

Dans un matériau composite, le terme **matrice** désigne la matière solide qui entoure les renforts pour former une masse compacte. Ce solide qui forme la matrice peut être d'origine métallique, céramique ou polymère.



**Figure 1.4 :** La forme géométrique de la matrice.

#### ❖ Rôle de la matrice :

Le premier rôle de la matrice est de maintenir les renforts dans une forme compacte et de donner la forme voulue au produit final. La matrice sert entre autres à:

- Protéger les fibres contre l'abrasion et l'environnement agressif,
- contrôler le fini de surface,
- transférer les charges entre les fibres.

Bien que les propriétés mécaniques de la matrice soient très faibles devant celles des renforts, la performance générale du composite (**matrice/renfort**) est très

dépendante du choix de la matrice. Le rôle de la matrice devient très important pour la tenue à long terme (fatigue, fluage).

❖ Différents types de matrice :

On distingue trois (03) types de matrice, organique, inorganique, et céramique.

Le tableau suivant résume les différents types de matrice avec quelques exemples :

**Tableau 1.3 :** Différents types de matrice.

<b>Matrices</b>	<b>Polymères</b>	<b>Thermodurcissables</b>	Polyester, Epoxy, vinylesters. Polyuréthanes, phénoliques,
		<b>Thermoplastiques</b>	PP, PE, PA, PC, PEEK, PMMA
		<b>Élastomères</b>	Silicone, caoutchouc, EPDM,
<b>Matrices</b>	<b>Métalliques</b>	Aluminium, Magnésium, Titane	
	<b>Céramiques</b>	SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , BeO <sub>2</sub>	

1.6.2. Les renforts :

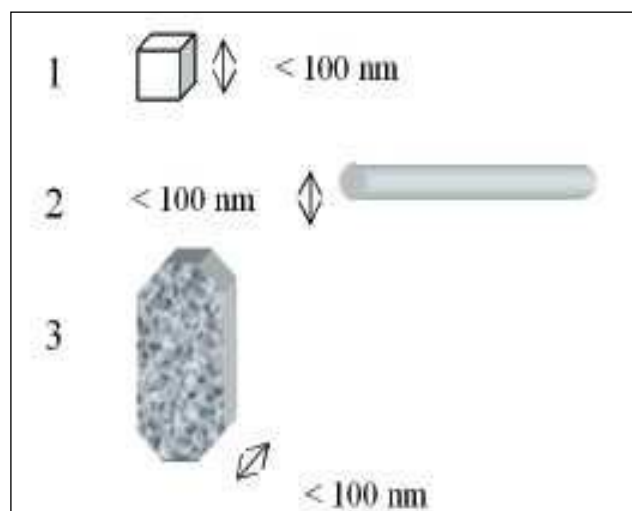
Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres. **Les charges** sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que **les renforts** sont sous forme de fibres et qui contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi les renforts, ils existent :

- Les particules métalliques, sphériques, qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres (exemple : fer, cobalt, etc.).
- Les feuillets de montmorillonite (argile) dont l'épaisseur est d'environ 1nm,
- Les whiskers (recherche) et les microfibrilles de cellulose, dont le diamètre est lui aussi d'une dizaine de nanomètres et de longueur moyenne d'environ 1µm,
- ainsi que d'autres formes minérales comme les feuilles de graphite exfolié, les nanotubes de carbone, les charges d'alumine, des additifs pour huiles (téflon ...), des micas exfoliés...

Les renforts contenus dans la matrice doivent avoir au moins une dimension inférieure à 100 nm et peuvent être distingués selon leur géométrie :

- Les nanoparticules dont la taille, la morphologie et les propriétés de surface doivent être contrôlées.
- Les nanotubes et nanofibres, qui ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Les nanotubes de carbone en particulier peuvent être introduits dans des matrices polymères.



**Figure 1.5 :** Géométrie des différents types de renforts.

### 1.7. Les Nanocomposites à matrice polymère :

Les premiers nanocomposites ont été étudiés au milieu du siècle dernier. Cependant, ce n'est que depuis une dizaine d'années et des recherches réalisées par la société Toyota sur des matériaux associant une matrice polymère à des

charges d'argile ou de silice de dimensions nanométriques, que ces matériaux suscitent un grand intérêt chez les industriels.

A l'engouement lié à une structure particulière, associant une matrice et une charge à la même échelle submicronique, a succédé l'intérêt pour les caractéristiques physiques surprenantes qui en découlent: propriétés thermomécaniques (rigidité, résistance et température de fléchissement sous charge aussi élevée que celles des composites traditionnels), mais aussi propriétés de transparence, de «retardateur de feu» et de «barrière» au gaz.

Des films d'emballage transparents à la câblerie ou encore aux pièces techniques pour automobiles, les domaines d'application de ces nouveaux matériaux pourraient ainsi être très variés et la maîtrise de leur élaboration constituer, selon beaucoup de spécialistes, le prochain développement important dans le domaine des matières plastiques.

Les efforts scientifiques des chercheurs s'efforcent d'apporter un premier éclairage sur les questions qu'un profane en la matière peut se poser : comment se caractérisent ces matériaux dont la structure n'est ni celle d'un composite traditionnel ni celle d'un polymère renforcé par des charges classiques ? Quelles sont leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques ? Sont-ils faciles à mettre en œuvre? Quels sont leurs domaines d'utilisation? Sont-ils susceptibles de répondre à des besoins nouveaux ou de venir en substitution à des matériaux existants ?...

Après une description de la structure et des constituants des nanocomposites, nous énumérons les différents procédés d'élaboration et les propriétés physiques de ces matériaux avant d'exposer, finalement, quelques exemples d'applications.

#### 1.7.1. Les polymères chargés :

##### 1.7.1.1. Intérêt du développement des polymères chargés :

Depuis la première moitié du XXe siècle, les matières plastiques ont, dans de nombreux domaines, remplacé les matériaux traditionnels grâce à leur aptitude à la mise en œuvre, à leur faible densité, à de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'à certaines propriétés spécifiques: isolantes, optiques ...



Cependant, il apparaît que si les performances de ces matériaux sont satisfaisantes à température ambiante, elles perdent soudainement à partir d'une certaine température caractéristique couramment appelée température de transition vitreuse  $T_g$ . C'est ainsi qu'est apparue l'idée d'étendre leur domaine d'application en conjuguant leurs avantages à ceux d'une phase inorganique et c'est par la suite qu'est né le concept de matériau composite.

Historiquement, les charges ont été introduites dans les matières plastiques afin de les rendre plus résistantes, mais la tenue à la fatigue des matériaux ainsi obtenus restait insuffisante et limitait souvent leur utilisation à des applications n'imposant que des contraintes statiques.

L'idée d'un renforcement par des fibres (de verre principalement) répondait ainsi à la nécessité d'atteindre une meilleure tenue aux efforts dynamiques et de concurrencer les métaux. Les premiers composites organiques à fibres ont été élaborés vers la fin de la guerre 1939-1945, mais leur véritable essor ne date que des années 70 [9].

Plus récemment, l'introduction de renforts inorganiques est apparue comme un moyen économique de modifier les polymères afin de donner naissance, via un choix judicieux des composants et de la méthode d'élaboration, à des matériaux manifestant des propriétés améliorées et/ou nouveau :

- Thermiques (les charges minérales sont caractérisées par une conductivité thermique supérieure à celle des plastiques),
- De « retardateur de feu » (par les hydroxydes d'aluminium ou de magnésium),
- De « barrière » (la présence de charges rallonge le parcours du gaz dans la structure),
- électrique (composite isolant ou conducteur selon l'application),
- optique (à travers la préparation de thermoplastiques, par exemple PMMA, chargés et transparents).

#### 1.7.1.2. Influence des charges sur la structure :

Il est essentiel de bien comprendre la notion de matériau composite. On définit ce type de matériau comme un système associant intimement un renfort et une matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser avec synergie, ce qui impose souvent l'introduction d'un agent de liaison, essentiel pour

la tenue du matériau et qui doit être considéré comme un élément aussi important que les deux constituants principaux.

L'introduction de charges implique non seulement un changement global de la structure, mais aussi, plus localement, des modifications morphologiques. Ainsi, la surface particulaire influence la matrice environnante selon le type d'interaction qui les lie [10].

Pour obtenir des propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques intéressantes, il est nécessaire de conserver des états de dispersion acceptables.

#### 1.7.1.3. Synthèse des nanoparticules dans une matrice polymère :

Différentes méthodes peuvent produire des nanoparticules métalliques dans une matrice polymère à partir d'un précurseur ou d'un sel métallique [11].

Les méthodes de réduction chimique, la photo-réduction ou la décomposition/réduction sont les plus employées [12].

Nous donnerons quelques exemples.

- Synthèse de nanoparticules par décomposition de précurseur.
- Synthèse de nanoparticules par traitement thermique en deux temps (cas particulier).
- Synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation ultraviolet.

#### 1.7.1.4. Incorporation de nanoparticules dans une matrice polymère :

L'incorporation de nanoparticules dans une matrice polymère peut conduire à un composite qui combine les fonctionnalités des nanoparticules avec les caractéristiques d'un matériau polymère. Une grande variété de nanoparticules a été incorporée dans une matrice polymère (carbone, magnétite, ferrite, argent...). Les propriétés mécaniques des matériaux polymères sont modifiées par l'ajout des charges.

### 1.8. Préparation des Nanocomposites :

L'état de dispersion des charges dans la matrice constitue l'élément principal à maîtriser lors de l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère. En effet, la formation d'amas de taille non nanométrique ne permet pas d'obtenir un matériau ayant une structure homogène.

#### 1.8.1. Les voies de mises en œuvre envisageables :

L'état de dispersion et les morphologies sont étroitement liés au procédé d'élaboration et aux conditions de mise en œuvre.

Le choix du mode d'élaboration est guidé par la nature du polymère, la nature de la charge, l'affinité polymère /charge et les applications finales du matériau. Les méthodes les plus souvent employées sont les suivantes :

#### 1.8.1.1. La voie en fondu :

Les charges sont mélangées au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. La dispersion est assurée par le cisaillement mécanique qui brise les agrégats et par la diffusion des macromolécules à l'état fondu.

Toutefois, le recours à cette méthode nécessite une bonne affinité polymère/charge ou un traitement préalable de la surface de la nanoparticule de façon à éviter que de gros agrégats subsistent dans le matériau.

#### 1.8.1.2. La voie solvant :

L'utilisation d'un solvant permet d'améliorer la compatibilité polymère/charge et de briser les agrégats. Pour cela, il est nécessaire que le solvant utilisé soit un solvant du polymère et qu'il développe des interactions favorables avec la nanocharge. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale, car il faut empêcher les nanocharges de s'agréger à nouveau.

Actuellement il existe plusieurs voies pour élaborer des matériaux nanocomposites

- La polymérisation in situ.
- Mélange en solution.

#### 1.8.1.3. La polymérisation in situ :

Cette technique de préparation de nanocomposites consiste à polymériser le ou les monomères en présence de nanoparticules. Ce type de préparation permet entre autres de réaliser des nanocomposites à base de matrices thermodurcissables comme les résines époxydes et polyuréthane. Elle permet aussi d'effectuer un greffage entre la nanoparticule et le polymère dans le cas où la nanocharge a été modifiée soit par fonction chimique capable de polymériser, soit par une fonction chimique capable d'amorcer/catalyser la réaction de polymérisation.

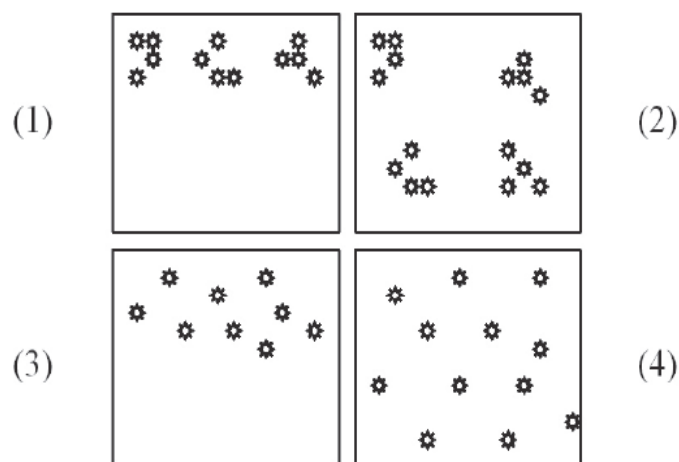
#### 1.8.1.4. Mélange en solution à froid :

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules dans un solvant dans lequel le polymère est soluble.

Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation sous vide du solvant. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'élaborer des nanocomposites à partir de matrice polymère à faible polarité. Par contre, l'inconvénient est qu'elle reste très peu applicable au milieu industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

#### 1.8.2. Importance de la dispersion de la charge dans la matrice :

La dispersion et la distribution des nanocharges sont deux caractéristiques essentielles qui vont influencer sur les propriétés des nanocomposites [14]. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts. Sans une bonne dispersion et distribution on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux.



**Figure 1.6 :** 1 : Mauvaises dispersion et distribution, 2 : mauvaise dispersion et bonne distribution, 3 : bonne dispersion et mauvaise distribution, 4 : bonne dispersion et distribution.

### 1.9. Détermination des caractéristiques structurales des Nanocomposites :

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation.

La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux principales techniques utilisées pour déterminer les structures des nanocomposites.

#### 1.9.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

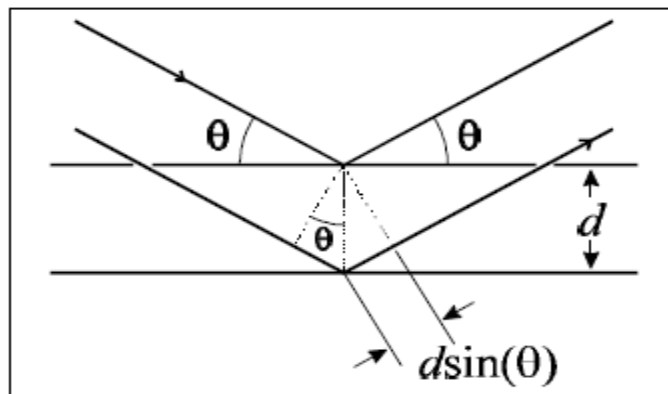
En réalisant des spectres de diffraction aux grands angles (WAXD), il est possible d'observer l'empilement des particules. Cet empilement correspond à un ordre qui se traduit par la présence d'un pic de Bragg sur les diffractogrammes. La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.1)$$

Où :

- $\lambda$  : Correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayon X incidents.
- $d_{hkl}$  : Distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal).
- $\theta$  : Angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure ci-dessous 1.7).



**Figure 1.7** : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

La diffraction est généralement donnée en fonction de l'angle  $\theta$ , mais elle peut aussi être donnée en fonction du vecteur de diffusion  $Q_z = k_d - k_i$  qui vérifie l'équation suivante:

$$Q_z = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (1.2)$$

Ainsi une expérience de DRX permet de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en  $\theta$  correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux. En mesurant la largeur des pics à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) on peut avoir une idée de la taille des cristallites en appliquant la formule de Scherrer [15], ci-dessous :

$$L = k\lambda / \Delta (2\theta) \cos\theta \quad (1.3)$$

Où :

- $k$  : Facteur de forme qui vaut 0.89 (on utilise souvent la valeur arrondie 0.9) ;
- $\Delta (2\theta)$  : Valeur de la largeur à mi-hauteur. On peut ainsi remonter aux nombres de plans cristallins sachant que  $L = n \cdot d_{hkl}$

#### 1.9.2. La microscopie électronique à transmission (MET) :

Le principal avantage que présente ce moyen d'analyse est la visualisation des particules grâce au contraste électronique existant avec la matrice. Il est ainsi possible de dénombrer les particules, mesurer leur espacement, regarder l'orientation ou estimer l'ordre. Dans certains cas, le degré de dispersion a pu être mesuré [16] permettant de mieux entrevoir et comprendre les propriétés du nanocomposite.

#### 1.9.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN) :

A l'aide de mesures de RMN, il a été possible de montrer la présence d'une épaisseur de polymère lié autour des charges. La majorité des études utilisant cette technique concernent des matrices élastomères. Nous avons observé qu'elles sont largement moins nombreuses dans le cas des matrices thermoplastiques.

### 1.10. Propriétés des Nanocomposites :

Après avoir présenté une description de la structure et des constituants des nanocomposites et dressé ensuite une synthèse des procédés d'élaboration de ces matériaux. Dans une seconde étape, nous présenterons les propriétés des nanoparticules inorganiques, à savoir :

1.10.1. Propriétés mécaniques

1.10.2. Propriétés thermiques

1.10.3. Propriétés électriques

1.10.4. Propriétés optiques

1.10.5. Propriétés magnétiques

- Les propriétés optiques particulières des nanocomposites sont un avantage supplémentaire qui pourrait leur ouvrir un grand nombre d'applications. En effet, ces matériaux, bien que chargés, possèdent des propriétés de transparence étonnantes, car les nanocharges ne diffusent pas la lumière, la longueur d'onde dans le domaine du visible étant nettement supérieure à leur épaisseur d'un facteur 10 à 100.

- Propriétés thermiques :

Les interactions polymère/particule et particule/particule sont supposées être à l'origine des améliorations des propriétés thermiques des nanocomposites. Les études sur l'évolution des fusions et des transitions thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur des nanocomposites ont donc fait l'objet de nombreuses études pour mieux identifier cette dynamique moléculaire.

Kontou et Niaounakis [88] ont étudié les propriétés thermodynamiques de nanocomposites élaborés avec du polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) chargé avec des nanoparticules de  $\text{SiO}_x$  ayant un diamètre moyen de 16 nm. Ces auteurs ont observé une augmentation de la  $T_g$  avec l'ajout de nanoparticules de silice (25 °C pour un taux de charge de 10% en poids). Cette augmentation a été associée à une réduction de la flexibilité des chaînes polymères. La présence des nanoparticules est supposée induire des restrictions de mobilité moléculaire. Ces auteurs n'ont établi aucune relation directe entre la variation de la  $T_g$  et l'augmentation du taux de charge.

Nous pouvons citer aussi les travaux de He et al. [89] qui ont synthétisé des PET / SiO<sub>2</sub> nanocomposites par la méthode de polymérisation in situ (taille des nanoparticules 50 – 100 nm). Les études effectuées par DSC ont montré une influence du taux de charges de nanoparticules sur l'évolution des températures de transition thermique. Une augmentation de la température T<sub>g</sub> (6 °C pour un taux de charge de 3,5% en poids) a été observée avec l'augmentation du taux de charge par rapport au PET pur. Cette augmentation a été associée aux contraintes sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères imposées par l'introduction des nanoparticules. Les variations des températures de cristallisation et de fusion n'ont pas suivi une tendance bien définie avec l'augmentation du taux de charge.

Siegel et al. [90] se sont intéressés au cas des polymères renforcés par des particules sphériques. Ils ont pu mettre en évidence une influence de la présence des nanoparticules sur la transition vitreuse. Le matériau étudié était du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) chargé de particules d'alumine d'un diamètre moyen de 39 nm. Au delà d'une fraction volumique seuil de renforts (dans le cas étudié de 1,7%), une chute importante de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> a été observée. Cette chute s'explique par des phénomènes de confinement de la matrice, dont la mobilité des chaînes est perturbée, entre les renforts. En revanche, au dessous de ce seuil aucun effet de ce type n'est observé.

- Propriétés magnétiques : Les nano-objets magnétiques connaissent un grand succès depuis qu'on envisage de les utiliser dans des domaines aussi variés que la médecine ou les dispositifs d'enregistrement magnétique. Ces différentes applications nécessitent cependant de synthétiser des particules de taille et forme bien contrôlées, car leurs propriétés magnétiques en dépendent fortement.

Or, dans le domaine, le cobalt se défend plutôt très bien.

C'est en effet un métal ferromagnétique avec une aimantation élevée et il a la particularité de cristalliser dans deux phases très proches en énergie, de structure cubique et hexagonale d'anisotropie magnétocristalline très différente.

La dernière décennie a vu une forte augmentation dans le développement de différentes méthodes pour synthétiser des nanoparticules magnétiques [17].



Exemple : la synthèse de nanoparticules de maghémite par échange d'ions dans une matrice de résine de polystyrène sulfoné avec chlorure de fer. Ce processus peut être utilisé pour contrôler la taille des particules et les propriétés magnétiques.

Ziola et al. [18] ont montré que la synthèse chimique des nanoparticules magnétiques d'oxyde dans une matrice de résine de polystyrène offre une meilleure méthode de contrôle de la dimension particulaire ainsi que sa distribution et par conséquent une maîtrise des propriétés magnétiques.

L'équipe de Ziola [18] propose ce type de matériau pour son utilisation pour de hautes densités d'enregistrement magnétique. En outre, elle recommande une granulométrie des particules inférieure à 10 nm pour éviter l'interaction d'échange entre les grains voisins [19].

#### 1.11. Nanoparticules magnétiques de fer-cobalt :

Le fer et le cobalt sont des métaux aux atouts multiples. Susceptibles de s'aimanter fortement, ils peuvent être synthétisés sous forme de particules de taille nanométrique de formes extrêmement diverses. Avec des applications dans plusieurs domaines à l'instar de la: mécanique, électronique, aéronautique, etc.

Les conditions de synthèse peuvent induire la formation spécifique de certaines phases cristallines. En effet, le cobalt peut présenter trois structures cristallines: cubique face centrée (fcc), hexagonale compacte (hcp) et epsilon ( $\epsilon$ ). Le cobalt massif, à température ambiante, à une structure hexagonale compacte (hcp). A haute température supérieure à 450 °C, le cobalt présente une structure cubique à face centrée (fcc) et la nouvelle structure  $\epsilon$ -cobalt, découverte en 1999 par Dinaga et Bawendi 74 [20] a elle une structure primitive cubique. Ces trois phases cristallines du cobalt sont d'un point de vue énergétique similaire. Les nanoparticules de fer-cobalt sont utilisées pour la création de matériaux à haute densité d'enregistrement magnétique numérique [19,21].

Le cobalt et le fer sont des métaux ferromagnétiques avec la température de Curie actuellement la plus élevée ( $T_C$  (Co) = 1390K,  $T_C$  (Fe) = 1043K), ils sont largement utilisés dans l'industrie d'aujourd'hui [21-22].

Il convient de noter que, dans la magnétique moderne les matériaux à base de fer et de cobalt sont habituellement utilisés en combinaison avec d'autres matériaux tels que Pt-Cr-Ta. Exemple des alliages  $BaFe_{12}O_{13}$  pour les disques durs des ordinateurs [22-23]. La taille moyenne des granules magnétiques dans les

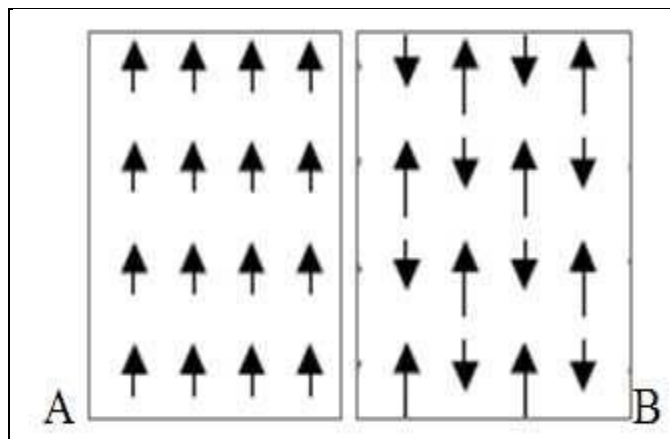
matériaux modernes pour l'enregistrement magnétique est d'environ quelques dizaines de nanomètres. L'implantation des ions de  $\text{Fe}^+$  et  $\text{Co}^+$  dans les substrats visqueux forment des couches minces de métal-polymère.

❖ Etude des propriétés magnétiques :

Selon la nature d'un matériau magnétique, différents comportements peuvent être observés comme: le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou l'antiferromagnétisme. Parmi ces matériaux, seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques peuvent donner des aimants permanents utilisés abondamment pour les applications technologiques. Nous présenterons ces types de matériaux, afin de mieux définir et comprendre la réponse de notre composite magnéto stimulable à un champ magnétique.

En général, le magnétisme est lié aux électrons de valence d'un élément magnétique. Les électrons ont un moment dipolaire magnétique dit "de spin" ( $\mu_s$ ) lié à leur spin et un moment dipolaire magnétique orbital ( $\mu_{orb}$ ) lié à leur rotation autour du noyau.

Les substances ferromagnétiques ont les spins atomiques orientés toutes dans la même direction (Figure 1.8A) tandis que les substances ferrimagnétiques ont des interactions d'échanges négatifs créant un alignement antiparallèle des spins atomiques (atomes magnétiques) (Figure 1.8B).



**Figure 1.8:** Représentation schématique d'alignement de dipôles magnétiques en absence de champ magnétique à température ambiante.

A- Ferromagnétique ; B- Ferrimagnétique.

Les matériaux ferromagnétiques les plus connus sont les métaux de transition zéro valent de la couche 3d ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ) et les alliages ou les oxydes à base de ces matériaux.

Les propriétés magnétiques des matériaux sont fortement dépendantes de leur taille, de leur composition, de l'environnement atomique local et de la température. Il faut préciser que le comportement magnétique des nanoparticules est nettement différent de celui des matériaux massifs.

#### 1.12. Intérêt de l'utilisation des nanocomposites :

Le développement des nanocomposites durant cette dernière décennie est lié principalement à leurs multitudes caractéristiques, on peut citer quelques avantages:

- Facilité de mise en forme : le matériau durcit et prend un aspect de surface définit alors qu'il est positionné sur le moule. La réalisation des moules est également simple et permet donc une grande liberté dans la création des formes qui est notamment mise en œuvre dans les applications liées à la carrosserie (voitures, bateaux, avions, etc.).

- Légèreté : pour des propriétés équivalentes, l'utilisation de matériau composite à la place de métaux usuels permet un gain de poids de près de 50 %. Cette propriété est notamment mise à profit dans particulièrement dans les secteurs automobile et aéronautique.

- Adaptabilité : les caractéristiques mécaniques, thermiques du nanocomposite peuvent être ajustées en jouant globalement sur le taux de renfort (charges, fibres, etc.) mais aussi localement en adaptant la quantité et le positionnement des renforts dans des zones soumises à de plus fortes contraintes mécaniques et/ou thermiques, etc.

- Résistance à la corrosion ou à l'oxydation : à cause de leur composition chimique à base de résine organique, les nanocomposites sont peu sensibles à la corrosion et sont très résistants aux attaques chimiques. Cette caractéristique leur donne un avantage important par rapport aux métaux pour la réalisation de réservoirs et d'équipements destinés à un usage extérieur ou en zone humide.

- Isolation électrique et thermique : le bon niveau d'isolation que procurent les matériaux nanocomposites pourrait conduire à une utilisation plus importante dans le bâtiment. Toutefois, leur emploi massif est freiné à cause des coûts élevés par rapport aux matériaux de construction traditionnels.

Malheureusement, ils se trouvent aussi que les nanocomposites présentent également quelques inconvénients qui empêchent leur usage à une grande échelle. Les plus courants sont :

- Coût : Les matériaux nanocomposites à hautes performances ont été développés principalement pour répondre aux besoins de la communauté aérospatiale où le coût élevé peut être toléré. Par conséquent, le transfert de la technologie des nanocomposites aux produits de grande consommation est lent.

- Conception et analyse : Les nanocomposites sont souvent à la fois hétérogènes et anisotropes. Ces deux caractéristiques sont différentes de celles de la plupart des matériaux conventionnels. Elles nécessitent de nouvelles approches, généralement plus compliquées, pour la conception et l'analyse des structures.

- Assemblage : les matériaux composites sont généralement plus fragiles que les matériaux métalliques conventionnels.

- Tolérance aux dommages : les dommages remarqués sur les nanocomposites sont souvent constitués de fissurations internes de la matrice, indétectables à la surface de la structure. Ce type de dommages diminue considérablement la résistance en compression de la pièce endommagée. Les dommages des fibres par exemple diminuent la résistance en compression ainsi qu'en traction.

- La tenue en température et au feu limitée.

- Les résines dégagent des vapeurs de solvant notamment en phase de fabrication.

### 1.13. Applications des nanocomposites :

Il est clair que les nanocomposites, dont les caractéristiques générales ont été décrites précédemment, pourraient trouver des applications dans de nombreux domaines comme : l'automobile, l'aéronautique, l'électricité, etc.. Et que derrière les travaux actuels des laboratoires universitaires et des centres de recherches

des grandes entreprises se trouvent des enjeux technico-économiques et environnementaux importants.

❖ Nanocomposites pour applications automobiles :

Les industriels du secteur automobile cherchent constamment à réduire le poids de leurs produits dans un souci de diminuer la consommation en essence ainsi que les émissions de gaz à effet de serre. Il est alors possible de voir l'intérêt des constructeurs automobiles pour les nanocomposites possédants des caractéristiques améliorées à coût et poids réduits [24].

Ce type de matériau offre par exemple un gain en poids de 25% en moyenne par rapport à des thermoplastiques renforcés et de 80% par rapport à des métaux et peut être utilisé dans des conditions de température de plus en plus sévères.

Les pièces automobiles peuvent également être soumises à des environnements sévères, par exemple à des températures élevées sous le capot. En réduisant les phénomènes de concentrations de contraintes, les nanocomposites offrent une température de fléchissement sous charge (HDT) plus élevée. La qualité de l'état de surface est importante pour beaucoup d'applications dans l'automobile. La résistance à la rayure s'accroît normalement avec la rigidité du matériau [25].

Les particules nanométriques, contrairement aux fibres plus traditionnelles, sont peu susceptibles de créer des vides. En effet, les particules de petite taille réduisent les concentrations de contraintes et donc le risque d'endommagement. De plus, l'incorporation de particules nanométriques conductrices pourrait aussi faciliter l'opération de peinture.

❖ Nanocomposites pour applications aéronautiques et spatiales :

Le domaine d'utilisation des nanocomposites est très vaste, nous nous intéressons entre autres aux nanocomposites dans le domaine aéronautique (domaine objet de notre spécialité). On citera certains enjeux :

- Amélioration de la performance et l'allégement des matériaux utilisés dans les structures avions,
- Réduction du cycle de fabrication par la diminution des opérations d'assemblage,
- Augmentation de la durée de vie, la performance et la consommation des moteurs,

- Augmentation de la résistance à la température des pièces, de façon à diminuer voire éliminer (solution idéale) les circuits de refroidissement pour gagner en énergie, rendement et performance.

Certains axes de recherches sont actuellement développés afin qu'à moyen terme (10 ans) on maîtrisera l'amélioration des procédés de dépôts de surface réalisés sur des pièces mécaniques. Les principaux revêtements ont un rôle de :

- Protection mécanique,
- Protection contre la corrosion,
- Protection contre les agressions chimiques,
- Barrière thermique.

Et à long terme (>10 ans): le développement de la recherche sur des matériaux métalliques ou composites à matrice céramique, métallique ou polymères, à forte valeur ajoutée, comme:

- Les composite Carbone-Carbone utilisé dans les freins,
- L'addition de nanotubes de carbone pour améliorer le coefficient de frottement et les propriétés mécaniques des pièces composites,
- Carbure de silicium (matrice carbure de silicium et fibre de carbone) utilisé pour des pièces très sollicités thermiquement, comme dans les chambres de combustion où la température s'élève à 2000 °C,
- L'addition de nanotubes de carbone dans la matrice composite permet d'améliorer la conductivité thermique.

Dans la génération actuelle des avions civils, l'Airbus A380 contient des matériaux composites jusqu'à 22 % de sa masse structurale. L'illustration la plus marquante concerne la comparaison entre le Boeing 777 et le 787. En pourcentage de la masse structurale, le 777 contient 12% de composites et 50% d'aluminium tandis que le 787 contiennent 50% de composites et 20% d'aluminium.

#### 1.14. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les nanomatériaux, les nanocomposites et leurs propriétés, leurs applications dans différents domaines, les méthodes d'élaborations, la variation de leurs propriétés avec la taille, la dispersion dans la matrice.

Les "nanocomposites" sont une nouvelle famille de matériaux polymériques apparue il y a un peu plus de dix ans sur le marché. Ces polymères, renforcés de particules inorganiques de taille nanométrique semblent très prometteurs dans de nombreux champs d'applications. L'amélioration nette des propriétés est due à la nature des charges et plus particulièrement à leur mode d'incorporation et de dispersion dans la matrice polymère.

Ces nouveaux matériaux sont donc promis à de larges développements dans des domaines d'application nombreux et variés, tels que des panneaux de carrosserie ou des pièces sous capot dans l'industrie automobile ou des films d'emballage,...etc.

## CHAPITRE 2

### ÉTUDE EXPERIMENTALE

#### Introduction :

Le vieillissement des polymères est un phénomène visible sur la plupart des objets plastiques et composites qui nous entourent. On peut le constater sur des objets courants tels que les fenêtres, les vernis, les colles ainsi que le matériel électrique, électronique et aéronautique. Le vieillissement se traduit entre autres, par une modification de l'aspect et par une altération des propriétés mécaniques (jaunissement, opacification, fragilisation, etc.).

Dans le cas d'une utilisation dans l'industrie du nucléaire, les matériaux polymères sont plus susceptibles qu'ailleurs d'être exposés aux rayonnements ionisants (exemple : ultraviolet). Pour une utilisation optimale à moyen et à long terme et dans un but de prévention des risques, il apparaît donc important de connaître la durée de vie des matériaux polymère dans ces conditions. Cependant, en fonction de son utilisation, le polymère est rarement utilisé pur. Il est généralement mélangé à différents additifs tels que les pigments, les plastifiants et les charges. C'est le cas des résines époxyde ou polyester. Ces dernières peuvent être utilisées dans les stratifiés, les revêtements, les boîtiers électriques et comme adhésifs. De nombreuses études fondamentales ont été réalisées sur l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques des polymères avec leur renforcement par des nanoparticules (silice, fer, cobalt, etc.).

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire les étapes que nous avons suivies pour l'obtention des nanoparticules du fer-cobalt. Nous développerons plus particulièrement la méthode dite de la mécanosynthèse et nous nous intéresserons à la caractérisation du polymère afin de connaître l'influence des charges (fer-cobalt) sur certaines propriétés.



## 2.1. Elaboration par mécanosynthèse :

De nombreux travaux sur la synthèse et les applications technologiques des nanomatériaux se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies. Cet intérêt provient de la découverte de leurs propriétés physiques, approchées par une grande variété de méthodes expérimentales [26], qui sont différentes de celles des solides de tailles conventionnelles. L'étude de leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques ont de plus démontré qu'il est possible de les maîtriser et de les diriger en contrôlant la taille des entités nanométriques, les constituants et la façon dont ces constituants sont assemblés [27-28].

En indiquant aussi le mode d'élaboration de nanocomposites (matrice en résine renforcée par des nanoparticules métalliques de fer-cobalt).

### 2.1.1. Définition :

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé **mécanosynthèse** (MA, Mechanical Alloying en anglais) a été développé dans les années 60, par John Benjamin [29] pour réaliser des dispersions d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ) dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. À partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes, des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés.

La technique de la mécanosynthèse a un potentiel d'application assez vaste; elle permet d'obtenir des structures uniques avec des coûts d'élaboration peu élevés; c'est pourquoi elle a connu un véritable essor dans les années 1980 et 1990.

### 2.1.2. Appareillage :

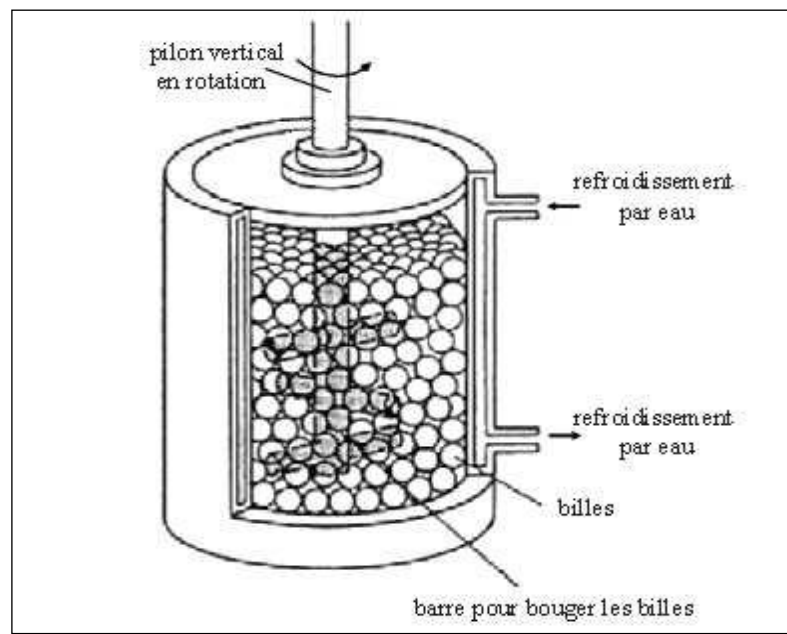
L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur à haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure pour éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon la modalité d'action sur la jarre/billes-en :

- 2.1.2.1. Broyeur à attrition ;
- 2.1.2.2. Broyeur planétaire ;
- 2.1.2.3. Broyeur à vibration ;
- Autres types.

2.1.2.1. Broyeur à attrition :

Le broyeur à attrition est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 2.1.

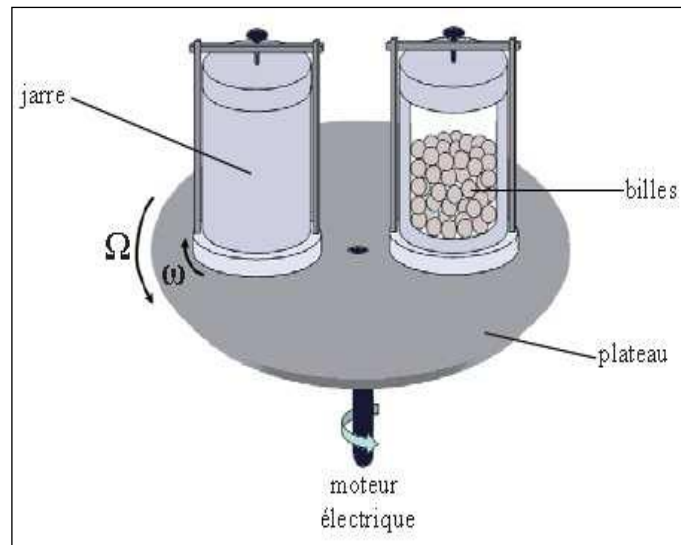


**Figure. 2.1 :** Dessin d'un broyeur à attrition.

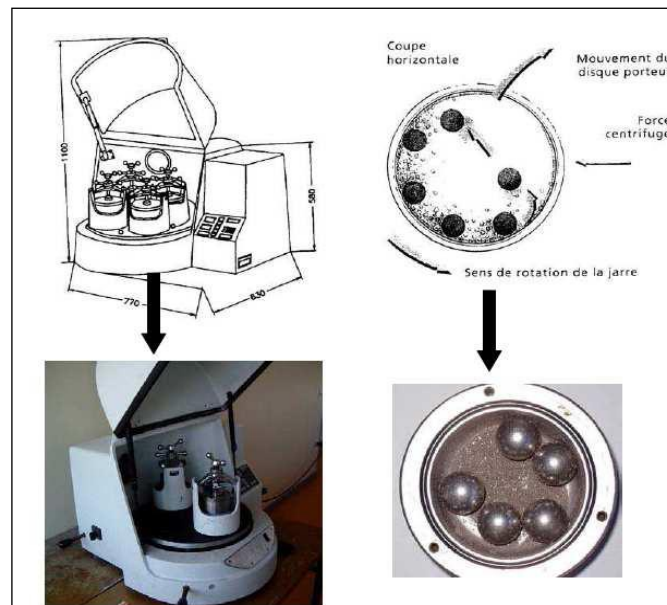
La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.

2.1.2.2. Broyeur planétaire :

Le broyeur planétaire est composé d'un disque sur lequel sont fixées des jarres; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans les figures 2.2 et 2.3.



**Figure 2.2 :** Schématisation d'un broyeur **planétaire** et de l'action des billes pendant le Processus.



**Figure. 2.3 :** Broyeurs de type planétaire laboratoires travaillant en batch/séquentiel (Fritsch).

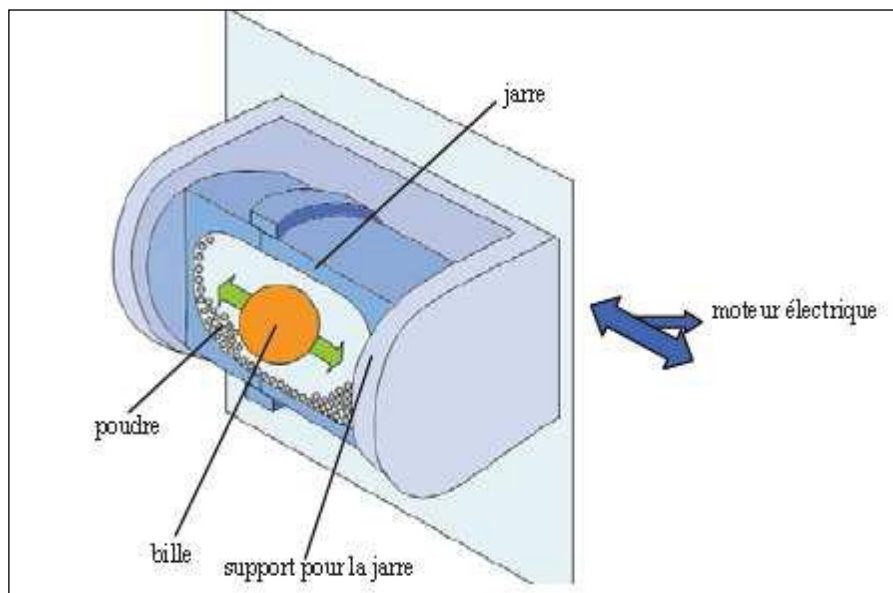
Comme la jarre et le disque tournent dans des directions opposées. Les forces centrifuges générées par le disque et la jarre s'ajoutent une fois et se retranchent une seconde fois (forces opposées en direction). Ce phénomène permet d'une part, aux billes de rester collées sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et d'autre part, de voler vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [30-31].

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 102 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un broyeur à attrition; le broyeur planétaire est un broyeur à haute énergie.

### 2.1.2.3. Broyeur à vibration :

Le broyeur à vibration est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000). Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure ci-dessous 2.4.

La capacité de ce type de broyeurs est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc est de l'ordre des centaines d'Hz. Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans la mécanosynthèse.



**Figure. 2.4 :** Exemple de broyeur à vibration.

### 2.1.3. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse :

Le broyage à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. Certains de ses paramètres ont un impact sur la nature du produit final. La production de poudres nanostructurées nécessite donc beaucoup de précautions.

En général les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse sont :

❖ Energie du broyeur :

L'énergie du broyeur dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [32]. L'énergie du broyeur induit un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation).

❖ Nature des billes et des jarres :

On entend par nature des billes et des jarres le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont une influence sur l'efficacité du broyage.

❖ Rapport masse des billes à la masse de la poudre (RBP) :

Le RBP influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport ; il est possible de réduire le temps nécessaire pour l'obtention du produit final.

❖ Degré de remplissage :

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est situé entre 50-60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes.

❖ Atmosphère :

L'atmosphère dans laquelle s'effectue le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc...

Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [33]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage, la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

❖ Durées de broyage :

La durée du broyage est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final, il dépend du type de broyeur utilisé, du

mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [35].

❖ Broyage continu ou séquentiel :

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [33-34].

❖ Température :

La température du broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente, mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide. La température varie pendant le processus de broyage; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [33].

❖ Contamination :

La contamination est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente.

Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres, nous citons:

1. Les billes et les jarres induisent une contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [33-34].
2. La nature des poudres broyées, la dimension des particules et le type de poudre (fragile, ductile).
3. L'atmosphère de broyage en réaction avec la poudre broyée mène à la formation de produits indésirables.
4. Les agents de contrôle du processus, généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1– 5 % massique aux poudres broyées forment des produits incorporés dans le composé final.
5. Température de broyage.
6. Durées de broyage.

## 2.2. Élaboration des échantillons (nanocharges) :

### ❖ Introduction :

Nous avons scindé notre élaboration en deux phases. La première a consisté à produire les poudres d'alliages de Fe-Co en tenant compte des paramètres de broyage (type de broyeur, taille et nombre de billes, durée de broyage, etc.). Le choix des poudres et les pourcentages de celles-ci et les conditions de travail.

La seconde étape est la mise en forme des nanocomposites eux-mêmes. C'est le mélange de la résine et la poudre obtenue précédemment.

### ❖ Préparation des échantillons (poudre) :

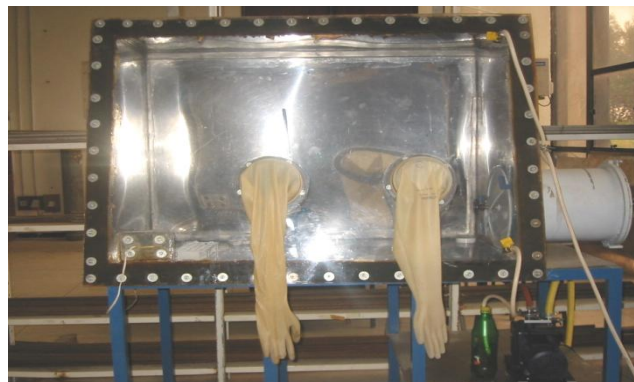
Afin d'obtenir des échantillons sans aucune contamination, la préparation demande préalablement un bon nettoyage des jarres et des billes par une poudre de silice (récupérée du laboratoire de fonderie du département d'aéronautique). Cette étape est nécessaire avant d'entamer un cycle de broyage.

### ❖ Nature et choix des poudres :

La poudre qu'on souhaite utiliser comme « nanocharges ». C'est le système binaire Fe-Co contenant 60 % de fer et 40 % de cobalt.

Pour cela, nous avons utilisé des poudres élémentaires de fer ayant une grande pureté, celle-ci est estimée à 99,99 % et des poudres pures de cobalt de pureté 99,80 %. Ils se présentent sous forme de poudres d'environ 60 µm et 40 µm de diamètre.

Pour chaque série de broyage, 10 g du mélange ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) est placé dans une jarre en présence de 18 billes de 20 mm de diamètre. L'opération de remplissage des jarres se fait à l'intérieur d'une boîte à gants (atmosphère contrôlée) afin d'éviter des contaminations (voir figure 2.5).



**Figure 2.5 :** Boîte à gants.

❖ Type de broyeur :

Pour l'élaboration des nanocharges, un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400 (modèle pulvérisette 7) a été utilisé (figure 2.6). Ce dernier est équipé de quatre jarres montées sur un plateau. Les jarres sont animées d'un mouvement de rotation contraire à celui du plateau.

Les forces centrifuges qui résultent du mouvement des jarres et du plateau agissent sur les poudres (nanocharges) en les écrasant à partir des chocs et en les allongeant suite aux frottements des billes sur les parois des jarres.

L'élaboration a été réalisée au sein du laboratoire des sciences et génie des matériaux (LSGM) de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB).



**Figure 2.6 :** Broyeur Planétaire RETSCH PM 400.

❖ Paramètre de broyage :

La procédure courante dans l'échantillonnage des matériaux consiste en la répétition de séquences de broyage identiques suivies de temps de repos. Les durées totales de broyage correspondent alors à des durées cumulées. Les temps d'arrêt observés tendent à abaisser la température globale du système par refroidissement naturel afin d'éviter un échauffement brutal de la poudre. Le tableau suivant reprend les conditions de broyage des poudres de l'alliage Fe-Co.



**Tableau 2.1** : Conditions de broyage.

<b>Nombre de Billes</b>	<b>Diamètre des billes en (mm)</b>	<b>Masse de la poudre/ jarre (gr)</b>	<b>R.P.B</b>	<b>Temps de broyage (heure)</b>	<b>Vitesse de broyage (Tr/min)</b>	<b>Cycle de broyage</b>
18	20	10	50 :1	2, 4, 12, 36 et 54	360	1 (h) de broyage et 10 (mn) d'arrêt

❖ Elaboration nanocomposite :

Pour l'élaboration de nos échantillons, une résine thermodurcissable de type polyester insaturé a été utilisée de marque Polylite 33-411. C'est la résine la plus utilisée dans les applications de nanocomposite de grande distribution.

La résine de polyester insaturé contient un monomère (généralement le styrène). Elle est réticulée à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux initial à l'état de gel puis à l'état de solide infusible.

La réaction est exothermique et la température de la résine augmente progressivement depuis le gel jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite lentement à la température ambiante.

Le durcissement sera plus rapide et dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la nature et du dosage du système catalytique.

Les résines polyesters insaturées sont des matériaux réactifs qui peuvent subir des changements minimes durant le stockage comme une variation de la viscosité et du temps de gélification.

Dans des conditions de stockage défavorables, ces modifications peuvent donner des résines qui ne sont plus conformes aux spécifications. Les résines

polyesters insaturés sont vendues en conteneurs de diverses dimensions (voir figure 2.7).



**Figure 2.7:** Résine polyester insaturé type polylite 33-411 en vrac.

La résine est rarement utilisée pure, elle est généralement mélangée à différents additifs (les charges, les fibres, etc ..) avec la présence d'un catalyseur de marque PMEC (peroxyde de méthyle-cétone) pour le durcissement dans une température ambiante.

**Tableau 2.2 :** les propriétés mécaniques de la résine Polylite 33-411.

Propriétés	Unité	Valeur	Norme
Résistance à la traction	Mpa	65	iso 527-1993
Module d'élasticité en traction	Mpa	2050	iso 527-1993
Allongement à la rupture	%	3,7	iso 527-1993
Résistance à la flexion	Mpa	110	iso 178-2001
Module d'élasticité en flexion	Mpa	3800	iso 178-2001
Absorption d'eau 24h à 23 °C	mg/cm <sup>3</sup>	60	iso/R 62-1980
Tenue en température (HDT)	°C	104	iso 75-1993

### 2.2.1. Protocole expérimental :

Après le broyage des poudres d'alliage (fer-cobalt) à différents temps. Nous avons élaboré des échantillons de nanocomposite à base polymère par la technique dite **mélange en solution à froid**.

Les principales étapes de l'élaboration sont :

1. Premièrement, la résine (polyester) est pesée et mélangée avec le durcisseur dont un pourcentage massique bien précis à savoir : (20% durcisseur et 80% de résine) ;
2. La quantité exacte de poudre (fer-cobalt) incorporée au mélange est de 10% ;
3. Pour une bonne homogénéisation du produit. Chaque échantillon de résine est mélangé durant trois minutes à l'aide d'une spatule;
4. Le mélange obtenu est introduit dans le moule par gravitation en le versant de façon adéquate afin d'éviter la formation de bulles d'air qui seraient perçues comme des défauts au sein des échantillons élaborés.
5. Le moule est laissé à l'air libre pour une gélification puis solidification pendant 48 heures.
6. La dernière étape consiste en un démoulage du produit obtenu et sa caractérisation dans une seconde étape.

#### 2.2.2. Equipement d'élaboration des nanocomposites :

La matrice d'élaboration a été réalisée au sein du département d'aéronautique de l'université de Blida. Nous avons utilisé de l'acier ordinaire pour sa réalisation.

Nous présentons dans la figure II.8 la vue de la matrice dans sa totalité. La forme est parallélépipède, en deux parties, dont l'assemblage laisse apparaître une sorte de cheminée qui permet de déverser le mélange-résine-durcisseur-poudre.

Les échantillons formés sont donc parallélépipèdes et ont comme dimensions **10** mm d'épaisseur, **23** mm de largeur et **20** mm de hauteur.



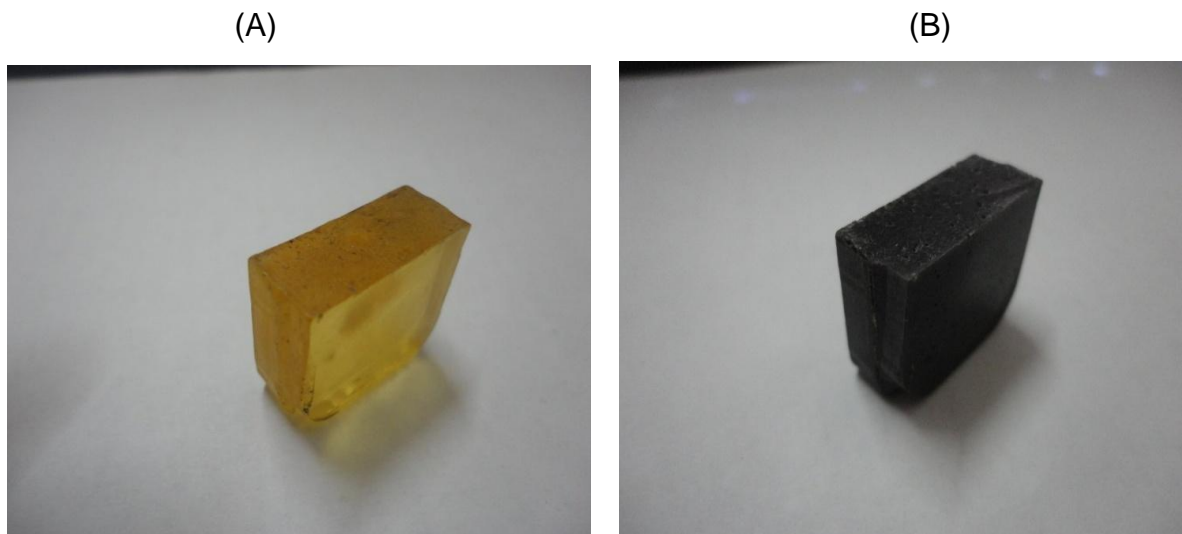
**Figure 2.8 :** Vue de la matrice métallique.

### 2.2.3. La forme géométrique des échantillons élaborés :

La figure II.9 ci-dessous, représente des échantillons de nanocomposites obtenus après 48 h de solidification.

Celui de la figure (2.9 A) est constitué uniquement de résine vierge. Nous remarquons la transparence de l'échantillon. Il a été réalisé comme témoin. Par contre, celui de la figure (2.9 B) représente un nanocomposite avec des poudres de Fe-Co obtenues après 12 heures de broyage. La couleur sombre de ce dernier est due à la bonne dispersion des nanocharges (poudre Fe-Co). C'est l'une des caractéristiques essentielles qui va influencer sur les propriétés.

Tous nos échantillons ont été contrôlés pour leur cohésion, leur uniformité et l'absence de défauts apparents (fissures, etc..) pouvant influencer les résultats postérieurs.



**Figure 2.9 :** Echantillons : (A) résine vierge, (B) avec poudre Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub>.

### 2.2.4. Préparation des échantillons au MEB :

Les échantillons sont préparés à partir d'un moule découpé à l'atelier de la fonderie de DAB (Département Aéronautique de Blida).

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons nécessitent un polissage pour obtenir des bonnes images.

❖ **Le polissage :** est une étape importante dans la gestion de l'état de surface, car il détermine la granulométrie de l'échantillon. Il faut prendre garde de ne pas surpolir, afin d'éviter d'effacer toutes les caractéristiques de surface de l'échantillon.

En générale, le polissage d'un composite peut se réaliser de deux(02) manières :

- Avec des instruments siliconés.
- Avec des disques abrasifs et à polir des granulométries décroissante comme la figure ci-dessous :



**Figure 2.10** : Un disque abrasif de polissage.

## CHAPITRE 3

### METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### Introduction :

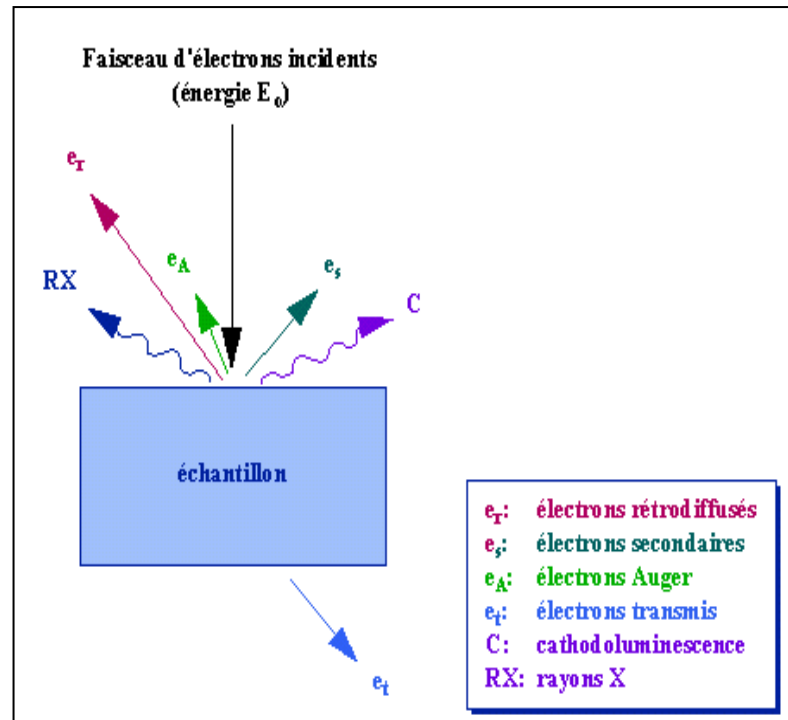
Les différentes caractérisations physico-chimiques d'un nanocomposite permettent l'évaluation des changements structuraux sous l'effet de l'addition de nanocharges et des paramètres de broyage mis en jeu. Dans ce chapitre, nous allons décrire le principe de fonctionnement des différentes méthodes d'analyses que nous avons utilisées pour caractériser les nanocomposites élaborés, ensuite, nous expliquerons les résultats obtenus lors de ces analyses.

#### 3.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 3.1) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



**Figure 3.1** : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

Le grandissement du microscope est donné par le rapport ( $L / l$ ) de la longueur  $L$  de la ligne de balayage horizontale de l'écran d'affichage à la longueur  $l$  de la ligne correspondante balayée par le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon.

Le MEB est un appareil d'analyse permettant d'obtenir en autres des informations sur la **morphologie** et sur la **composition chimique** d'un objet solide. Ce microscope est basé sur la détection de signaux provenant de l'interaction avec l'échantillon d'électrons produits par une cathode. Dans le volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau et générer de nombreux phénomènes secondaires. Ainsi, sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons de pertes, d'électrons Auger, de lumière, d'un fond continu de rayonnement X, de rayons X caractéristiques (Figure III.2).

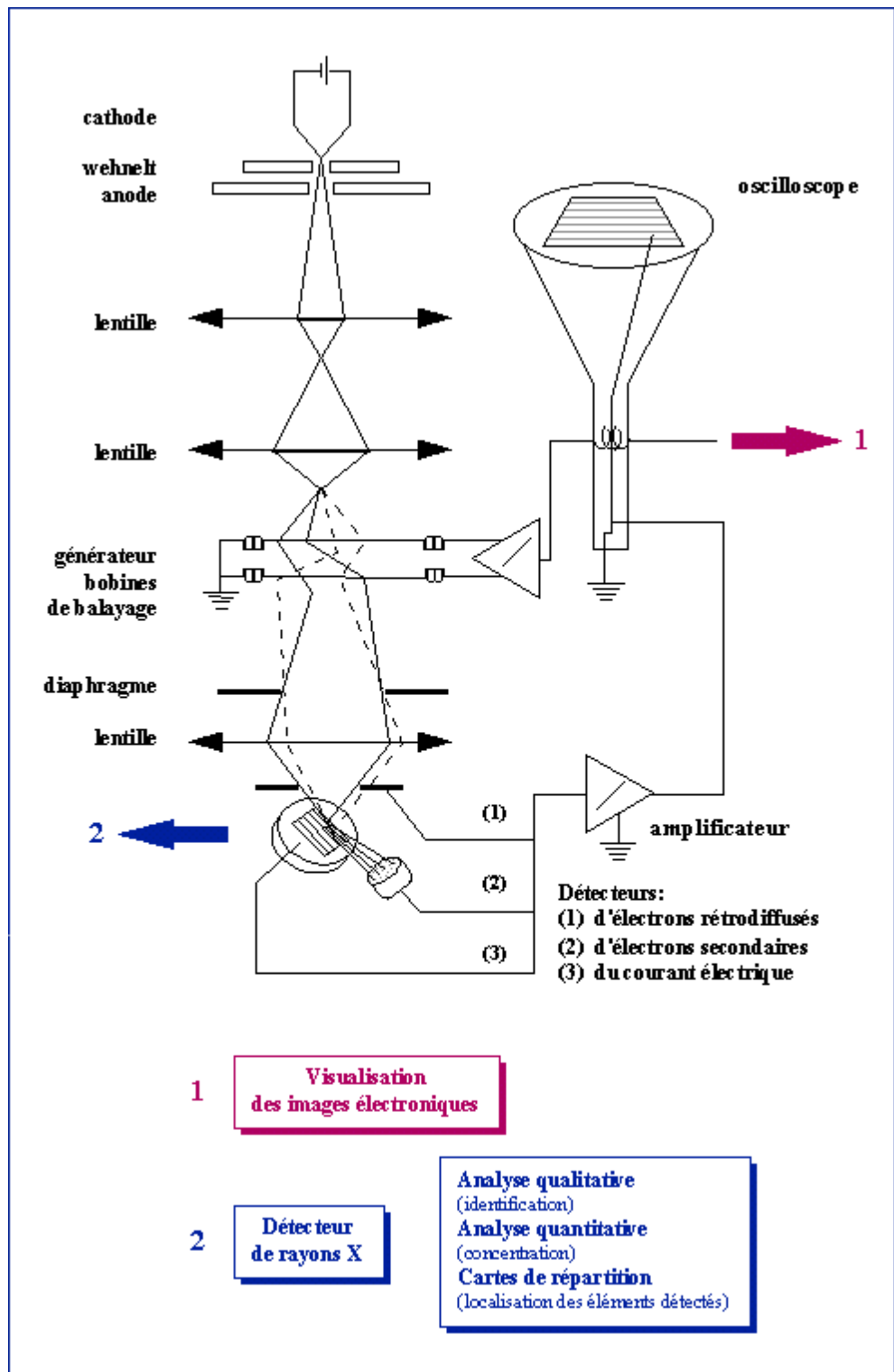


Figure 3.2 : Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.



La figure 3.3 représente le microscope électronique à balayage de marque Quanta 600 que nous avons utilisé à l'école polytechnique militaire de Bordj-El-Bahri pour nos observations.



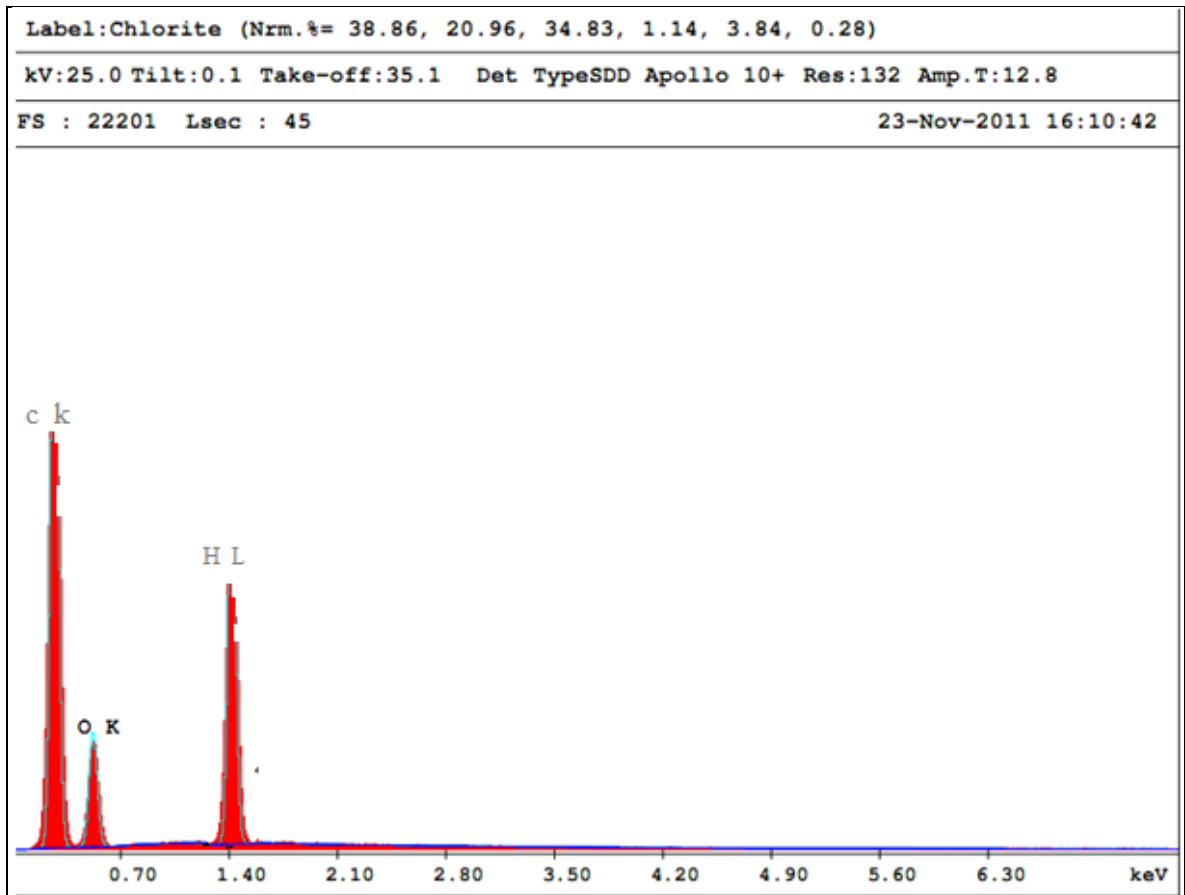
**Figure 3.3 :** Le microscope électronique à balayage (Quanta600)

❖ Résultats et discussions :

3.1.1. Microanalyse des poudres :

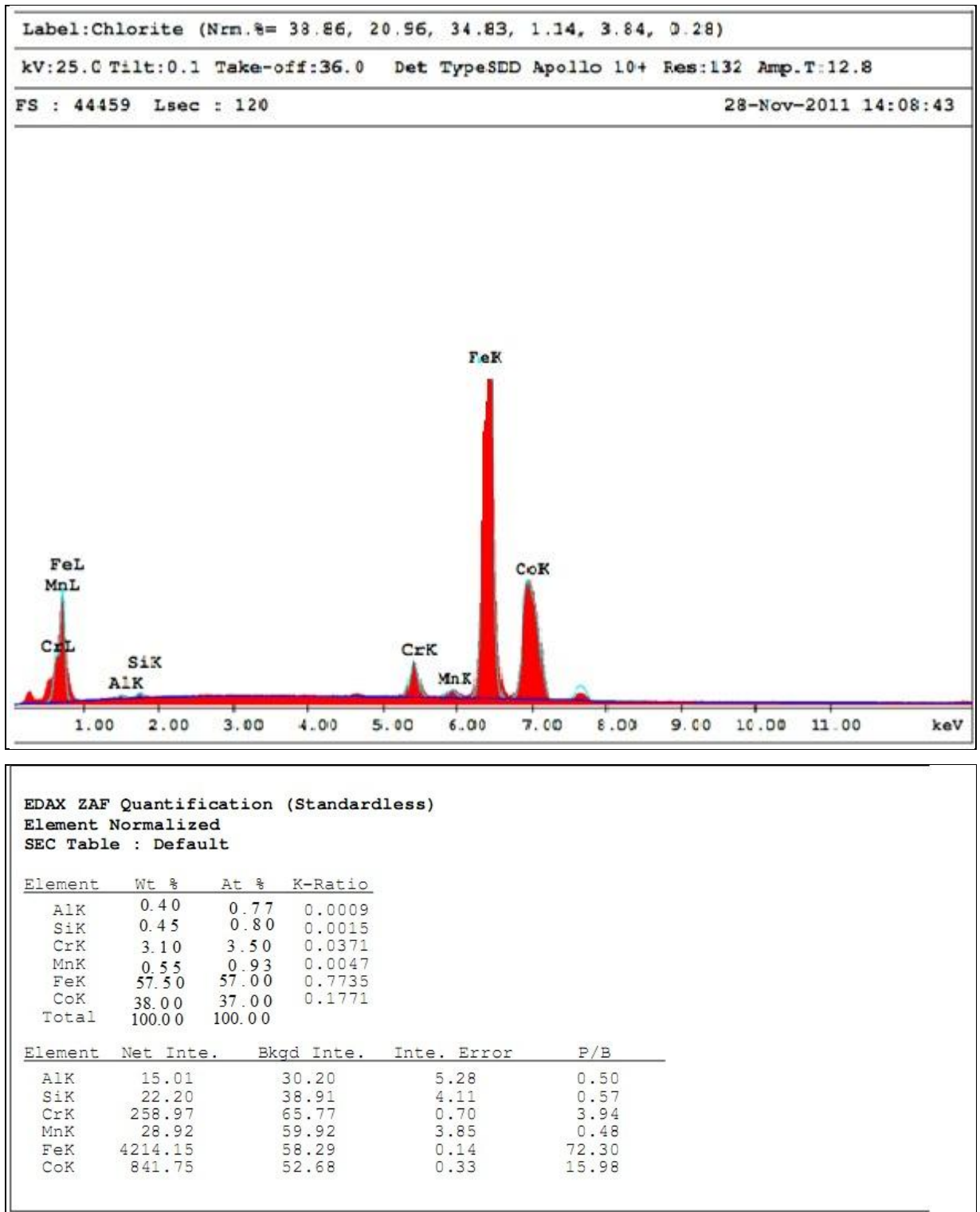
Avant de procéder aux observations microscopiques de nos échantillons. Nous avons étudié la composition chimique des poudres obtenues. Pour cela, nous avons utilisé un spectromètre à dispersion d'énergie (EDAX) permettant des analyses élémentaires semi-quantitatives.

La figure 3.4 ci-dessous représente le thermogramme de la résine vierge de types Poly-lite 33-411 Nous remarquons qu'elle est constituée de pratiquement 52% de carbone, 30% d'hydrogène et 18% d'oxygène. C'est une résine polymère (organique).



**Figure 3.4 :** Composition atomique de l'échantillon (résine vierge) analysé par l'EDAX.

L'analyse EDAX réalisée sur la poudre fer-cobalt après 54 heures de broyage (figure 3.5), nous a permis de vérifier la composition de l'alliage obtenu. Le résultat montre que la poudre est composée de 57.5 % de fer et 38 % de cobalt. Nous remarquons, une différence de concentration par rapport au mélange initialement visé ainsi que la présence des pics d'autres éléments, à l'instar de : Al, Si, Cr et le Mn avec un taux de 4.5 %. Ceci peut être expliqué par la contamination de la poudre par les instruments de broyage (jarre et billes).



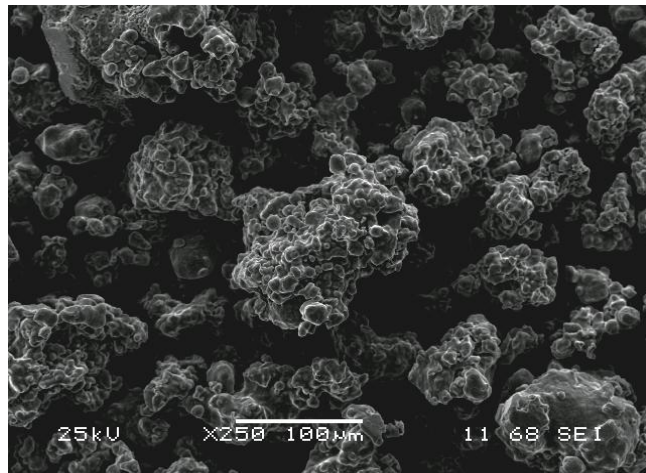
**Figure 3.5 :** Composition atomique de la poudre (fer-cobalt) par l'EDAX.

### 3.1.2. Morphologie des poudres :

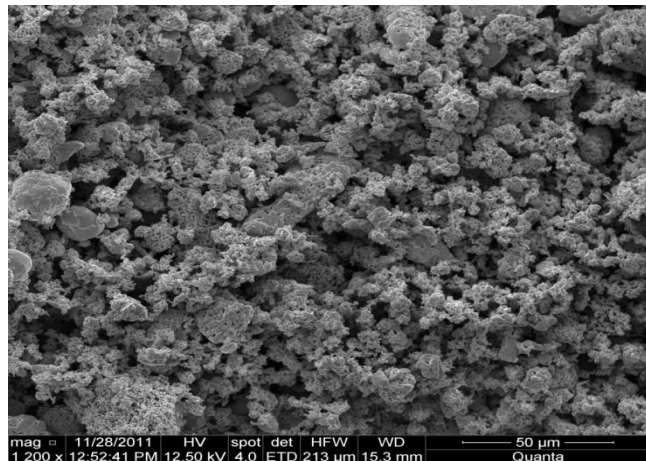
Pour les observations au microscope électronique, nos échantillons ont été collés sur un porte-échantillon à l'aide d'une adhésive double face (ne présentant pas de diffraction). Les images sont faites soit en électrons secondaires pour le

contraste topographique soit en électrons rétrodiffusés pour le contraste élémentaire.

Les figures (3.6 et 3.7) illustrent la morphologie des poudres pures initiales du fer et du cobalt ayant servi à l'élaboration de nos échantillons par mécanosynthèse. Ces figures nous permettent de mettre en évidence l'aspect sphérique dont la taille varie entre 30 à 50  $\mu\text{m}$ . Nous remarquons aussi que chaque particule est constituée d'un amas de cristallites de l'ordre de quelque micron.



**Figure 3.6 :** Morphologie de la poudre du fer non broyée.

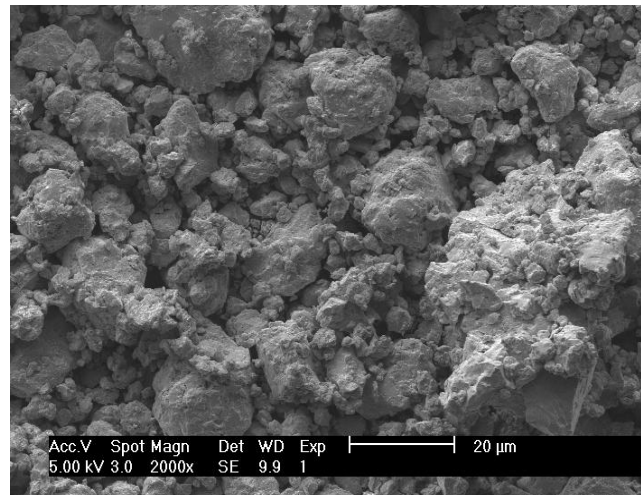


**Figure 3.7 :** Morphologie de la poudre cobalt non broyée.

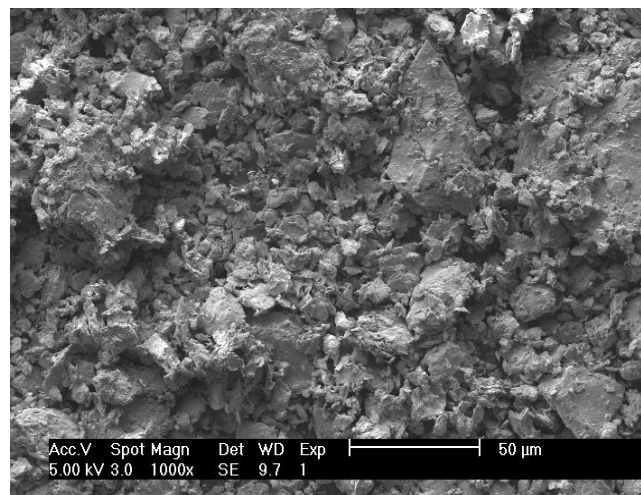
Les figures (3.8 et 3.9) illustrent la morphologie des poudres après (02 et 04 heures) de broyage. Nous remarquons la présence dans les deux cas d'agglomérats de poudres avec des dimensions variables. Mais, après 4 heures de broyage, les particules deviennent de plus en plus fines avec une légère forme

aplatie. Ceci nous permet de mettre en évidence le processus de la mécanosynthèse à savoir :

- Diminution de la taille des particules : À cause des fractures engendrées par l'écrasement de la poudre entre les billes;
- La forme aplatie : obtenue par l'écrasement successif des mêmes poudres entre les billes et les parois de la jarre.



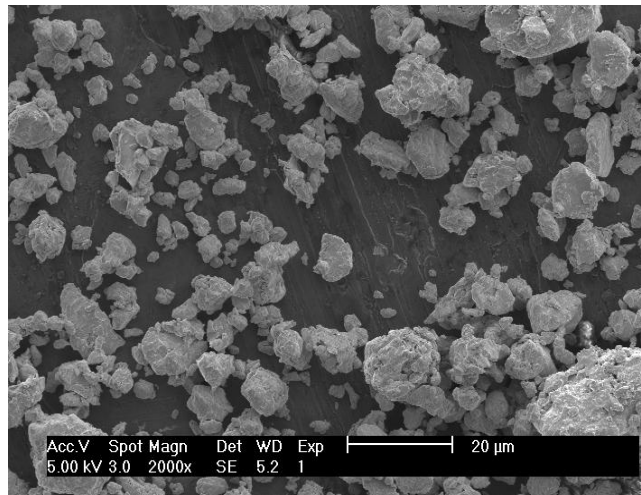
**Figure 3.8** : Morphologie de la poudre (fer-cobalt) après (02) heures de broyage.



**Figure 3.9** : Morphologie de la poudre (fer-cobalt) après (04) heures de broyage. Au fur et à mesure que les poudres sont broyées, de nouvelles surfaces avec de nouvelles formes apparaissent au profit des formes initiales.

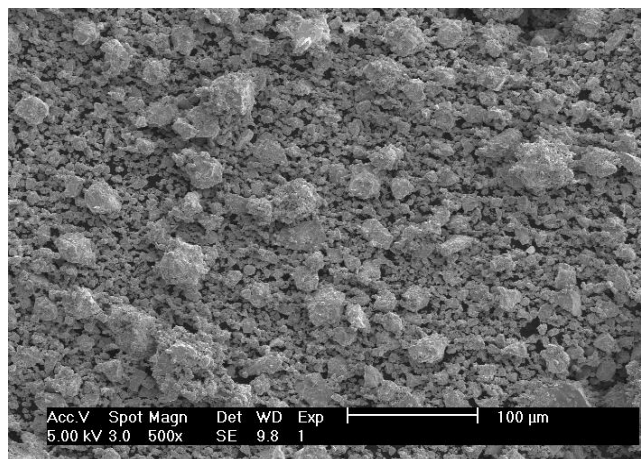
Après (12) heures de broyage. La figure (3.10) témoigne en premier lieu de la disparition des formes sphériques initiales. La taille moyenne des particules est

inférieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$  avec le nombre d'agrégats de taille importante moins élevé.



**Figure 3.10** : Morphologie de la poudre (fer-cobalt) après (12) heures de broyage.

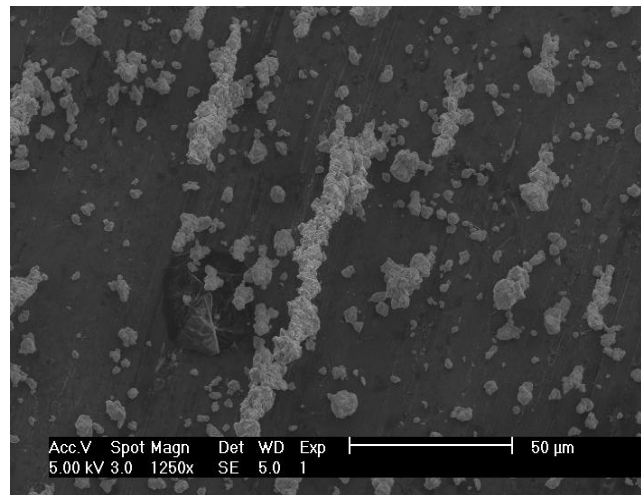
Le broyage prolongé jusqu'à 36 heures (figure 3.11) conduit à la formation d'agglomérats de fines particules ainsi qu'une meilleure uniformité du mélange. Ceci s'explique par la prédominance du phénomène de fracture.



**Figure 3.11** : Morphologie de la poudre (fer-cobalt) après (36) de broyage.

Après 54 heures de broyage (figure 3.12), les plus grosses particules disparaissent et la dispersion en taille des particules se réduit fortement. A ce stade, nous remarquons que les particules sont disposées en chaîne. On peut

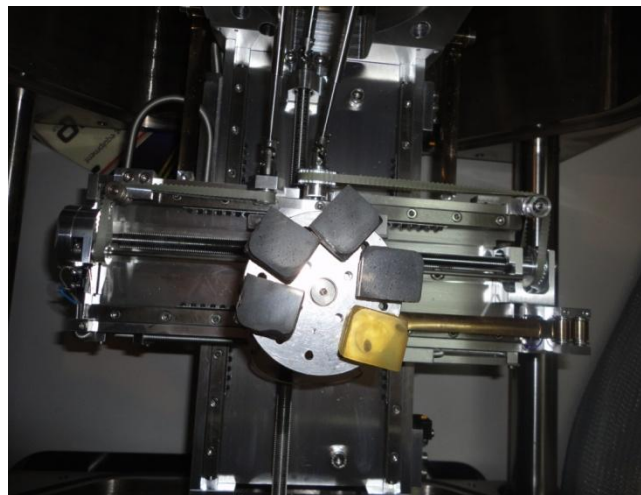
affirmer que les petites particules sont des monodomaines et s'alignent du fait de leur aimantation spontanée.



**Figure 3.12** : Morphologie de la poudre (fer-cobalt) après (54) heures de broyage.

Pour l'observation microscopique des échantillons de nanocomposites élaborés (poudre-résine), nous avons utilisé un microscope électronique de type QUANTA 600. Après polissage, ces derniers ont été collés sur un porte-échantillon comme illustrée sur la figure 3.13.

L'analyse a été réalisée en mode électrons secondaire, avec une tension d'accélération de 15 kV. En outre, la conductibilité électrique de la surface de nos échantillons fait augmenter l'émission des électrons secondaires améliorant ainsi la qualité de l'image.

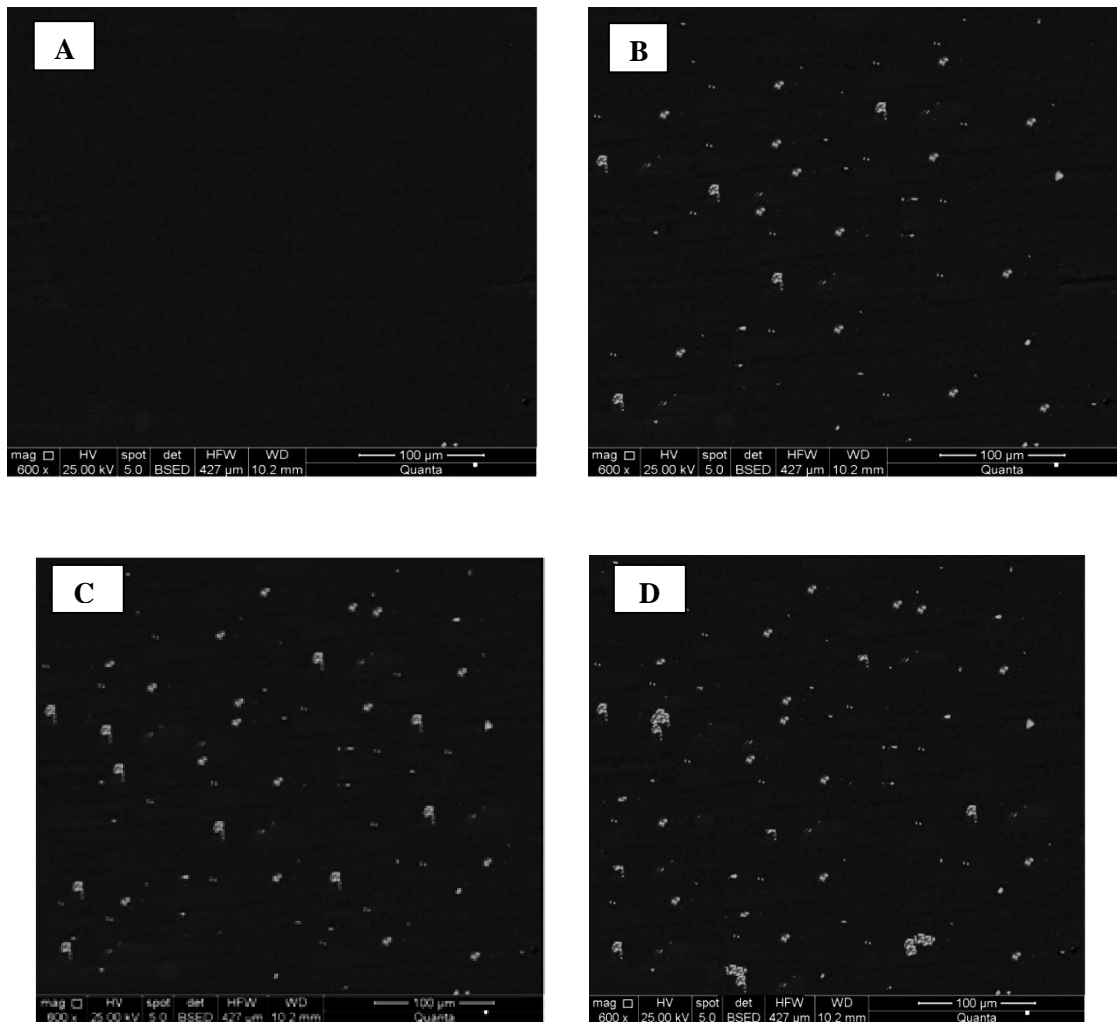


**Figure 3.13** : Position des échantillons dans le MEB.

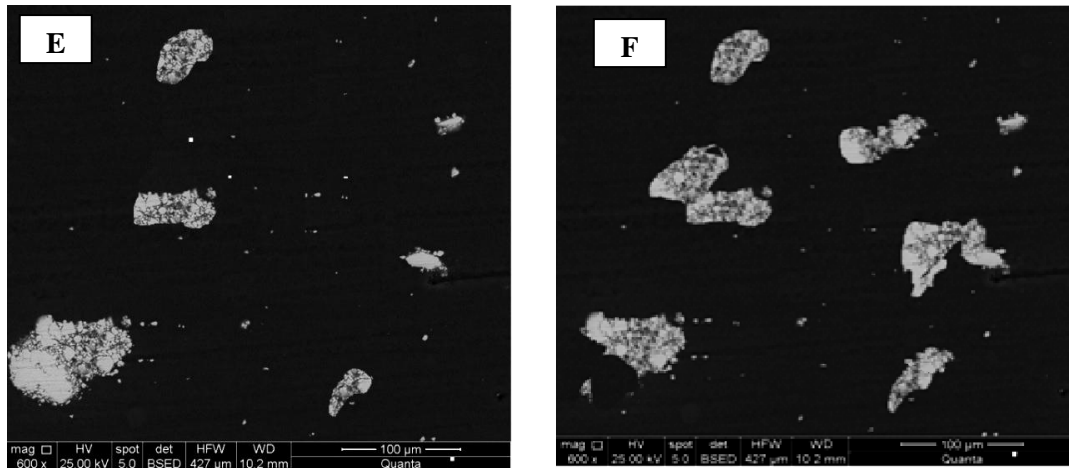
La figure 3.14 ci-dessous représente la morphologie des nanocomposites élaborés après différents temps de broyage.

Pour les systèmes obtenus après (2h, 4h, et 12h de broyage), nous remarquons une bonne dispersion et distribution de la poudre (alliage fer-cobalt) due aux forces de répulsion entre les particules (coulombiennes) qui sont supérieures aux forces d'attraction de Van der Waal ou aux liaisons mécaniques entre particules [36]. Par contre, pour les systèmes (36h et 54h de broyage) on remarque une mauvaise dispersion, mais la distribution de la poudre (fer-cobalt) est bonne. Ceci est dû à la formation d'agrégat.

L'effet de la taille des particules sur la dispersion a fait l'objet de plusieurs études, plus les particules sont petites et plus le phénomène d'agrégation est fréquent [37-39], Ceci engendre beaucoup d'influence sur le comportement global du composite [40].







**Figure 3.14** : Morphologie des nanocomposites: A) Résine vierge, Après : (B) 2h de broyage, (C) 4h de broyage, (D) 12h de broyage, (E) 36h de broyage, (F) 54h de broyage.

### 3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Cette technique permet l'étude des transitions thermiques d'un échantillon (polymère) en lui imposant un chauffage ou un refroidissement selon un programme de température prédéterminée. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand il est chauffé [41-42].

La technique la plus courante pour la caractérisation des polymères est l'analyse enthalpique différentielle (AED) où en anglais (DSC) (Differential Scanning Calorimetry).

Parmi les applications classiques de cette technique, on peut citer :

- La détermination de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).
- Les mesures de taux de cristallinité.
- La détermination de la température de fusion.
- L'analyse de la pureté de produits.
- Le suivi de la dégradation des polymères.

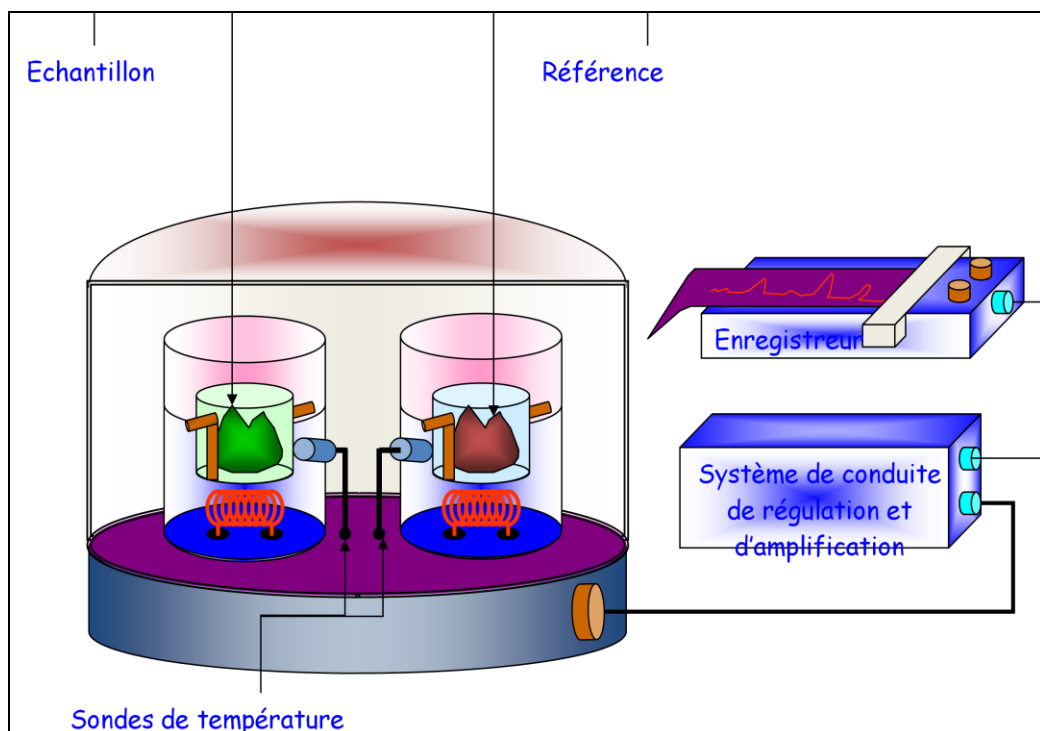
L'étude des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'une DSC type NETZSCH 204 F1 (Phoenix) représentée dans la figure 3.15.



**Figure 3.15:** DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH).

### 3.2.1. Principe de la DSC :

Le principe des techniques calorimétriques différentielles se base sur l'enregistrement de la différence d'enthalpie que subit un échantillon par rapport à une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps. Cette analyse est réalisée dans une enceinte adiabatique à fin d'éviter les échanges thermiques non désirés (figure 3.16).



**Figure 3.16 :** Schéma du principe de la DSC [43].

### 3.2.2. Mode opératoire :

Une masse de 8 à 10 mg des différents échantillons est pesée par une balance analytique  $10^{-5}$ , placée dans des capsules en aluminium, le sertissage est fait avec le plus grand soin possible afin d'éviter le débordement du produit et assurer un meilleur contact thermique par l'aplatissement de la base. L'échantillon et une référence sont soumis à un même programme thermique.

### 3.2.3. Conditions opératoires :

La planification des expériences a été réalisée en tenant compte de la nature du matériau (nanocomposite à base polymère) et des caractéristiques recherchées. A cet effet, les conditions opératoires données ci-dessous ont été choisies de manière à satisfaire ces exigences :

- Masse des échantillons : 8 – 10 mg ;
- Vitesse de chauffe : 10 °C/min ;
- Nature des capsules : aluminium ;
- Gamme de température : -50 °C à 500 °C ;
- Débit d'azote : 25 ml/min.

La différence de température enregistrée entre les capsules de l'échantillon et celle de référence est provoquée par les changements physiques ou chimiques de l'échantillon. Cette différence de température étant proportionnelle au flux de chaleur de l'échantillon, l'appareil enregistre donc le flux de chaleur  $dH/dt$  en fonction du temps pour un mode isotherme et en fonction de la température en mode dynamique [43].

Le flux de chaleur à une température donnée est exprimé par la relation III.1 :

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \frac{dH}{dt} = \text{Flux de Chaleur} \quad (3.1)$$

Concernant la vitesse de chauffage, elle est exprimée par le rapport de l'augmentation de la température sur le temps, expression (3.2)

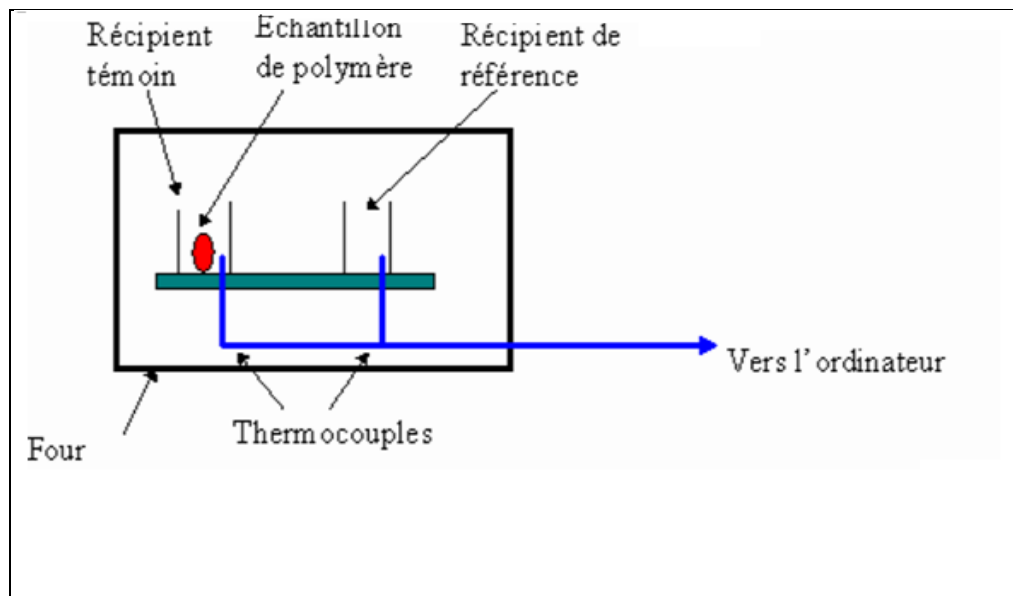
$$\frac{\text{Augmentation De La Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage} \quad (3.2)$$

Le rapport des expressions (III.1) et (III.2), nous permet d'obtenir la capacité de chaleur.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur} \quad (3.3)$$

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (3.4)$$

Le calorimètre différentiel utilisé est composé de deux boucles de contrôle (Figure 3.17). L'une sert au contrôle de température moyenne de la référence et l'échantillon à analyser; la seconde permet d'ajuster la puissance d'entrée lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause de réaction **exothermique** ou **endothermique** dans l'échantillon), de manière à réduire cette différence.



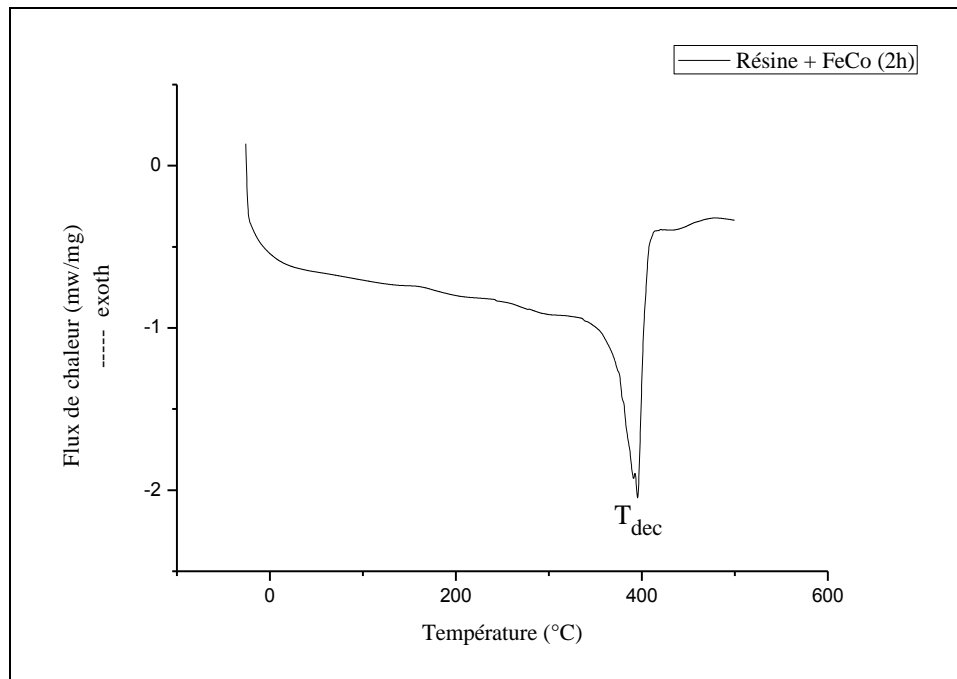
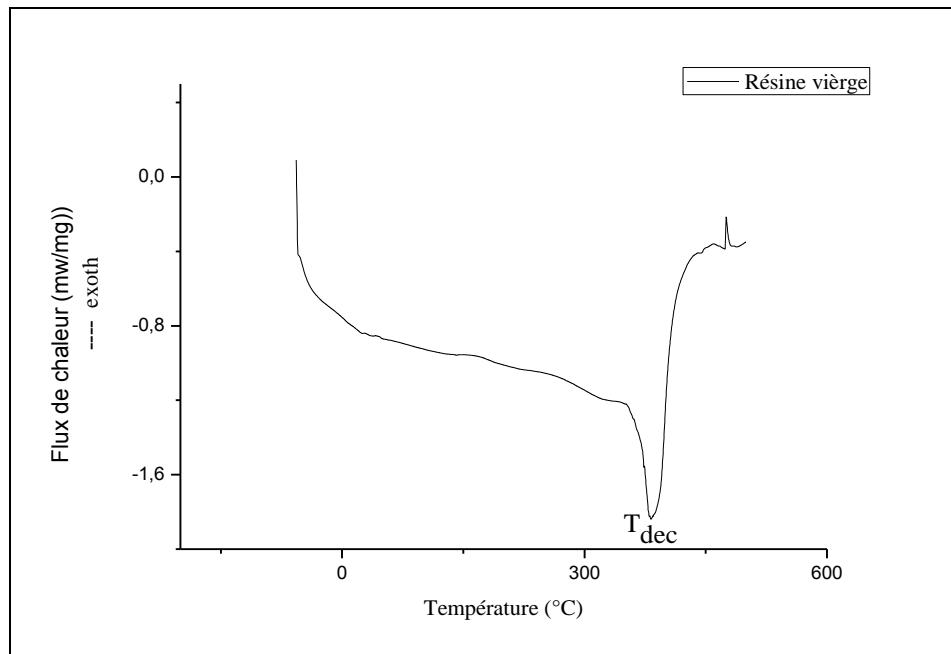
**Figure 3.17** : Représentation simplifiée des boucles de contrôle de la DSC [43].

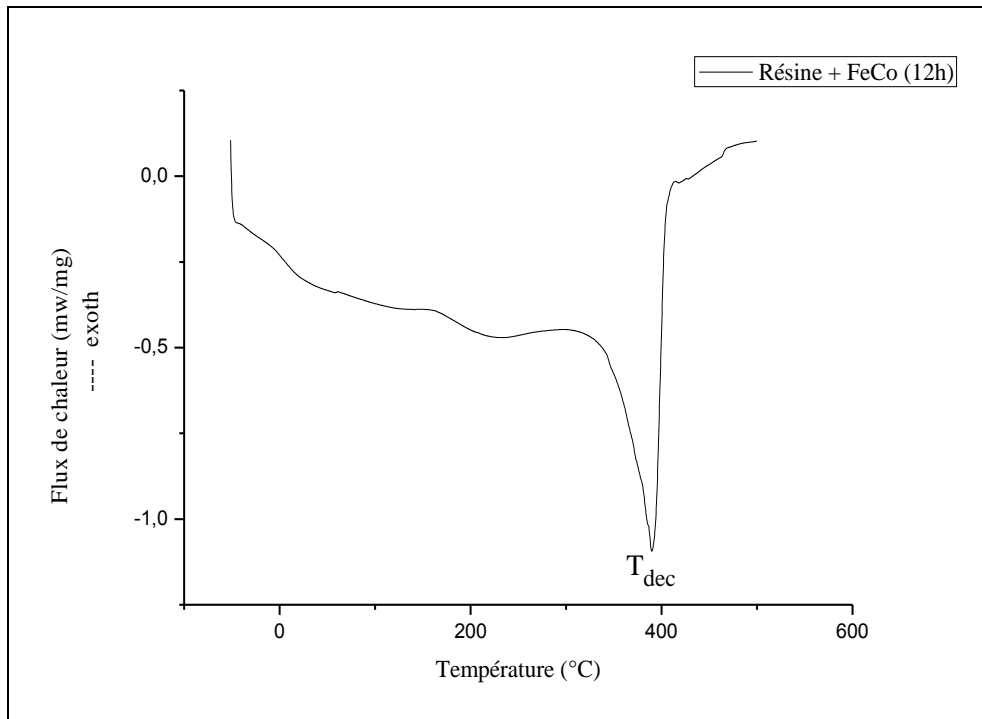
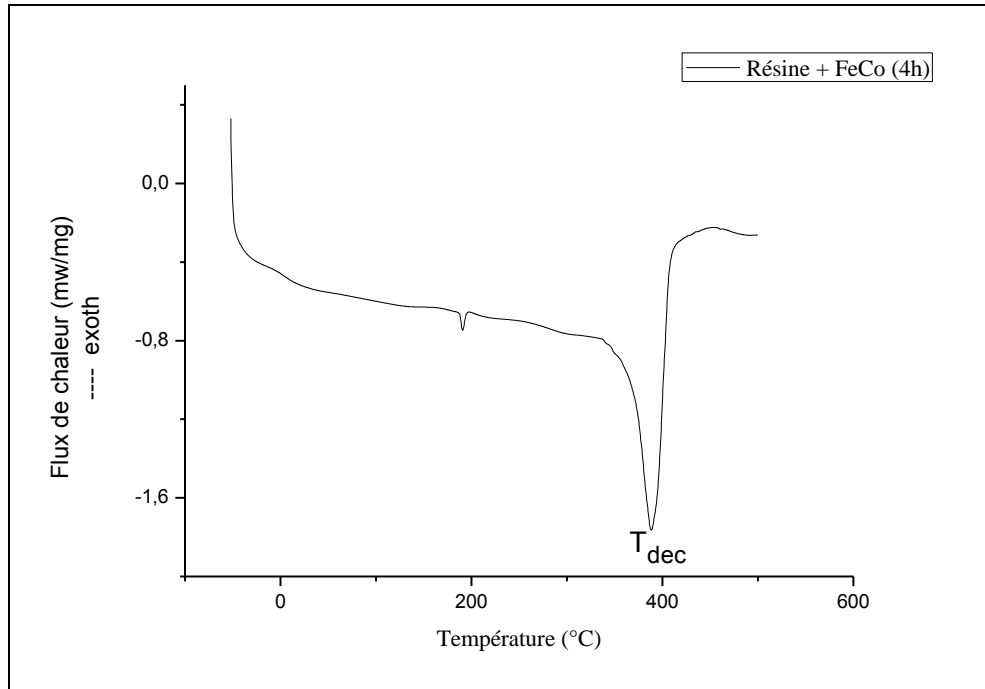
#### 3.2.4. But de l'expérience :

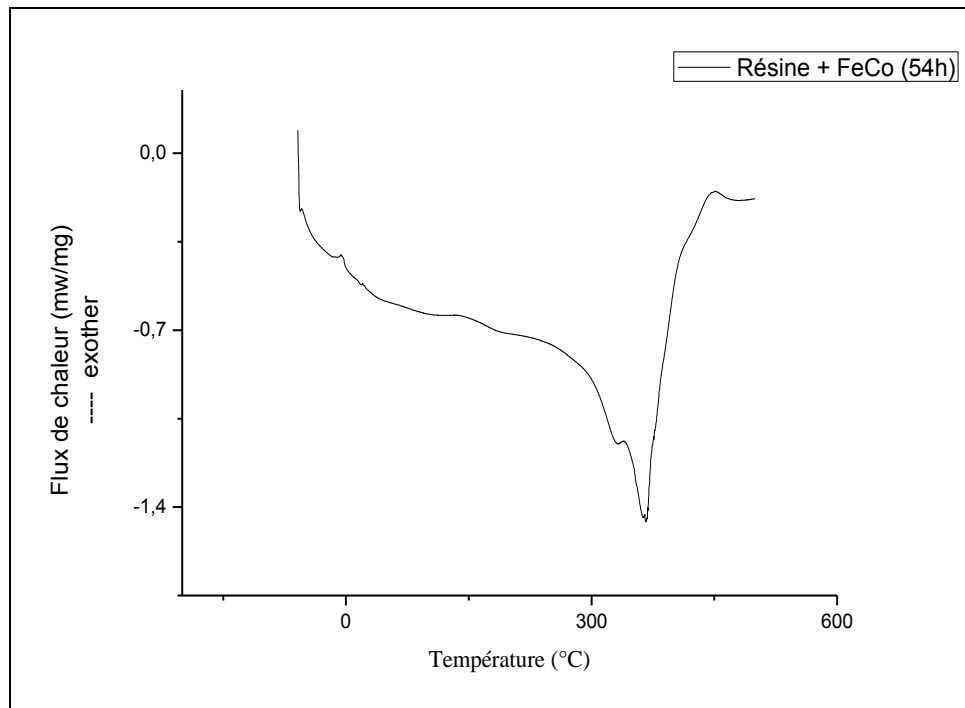
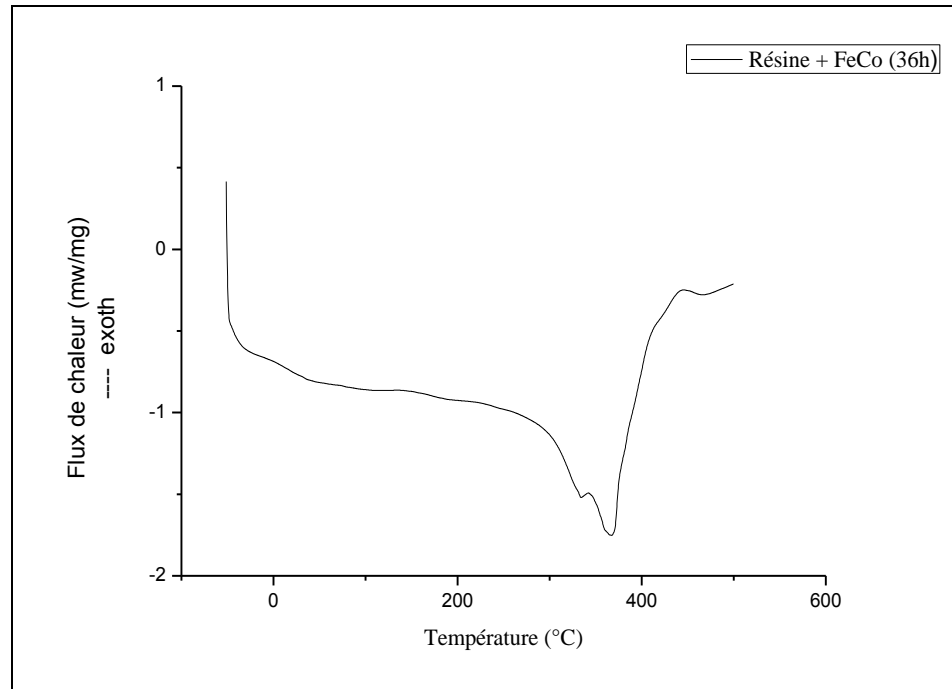
Déterminer la température de décomposition des nanocomposites élaborés  $T_{dec}$  pour comprendre le comportement thermique des matériaux élaborés.

### ❖ Résultats et discussions :

L'interprétation des courbes DSC obtenues (figure 3. 18) selon les conditions établies précédemment, nous a permis d'obtenir la températures de décomposition  $T_{dec}$ .







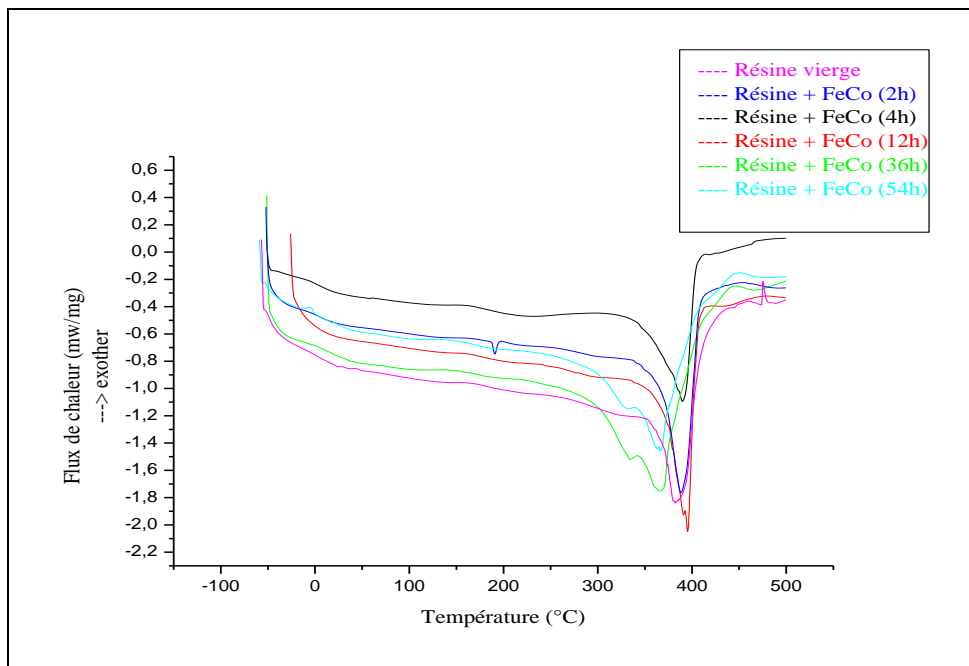
**Figure 3.18** : Courbes DSC: (A) résine vierge, Après : (B) 2h de broyage, (C) 4h de broyage, (D) 12h de broyage, (E) 36h de broyage, (F) 54h de broyage.

Le tableau 3.1 ci-dessous représente la synthèse de température de décomposition  $T_{dec}$  obtenue à partir des différentes courbes de DSC.

**Tableau 3.1** : Valeurs des  $T_{dec}$  des nanocomposites élaborés.

Échantillons	$T_{dec}$ (°C)
résine vierge	382
résine + fer pur	390
résine + cobalt pur	389
résine + $Fe_{60}Co_{40}$ (2h)	388
résine + $Fe_{60}Co_{40}$ (4h)	390
résine + $Fe_{60}Co_{40}$ (12h)	395
résine + $Fe_{60}Co_{40}$ (36h)	370
résine + $Fe_{60}Co_{40}$ (54h)	368

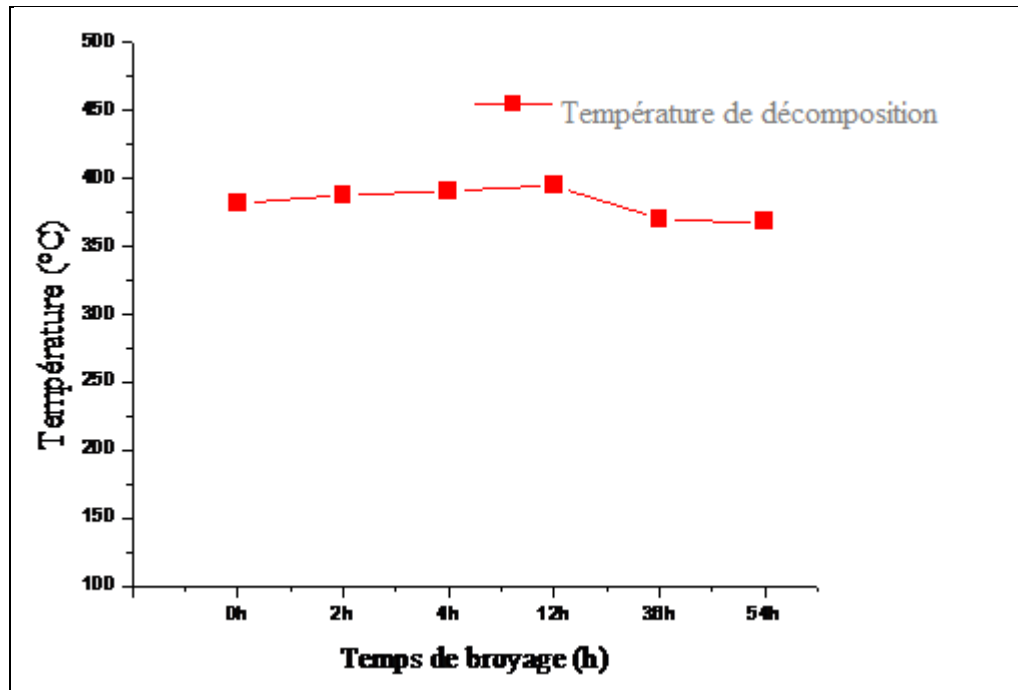
Afin de mieux apprécier l'évolution des différentes températures en fonction du temps de broyage, nous avons représenté la superposition des différentes courbes DSC comme illustrée dans la figure ci-dessous :



**Figure 3.19** : Superposition des courbes DSC des nanocomposites polymères élaborés.



A partir des valeurs du tableau 3.1 on peut tracer la figure 3.20 qui donne la variation de la température de décomposition  $T_{dec}$  des échantillons en fonction du temps de broyage de la poudre (fer-cobalt). Le temps de broyage 0h est indiqué pour la résine vierge.



**Figure 3.20** : Variation de  $T_{dec}$  des échantillons en fonction du temps de broyage.

D'après la figure 3.20, nous remarquons que la températures de décomposition ( $T_{dec}$ ) augmente à mesure que le temps de broyage croit. La valeur maximale de  $T_{dec}$  est atteinte après 12 heures de broyage, elle est de l'ordre de 395°C.

Par contre, pour des temps de broyage plus longs (36h et 54h) ces températures tendent à diminuer.

On peut interpréter ces résultats comme suit :

Il est admis que, la température de décomposition  $T_{dec}$  dépend de cinq (05) facteurs :

1. Le volume libre de polymère  $V_f$  .
2. Les forces d'attraction entre les molécules.
3. La mobilité interne des chaînes.
4. La rigidité des chaînes.
5. La longueur de chaîne.

Dans notre étude, nous nous intéressons au volume libre du polymère  $V_f$ , c'est le volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes.

$$V_f = V - V_s \quad (3.5)$$

Avec :

$V$  : Volume spécifique du polymère ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

$V_s$  : Volume spécifique des molécules compactées ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

Plus  $V_f$  est grand, plus les molécules peuvent bouger et plus bas est la  $T_{\text{dec}}$ , ce qui implique que la mobilité des molécules diminue et la ( $T_{\text{dec}}$ ) augmente, car il faut plus d'énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes du polymère.

Donc l'ajout de la poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) au polymère occupe son volume libre  $V_f$ , cette occupation a été associée aux contraintes sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères imposées par l'introduction de ces nanoparticules ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) [46].

Pour les échantillons 36h et 54h on constate une évolution décroissante de la  $T_{\text{dec}}$ , cette évolution s'explique par des phénomènes de confinement de la matrice, dont la mobilité des chaînes est perturbée entre les renforts [47].

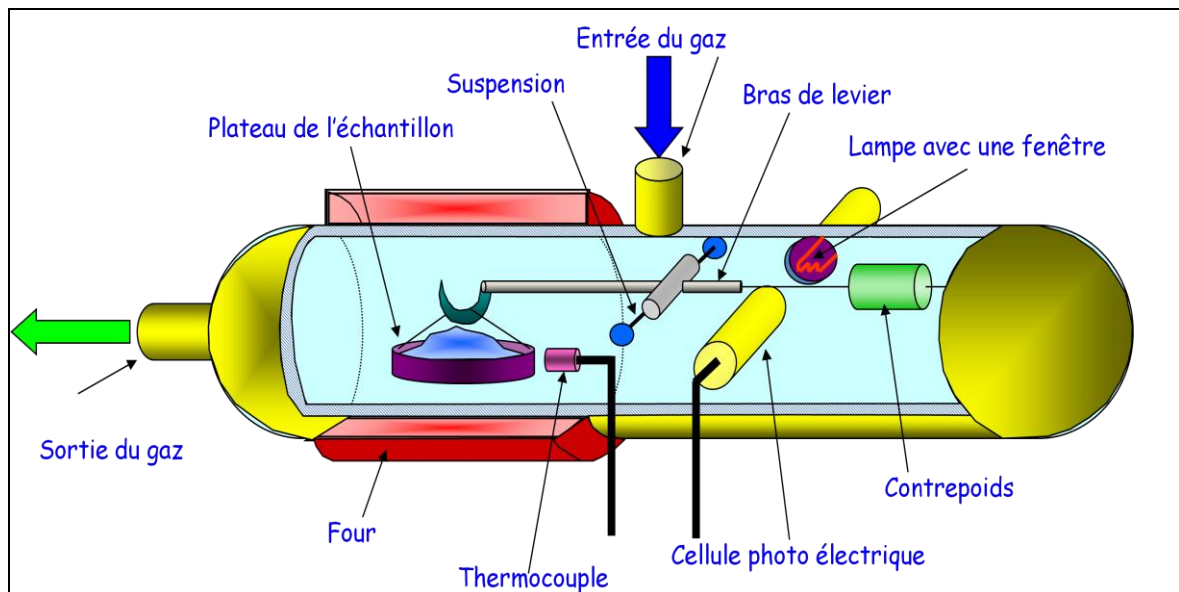
### 3.3. Analyse thermogravimétrique ATG :

#### 3.3.1. Principe de l'ATG :

Cette technique d'analyse permet d'observer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlée, dans une atmosphère contrôlée. Les pertes de masse observées sont attribuées, soit à des réactions (polycondensation...), soit à la dégradation thermique du matériau, qui se traduit par l'émission de substances volatiles (eau,  $\text{CO}_2$ ...).

L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine accrochée à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à un maximum de  $500^\circ\text{C}$ , tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.

L'acquisition des données s'effectue à l'aide d'un logiciel « proteus analysis ». La figure suivante représente le principe de l'ATG.



**Figure 3.21 :** Montage schématique d'un appareil thermogravimétrique.

### 3.3.2. Mode opératoire :

En résumé, l'analyse se déroule en suivant les étapes suivantes :

- Peser la capsule vide puis tarer la balance.
- Retirer la capsule de la balance et lui incorporer une quantité suffisante d'échantillons à analyser.
- Remettre la capsule sur la balance et vérifier la masse (environ 2.7 mg d'échantillon).
- Récupérer la capsule à l'aide d'une petite pince et la mettre dans la paume de la main pour éviter que l'échantillon ne se déverse.
- Ouvrir l'appareil, placer la capsule dans le porte-échantillon de l'analyseur, puis refermé.
- Effectuer la programmation de l'analyse en entrant les conditions opératoires ainsi que des renseignements sur l'échantillon à analyser et créer un fichier pour y recueillir les résultats de l'analyse.
- Attendre que la température se stabilise à la valeur de température initiale programmée puis commencer le chauffage qui se fera selon la vitesse de chauffe programmée.
- Lorsque la valeur de la température finale programmée est atteinte, le

refroidissement de l'échantillon est automatique grâce à un débit adéquat d'azot.

- Lorsque la température atteint la valeur initiale programmée, ouvrir l'appareil pour en retirer la capsule puis refermer.
- Nettoyer la capsule après en avoir retiré l'échantillon pour une utilisation ultérieure.

L'étude des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil type Setaram représentée dans la figure 3.22 :



**Figure 3.22** : Appareil ATG modèle Setaram.

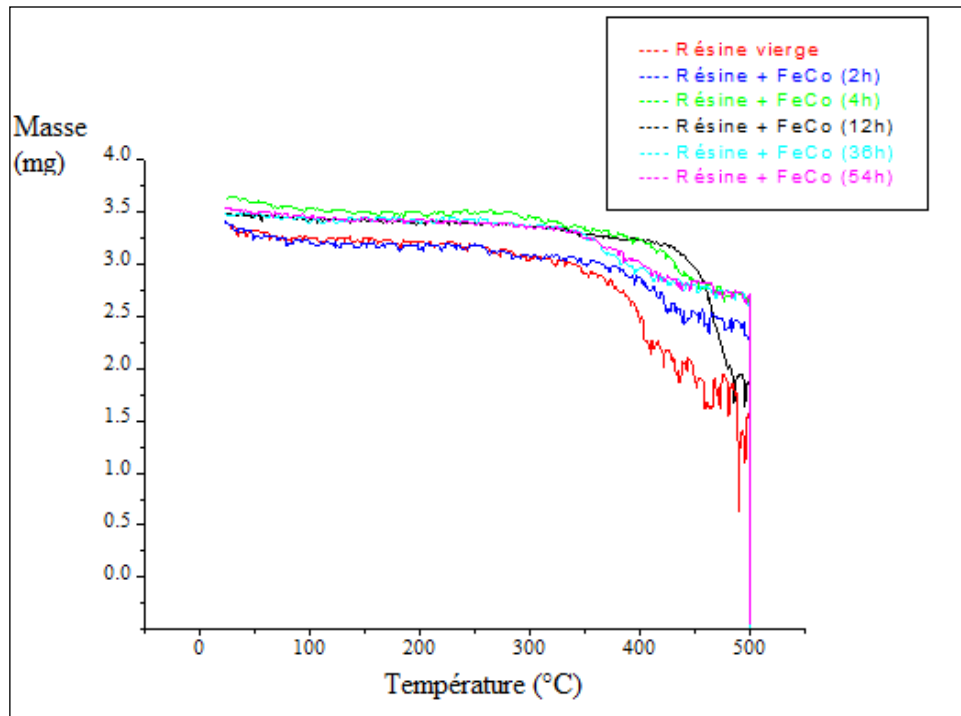
### 3.3.3. Conditions opératoires :

Les échantillons sont soumis à une montée de température allant de la température ambiante à 500°C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et sous un flux constant d'azote afin d'éviter toute dégradation provoquée par la présence de l'oxygène.

#### ❖ Résultats et discussion :

Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de connaître des différentes étapes de transformation des échantillons (pertes de masses à différents intervalles de température) lors d'une montée en température sous atmosphère inerte. Cette manipulation s'effectue en suivant un mode opératoire bien précis et selon des conditions opératoires bien établies selon la nature de l'échantillon à analyser.

L'analyse thermogravimétrique des échantillons est représentée par une superposition des courbes ATG comme illustrée dans la figure suivante :



**Figure 3.23:** Superposition des courbes ATG des nanocomposites polymères élaborés.

La figure 3.23 montre les courbes ATG du polymère pur et des polymères chargés de nanoparticules de  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ . La dégradation se fait en une seule étape comme pour le polymère pur mais le début de dégradation des polymères chargés se produit à une température supérieure (environ  $20^\circ\text{C}$ ) à celle de polymère non chargé.

Une faible dégradation de masse des échantillons aux basses températures à cause de phénomène d'évaporation, lorsque les impuretés sont de petites molécules, ils sont susceptibles de s'évaporer rapidement hors du polymère (la capacité d'évaporation est intimement liée au poids moléculaire de l'échantillon) [48].

Au dessus de  $400^\circ\text{C}$  la dégradation de masse des échantillons est rapide à cause de phénomène de décomposition des polymères (coupure des chaînes polymériques), cette décomposition est d'autant plus facile que l'énergie de liaison

monomère-monomère est faible.

Ce déplacement de début de la température de dégradation des échantillons chargés par rapport au polymère pur peut s'expliquer par une augmentation du nombre de points de réticulation apparent et l'adsorption de polymère à la surface du  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ , ce qui se manifeste par une diminution de la mobilité ainsi le réarrangement intra ou intermoléculaire est rendu plus difficile.

La stabilité thermique des échantillons montre notamment un retard à la dégradation obtenu pour les échantillons chargés de  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  par rapport au polymère non chargé. Ce retard est lié au temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) et il existe un seuil en temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) au-delà duquel l'ajout de charge devient défavorable à la stabilité thermique.

### 3.4. Conclusion :

L'effet de la taille des particules sur la dispersion a fait l'objet de plusieurs études. Plus les particules sont petits et plus les phénomènes d'agrégation sont fréquents et peuvent avoir beaucoup d'influence sur le comportement global du nanocomposite. Parmi les facteurs influant sur la stabilité thermique, l'état de dispersion, la taille des charges, et la méthode de synthèse.

L'ajout de la poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) au polymère occupe son volume libre  $V_f$ , cette occupation a été associée aux contraintes sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères imposées par l'introduction de ces nanoparticules ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ).

## CHAPITRE 4

### COMPORTEMENT AUX HYPERFREQUENCES

#### Introduction :

Le traitement micro-ondes des matériaux est une technologie récente qui se montre utile pour de nombreuses applications, et fournit de nouvelles approches pour améliorer les propriétés physiques des matériaux. L'interaction des micro-ondes avec le milieu matériel est complexe et multidisciplinaire, une application nécessite une maîtrise des techniques et implique une variété d'équipements électromagnétiques. En général, les systèmes de traitement micro-ondes consistent en une source micro-ondes, un applicateur pour délivrer l'énergie à l'échantillon et un dispositif de contrôle.

#### 4.1. Rayonnement électromagnétique :

Dans la perspective de la mécanique classique, le rayonnement électromagnétique est décrit comme une onde associée à un champ électrique et à un champ magnétique perpendiculaires l'un par rapport à l'autre ainsi que par rapport à la direction de propagation de l'onde. La lumière, la chaleur (ou l'énergie radiante), les ondes radar, les ondes radio et les rayons X constituent autant de formes de rayonnement électromagnétique. Chaque forme se distingue par une plage de longueurs d'onde qui lui est propre et par la technique utilisée pour la produire. Le spectre électromagnétique du rayonnement s'étend des rayons  $\gamma$  émis par des matériaux radioactifs et dont la longueur d'onde est de l'ordre de  $10^{-12}$  m, aux ondes radio dont la longueur d'onde peut atteindre  $10^5$  m, en passant par les rayons X, le rayonnement ultraviolet, la lumière visible et le rayonnement infrarouge (figure 4.1).

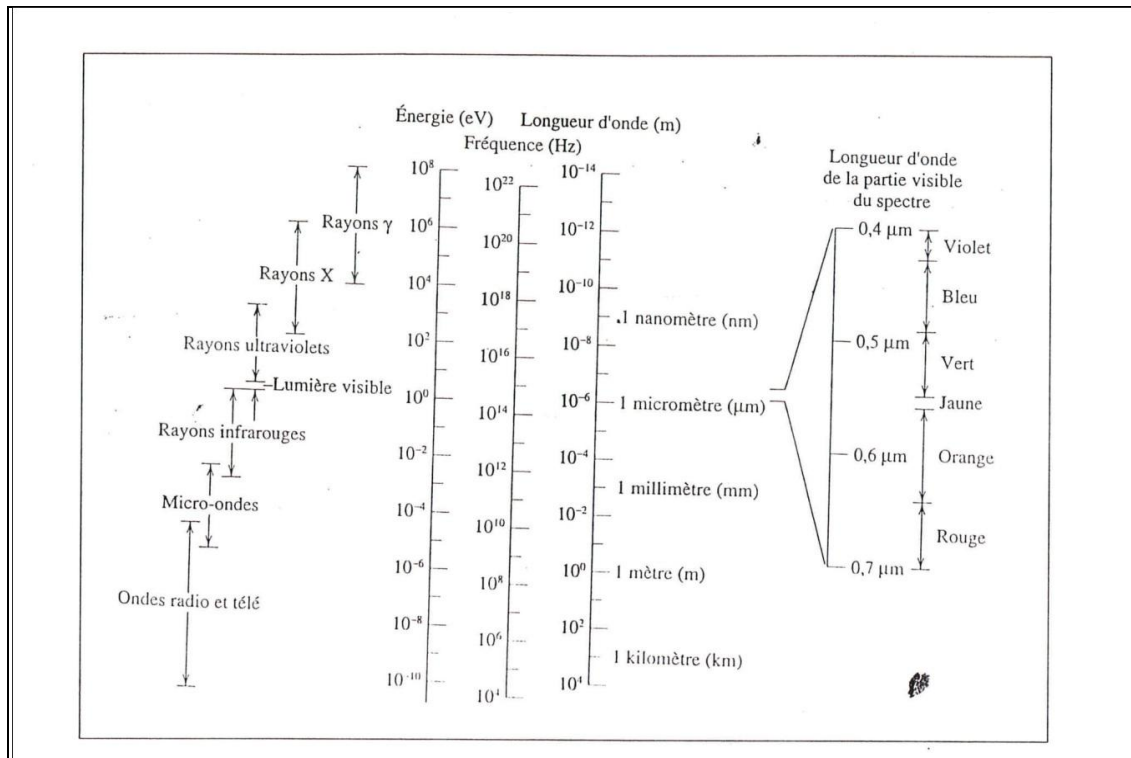
Tout rayonnement électromagnétique se déplace dans le vide à la même vitesse qui est celle de la lumière ( $c = 3.10^8$  m/s), cette vitesse est liée à la permittivité diélectrique ( $\epsilon_0$ ) et à la perméabilité magnétique ( $\mu_0$ ) du vide selon la relation :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

La fréquence  $f$  et la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement électromagnétique sont reliés par :

$$c = \lambda \cdot f$$





**Figure 4.1 :** Spectre du rayonnement électromagnétique.

Le terme micro-ondes sert donc à désigner une bande de fréquences située entre 300 MHz et 300 GHz, ces limites permettent de localiser le domaine des micro-ondes entre celui des ondes de radio diffusion et télévision et celui des rayons infrarouge (Figure 4.1). Pour une micro-onde électromagnétique se déplaçant dans l'espace, la longueur d'onde se situe entre 1 m et 1 mm. Le terme micro-ondes dénote la petitesse des longueurs d'ondes par rapport à celles utilisées en radio diffusion.

#### 4.2. Générateurs de micro ondes :

La génération des micro-ondes est fondée sur le principe d'interaction entre le champ électromagnétique et les charges en mouvement sur une distance de l'ordre de plusieurs longueurs d'onde ou un transfert d'énergie entre les charges et le champ devient possible, ce qui induit une amplification. Après l'apparition du Klystron en 1938 une importante évolution des générateurs micro-ondes s'est produite vers 1940 avec l'invention, le développement rapide et le déploiement du magnétron à plusieurs cavités. Cette évolution se doit à deux découvertes remarquables, la première concerne les porteurs de charge et le temps de transit (temps mis pour traverser un composant) des électrons en mouvement dans le vide, qui en devenant presque égale au cycle d'une micro-onde, les performances

se dégradait obligeant les concepteurs à réduire la taille des composants pour acquérir des fréquences plus élevées.

La seconde était l'admission du fait que la masse relativisée de l'électron changeait à des voltages élevés, ceci a permis de réaliser de nouveaux types d'interactions entre faisceaux d'électrons et champ électromagnétique.

Les facteurs de performances requis pour une application spécifique des générateurs micro-ondes sont la fréquence, la puissance, le gain, la linéarité, le bruit, la stabilité en amplitude et en phase, la cohérence, la taille, le poids et le coût. Les générateurs micro-ondes disponibles pour le traitement des matériaux aux micro-ondes sont :

- Les tubes à grille
- Les magnétrons
- Les klystrons
- Les gyrotrons

#### 4.3. Equations de Maxwell :

C'est la relation dynamique entre les champs électrique et magnétique qui donne naissance aux ondes électromagnétiques. Contrairement à une radiation naturelle, les ondes rayonnées sont produites en excitant un circuit électronique par un courant électrique fort, qui à son tour produit un changement continu du champ magnétique et vice versa, durant l'interchangement mutuel d'énergie entre les deux champs, ces derniers se propagent loin de la source. Ce couplage entre les phénomènes électrique et magnétique est exprimé par les célèbres équations de Maxwell, ces dernières permettent d'expliquer la propagation des ondes électromagnétiques.

Etant données  $E$  et  $H$  les champs électrique et magnétique respectivement sous la forme :

$$E(r, t) = E_0 e^{j\omega t} E(r)$$

$$H(r, t) = H_0 e^{j\omega t} H(r)$$

Les équations de Maxwell dans un milieu linéaire, homogène, isotrope avec pertes sont données par [53] :

$$\nabla \times E = -j \omega B = -j \omega \mu H \quad (4.1)$$

$$\nabla \times H = J + j \omega D = (\sigma + j \omega \epsilon) E \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4.3)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (4.4)$$

Avec,

E : Champ électrique [V/m]

H : Champ magnétique [A/m]

B : Induction magnétique [T]

D : Déplacement électrique ou encore induction électrique [As/m<sup>2</sup>]

J : Densité de courant [A/m<sup>2</sup>]

$\rho$  : Densité de charge [As/m<sup>3</sup>]

$\sigma$  : Conductivité [S/m]

$\varepsilon$  : Permittivité diélectrique du milieu considéré [As/V.m]

La permittivité est une propriété physique qui décrit la réponse du milieu à un champ électrique appliqué, elle dépend de sa permittivité relative et de celle du vide :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r, \quad \varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ [A.s/V.m]}$$

$\mu$  : Perméabilité magnétique du milieu [Vs/Am]

La perméabilité caractérise la faculté du milieu à modifier le champ magnétique, c'est-à-dire les lignes du flux magnétique, elle dépend de sa perméabilité relative et de celle du vide :

$$\mu = \mu_0 \mu_r, \quad \mu_0 = 1.256 \cdot 10^{-6} \text{ [H/m]}$$

L'équation de Maxwell- Faraday (IV.1) relie les contributions électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  du champ électromagnétique et montre qu'à toute variation temporelle du champ électrique  $\vec{E}$  est associé un champ magnétique  $\vec{B}$  traduisant ainsi la structure du champ électromagnétique, l'équation de Maxwell-Ampère (4.2) exprime une conservation de l'électricité. L'équation de Maxwell-Gauss (IV.3) exprime les propriétés du champ électrostatique et l'équation (4.4) dite de conservation du flux du champ magnétique exprime une propriété intrinsèque du champ magnétique.

#### 4.4. Propagation des micro-ondes dans un milieu matériel :

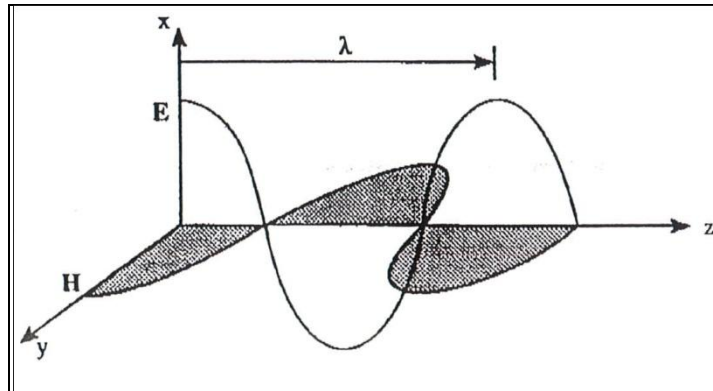
La propagation des micro-ondes dans un milieu matériel dépend des propriétés électriques et magnétiques de ce dernier, caractérisées par la permittivité relative  $\varepsilon_r$  et la perméabilité relative  $\mu_r$ .

##### 4.4.1. Equations et solutions d'ondes :

En propagation d'ondes, si  $Oz$  est la direction de propagation et  $t$  le temps, les amplitudes des champs électrique et magnétique varient sinusoïdalement avec  $z$  et  $t$ .

Le nombre de cycles complets en secondes est la fréquence  $f$ , et la distance parcourue par l'onde en un cycle complet est la longueur d'onde  $\lambda$ , ces deux grandeurs montrent comment évolue une onde dans le temps et dans l'espace.

Pour expliquer cette évolution dans un milieu matériel, nous considérons une onde plane composée d'un champ électrique  $E_x$  dans la direction  $Ox$ , et un champ magnétique  $H_y$  dans la direction  $Oy$  selon la Figure 4.2.



**Figure 4.2 :** Propagation d'une onde plane [51].

Les équations d'ondes pour les champs électrique et magnétique dérivées des équations de Maxwell et vérifiant l'équation différentielle de propagation sont [55].

$$\frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial z^2} = -\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_r \mu_r E(z,t) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial^2 H(z,t)}{\partial z^2} = -\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_r \mu_r H(z,t) \quad (4.6)$$

$\omega$  étant la pulsation du champ électromagnétique.

$\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  sont la permittivité et la perméabilité du vide respectivement.

$\varepsilon_r$  et  $\mu_r$  sont la permittivité et la perméabilité relatives du milieu respectivement.

Les solutions aux équations d'ondes planes (4.5) et (4.6) pour une propagation dans la direction des  $z$  positifs sont exprimées par les relations suivantes :

$$E(z,t) = E_0 e^{j\omega t} e^{-j\frac{2\pi}{\lambda}z} \quad (4.7)$$

$$H(z,t) = H_0 e^{j\omega t} e^{-j\frac{2\pi}{\lambda}z} \quad (4.8)$$

$\lambda$  est la longueur d'onde dans le milieu.

Dans le cas d'une propagation dans la direction des  $z$  négatifs, les solutions sont :

$$E(z,t) = E_0 e^{j\omega t} e^{j\frac{2\pi}{\lambda}z} \quad (4.9)$$

$$H(z,t) = H_0 e^{j\omega t} e^{j\frac{2\pi}{\lambda}z} \quad (4.10)$$

La longueur d'onde dans le milieu s'exprime par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_r\mu_0\mu_r}} \quad (4.11)$$

Dans le cas où le milieu présente des pertes, il est caractérisé par une permittivité et perméabilité relatives complexes :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$$

$$\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$$

La composante réelle de la permittivité complexe  $\varepsilon_r'$  s'appelle constante diélectrique du milieu, elle peut varier significativement avec la fréquence et la température. La composante imaginaire de la permittivité complexe  $\varepsilon_r''$  exprime les pertes diélectriques. De même, les composantes réelle et imaginaire de la perméabilité complexe  $\mu_r'$  et  $\mu_r''$  représentent la constante magnétique et les pertes magnétiques respectivement.

La solution d'onde dans la direction des  $z$  positifs s'écrit alors :

$$E(z,t) = E_0 e^{-\alpha z} e^{j\omega t} e^{-j\frac{2\pi}{\lambda}z} \quad (4.12)$$

Avec,  $\alpha$  est dite constante d'atténuation dont la valeur est exprimée par la relation ci-dessous :

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

L'équation (4.12) montre que l'amplitude de l'onde décroît exponentiellement au cours de sa propagation, ce qui signifie que l'énergie de l'onde est dissipée durant la propagation. Dans Le cas ou le milieu est isotrope ( $\varepsilon_r : \text{scalaire}$ ), l'onde plane porte la même quantité d'énergie dans les champs électrique et magnétique, cette égalité s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r' E_0^2 = \frac{1}{2} \mu_0 \mu_r' H_0^2$$

Par conséquent, le quotient de l'amplitude du champ électrique  $E$  à celle du champ magnétique  $H$  donne :

$$Z = \frac{E_0}{H_0} = \left( \frac{\mu_0 \mu_r'}{\varepsilon_0 \varepsilon_r'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

Le quotient  $\frac{E_0}{H_0}$  est appelé impédance d'onde, il caractérise le profil du champ transverse électrique et magnétique de l'onde, il est connu aussi par l'impédance caractéristique ou l'impédance intrinsèque. Dans l'air ou le vide,  $\varepsilon_r' = \mu_r' = 1$  et  $Z$  vaut  $377 \Omega$ . Une autre propriété remarquable des micro-ondes est le fait qu'à n'importe quel plan normal à l'axe  $oz$  (direction de propagation), les champs électrique et magnétique sont en phase, l'impédance d'onde est ainsi une quantité réelle et prend la même valeur le long de l'axe  $Oz$ .

Ainsi, la constante diélectrique étant sous forme complexe, nous constatons que la composante réelle  $\varepsilon'$  affecte la longueur d'onde selon l'équation (4.11) et l'impédance d'onde selon l'équation (4.13), alors que la composante imaginaire  $\varepsilon''$  représente les pertes diélectriques indicatifs de la puissance micro-ondes absorbée par le milieu de propagation et convertie en chaleur.

#### 4.4.2. Ondes stationnaires :

Une onde électromagnétique en propagation transporte la même quantité d'énergie électrique et magnétique et maintient une impédance d'onde constante dans la direction de propagation. Ces deux propriétés intrinsèques des lignes de transmission ne sont valables que si les ondes incidente et réfléchie ne se propagent pas simultanément. Si un plan conducteur est placé à une distance  $z = z_L$ , il provoque la réflexion d'une onde incidente. La somme des équations des champs électriques dans la direction des  $z$  positifs (4.7) et négatifs (4.9) en tenant

compte du fait que le champ électrique est nul au niveau du plan conducteur donne :

$$E_x = 2E_{x0} e^{j\omega t} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_L)\right)$$

De même la somme des équations des champs magnétiques dans la direction des  $z$  positifs (4.8) et négatifs (4.10) en tenant compte du fait que le champ magnétique est maximal au niveau du plan conducteur donne :

$$H_y = 2H_{y0} e^{j\omega t} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_L)\right)$$

Les champs électrique et magnétique sont sous la forme d'onde stationnaire dans le sens où toute l'énergie transportée par l'onde incidente se réfléchit, et que l'onde déplace l'énergie en incidence et non pas en réflexion. Dans ce cas l'impédance  $Z$  n'est plus constante, elle varie selon l'expression :

$$Z = \frac{E_x}{E_y} = \frac{E_{x0}}{H_{y0}} \tan\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_L)\right)$$

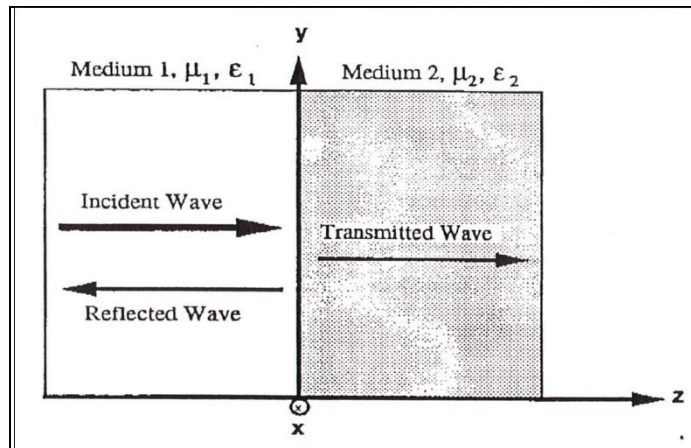
De la forme :

$$Z = Z_{\text{TEM}} \tan\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_L)\right) \quad (4.14)$$

$Z_{\text{TEM}}$  est l'impédance d'onde électromagnétique transverse. L'onde réfléchie est due à la réflexion de l'onde incidente suite à une discontinuité de la ligne ou présence d'une impédance de charge différente de l'impédance caractéristique de la ligne.

#### 4.4.3. Coefficient de réflexion et de transmission :

La réflexion d'une onde électromagnétique peut se produire lors d'une discontinuité des propriétés diélectriques ou magnétiques du milieu de propagation, dans ce cas seulement une portion de l'énergie de l'onde est réfléchie.



**Figure 4.3 :** Représentation schématique de la réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à incidence normale.

Etant données  $Z_1$  et  $Z_2$  les impédances d'onde de deux milieux  $(\epsilon_{r1}, \mu_{r1})$  et  $(\epsilon_{r2}, \mu_{r2})$  séparés par un plan (Figure 4.3), si l'onde incidente dans le milieu 1 perpendiculairement au plan de séparation possède une amplitude de 1 [V/m], alors l'onde réfléchi (dans le milieu 1) aura l'amplitude R :

$$R = \frac{k-1}{k+1} \quad [\text{V/m}] \quad (4.15)$$

Avec,

$$k = \frac{Z_1}{Z_2}$$

Le rapport R est appelé coefficient de réflexion. L'onde transmise dans le milieu 2 a une amplitude T :

$$T = \frac{2k}{k+1} \quad (4.16)$$

Le rapport T est appelé coefficient de transmission.

Au niveau du plan de séparation, la somme des champs électriques de l'onde incidente et réfléchi est égale au champ électrique tangentiel de l'onde transmise, et il en est de même pour les champs magnétiques.

#### 4.5. Propagation dans un guide d'ondes métallique rectangulaire :

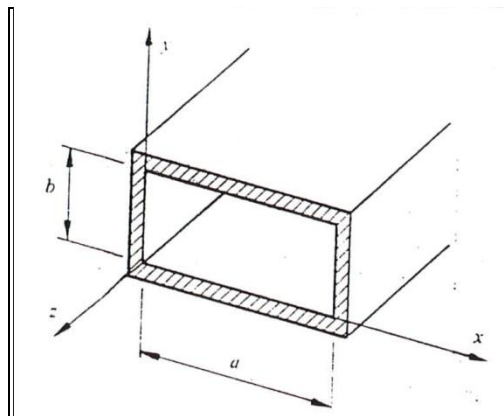
Il existe un grand nombre de structures qui permettent la transmission de signaux micro ondes, ces structures peuvent être :

- Soit ouvertes (possibilité de rayonnement), soit fermées (champs entièrement contenus à l'intérieur d'une enveloppe conductrice).



- Soit homogènes (un seul milieu de propagation ne variant pas dans le plan transverse), soit inhomogènes (plusieurs milieux de natures différentes, ou un milieu variant de façon continue dans le plan transverse).
- Soit démunies de tout conducteur métallique, soit dotées d'un ou plusieurs conducteurs.

Ces trois critères de classification permettent de classer les guides d'ondes métalliques dans la catégorie des lignes de transmission fermées et homogènes à un conducteur. La propagation dans un guide d'ondes est assurée par des réflexions multiples sur des parois en métal supposé parfaitement conducteur dans l'approximation sans pertes, le milieu remplissant le guide est isotrope, linéaire et homogène. Le guide d'ondes utilisé dans ce travail possède une section droite rectangulaire de largeur "a" en  $Ox$  (en abscisse) et de hauteur "b" en  $Oy$  (en ordonnée) avec  $a > b$  comme illustré dans la Figure IV.4, la propagation de l'onde est dans la direction  $Oz$ .



**Figure 4.4 :** Guide d'onde rectangulaire.

Les plans transverse sont toujours perpendiculaires à la direction de propagation, les directions transverse et longitudinale des champs électromagnétiques sont de ce fait indépendantes, ce qui permet d'appliquer une séparation des équations de Maxwell en une partie transverse (dans le plan  $XOY$ ) et une partie longitudinale (selon l'axe  $OZ$ ).

La résolution des équations de Maxwell (4.1) à (4.4) en présence des conditions aux limites imposées par la structure est un problème aux valeurs propres. Ce problème admet plusieurs solutions différentes que l'on appelle modes de propagation, se sont les fonctions propres du problème, à chacune

desquelles est associées une valeur propre [49]. Pour les ondes transverses électromagnétiques (TEM) les champs sont purement transverses, c'est une approximation du rayonnement électromagnétique dans l'espace libre, pour un guide d'ondes métallique simplement connexe la propagation du mode TEM est impossible. Chacune des ondes transverses électrique TE et magnétique TM peut se propager, et avoir différentes configurations de champs dans un guide d'ondes métallique, chaque configuration de champs est appelée mode de propagation.

Pour décrire la propagation de l'onde TM (onde E) dans le guide d'ondes métallique rectangulaire, on définit le paramètre  $k_1$  qui dépend uniquement des propriétés  $\varepsilon_r$  et  $\mu_r$  du milieu [56, 57, 58]:

$$k_1 = \omega \left( \varepsilon_r' \varepsilon_0 \mu_r' \mu_0 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

On rappelle que :

$\omega$  est la pulsation du champ électromagnétique.

$\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  sont la permittivité et perméabilité du vide respectivement.

$\varepsilon_r'$  et  $\mu_r'$  sont les constantes diélectrique et magnétique du milieu respectivement.

L'expression de la composante  $E_z$  du champ électrique obtenue par résolution des équations de Maxwell en tenant compte des conditions aux limites imposées par la géométrie et la structure du guide d'ondes est donnée par :

$$E_z(x, y) = E_{z0} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right)$$

Les indices  $m$  et  $n$  sont attribués à l'ordre des modes de propagation dans le guide d'ondes métallique rectangulaire. Tout guide d'ondes peut théoriquement propager un nombre infini de types d'ondes électromagnétiques, chaque type appelé mode possède sa propre configuration de champs électrique et magnétique, chaque mode a une fréquence critique appelée fréquence de coupure au dessous de laquelle l'énergie ne peut pas se propager.

En définissant le paramètre  $k_c$  en fonction des dimensions  $a$  et  $b$  du guide d'ondes :

$$k_c = \left[ \left( \frac{m\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{n\pi}{b} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

A partir de l'équation (4.18), nous pouvons évaluer les composantes transverses du champ magnétique :

$$H_x(x, y) = j \frac{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'}{k_c^2} \frac{\partial E_z(x, y)}{\partial y}$$

$$H_y(x, y) = -j \frac{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'}{k_c^2} \frac{\partial E_z(x, y)}{\partial x}$$

La longueur d'onde est calculée selon l'expression :

$$\lambda_g = \frac{2\pi}{(k_1^2 - k_c^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.19)$$

La grandeur  $\lambda_g$  doit être réelle et positive par définition, ce qui impose  $k_c$  inférieur à  $k_1$ . Les indices  $m$  et  $n$  des modes du guide d'ondes sont des entiers dont l'un peut être nul (pas les deux en même temps), mais un nombre limité de combinaisons des valeurs  $m$  et  $n$  peut satisfaire la condition  $k_c$  inférieur à  $k_1$ , en conséquence le guide d'ondes peut propager un nombre limité de modes.

Pour de faibles valeurs de  $a$  et  $b$  telle que la condition  $k_c$  inférieur à  $k_1$  n'est pas satisfaite, aucun mode de propagation ne peut exister et le guide d'ondes est à "la fréquence de coupure". Pour des valeurs modérées de  $a$  et  $b$  un seul mode de propagation satisfait cette condition et le guide d'ondes est "à mode unique". Pour des valeurs élevées de  $a$  et  $b$  des milliers de modes satisferont la condition de propagation et le guide d'ondes est "multi modes".

L'impédance d'onde  $Z_{TM}$  du champ TM s'exprime comme suit :

$$Z_{TM} = \frac{2\pi}{\lambda_g \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'} \quad (4.20)$$

Avec,

$\lambda$  : Longueur d'onde dans le milieu

$\omega$  : Pulsation du champ électromagnétique

$\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  sont la permittivité et perméabilité du vide respectivement.

Finalement, les composantes transverses du champ électrique sont déterminées en utilisant l'expression de l'impédance d'onde :

$$E_x(x, y) = H_y(x, y)Z_{TM}$$

$$E_y(x, y) = -H_x(x, y)Z_{TM}$$

La propagation de l'onde TE (onde H) est décrite suivant la procédure mathématique (4.17) à (4.20):

$$H_z(x, y) = H_{z0} \cos\left(\frac{m\pi}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}\right)$$

Les composantes transverses du champ électrique sont :

$$E_x(x, y) = -j \frac{\omega \mu_0 \mu_r'}{k_c^2} \cdot \frac{\partial H_z(x, y)}{\partial y}$$

$$E_y(x, y) = j \frac{\omega \mu_0 \mu_r'}{k_c^2} \cdot \frac{\partial H_z(x, y)}{\partial x}$$

L'impédance d'onde du champ TE s'écrit :

$$Z_{TE} = \lambda_g \frac{\omega \mu_0 \mu_r'}{2\pi} \quad (4.21)$$

Ce qui permet d'établir les composantes transverses du champ magnétique :

$$H_x(x, y) = -\frac{E_y(x, y)}{Z_{TE}}$$

$$H_y(x, y) = \frac{E_x(x, y)}{Z_{TE}}$$

Dans la pratique, un guide d'ondes est employé dans une bande de fréquences ou un seul mode se propage avec une dispersion acceptable, il est nommé le mode dominant.

Pour un guide d'ondes métallique rectangulaire le mode dominant est le mode TE<sub>10</sub> (m=1, n=0), il possède la fréquence de coupure la plus basse (fréquence particulière au dessous de laquelle l'énergie ne peut pas se propager dans le guide). Le guide d'ondes métallique rectangulaire disponible à l'université de Blida et mis à notre disposition pour l'élaboration de nos mesures possède les caractéristiques suivantes :

- Type : R100
- Bande de fréquences : 8.2 - 12.5 GHz
- Dimensions : 22.86 × 10.16 mm<sup>2</sup>.

#### 4.6. Interaction entre micro-ondes et milieux matériels :

Lorsqu'un milieu matériel est soumis à l'action d'un champ électrique, différentes réponses peuvent avoir lieu. Dans les conducteurs, sous l'effet d'un champ électrique, les électrons se déplacent librement dans le matériau, en conséquence un courant électrique résulte. A moins que ce soit un supraconducteur, le flux d'électrons chauffe le matériau à travers un effet résistif. Les micro-ondes sont en grande partie réfléchies par les conducteurs métalliques et en conséquence ces derniers ne sont pas effectivement chauffés par les micro-ondes. Dans les isolants (diélectriques), les électrons ne circulent pas librement, mais la réorientation électronique ou distorsion des dipôles permanents ou induits peuvent provoquer une augmentation de chaleur. La permittivité complexe  $\varepsilon_r$  est une mesure de l'aptitude du diélectrique d'absorber et d'emmagasiner l'énergie potentielle électrique avec la composante réelle  $\varepsilon_r'$  caractérisant la pénétration des micro-ondes dans le matériau, et la composante imaginaire  $\varepsilon_r''$  indiquant son aptitude d'emmagasiner cette énergie. Le facteur des pertes  $\operatorname{tg} \delta_E = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$  indique l'aptitude du matériau de convertir l'énergie absorbée en chaleur.

L'effet principal de l'interaction milieux matériels et micro-ondes est le chauffage du matériau. Ce processus implique interactions entre le champ électromagnétique et la conductivité ou bien les propriétés diélectriques du matériau, ces interactions peuvent être représentées par trois processus :

- Espace de charges du à la conduction électronique
- Polarisation ionique
- Rotation de dipôles électriques

#### 4.7. Propriétés diélectriques des matériaux :

Les propriétés électromagnétiques des matériaux sont définies à partir de deux paramètres constitutifs : la permittivité  $\varepsilon_r$  qui traduit la réaction du milieu face à une excitation électrique (champ  $E$  de l'onde électromagnétique) et la perméabilité  $\mu_r$  qui décrit le comportement du matériau vis à vis d'une excitation magnétique (champ  $H$  de l'onde électromagnétique). Une écriture adéquate des équations de Maxwell permet de prendre en compte la conductivité électrique du milieu au travers d'une expression généralisée de la permittivité.

La permittivité et la perméabilité sont représentées par des valeurs complexes afin de tenir compte des effets dissipatifs (pertes) inhérents à tout matériau.

Pour mesurer la permittivité et la perméabilité complexes d'un matériau, on place un échantillon sur le trajet d'une onde électromagnétique progressive, soit en espace libre, soit à l'intérieur d'une structure de propagation (ligne de transmission ou guide d'ondes), l'échantillon peut également être positionné à l'emplacement d'un ventre du champ électrique ou magnétique d'une onde stationnaire dans une cavité résonnante. Les coefficients de réflexion et de transmission du dispositif expérimental dépendent directement des propriétés électromagnétiques du matériau, à partir de la mesure de ces coefficients réalisée à l'aide d'un analyseur de réseaux, et de l'analyse électromagnétique des discontinuités créées par l'échantillon on retrouve la permittivité et la perméabilité de l'échantillon. Le choix de la technique de caractérisation est déterminé par la bande de fréquence exploitée, les propriétés physiques du matériau, la forme et la nature des échantillons de matière disponibles.

Les propriétés diélectriques d'un milieu matériel sont caractérisées par une permittivité relative complexe :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$$

Le facteur de pertes diélectriques est défini par :

$$\operatorname{tg} \delta_E = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Le facteur de pertes diélectriques caractérise l'affaiblissement du champ électromagnétique dans le milieu :

- Un matériau à faibles pertes présente un facteur de pertes inférieur à  $10^{-3}$  ( $\operatorname{tg} \delta_E < 10^{-3}$ ).

- Un matériau est à moyennes à fortes pertes lorsque son facteur de pertes est supérieur à  $10^{-3}$  ( $\operatorname{tg} \delta_E > 10^{-3}$ ).

#### 4.7.1. Classement des méthodes de mesure :

La mesure de la permittivité complexe du matériau sur une large bande de fréquences est nécessaire pour une caractérisation complète des propriétés

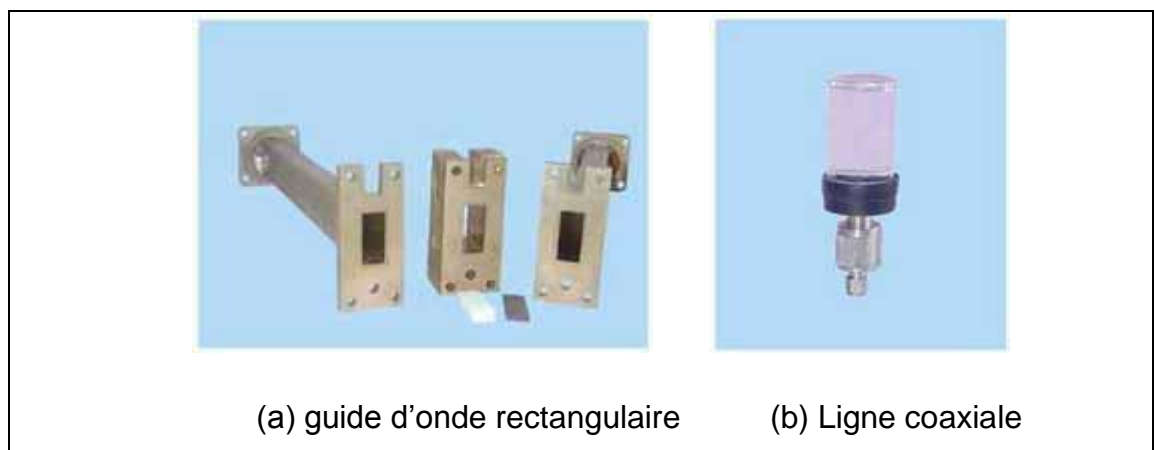
diélectriques et identification des différents processus de relaxation. Dans ce qui suit les catégories de méthodes de traitement micro-ondes sont décrites :

- Méthodes de la ligne de transmission :

Le terme ligne de transmission sert à désigner des systèmes comportant plusieurs conducteurs métalliques isolés les uns des autres. Les méthodes de la ligne de transmission sont les plus populaires dans la bande des micro-ondes, soit en utilisant une ligne coaxiale dans la gamme de fréquences 50 MHz à 10 GHz, soit un guide d'ondes dans la gamme 10 GHz à 100 GHz [49].

Une méthode de mesure large bande des éléments du tenseur de perméabilité et permittivité complexe de matériaux ferrimagnétiques ou ferrocomposites utilisant un guide d'onde rectangulaire est mise au point. Les paramètres de répartition du guide d'ondes rectangulaire dont la section est partiellement remplie par le matériau à étudier sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriel [50-52]. Une autre caractérisation par détermination du coefficient de réflexion d'une discontinuité abrupte entre une ligne coaxiale et un matériau à étudier peut également être adoptée [53]. Ces techniques fournissent des informations sur de larges bandes de fréquences et ne nécessitent pas des échantillons de matériaux de taille importante, néanmoins, leurs précision est limitée.

La figure 4.5 illustre les structures propagatrices pouvant être utilisées dans cette technique.



**Figure 4.5 :** Structures propagatrices.

- Méthodes de perturbation de cavités résonnantes :

On appelle cavité résonnante ou résonateur, une enceinte fermée constituée d'un conducteur idéal entourant un milieu diélectrique homogène ou inhomogène ou les équations de Maxwell n'admettent des solutions non nulles que pour certaines fréquences particulières. L'échantillon de forme cylindrique est inséré au centre de la cavité où le champ électrique est maximal et quasi constant dans un rayon de quelques millimètres. La constante diélectrique et la tangente de pertes sont calculées à partir de la variation de la fréquence de résonance et la modification du facteur de qualité dues à la présence de l'échantillon dans la cavité. Il s'agit d'une mesure monofréquence, les matériaux caractérisés sont isotropes, et peuvent se présenter aussi bien sous la forme solide, liquide ou poudre, le dépouillement des mesures est basé sur la théorie des faibles perturbations. Ces méthodes fournissent des mesures de haute précision, spécialement pour les matériaux à faibles pertes bien que se sont des méthodes monofréquence [49,54]. Un exemple de cavité résonnante est représenté dans la figure 4.6.



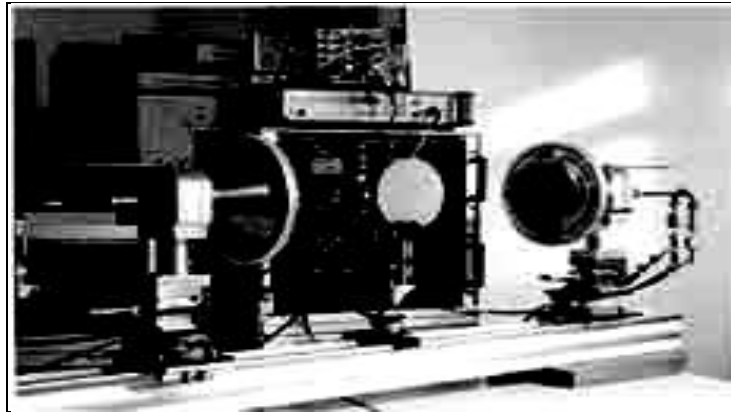
**Figure 4.6 :** Cavité résonnante de forme cylindrique.

- Méthodes de l'espace libre :

Les méthodes de l'espace libre sont des méthodes dites quasi-optiques, destinées à des échantillons dont la structure varie à une échelle relativement grande comparée aux tailles des échantillons requises pour les méthodes précédentes. Il s'agit d'utiliser un banc en espace libre et deux antennes à cornet rainuré focalisant, c'est une technique de mesure large bande en ondes millimétriques de la permittivité complexe des matériaux diélectriques se présentant sous forme de plaquette. La plaquette diélectrique à caractériser est positionnée sur le banc quasi-optique perpendiculairement à la direction de



propagation de l'onde, les coefficients de réflexion et de transmission du dispositif sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriel, l'échantillon doit être placé entre deux antennes émettrices- réceptrice à haute directivité à l'endroit où l'onde peut être considérée comme étant plane (onde T.E.M.). Ces méthodes sont souvent les plus précises pour des mesures au dessus de 40 GHz [49,55]. La figure 4.7 montre le principe des méthodes de l'espace libre.



**Figure 4.7 :** Banc en espace libre.

Des analyseurs de réseaux contribuent énormément dans la simplification, la standardisation et l'automatisation des techniques de test. Un analyseur de réseaux (figure 4.8) est un instrument de mesure destiné à caractériser un réseau de circuits, il sert à générer l'énergie électromagnétique et détecter l'intensité et la phase relative de micro-ondes incidentes, réfléchies et transmises [49,56].



**Figure 4.8 :** Image représentative de l'analyseur de réseaux.

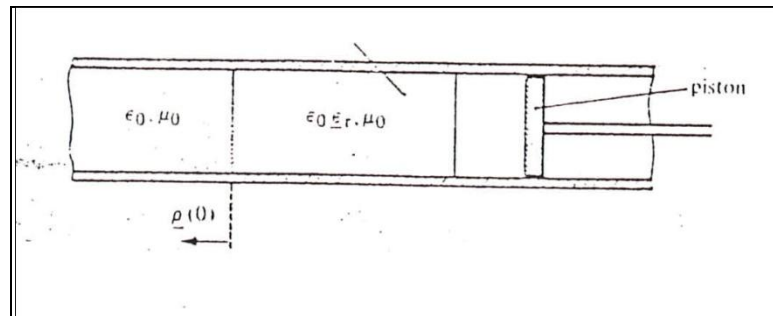
#### 4.7.2. Echantillon de matériau dans un guide d'ondes :

Un composant micro-ondes est caractérisé par les termes de sa matrice de répartition composée de quotients de deux signaux d'amplitudes et de phases différentes ayant la même fréquence, les mesures effectuées sur le composant

sont comparatives (fondées sur la détermination de rapports d'amplitudes ou de phases de deux signaux apparaissant dans un même circuit) et se divisent en deux types distincts :

- Mesures de réflexion
- Mesure de transmission
- ❖ Mesure de la permittivité :

Lorsque le matériau montre des pertes diélectriques, on place un échantillon de matériau dans un guide d'ondes selon la figure IV.9, la propagation de micro-ondes dans un guide d'ondes sans pertes ( $\mu_0, \varepsilon_0$ ) est assurée par des réflexions multiples sur les parois en métal, à la rencontre des propriétés diélectriques ( $\mu_0, \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ) du milieu matériel, le champ électromagnétique subit une perturbation apportée par le milieu. Les impédances d'ondes du guide d'ondes métallique PM7000X vide et chargé pour le mode de propagation dominant  $TE_{10}$  sont comparées pour déterminer la permittivité diélectrique relative du milieu matériel [57].



**Figure 4.9 :** Echantillon de matériau dans un guide d'ondes [57].

L'impédance d'onde du guide d'ondes vide s'écrit selon l'équation (4.13) :

$$Z_{ev} = \frac{\omega \mu_0 \lambda_g}{2\pi}$$

Tenant compte de l'expression de  $\lambda_g$  donnée par l'équation (4.11) :

$$Z_{ev} = \frac{\omega \mu_0}{\sqrt{k_0^2 - k_c^2}}$$

$$Z_{ev} = \frac{\omega \mu_0}{\sqrt{\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}} \quad [\Omega] \quad (4.22)$$

Avec pour le mode de propagation  $TE_{10}$  et selon l'expression (4.10):

$$k_c = \frac{\pi}{a}$$

De même, lorsque le guide d'ondes est chargé par l'échantillon de matériau à étudier, l'impédance d'onde s'écrit :

$$Z_{ec} = \frac{\omega\mu_0}{\sqrt{\omega^2\mu_0\epsilon_0\epsilon_r - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}} \quad [\Omega] \quad (4.23)$$

Le quotient des impédances d'onde du guide d'ondes vide et chargé est :

$$\frac{Z_{ev}}{Z_{ec}} = \sqrt{\frac{\omega^2\mu_0\epsilon_0\epsilon_r - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}{\omega^2\mu_0\epsilon_0 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}} \quad (4.24)$$

Une expression de la permittivité relative  $\epsilon_r$  correspondant au matériau est tirée:

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \left(\frac{Z_{ev}}{Z_{ec}}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{\omega^2\mu_0\epsilon_0}\right) + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{\omega^2\mu_0\epsilon_0} \\ \epsilon_r &= \left(\frac{Z_{ev}}{Z_{ec}}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2\right) + \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Le rapport d'impédances  $\frac{Z_{ev}}{Z_{ec}}$  est directement lié au facteur de réflexion  $\rho(0)$  au niveau du plan de séparation entre le matériau et le diélectrique (air).

#### 4.8. Résultats et Discussions

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charges libres dans leur structure, par contre les matériaux diélectriques réels contiennent un certains volume de charges libres provenant des impuretés c'est le cas des nos échantillons.

A partir de l'équation (4.25) on utilise un programme MATLAB pour calculer la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon_r$ , correspond à chaque échantillon.

## Programme

```

f = 9.7e9;
c = 3e8;
a = 22.86e-3;
x = 1/(2*a);
lam0 = c/f;
t = [0;2;4;12;36;54];
lamg = [43e-3;42e-3;42.5e-3;41.8e-3;42e-3;42e-3];
y = (lam0/(2*a)).^2;
mod = [0.388;0.240;0.236;0.230;0.348;0.355];
dz = [10.5e-3;1.5e-3;1.55e-3;1.6e-3;1.65e-3;1.87e-3];
phi = (4*pi./lamg).*(dz)+pi-2*pi;
R = mod.*(exp(j*phi));
var1 = (1-R)./(1+R);
var = var1.^2;
epsr = var.*(1-y)+y
epsreel = real(epsr);
epsimg = imag(epsr);
deltae = epsimg./epsreel;
% Tracés
plot(t,real(epsr),'*-'),xlabel('temps de broyage(h)'),ylabel('real(epsr)'),grid;
pause
clg
plot(t, imag(epsr), '*-'), xlabel ('temps de broyage(h)'), ylabel ('imag(epsr)'), grid;
pause
clg
plot(t, deltae, '*-'), xlabel ('temps de broyage(h)'), ylabel ('deltae'), grid;
pause
clg

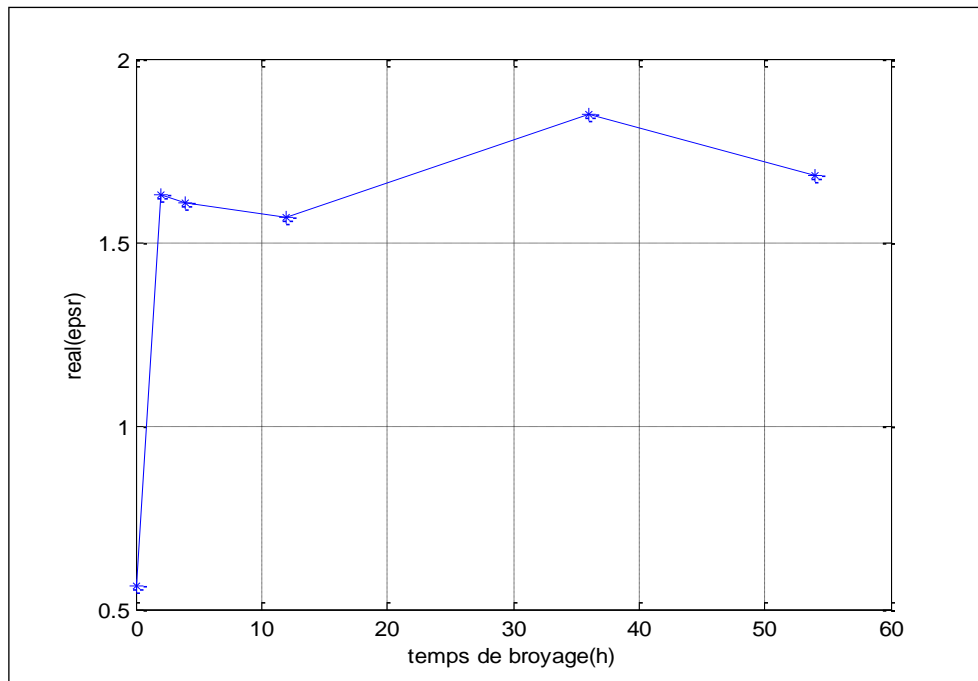
```

Le tableau ci-dessous énumère les paramètres ayant une influence sur la permittivité diélectrique relative complexe  $\varepsilon_r$ .

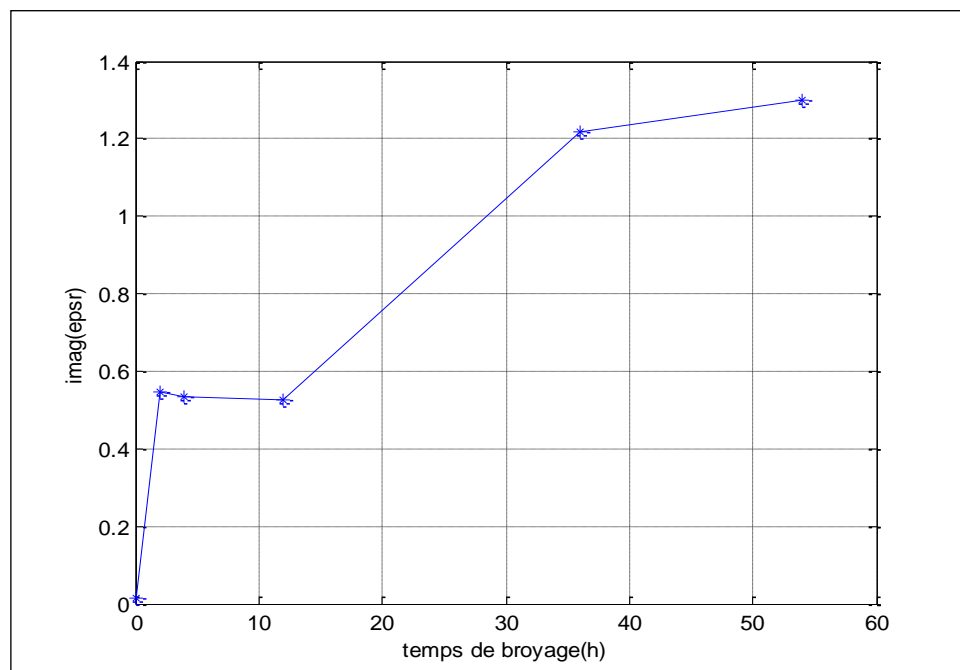
**Tableau 4.1** : Propriétés structurales et diélectriques des échantillons.

T [h]	0	2	4	12	36	54
Paramètre de maille de poudre $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ a [nm]	–	0,2866	0,2869	0,2874	0,2876	0,2880
Taille des grains $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ d [nm]	–	18,560	17,445	15,200	14,102	13,00
Microdéformation de poudre $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ $\xi$ [%]	–	0,575	0,59	0,602	0,615	0,620
$\varepsilon_r'$ des nanocomposites	0,5628	1,6301	1,6078	1,5677	1,8514	1,6846
$\varepsilon_r''$ des nanocomposites	0,01441	0,5448	0,5349	0,5254	1,2175	1,2998
$tg \delta_E$ des nanocomposites	0,0256	0,3342	0,3327	0,3351	0,6576	0,7716

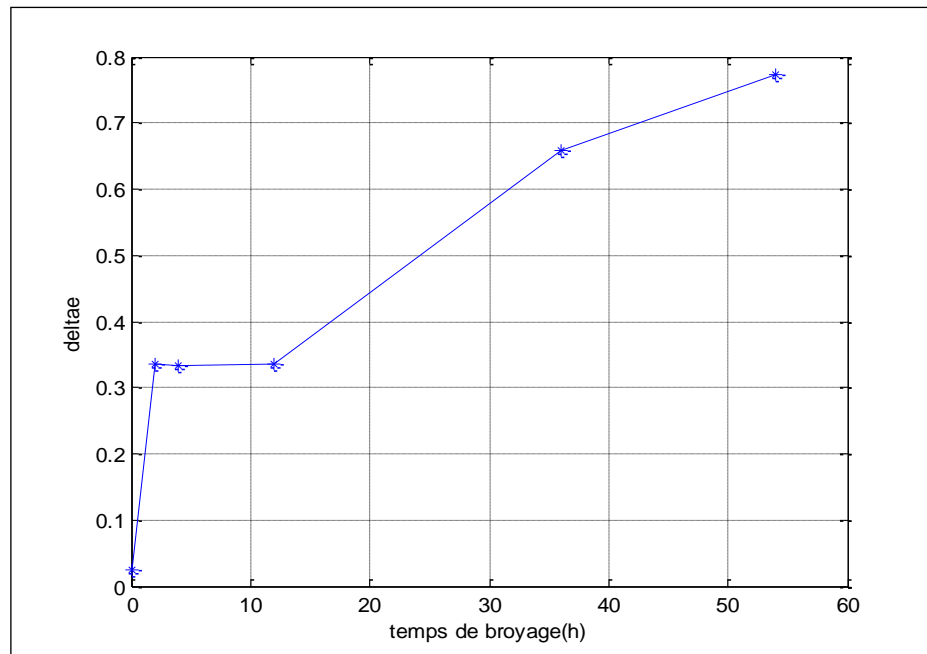
Des résultats du tableau 4.1, nous pouvons tracer les figures (4.10, 4.11 et 4.12) qui représentent l'évolution de la constante diélectrique, les pertes diélectriques, et le facteur des pertes diélectriques de nos échantillons élaborés.



**Figure 4.10 :** Variation de  $\epsilon_r'$  des nanocomposites en fonction du temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ).



**Figure 4.11 :** Variation de  $\epsilon_r''$  des nanocomposites en fonction du temps de broyage de poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ).



**Figure 4.12 :** Variation de  $tg \delta_E$  des nanocomposites en fonction du temps de broyage de poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ).

La permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  est l'un des paramètres constitutifs qui définit les propriétés électromagnétiques d'un milieu matériel, elle traduit la réaction du milieu à une excitation électrique (champ E de l'onde électromagnétique) dans la gamme des micro-ondes.

Pour mesurer la permittivité diélectrique relative des poudres  $Fe_{60}Co_{40}$  nanostructurées par mécanosynthèse et incorporées dans la résine, des échantillons rectangulaires de dimensions ( $22 \times 10 mm^2$ ) ont été placés sur le trajet d'une onde électromagnétique progressive de fréquence 9,7 GHz à l'intérieur d'un guide d'ondes métallique de forme rectangulaire ( $22,86 \times 10,16 mm^2$ ) PM 7000X propageant le mode fondamental  $TE_{10}$ , l'échantillon de matériau se trouvant perpendiculaire aux lignes du champ électrique. Le coefficient de réflexion est mesuré en utilisant une ligne fendue en guide d'ondes et un instrument de mesure du rapport d'ondes stationnaires (R.O.S mètre).

Les résultats obtenus dans la figure 4.10 montrent une amélioration de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  en fonction des durées de broyage. Les valeurs de  $\epsilon_r$  sont faible exprimant le caractère diélectrique des échantillons (effet de la résine), les poudres nanostructurées renforcent la propriété diélectrique avec la progression des durées de broyage.

Le comportement est relié à la structure des poudres après broyage. Les poudres nanostructurées par mécanosynthèse sont des poudres riches en joints de grains et microdéformations induites par les effets de fracture et de soudage subis par les particules durant le mécanisme de broyage.

Les valeurs de la permittivité diélectrique relative des échantillons de poudres broyées incorporées dans la résine sont plus élevées comparées à celle de la résine vierge.

Le facteur de pertes diélectriques  $tg \delta_E = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$  caractérisant l'affaiblissement du champ électromagnétique dans le milieu matériel est amélioré (figure 4.12) progressivement en fonction des durées de broyage. Compris entre 0,0256 et 0,7716 il indique que les échantillons obtenus sont d'une propriété d'absorption prometteuse dans la gamme des micros ondes.



#### 4.9. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons mesuré : La constante diélectrique  $\epsilon_r'$ , les pertes diélectriques  $\epsilon_r''$ , et le facteur de perte diélectrique  $tg \delta_E$  d'échantillons nanocomposites à base polymère en les comparants aux résultats obtenus pour la résine vierge. Il existe plusieurs méthodes pour la mesure de la permittivité diélectrique relative complexe  $\epsilon_r$ . Pour notre cas, nous avons utilisé la méthode de guide d'ondes rectangulaire qui donne une grande précision des mesures. La taille des particules de poudre ( $Fe_{60}Co_{40}$ ) influe sur la permittivité diélectrique relative complexe  $\epsilon_r$ . Il est admis que plus les particules sont petites plus la permittivité diélectrique augmente.

## CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, des systèmes nanocomposites polymères renforcés par la poudre  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  ont été élaborés par mélange en solution à froid, la taille de grain de cette poudre est située dans le domaine nanométrique. Pour la caractérisation des échantillons, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales : microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), et mesures micro-ondes (guide d'ondes rectangulaire). La confrontation de ces diverses méthodes complémentaires nous a conduit à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les propriétés de ces échantillons peuvent être résumées comme suit:

- Concernant la morphologie des poudres  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  une bonne dispersion est obtenue pour les échantillons broyés après : 2h, 4h, et 12h au-delà on assiste à un phénomène d'agglomération.
- La température de décomposition  $T_{\text{dec}}$  est fonction avec le temps de broyage. Le maximum est atteint après 12 heures (temps nécessaire à la formation de notre alliage). Au-delà, malgré l'augmentation du temps de broyage on assiste à une diminution de la température de décomposition  $T_{\text{dec}}$ .
- La stabilité thermique des échantillons est liée aussi à la taille de la poudre ( $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ ) donc au temps de broyage, l'échantillon 12h est le plus stable au-delà, c'est l'agglomération des poudres.
- Concernant la permittivité diélectrique relative complexe  $\varepsilon_r$  des échantillons, l'utilisation de nanoparticules  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$  est une solution intéressante pour l'augmentation de la permittivité  $\varepsilon_r'$ , le facteur de perte diélectrique  $\text{tg } \delta_E$ . La dispersion des nanoparticules provoque une accumulation de charges à la frontière entre les deux milieux (matrice, nanoparticules). Ces charges libres présentes dans le polymère ne contribuent pas seulement à la conduction, mais elles augmentent la polarisation interfaciale, donc la permittivité diélectrique  $\varepsilon_r'$ .

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

CVD	: Chemical Vapor Déposition
MMC	: Metal matrix composite
$T_g$	: Température de transition vitreuse
PMMA	: Polyméthacrylate de méthyle
DRX	: Diffraction des rayons X
$\lambda$	: Longueur d'onde
$\lambda_0$	: Longueur d'onde en espace libre
$\lambda_g$	: Longueur d'onde du guide d'ondes
$\lambda_c$	: Longueur d'onde de coupure
$d_{hkl}$	: Distance réticulaire entre les plans cristallins
$\theta$	: Angle entre le faisceau incident et l'échantillon
Qz	: Vecteur de diffusion
k	: Facteur de forme
$\Delta (2\theta)$	: Valeur de la largeur à mi-hauteur
MET	: Microscopie électronique à transmission
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage
PET	: Polyéthylène téréphtalate
FCC	: Face cubique centrée
HCP	: Hexagonale compacte
PMEC	: Peroxyde de méthyle-cétone
MEB	: Microscopie électronique à balayage
$T_f$	: Température de fusion
ATG	: Analyse thermogravimétrique
V	: Volume spécifique du polymère ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$V_s$	: Volume spécifique des molécules compactées ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$V_f$	: Volume libre du polymère ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\varepsilon$	: Permittivité diélectrique du milieu [F/m]
$\varepsilon_r$	: Permittivité diélectrique relative
$\sigma$	: Conductivité [s/m]
$\mu$	: Perméabilité magnétique [c/m]

$v$	: vitesse de phase
$\mu_0$	: Perméabilité du vide
TE	: Transverse électrique
TM	: Transverse magnétique
$\rho$	: Coefficient de réflexion
$z = \frac{Z}{Z_C}$	: Impédance normalisée
$\phi$	: Rotation de phase
Z	: Une charge
$\epsilon_r'$	: Constante diélectrique
$\epsilon_r''$	: Indice des pertes diélectrique
$E_i$	: Champs électriques de l'onde incidente
$E_r$	: Champs électriques de l'onde réfléchie
TOS	: Taux des ondes stationnaires
V	: Tension
$Z_{ev}$	: Impédance d'onde du guide d'ondes vide
$Z_{ec}$	: Impédance d'onde du guide d'ondes chargé
$tg \delta_E$	: Facteur des pertes diélectriques
d [nm]	: Taille des grains de Fe <sub>60</sub> Co <sub>40</sub>
$\xi$ [%]	: Microdéformation de poudre Fe <sub>60</sub> Co <sub>40</sub>

**APPENDICE B**  
**PROPRIETES CHIMIQUES DU FER ET COBALT**

Propriétés	Fer	Cobalt
Numéro atomique	26	27
Masse atomique en g.mol <sup>-1</sup>	55,85	58,93
Masse volumique en g.cm <sup>-3</sup>	7,8	8,9
Température de fusion	1536 °C	1495 °C
Température d'ébullition	2750 °C	2900 °C
Paramètre de maille en nm	0,287	0,251
Configuration électronique	3d <sup>6</sup> 4S <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4S <sup>2</sup>
Découverte	Préhistoire	Par Brandt vers 1735

**APPENDICE C**  
**CONSTANTE DIELECTRIQUE DE QUELQUES MATERIAUX**

Matériaux		$\epsilon_r$	Matériaux		$\epsilon_r$
P O L Y M E R E S	Téflon (PTFE)	2,1		Oxyde de baryum	3,4
	Polyisobutylène	2,23	C	Mica	3,6
	Polyéthylène (PE)	2,35	E	Cordiérite (2MgO-	4,5 à 5,4
	Polystyrène (PS)	2,55	R	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3SiO <sub>2</sub> )	
	Caoutchouc butyle	2,56	A	Diamant	5,5
	Lucite (PMMA)	2,63	M	Porcelaine vitrifiée	6 à 7
	Polychlorure de vinyle	3,3	I	Alumine	8 à 9
	Nylon 6-6	3,33	Q	Forstérite (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	6,2
	Pésines époxydes	3,3 à 3,6	U	Mullite (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	6,6
	Polyesters	3,1 à 4,0	E	SiO <sub>2</sub> )	9
	Phénol formaldéhyde	4,75		Life	
	Néoprène	6,26			
	Papier	7,0			
				V	Ordinaire
			E	Siliceux	3,8
			R	Vycor	3,8
			R	Pyrex	4,0 à 6,0
			E	Au plomb	19
			S		

## REFERENCES

1. Charlach, Y hemergy, « Etude prospective sur les nanomatériaux », DIGITIP synthèse, France(2004).
2. PM Ajayan, LS Schadler, PV Braun, “Nanocomposite Science and Technology”, Wiley- VCH (2003).
3. Les Nanomatériaux, “Effet sur la santé de l’homme et sur l’environnement”, AFSSET, France (2006).
4. “Techniques de l’ingénieur Nanomatériaux : structure et élaboration” (2007).
5. S.C. Tjong, H Chen, “Nanocrystalline materials and coatings”, Mater. Sci. Eng. R 4 (2004).
6. F collingon, cahier technologique sol-gel, centre de ressources technologiques en chimie. Belgium (2008).
7. M Sumita, T Shizuma, K Miyasaka, K Ishikawa, “ Effect of reducible properties of temperature”, Macromol. SCI. Phys. ED, (1983), vol B 22, pp 601-618.
8. M Sumita, T.Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, “Reducible properties of draw temperature”. Rheol. Acta, (1984), vol 23, p 396-400.
9. M Reyne, « Les composites », Que sais-je ?, édité par Presse Universitaire de France, (1995).
10. Reynaud, « Etude des relations Structure-Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques », thèse de l’Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, (2000).
11. Etats-Unis Sciences Physiques n°11, mai 2004
12. J Belloni - Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1996 - Elsevier.
13. CK Wu, KL Hultman, S O’Brien, J.T.Koberstein, Journal of the American, 2008, ACS Publication.
14. X. Chen, K. Ohno, V. Ladmira, R.J. Composto, Polymer 49, 2008, 3568-3577
15. D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction”, éd. Addison-Wesley Publishing Co, 1956, pp 98–99
16. Chavarria, F. et D.R. Paul, “Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66.Polymer”, **2004**, 45 (25): p. 8501-8515.
17. J. Weissmuller, Nanomaterials,” Synthesis, Properties and Applications”, Institute of physics Publishing, Philadelphia, 1996.
18. Usuki, A., M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, “Synthesis of Nylon 6-clay hybrid”. J. Mater. Res., **1993**, 8 (5): p. 1179-1184.

19. Kawasumi, M., "The Discovery of Polymer-Clay Hybrids". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 42: p. 819-824.
20. Respaud, M, et al, "Surface Effects on the Magnetic properties of Ultrafine Cobalt Particles," *Phys. Rev. B*, Vol. 57, 1998, p. 2925.
21. Gubin SP, Spichkin YI, Yurkov GY and Tishin AM "Nanomaterials for high density magnetic data storage" *Russ J Inorg Chem*, 47 (2002), pp. 32-67.
22. Xu XH, Wu HS, Li XL and F. Wang, "FePt/C granular thin films for high density magnetic recording". *Mater Chem Phys* 90 (2005), p 95.
23. Dova P, O'Grady K, Sinclair GJ, Jones GA and Grundy PJ. "Magnetic coupling in CoPtCr/Cr trilayer films". *JMMM*, 155 (1996), pp176-178.
24. M. Privent, P. Amigouet, Brevet n°99 02686 déposé par la société Alcatel, (mars 1999).
25. J. M. Garcés, D. J. Moll, J. Bicerano, R. Fibiger, D G. McLeod, « Polymeric nanocomposites for automotive applications », *Advanced Materials*, (décembre 2000).
26. L. E. Nielsen, R. F. Landel, "Mechanical properties of polymers and composites", Marcel Dekker, New York (1999).
27. Gleiter H, *Prog. Mater. Sci* 33 (1989), p 223.
28. Hadjipanayis G.C., Siefel R.W. "Nanophase Materials: Synthesis, Properties and Applications", Kluwer (1994).
29. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, and J.O. Scarborough, "Preparation of powder. *Lett.* (1983), 1017-1019.
30. Edelstein A.S, Cammarata R.C."Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Institut of Physics Publishing, Bristol & Philadelphia,(1996).
31. C. Suryanarayana, "Nanocrystalline materials", *International Materials Reviews* 1995 Vol. 40 No 2 p 6.
32. S. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci and Eng. R45* (2004).
33. CC Koch, JD. Whittenberger,"Review Mechanical milling/alloying of intermetallics", *Intermetallics* 4, p 339-355, (1996).
34. C. Suryanarayana,"Mechanical alloying and milling", *Progress Mater. Sci.*46, (2001).
35. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, USA, 2004.



36. H. Abdizadech. "Preparation and characterization of metal oxide/polyamide nanocomposites" *Science and Technology*, 63 (11): 1591-1598 (2003).
37. V. Marcadon. « Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers ». PhD, Ecole Polytechnique 2005.
38. S. Marceau « Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites, PhD thesis, Ecole Doctorale de l'Université de Savoie, Mai 2003.
39. RK Iler, "The Chemistry of Silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry", Interscience, New York, 1979.
40. G Beaucage, TA Ulibarri, EP Black, and DW Schaefer, "Multiple size scale structures in silica-siloxane composites", Chapter 9, pp 97-111, (1995).
41. A Denai, "Etude de la stabilité et dégradation thermiques des polymères dérivés de l'indène "; Thèse de magister; USTBH Alger, 1987.
42. VA Bershtein & VM Egorov, "Differential scanning calorimetry of polymers" Edition Ellis Horwood, New York, 1994.
43. JL. MC Naughton, "La calorimétrie différentielle à balayage"; Edition Perkin Elmer.
44. DW. Van Krevelen, "Properties of polymers", Elsevier Science (1990).
45. HH. Kausch, N Heymans, « Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques ». Presse Polytechniques et universitaires romandes. Vol.14, (2001).
46. Pr. J. Lecomte-Beckers, "Temperature de transition des polymers", *Physique des matériaux: Partie polymères*.
47. RW. Siegel, SK. Chang, J. Stone, PM. Ajayan, and LS. Schadler, "Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites". *Scripta Materialia* 44(2001) p 2061–2064.
48. A. Marcilla, S. Garcia, JC. Garcia-Quesada, « Study of the migration of PVC plasticizers » *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 71, pp. 457-463, 2004.
49. W.D. Callister, « Science et génie des matériaux », Dunod (2001).
50. Thierry LEMOINE, « Tubes Electroniques Hyperfréquences-Technologies, Tubes à grille et Klystron », *Techniques de l'Ingénieur E1620* (2008).
51. Dale F. Stein, Richard H. Edgar, Magdy F. Iskander, D. Lynn Johnson, Sylvia M. Johnson, "Microwave processing of materials", Publication NMAB473 Washington (1994).

52. J. Voge, « Les Tubes aux Hyperfréquences », Eyrolles (1959) p 187-188.
53. F.Gardiol, "Hyperfrequency", Dunod (1987).
54. Thierry LEMOINE, « Tubes Electroniques Hyperfréquences- Tubes à Ondes Progressives et à Champs Croisés », Techniques de l'Ingénieur E1621 (2009).
55. P.O. Risman, "Terminology and notation of microwave power and electromagnetic energy", Journal of microwave power and Electromagnetic Energy 26 (1991) p243-250.
56. S. Ramo, J.R. Whinnery, T. Van Duzer, "Fields and Waves in Communications Electronics", 3<sup>rd</sup> ed New York: Wiley, chapter 8 (1994) p 417-428.
57. M.F. Iskander, R.L. Smith, A.O.M. Andrade, H. Kimrey Jr, "Field theory of guided waves", New York: Mc Graw-Hill (1992) p497-512.
58. M.F. Iskander, R.L. Smith, A.O.M. Andrade, H. Kimrey Jr, IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques. Vol.50 (1992) p 16-24.
59. S. Bergheul, « Contribution à l'étude des nanocomposites a base de fer élaboration et caractérisation », thèse doct, Université de Blida (2006).