REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE DE BATNA 2 FACULTÉ DE TECHNOLOGIE DÉPARTEMENT DE GENIE MÉCANIQUE





THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD Spécialité : MÉCANIQUE Option : Mécanique des structures et matériaux

> Par Youcef DJEBARA

> > THEME

Homogénéisation numérique des nanocomposites

Soutenue publiquement le 02/07/2017 devant le jury composé de :

OUTTAS Toufik MADANI Salah KANIT Toufik BENMOUSSA Hocine BENTAMAM Elhachmi KHALFAOUI Youcef IMAD ABDELATIF Professeur, Université de Batna 2PrésidentProfesseur, Université de Batna 2EncadreurM.Conférences HDR, Université de Lille 1 - FranceCo-encadreurProfesseur, Université de Batna 2ExaminateurProfesseur, Université de BiskraExaminateurProfesseur, Université de BejaiaExaminateurProfesseur, Université de Lille 1 - FranceInvité

Dédicace

A la mémoire de mon père

A toute ma famille

Youcef

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Mécanique des Structures et Matériaux **LaMSM** de l'Université de Batna2, Algérie et le Laboratoire de Mécanique de Lille **LML** de Université de Lille 1, France.

Je tiens, en premier lieu témoigner ma profonde gratitude et a présenter mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse **Salah MADANI**, Professeur à l'Université de Batna 2 et **Toufik KANIT**, Maitre de Conférence HDR à l'Université de Lille 1, Sciences et Technologies, pour m'avoir encadré, guidé et soutenu tout au long de mes recherches. J'ai beaucoup appris à leurs côtés, que ce soit au niveau scientifique qu'au niveau humain. Pour m'avoir confié un sujet de recherche riche, dans lequel je me suis épanoui et qui m'a donné la force de continuer dans cette voie.

Je voudrais également remercier vivement Mr. IMAD ABDELATIF, Professeur à l'Univesité Lille1, Sciences et Technologies pour son accueil, son soutien et sa précieuse aide lors de ces deux années bien remplies. J'ai eu la chance pendant cette période de profiter de son expérience et de son aide pour non seulement atteindre les objectifs fixés, mais aussi m'améliorer en tant que chercheur. Je tiens également à remercier Mr. SAOUAB ABDELGHANI, Professeur à l'Université du Havre avec qui j'ai eu le plaisir de rédiger mon deuxième article dans le monde du composite.

Je remercie également Mr. **OUTTAS Toufik**, Professeur à l'Université de Batna 2 pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements sont adressés à messieurs **BENMOUSSA Hocine**, Professeur à l'Université de Batna 2 , **BENTAMAM Elhachmi**, Professeur à l'Université de de Biskra et **KHALFAOUI Youcef**, Professeur l'Université de Bejaia pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour leur participation à mon jury de thèse.

Je remercie aussi et chaleureusement la contribution fructueuse de Dr. Ahmed El MOUMEN et Dr. Wahid KADDOURI à la rédaction de mon premier article ainsi Dr. Mohieddine NAOUN à la relecture minutieuse de cet article.

Je souhaite également remercier particulièrement toutes les personnes qui ont pris part à la relecture du manuscrit, Mr. Mohamed MASMOUDI et mon ami Rachid BENSAADA.

Je tiens aussi à témoigner ma gratitude envers les enseignants et les doctorants du département de mécanique et du laboratoire qui de près ou de loin ont contribué a l'aboutissement de ce travail. Je n'oublie pas mes collègues du Bâtiment **M3** à l'Université de Lille1 pour leur temps et leur gentillesse et avec qui j'ai partagé des moments agréables. Pour finir, je souhaiterai remercier ma mère, mes soeurs, mes frères mes beaux frères et mes proches amis qui étaient toujours à mes côtés et n'ont cessé de me soutenir durant ces années de thèse.

Nomenclature

σ_{ij}	Tenseur du deuxieme ordre des contraintes
ε_{ij}	Tenseur du deuxieme ordre des déformations
Σ_{ij}	Tenseur du deuxieme ordre des contraintes macroscopiques
E_{ij}	Tenseur du deuxieme ordre des déformations macroscopiques
<>	La moyenne
c_{ijkl}	Tenseur local d'élasticité
s_{ijkl}	Tenseur local de souplesse
C_{ijkl}	Tenseur apparent d'élasticité
S_{ijkl}	Tenseur apparent de souplesse
P	Fraction volumique
V_{P_0}	Fraction volumique initiale des particules
ζ	Rapport de forme
k	Module de compressibilité
μ	Module de cisaillement
k^{app}	Module de compressibilité apparent
μ^{app}	Module de cisaillement apparent
k^{eff}	Module de compressibilité effectif
μ^{eff}	Module de cisaillement effectif
E^{eff}	Module d'élasticité effectif
$ u^{eff}$	Coefficient de poisson effectif
u	Déplacement
V	Volume du domaine 3D
∂V	Les limites du domaine 3D
∂S	Les limites de la surface 2D
VER	Volume élémentaire représentatif
E	module d'élésticité
ν	Coéfficient de poisson
λ	Coefficient de la conductivité thermique
λ^{eff}	Coefficient de la conductivité thermique effectif
λ_c	Coefficient de la conductivité thermique du composite Carbone/Epoxy
λ_p	Coefficient de la conductivité thermique des particules
ho	Coefficient de la resistivité thermique
i	iIndice correspondant à l'inclusion.
m	Indice correspondant à la matrice
ph	Indice de la phase
T	Température
∇T ou g	Gradient de température local
q	Flux de chaleur local
d	Taille de l'hétérogéneité
l	Taille du VER
L	Taille de la structure

A_{ijkl}	Tenseur de localisation des déformations
B_{ijkl}	Tenseur de localistion des contraintes
G_i	Tenseur macroscopique du gradient de température
Q_i	Tenseur macroscopique du flux de chaleur
a_{ij}	Tenseur de localisation du gradient de température
b_{ij}	Tenseur de localisation du flux de chaleur
NPA	Nanocomposite Polymère/Argile
FRC	Les composites à fibres continue
UD	Unidirectionnelle
PP	Polyprobpylene
MMT	Motmorillonite
CTE	Conductivité Thermique Effective
CE	Composite Carbone/Epoxy

Table des matières

In	trod	uction	générale	2
Ι	Étu	de bib	liographique	6
	I.1	Les na	anocomposites à matrice polymère	8
		I.1.1	Introduction	8
		I.1.2	Définition d'un nanocomposite	8
		I.1.3	Les différents types des nanocharges	8
		I.1.4	Les nanoargiles	9
		I.1.5	Dispersion des nanoargiles	10
		I.1.6	Propriétés mécaniques des Nanocomposites Polymère/Argile .	11
	I.2	Les m	atériaux composites hybrides	20
		I.2.1	Introduction	20
		I.2.2	Définition	20
		I.2.3	Pourquoi les micro et les nano-particules?	23
		I.2.4	Élaboration des composites à résine chargée	23
	I.3	Modél	isation numérique des nanocomposites	28
	I.4	Modél	isation du comportement thermique des composites hybrides	34
	I.5	Synthe	èse	40
Π	Hor	nogéné	éisation numérique des composites et des nanocomposites	41
	II.1	Introd	uction	43
	II.2	Classi	fication des techniques d'homogénéisation	44
		II.2.1	Les méthodes analytiques	44
		II.2.2	Les méthodes numériques	44
	II.3	Princi	pes de l'homogénéisation	44
		II.3.1	Représentation	45
			II.3.1.1 Elasticité linéaire	45
			II.3.1.2 Conductivité thermique	46
		II.3.2	Localisation	46
			II.3.2.1 Elasticité linéaire	46
			II.3.2.2 Conductivité thermique	47
		II.3.3	Homogénéisation	47
		II.3.4	Condition de macrohomogénéité de HILL	47
			II.3.4.1 Elasticité linéaire	48

		II.3.4.2	Conductivité thermique	49
	II.3.5	Les Con	ditions aux limites	49
		II.3.5.1	Elasticité linéaire	49
		II.3.5.2	Conductivité thermique	51
		II.3.5.3	Propriétés apparentes et effectives	52
	II.3.6	Modèles	analytiques de changement d'échelles	58
		II.3.6.1	Modèles dérivés du problème de l'inclusion d'Eshelby	58
		II.3.6.2	Approximation diluée	59
		II.3.6.3	schéma auto-cohérent	60
		II.3.6.4	Mori-Tanaka (1973)	61
	II.3.7	Modélisa	tion analytique de la rigidité des nanocomposites	62
		II.3.7.1	Modèle de Halpin-Tsai	62
		II.3.7.2	Modèle de Hui-Shia	64
		II.3.7.3	Modèle de Wang-Pyrz (W-P modèle)	64
II.4	Estima	ations and	lytiques des propriétés thermiques[Dirrenberger, 2012]	65
	II.4.1	Modèles	analytiques de changement d'échelles	65
		II.4.1.1	Problème de l'inclusion d'Eshelby	65
		II.4.1.2	Schéma des distributions diluées	65
		II.4.1.3	Modèle auto-cohérent	66
		II.4.1.4	Schéma de Mori-Tanaka	66
	II.4.2	Estimati	ons théoriques	67
		II.4.2.1	Estimation de Maxwell -Garnett	67
		II.4.2.2	Modèle auto-cohérent de Bruggeman	67
		II.4.2.3	Modèle de Woodside	68
II.5	Synthè	èse		68
III Mo	odélisa	tion num	nérique du comportement mécanique des nano-	
com		s Polym	ere/Argile	69 71
111.1 111.0	Object		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	71
111.2	Presen	itation du		71
	111.2.1	Preparat	Des schantillons du nanocomposite	71
		111.2.1.1	Proprietes des materiaux	73
	111.2.2	Generati	on de de la Morphologie du nanocomposite	73
TIL O	III.2.3	Maillage	de la microstructure	76
111.3	Propri	etes elast	iques effectives	78
111.4		tion de l'a	approche numerique	87
TTT -	111.4.1	Predictio	on numerique du module d'élasticité des nanocomposites	87
111.5	Synthe	ese	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	90
IV Mod	délisati	ion des 1	propriétés thermiques d'un composite hybride	92
IV.1	Object	;if		94
IV.2	Modél	isation de	l'écoulement et de la filtration des suspensions	95
	IV.2.1	Modélisa	ation de filtration de suspension	95
		IV.2.1.1	Écoulement dans les milieux fibreux	95

			IV.2.1.2 Dynamique de la masse des particules	96
			IV.2.1.3 Modélisation de la filtration	96
		IV.2.2	Lois de comportement des matériaux	98
	IV.3	Coupla	ge numérique écoulement et filtration	98
		IV.3.1	Conditions initiales et aux limites	99
		IV.3.2	Simulation et optimisation de l'injection	99
	IV.4	Résulta	ts de la simulation de l'injection des suspensions chargées	100
	IV.5	Approc	he d'homogénéisation numérique	102
		IV.5.1	Représentation de la microstructure	102
		IV.5.2	Comportement thermique des matériaux	103
		IV.5.3	Maillage 3D des microstructures	103
		IV.5.4	Estimation de la conductivité thermique effective	105
			IV.5.4.1 Calcul en conduction thermique	105
		IV.5.5	Homogénéisation numérique	105
			IV.5.5.1 Conductivité thermique du composite Carbone/Epoxy	105
		IV.5.6	Conductivité thermique du composite chargé en particules	107
		IV.5.7	Modélisation mathématique	109
	IV.6	Synthè	se	110
C				
U	onclu	sions g	enerales et perspectives	
A	onclu Tecł	sions g iniques	enerales et perspectives	111
A	Tech	sions g nniques Mélang	enerales et perspectives	111 113
A	Tech A.1 A.2	sions g nniques Mélang Polymé	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 e en solution	L 11 L 13 113 114
A	Tech A.1 A.2 A.3	sions g nniques Mélang Polymé Interca	enerales et perspectives I e de fabrication et de caractérisation des nanocomposites I ge en solution I prisation in situ I lation à l'état fondu I	113 113 114 115
A	Tech A.1 A.2 A.3 A.4	nniques Mélang Polymé Interca Technic	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 e en solution prisation in situ lation à l'état fondu ques de caractérisation de la structure des nanocomposites	113 113 114 115 116
A	Tech A.1 A.2 A.3 A.4	nniques Mélang Polymé Interca Technic A.4.1	enerales et perspectives I e de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 ge en solution I erisation in situ I lation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I	L 11 113 114 115 116 117
A	Tech A.1 A.2 A.3 A.4	nniques Mélang Polymé Interca Technic A.4.1 A.4.2	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 ge en solution I perisation in situ I perisation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I ques propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I	113 113 114 115 116 117 117
A	Tech A.1 A.2 A.3 A.4	Mélang Polymé Interca Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3	enerales et perspectives de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 e en solution prisation in situ lation à l'état fondu ques de caractérisation de la structure des nanocomposites Autres propriétés des nanocomposites Propriétés de retard au feu Propriétés de barrière aux gaz	L 11 113 114 115 116 117 117 119
A B	Tech A.1 A.2 A.3 A.4	Mélang Polymé Interca A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 e en solution I e in solution I e en solution in situ I e attribution à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ent analytique 1	113 113 114 115 116 117 117 119 22
A	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enca B.1	Mélang Polymé Interca Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme Encadr	enerales et perspectives I e de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 ge en solution I erisation in situ I lation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ent analytique I ement des propriétés mécaniques I	 111 113 113 114 115 116 117 117 117 119 122 122
A B	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enca B.1	Mélang Polymé Interca Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme Encadr B.1.1	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 e en solution I e en solution in situ I brisation in situ I lation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ent analytique I ement des propriétés mécaniques I Bornes du premier ordre I	 111 113 113 114 115 116 117 117 119 122 122 122 122
B	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enc: B.1	niques Mélang Polymé Intercal Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme Encadr B.1.1 B.1.2	enerales et perspectives I e de fabrication et de caractérisation des nanocomposites I I e en solution	 111 113 113 114 115 116 117 117 119 122
B	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enc: B.1 B.2	Mélang Polymé Interca Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme B.1.1 B.1.2 Encadr	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites 1 e en solution I perspectives I quested caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ement des propriétés mécaniques I Bornes du premier ordre I Bornes du second ordre [Dirrenberger, 2012] I ements analytiques des propriétés thermiques I	 111 113 114 115 116 117 117 119 122 122 122 122 122 124 126
в	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enca B.1 B.2	Mélang Polymé Interca Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme Encadr B.1.1 B.1.2 Encadr B.2.1	enerales et perspectives I de fabrication et de caractérisation des nanocomposites I ge en solution I erisation in situ I lation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ent analytique I ement des propriétés mécaniques I Bornes du premier ordre I Bornes du second ordre [Dirrenberger, 2012] I Bornes d'ordre 1 I	 111 113 114 115 116 117 117 119 122 123 124 126 126
в	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enc: B.1 B.2	Mélang Polymé Intercal Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme Encadr B.1.1 B.1.2 Encadr B.2.1 B.2.2	enerales et perspectives I e de fabrication et de caractérisation des nanocomposites I I ge en solution I brisation in situ I lation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ent analytique I ement des propriétés mécaniques I Bornes du premier ordre I Bornes du second ordre [Dirrenberger, 2012] I ements analytiques des propriétés thermiques I Bornes d'ordre 1 I Bornes d'ordre 2 I	 111 113 113 114 115 116 117 <
в	Tech A.1 A.2 A.3 A.4 Enc: B.1 B.2 B.3	Mélang Polymé Intercal Technic A.4.1 A.4.2 A.4.3 adreme B.1.1 B.1.2 Encadr B.2.1 B.2.1 B.2.2 Formul	enerales et perspectives I e de fabrication et de caractérisation des nanocomposites I I ge en solution I e en solution in situ I lation à l'état fondu I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I ques de caractérisation de la structure des nanocomposites I Autres propriétés des nanocomposites I Propriétés de retard au feu I Propriétés de barrière aux gaz I ement des propriétés mécaniques I Bornes du premier ordre I Bornes du second ordre [Dirrenberger, 2012] I Bornes d'ordre 1 I Bornes d'ordre 2 I Bornes d'ordre 2 I Bornes d'ordre 2 I Bornes d'ordre 2 I Bornes d'ordre 1 I Bornes d'ordre 1 I Bornes d'ordre 2 I Bornes d'ordre 2 I Bornes d'ordre 3 I Bornes d'ordre 4 I Bornes d'ordre 4 I Bornes d'ordre 5 I Bornes d'o	 111 113 113 114 115 116 117 <

Liste des figures

I.1	Différents types de nanocharges, (a) particularises, (b) fibrillaires et	
	(c) plaquettaires [Palmero, 2015].	9
I.2	Microstructure des couches d'argile de phyllosilicate [Anandhan and	
	Bandyopadhyay, 2011]	10
I.3	Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère [.J-M and	
	Lefebvre.J-M, 2007]	11
I.4	Évolution du module de Young normalisé $\frac{E_c}{E_m}$ en fonction de la fraction	
	massique d'un Nylon6 renforcé par des nanoplaquettes de montmo-	
	rillonite (Nanocomposites) et par des fibres de verre [Fornes and Paul,	
	2003]	12
I.5	Évolution du module de Young normalisé d'un nanocomposite (PP/MMT	-)
	en fonction de la fraction volumique des nanoplaquettes d'argile [Wang	
	et al., 2013]	13
I.6	Module de Young du nanocomposite (epoxy/argile) en fonction de	
	la concentration en argile pour différents rapports d'aspect [Luo and	
	Daniel, 2003]	15
I.7	Effet du taux de la charge d'argile sur le module de traction de na-	
	nocomposites (NPA). [Mittal, 2007]	15
I.8	Résultats de calcul des propriétés élastiques : (a) Module d'élasticité,	
	(b) La contrainte maximale du nanocomposite Epoxy-argile intercalé	
	en fonction de la fraction massique en argile [Zerda and Lesser, 2001].	16
1.9	Résultats de calcul du module d'élasticité du nanocomposite de po-	
TIO	lyuréthane en fonction de la teneur en argile [Chang and An, 2002].	17
1.10	Effet du taux de la charge d'argile sur le module de traction de na-	10
т 1 1	nocomposites (NPA) [Ayres et al., 2006].	18
1.11	Comportement sous sollicitation de traction du Polypropylene et des	10
T 10	differents nanocomposites (PP/MM1) [Cauvin et al., 2010]	19
1.12	Limite elastique du nanocomposite (PP/MM1) en fonction de la frac-	10
T 19	Concept du composite curpe (Pare et al. 2000)	19
1.13 I 14	Les différentes architectures des fibres (a) Fibres unidirectionnelles	21
1.14	(b) mat (a) tissue at (d) tissue tridimongionnal [Calla, 2006]	າາ
T 15	Procédé par voie sèche [Williams et al. 1006]	22 24
I.I.J I 16	Procédé (RTM) · Resin Tranfer Molding [Rarboro, 2010]	$\frac{24}{25}$
1.10	rocede (itrivi). Itesin franci Molding [Darbero, 2010]	40

I.17	Illustration de l'injection de la résine chargée en NTC avec une frac- tion massique de 0,4% à travers des plis unidirectionnels de fibres de	
	carbone par le procédé RTM. [El Sawi et al., 2010]	25
I.18	Image obtenue par le MEB montre l'absence des NTCs dans le stratifié	
	[El Sawi et al., 2010]	26
I.19	Fabrication de composites- : (a) Blocage de noir de carbone dans la	
	préforme et (b) le procédé (RTM) [Hassar et al., 2011]	26
I.20	Modèle de VER du nanocomposites (Nylon6/Argile) avec une distri-	
	bution périodique des particules d'argile [Sheng et al., 2004]	29
I.21	Comparaison entre le modèle de Mori-Tanaka et les calculs par EF	
	[Sheng et al., 2004]	29
I.22	Modèle des VERs, (a) Modèle aléatoire en 2D et (b) Modèle aléatoire	
	en 3D [Hbaieb et al., 2007]	30
I.23	Comparaison entre le modèle de Mori-Tanaka et les simulations par	
	EF [Hbaieb et al., 2007]	30
I.24	Trois étapes pour construire un modèle de VER en 2D contenant des	
	particules aléatoirement distribuées [Spencer et al., 2008]	31
I.25	Exemple d'une technique de la cartographie d'une image réelle de	
	nanocomposites (NPA) avec une teneur en argile de 5% : (a) image	
	originale de la région représentative et (b) maillage par éléments finis	
	[Dong and Bhattacharyya, 2010]	31
I.26	Module d'élasticité d'un nanocomposite (PP/Argile), Comparaison	
	entre le modèle de Halpin Tsai, les résultats expérimentales et simu-	
	lation [Dong and Bhattacharyya, 2010]	32
I.27	Les VERs comprenant : (a) des particules unidirectionnelles et (b)	
	des particules orientées de manière aléatoire [Mesbah et al., 2009]	32
I.28	Module de Young normalisé $\frac{E_{11}}{E}$ du nanocomposite (PA/MMT), com-	
	paraison entre les modèles analytiques et les calculs par EF [Mesbah	
	et al., 2009	33
I.29	VER périodique avec des particules en forme de disques alignés [Pah-	
	lavanpour et al., 2014]	33
I.30	Module d'élasticité de nanocomposite, comparaison entre les méthodes	
	de calcul par EF et les modèle analytiques de MT, Lilens et SC $\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	
	lavanpour et al., 2014]	34
I.31	Conductivité thermique des composites selon [Zimmer, 2009]	35
I.32	Conductivité thermique des composites selon [Zimmer, 2009]	36
I.33	VERs de composites (Epoxy/Fibres de carbone/Al) avec différentes	
	fraction massique en particules d'Al : (a) 20% , (b) 30% , (c) 40% , (d)	
	50% et (e) conductivité thermique des composites (Al/Fibre/Epoxy)	
	[Zimmer.M and J, 2012] \ldots	37
I.34	Résultats de la conductivité thermique du composite (Al/Fibre/Epoxy)	
	[Zimmer.M and J, 2012]	37

I.35	VER des composites (carbone/Époxy), (a) charges sphériques avec une fraction massique de 40% et (b) charges ellipsoïdales avec une	
	fraction massique de 30% [Srinivasan et al. 2016]	38
I 36	Résultats de simulation (a) Distribution du flux de chaleur dans le	00
1.00	(VER) avec upe fraction massione de $40%$ et (b) Résultats de la	
	conductivité thermique [Srinivasan et al. 2016]	38
I 97	La conductivité thermique du composite [Sripiuscon et al. 2016]	20
1.07 1.90	La conductivite thermique du composite [Simivasan et al., 2010]	99
1.00	(h) la composite chargé en particulas d'argent microsconiques.	
	(b) le composite charge en particules d'argent incroscopiques, (c) le	
	composite charge en micro et nano particules, (d) le composite charge	20
T 20	Conductivité des échantillons du composite (a) échantillon du com	99
1.59	conductivité des échantmons du composité (a) échantmon du com-	
	posite sans charges, (b) le composite charge en particules d'argent	
	(d) la composite chargé en micro et pape particules d'argent.	
	(d) le composite charge en micro et nano particules d'argent [wang	40
	et al., 2014]	40
II.1	Exemples des matériaux hétérogènes	43
II.2	Les différentes échelles du matériau hétérogène, voir [Di Paola, 2010] .	45
II.3	VER avec les fluctuations des Champs, (a) microscopiques et (b)	
	moyennes [Gross and Seelig, 2001]	48
II.4	Schéma d'homogénéisation pour les condition aux limites de défor-	
	mation homogènes.	53
II.5	Schéma d'homogénéisation pour les condition aux limites de contraintes	
	homogènes.	53
II.6	La convergence des propriétés apparentes vers la valeur effective en	
	fonction de la croissance de la taille de VE , sous différentes conditions	
	aux limites [Kaddouri et al., 2016]	54
II.7	Schéma d'homogénéisation pour les conditions aux limites du gradient	
	de température homogènes.	56
II.8	Schéma d'homogénéisation pour les conditions aux limites du flux de	
	chaleur homogènes.	56
II.9	Schéma d'approximation diluée	59
II.10	Schéma auto-cohérent	60
II.11	Schéma de Mori-Tanaka	61
II.12	2 schéma d'un composite unidirectionnel à fibres courtes $\ldots \ldots \ldots$	63
II.13	Caractéristiques géométriques des renforts [Fornes and Paul, 2003].	63
TTT 1	Procédure de préparation d'un échaptillon d'observation à partir d'une	
111.1	Apropriation a proparation a un constitution a observation a partil a une	71
111.0	Microstructures du nanocomposite PP/MMT obtonues par le MFT pour	11
111.4	différentes fractions massiques (a) 3% (b) 5% (c) 8% of (d) 10%	79
	(a) (b) (b)	• 4

III.3 Exemple de microstructure du nanocomposite(PP/MMT) étudiée :	
(a) Region representative originate d une image reene obtenue seion	79
[Doing and Dilattacharyya, 2010], (b) Microstructure virtuelle	15
diáce (a) Les contros clásteires de reiscon (b) Microstructures cin	
diees : (a) Les centres aleatoires de poisson ,(b) Microstructure vir-	74
tuelle et (c) Organigramme de l'algorithme III 5 D	14
111.5 Exemples de microstructures etudiees pour une fraction volumique	
P=6% et un rapport de forme $\zeta = 20$: (a) 30 nanoplaquettes, (b) 50	
nanoplaquettes et (c) 100 nanoplaquettes	75
III.6 Exemples de microstructures étudiées pour une fraction volumique	
$P=10\%$ et un rapport de forme $\zeta=40$: (a) 30 nanoplaquettes, (b) 50	
nanoplaquettes et (c) 100 nanoplaquettes $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	75
III.7 (a) Maillage régulier de densité 100x100, (b) microstructure à 100	
nanoplaquettes, $P = 10\%$ et $\zeta = 40$ et (c) Microstructure maillée	
avec 250000 EF	76
III.8 Évolution du coefficient de compressibilité k en fonction de la densité	
de maillage	77
III.9 Exemples de réalisations n envisagées pour étudier l'effet de la dis-	
tribution des particules pour un rapport d'aspect de $\zeta = 40$ et une	
fraction volumique de $P = 10\%$: (a) $N = 30$, (b) $N = 50$ et (c)	
N = 100 nanoplaquettes	78
III.10Co efficient de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre de	
particules pour / $P = 4,5\%$	79
III.11 Coefficient de cisaillement apparent μ^{app} en fonction du nombre de	
particules pour $P = 4,5\%$	80
III.12Coefficient de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre de	
particules pour $P = 6\%$	80
III.13Coefficient de cisaillement apparent μ^{app} en fonction du nombre de	
particules pour $P = 6\%$	81
III.14Coefficient de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre de	
particules pour $P = 10\%$	81
III.15Coefficient de cisaillement apparent μ^{app} en fonction du nombre de	
particules pour $P = 10\%$	82
III.16Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation uniforme KUBC	
pour le cas $P = 4.5\%$ et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement	84
III.17Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation périodique PBC	
pour le cas $P = 4.5\%$ et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement	84
III.18Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation uniforme KUBC	
pour le cas $P = 6\%$ et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement	85
III.19Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation périodique PBC	
pour le cas $P = 6\%$ et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement	85
III.20Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation uniforme KUBC	
pour le cas $P = 10\%$ et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement	86

III.21Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation périodique PBC pour le cas $P = 10\%$ et $\zeta = 40$; (a) Traction (b) Cisaillement	86
III.22Résultats de calcul de module d'élasticité : Comparaison entre les	00
III 22D égultate de calcul du module d'électicité . Confrontation des régul	. 89
tats expérimentaux, numériques et analytiques	. 90
IV.1 Les trois principales étapes de l'approche, processus, optimisation et propriétés	. 94
IV.2 Illustration pour décrire la filtration dans les milieux fibreux selon [Haji and Saouab 2015]	97
IV.3 Couplage numérique entre l'écoulement et la filtration	99
IV.4 Représentation d'un milieu poreux à double échelle avec des fils ellip- tiques	100
IV.5 Résultats finale de distribution des particules dans le milieu fibreux selon [Haji and Saouab, 2015] : (a) Visuel 2D, (b) Visuel 3D montre	. 100
la distribution hétérogène des particules dans le milieu fibreux \ldots	. 101
IV.6 Cinétique du front de résine chargé de particules (Injection sur toute la surface d'entrée)	. 101
IV.7 La morphologie finale de composites à la fin du processus d'injection,	
(a) la microstructure en 2D et (b) la microstructure en 3D \ldots .	. 102
IV.8 Grilles de maillage : (a) 2D et (b) 3D	. 104
IV.9 Maillage de la microstructure du composite, (a) Visuelle 2D et (b)	
Visuelle 3D	. 104
IV.10Microstructure de composites (Carbone/Epoxy) sans particules	. 105
IV.1Distribution totale du flux de chaleur à travers le composite IV.12Résultats de la conductivité thermique effective en terme de la conduc-	106
tivité thermique des particules	. 108
IV.13Distribution totale du flux de chaleur à travers le composite renforce	100
par les particules \dots	. 108
IV.14Evolution de la conductivité thermique normalisée	. 109
A.1 Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [.I-M and Lefebyre J-M_2007]	114
A.2 Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [LM and Lefebure LM 2007]	111
A.3 Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polyméri-	. 114
A.4 Caractérisation des différentes structures des nanocomposites de (NPA)	. 115
par : (a) (MET) et (b) (DRX) [Paul and Robeson, 2008]	. 117
A.5 Effets de la teneur en argile sur le : (a) Taux de la chaleur liberée et(b) Taux de la masse perdue de PA6. [Kashiwagi et al., 2004]	. 118

A.6	Images vidéo sélectionnées à 100, 200 et 400s dans l'azote à $50 kW/m2$	
	[Kashiwagi et al., 2004]	119
A.7	Tortuosité du chemin de diffusion [Yano et al., 1993]	119
A.8	La perméabilité à l' O_2 du nanocomposite (PET/o-MMT) [Ke and	
	Yongping, 2005]	121
D 1	Internetitation afore their descharges de mension andre (a) Maint et	
D.1	(h) David	100
	$(0) \text{ Reuss } \ldots \ldots$	1ZZ
B.2	Assemblage de sphères ou de cylindres dans un composite selon Ha-	
	shin, la matrice est représentée en blanc et la phase dispersée en noir	
	[Bornert, 1996]	124

Liste des tableaux

I.1	Résultats du module d'élasticité pour les deux composites [Fornes and	10
L2	Paul, 2003]	13
1	nanocomposite (PP/MMT) [Wang et al., 2013]	14
I.3	Propriétés mécaniques du polyurethane et de ces nanocomposites	
	[Ayres et al., 2006]	18
I.4	Propriétés physiques moyennes des polymères [Boisse, 2017]	21
I.5	Propriétés physiques et mécaniques des fibres [Boisse, 2017], [Hao	
	et al., 2015]	22
II.1	Des représentations pour calculer la rigidité des composites avec les renforts de fibres et de plaquettes par le modèle de Halpin-Tsai [Fornes and Paul, 2003]	64
III.1	Propriétés physiques de nanocomposites (PP/MMT) selon [Kim et al.,	
	2007] et [Sheng et al., 2004]	73
III.2	Résultats de calcul du module de compressibilité macroscopique pour	
TTT o	le nombre d'éléments finis choisi	77
111.3	Nombre de réalisations utilisées pour chaque nombre fixe de nanopla-	70
III A	Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	10
111.4	analytiques pour $\ell=5$. L'erreur est calculée entre GSC et les résultats	
	de simulations numériques	82
III.5	Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	
	analytiques pour $\zeta{=}10.$ L'erreur est calculée entre GSC et les résultats	
	de simulations numériques	83
III.6	Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	
	analytiques pour $\zeta = 20$. L'erreur est calculée entre GSC et les résultats	0.0
	Comparaison entre les régultats numériques et les différents modèles	83
111.(comparaison entre les resultats numeriques et les différents modèles analytiques pour $\ell = 40$ L'erreur est calculée entre GSC et les résultats	
	de simulations numériques.	83
III.8	Valeurs du module d'élasticité expérimental de nanocomposites PP/MM	T
	[Dong and Bhattacharyya, 2010].	87

III.9 Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	
analytiques pour $\zeta = 5$. L'erreur est calculée entre le modéle de (HT)	
et les résultats de simulations numériques.	88
III.10Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	
analytiques pour $\zeta = 10$. L'erreur est calculée entre le modéle de	
(HT) et les résultats de simulations numériques	88
III.11Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	
analytiques pour $\zeta = 20$. L'erreur est calculée entre le modéle de	
(HT) et les résultats de simulations numériques	88
III.12Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles	
analytiques pour $\zeta = 40$. L'erreur est calculée entre le modéle de	
(HT) et les résultats de simulations numériques	88
IV.1 Conductivites thermiques des materiaux constitutifs utilises en calcul	100
numerique [Zimmer, 2009] et [Chung, 2001].	103
1V.2 Valeurs de conductivité thermique de composites $(Carbone/Epoxy)$.	106
IV.3 Comparaison entre les résultats numériques et les modèles analytiques	107

Introduction générale

Contexte et objectif de l'étude

Au cours de ces dernières décennies, plusieurs chercheurs ont consacré leurs travaux au développement de nouveaux matériaux tels que les nano-composites polymères et les composites hybrides (composites à plusieurs renforts). Généralement, un matériau nano-composite est un composite qui est constitué d'une matrice polymérique chargée par des constituants de dimensions nanométriques. Cette famille de matériaux présente un avantage majeur du fait de leurs propriétés mécaniques excellentes (module d'élasticité, résistance à la traction, etc.) pour de faibles taux de nano-charges. Il est à noter que la morphologie de ces nano-charges joue un rôle important selon qu'elle soit : *(i)* particulaire, *(ii)* fibrillaire ou *(iii)* plaquettaire. Parmi cette famille de matériaux, on note les nanocomposites constitués d'une phase organique (polymère) et d'une phase inorganique (argile) appelée les nanocomposites à matrice polymère (NPA), qui présentent des propriétés physiques et mécaniques nettement améliorées en comparaison avec les composites conventionnels.

Quant aux composites hybrides, ils représentent des matériaux composites avancés contenant trois ou quatre composants : une matrice, un renfort fibreux (fibres de verre ou de carbone) et des nano ou micro-charges particulaires. Cette innovation apporte des améliorations intéressantes en vue d'intégrer de nouvelles fonctions spécifiques : mécanique, thermique, électrique ou optique.

Ces nouvelles générations de nano-composites et de composites hybrides constituent un challenge important dans le domaine de la recherche sur les nouveaux matériaux. Cependant, ces matériaux nécessitent une meilleure maîtrise de leurs modes d'élaboration pour mieux cerner la compréhension de leurs microstructures finales. En ce sens, il est primordial de mener des investigations expérimentales mais aussi de procéder à des approches numériques robustes. A ce sujet, on note plusieurs travaux de recherche qui portent sur la simulation numérique du procédé d'élaboration et aussi la prédiction des propriétés physiques et mécaniques de ces nouveaux composites.

Dans notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés mécaniques effectives d'un nano-composite (Polymère/Argile) d'une part, et des propriétés thermiques d'un composite hybride (Polymère/Fibres/Particules), d'autre part. Dans cette investigation, nous utilisons la technique d'homogénéisation numérique appliquée aux microstructures hétérogènes des différentes configurations ciblées. Une attention particulière est portée au maillage afin de respecter au mieux les différentes phases constituants les microstructures étudiées en vue de mieux reproduire leurs morphologies. L'influence de la fraction volumique sur les propriétés effectives des composites est vérifiée. Les résultats numériques sont validés via des confrontations avec des données analytiques issues des travaux antérieurs.

Structuration du rapport

Le présent rapport de thèse est structuré selon quatre chapitres principaux :

— Chapitre I : Étude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présenterons une revue bibliographique portant sur les travaux préalablement réalisés sur les matériaux composites avancés, plus précisément, les matrices polymères renforcées par des nano-renforts et les composites hybrides. Un grand intérêt est porté à la modélisation du comportement mécanique et thermique. Le chapitre est subdivisé en deux parties : La première partie traitera de la problématique des nano-composites, évoquant notamment leurs constituants et leur particularité relativement aux composites conventionnels. La structuration des nanocharges dans la matrice polymère est abordée aussi. Un accent important est mis sur les nano-composites à renforts d'argile. La microstructure qui influe considérablement sur le comportement mécanique des matériaux est étudiée. Une nouvelle classe de matériaux est également évoquée dans ce chapitre, c'est les composites hybrides. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la modélisation numérique du comportement mécanique des nano-composites polymère/Argile ainsi que le comportement thermique des composites hybrides.

Chapitre II : Modélisation mécanique et thermique des composites et des nano-composites par la technique d'homogénéisation Ce chapitre introduit les théories de base de l'homogénéisation et présente les différentes méthodes d'homogénéisation analytique et numérique applicables aux matériaux hétérogènes en particulier les composites renforcés par des nano-charges et micro-charges aléatoirement orientées dans la matrice. Il montre aussi la méthodologie de l'homogénéisation qui permette d'estimer les constantes élastiques et thermiques globales des matériaux hétérogènes, en partant de l'échelle microscopique (échelle des hétérogénéités) à l'échelle macroscopique. Il comporte aussi une étude détaillée concernant la construction et la théorie des conditions aux limites homogènes et périodiques qui permettent de déterminer les propriétés effectives des matériaux hétérogènes en utilisant des méthodes d'homogénéisation numériques. Nous présentons ensuite la méthodologie et les approches générales des modèles de changement d'échelle en homogénéisation et leurs conditions d'application pour la description des milieux hétérogènes aléatoires. Nous concentrons principalement sur toutes les informations que l'on peut extraire par ces modèles à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

Chapitre III : Étude du comportement mécanique des nano-composites : Polymère/Argile

Ce chapitre vise à décrire la méthodologie de l'homogénéisation numérique pour déterminer les propriétés élastiques effectives des nano-composites Polypropylène/argile (PP/Argile). En se basant sur trois étapes nécessaires : la description de la microstructure des nano-composites, le maillage des microstructures en deux dimensions (2D) et les calculs numériques. Cette partie est consacrée aux microstructures virtuelles bi-phasiques, comportant une seule forme de particules distribuées et orientées aléatoirement dans une matrice. Pour prendre en compte l'effet de la forme des particules sur les propriétés élastiques effectives, quatre différents rapports de forme ζ sont traités, $\zeta = 5$, $\zeta = 10, \zeta = 20$ et $\zeta = 40$. La fraction volumique est un autre paramètre important qui a une influence directe sur le comportement élastique effectif. Dans ce travail, trois fractions volumiques sont considérées, à savoir P=4.5%, P=6% et P=10%. Dans ce chapitre, l'effet de répartition, rapport d'aspect, le nombre des particules et aussi le type de conditions aux limites sur les propriétés élastiques effectives des nano-composites (PP/Argile) est présenté. La taille du volume élémentaire représentatif (VER) de la microstructure et ses propriétés élastiques effectives sont comparées et liées au nombre de particules. L'ensemble des résultats des modules élastiques effectifs estimés par simulation est confronté à celui obtenu par les modèles analytiques et les données expérimentales issues de la littérature.

 Chapitre IV : Modélisation des propriétés thermiques d'un composite hybride

Dans ce chapitre, nous envisageons de proposer une approche originale pour coupler la technique de mise en oeuvre par le procédé RTM (Resin Transfer Molding) et la détermination des propriétés thermiques effectives d'un composite stratifié (Carbone/Époxy) renforcé par des particules métalliques et céramiques en 3D. Cette approche est basée sur trois étapes principales,(i) une simulation numérique du débit et de la filtration des suspensions, (ii) une optimisation du procédé et (iii) une évaluation des propriétés thermiques effectives du composite fabriqué. Des techniques d'homogénéisation numériques avec une méthode par éléments finis ont été utilisées pour explorer le potentiel des particules sphériques afin d'améliorer la conductivité thermique du composite stratifié (Carbone/Époxy). En fin du rapport, une conclusion générale est présentée avec des perspectives futures, suivie d'une liste de références bibliographiques, ayant servis pour base à la rédaction du présent rapport. Pour approfondir certaines notions, deux annexes sont insérées pour clore ce rapport :

- Annexe A : Techniques de fabrication et caractérisation des nanocomposites
- Annexe B : Expressions analytiques

Chapitre I Étude bibliographique

Résumé

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'établir une revue bibliographique portant sur les travaux préalablement réalisés sur les matériaux composites avancés, plus précisément, les matrices polymères renforcées par des nanorenforts et les composites hybrides. Un grand intérêt est porté à la modélisation du comportement mécanique et thermique. Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

(i) La première partie traitera de la problématique des nanocomposites, évoquant notamment leurs constituants, leurs particularités relativement aux composites conventionnels. Ensuite, nous nous intéresserons également à la structuration des nanorenforts dans la matrice polymère. Un accent important est mis sur les nanocomposites à renfort d'argile. Nous nous focalisons aussi sur l'influence de la microstructure sur le comportement mécanique et les propriétés physiques des matériaux étudiés. Une nouvelle classe de matériaux est également évoquée dans ce chapitre. Ces derniers sont connus sous l'appellation des composites hybrides.

(ii) La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la modélisation numérique du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile ainsi que le comportement thermique des composites hybrides. Une revue bibliographique sur les composites avancés faite suivant cet axe est résumée avec les différents paramètres pris en considération pour les différents cas de figures.

Sommaire

I.1	\mathbf{Les}	nanocomposites à matrice polymère 8	
	I.1.1	Introduction	
	I.1.2	Définition d'un nanocomposite	
	I.1.3	Les différents types des nanocharges 8	
	I.1.4	Les nanoargiles	
	I.1.5	Dispersion des nanoargiles	
	I.1.6	Propriétés mécaniques des Nanocomposites Polymère/Argile 11	
I.2	\mathbf{Les}	matériaux composites hybrides	
	I.2.1	Introduction	
	I.2.2	Définition	
	I.2.3	Pourquoi les micro et les nano-particules?	
	I.2.4	Élaboration des composites à résine chargée 23	
I.3	Mo	délisation numérique des nanocomposites 28	
I.4	Modélisation du comportement thermique des compo-		
	\mathbf{site}	s hybrides	
I.5	Syn	thèse	

Partie 1 : Les matériaux composites avancés

I.1 Les nanocomposites à matrice polymère

I.1.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, Les nanocomposites polymères ont suscité un grand intérêt pour les chercheurs et les industriels. Ils présentent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques : module d'élasticité, résistance à la traction et à la chaleur. D'après les travaux de Kojima et al. [Kojima et al., 1993], les nanocomposites à base polymère/argile offrent un large éventail d'applications prometteuses, en raison de leurs exceptionnelles propriétés mécaniques pour des concentrations de charges très faibles (fraction massique entre 4,7% jusqu'à 5%), leurs rapports de forme élevés, leur haute disponibilité dans la nature (matériau très abondant dans la nature) et leur faible coût de production. Le développement futur de ces nanomatériaux dépend de la compréhension fondamentale de leurs structures et leurs comportements qui nécessitent des stratégies de modélisation.

I.1.2 Définition d'un nanocomposite

Un nanocomposite à base polymérique est un matériau composite dont la particularité est d'avoir au moins un des constituants ayant une ou plusieurs dimensions à l'échelle du nanomètre (inférieures à 100nm). Le produit obtenu possède de meilleures propriétés mécaniques et thermiques que la résine de base [Costa, 2006] [Rhim et al., 2009].

I.1.3 Les différents types des nanocharges

Suivant la géométrie des nano-charges, les nanocomposites peuvent être classés essentiellement en trois catégories [Palmero, 2015], comme le montre la Figure I.1 :

- i) Nanocomposites à renforts particulaires : Les nanocharges sont des billes de diamètre inférieur ou égal à 100nm. Parmi les renforts particulaires les plus utilisés avec les matrices polymères, on trouve la silice, le carbone, carbonate de calcium (CaCo3), les billes d'alumine (Al2O3), (Figure I.1.a).
- ii) Nanocomposites à renforts fibrillaires : Parmi les nanorenforts fibrillaires les plus utilisés, on peut citer les nanotubes de carbone et les wiskers de cellulose, (Figure I.1.b). Il s'agit d'un renfort de type 2D caractérisé par un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (1-3nm) et une longueur de l'ordre de quelques micromètres.

iii) Nanocomposites à renforts plaquettaires : les nanocomposites peuvent être constitués d'une dispersion de plaquettes ou lamelles généralement argileuses dans une matrice polymère (Figure I.1.c). Les dimensions des feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur, de plusieurs dizaines de nanomètres en largeur, et de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques micromètres en longueur. Ces dimensions peuvent conférer un facteur de forme de $\zeta = \frac{l}{t} = 10 - 1000$.



Figure I.1 – Différents types de nanocharges, (a) particularises, (b) fibrillaires et (c) plaquettaires [Palmero, 2015].

Globalement, il y a plusieurs paramètres qui caractérisent les nanorenforts : leurs structures (taille, forme et rapport de forme), leurs surfaces spécifiques et leurs interactions avec le polymère. Ce sont les paramètres qui conditionnent la qualité de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère.

Les nanocomposites polymère/argile feront l'objet de notre étude dans cette première partie.

I.1.4 Les nanoargiles

Il existe plusieurs types d'argiles, mais seuls les phyllosilicates sont utilisées en nanoplaquettes. Elles sont structurées sous une forme de plaquettes d'une épaisseur d'un nanomètre, chacune avec une surface qui peut aller d'une dizaine de nanomètres carrés jusqu'à quelques micromètres carrés comme le montre la Figure I.2 [Anandhan and Bandyopadhyay, 2011].

Parmi les familles de Phyllosilicates, l'hectorite, la saponite et la montmorillonite, sont celles qui suscitent l'intérêt des chercheurs [Giannelis et al., 1999], [Bharadwaj, 2001]. La montmorillonite (plaquettes d'argile) est la plus étudiée et répandue actuellement. Cela s'explique par son faible coût, sa disponibilité et sa facilité de fabrication.



Figure I.2 – Microstructure des couches d'argile de phyllosilicate [Anandhan and Bandyopadhyay, 2011]

I.1.5 Dispersion des nanoargiles

De nombreux travaux montrent que lors de la phase d'élaboration des nanocomposites, il se produit une dispersion des particules dans la matrice [Jancar et al., 2010], [Zhong and Wang, 2003]. En effet, ces nanoparticules de montmorillonite ont naturellement une tendance à se regrouper pour former des empilements de plaquettes (agrégats) espacés à une distance d en Angstrom (Å). Une bonne distribution consiste en une augmentation de cet espacement permettant ainsi aux chaînes du polymère de se fixer plus facilement sur la surface de la particule. Ce sont les forces d'interactions entre le polymère et les feuillets de nanoargiles qui déterminent leur structure dans la matrice.

En général, on peut noter l'existence de trois types de structures de nanocomposites polymère/argile (NPA) :

- (i) Structure non exfoliée : Dans ce nanocomposite, l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (Figure I.3.a) et les chaines de polymère ne s'intercalent pas entre les plaquettes d'argile. Cette microstructure est aussi appelée microcomposite.
- (ii) Structure intercalée : Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelées tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les plaquettes d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. Cette microstructure semble être comme un composite stratifié (Figure I.3.b).
- (iii) Structure exfoliée : Dans cette structure, les plaquettes d'argile sont complètement individualisées et uniformément dispersées dans la matrice polymère avec une épaisseur de 1nm (Figure I.3.c).

L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale, cette dernière morphologie est la plus intéressante, car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les plaquettes d'argile et la matrice polymère.



Figure I.3 – Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère [.J-M and Lefebvre.J-M, 2007].

Pour le cas des structures réelles en nanocomposites polymère/argile, il existe toutefois des cas de morphologies intermédiaires comprenant à la fois des structures intercalées et des structures exfoliées. Les détails sur les différentes méthodes de fabrication des nanocomposites et leurs techniques de caractérisions sont présentés dans l'annexe.

I.1.6 Propriétés mécaniques des Nanocomposites Polymère/Argile

Les nanocomposites NPA constituent une nouvelle classe de matériaux constitués d'une phase organique (polymère) et d'une phase inorganique (argile). Comparés aux polymères et aux composites conventionnels, ces matériaux présentent des propriétés nettement améliorées mais uniquement pour des concentrations massiques en nanocharges très faibles (entre 1 et 5%). Cette amélioration des propriétés concerne bien les propriétés mécaniques (module d'élasticité, limite élastique) et les propriétés thermiques (stabilité thermique, tenue au feu). L'amélioration des propriétés est liée à la bonne dispersion des nanoplaquettes d'argile dans la matrice polymère et au type de morphologie obtenue après mélange (intercalée ou exfoliée). Plusieurs études ont été menées dans la littérature afin d'examiner l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites comparées à celles obtenues par les composites conventionnels, tels que les composites renforcés par les fibres de verre. Dans ce contexte, Fornes et al. [Fornes and Paul, 2003] ont proposé une étude de comparaison entre une matrice polyamide PA6 renforcée par des nanoparticules de montmorillonite et des fibres de verre de taille micrométrique contenant le même taux de renforcement. La Figure I.4 montre les évolutions de module élasticité relatif $\frac{E_c}{E_m}$ (composite, matrice) en fonction de la fraction massique. Ils ont montré que l'ajout de nanoparticules d'argile contribue à une augmentation considérable du module d'élasticité. A titre d'exemple, pour obtenir une valeur de $\frac{E_c}{E_m} = 2$, il suffit d'une fraction massique de 6% des nanoplaquettes d'argile, par contre il faut 20% de fibres de verre.



Figure I.4 – Évolution du module de Young normalisé $\frac{E_c}{E_m}$ en fonction de la fraction massique d'un Nylon6 renforcé par des nanoplaquettes de montmorillonite (Nano-composites) et par des fibres de verre [Fornes and Paul, 2003].

Le Tableau I.1 résume les résultats de calcul du module d'élasticité des deux composites. On peut constater que les nanocomposites présentent des propriétés mécaniques supérieures, notamment en termes de module d'élasticité, par rapport aux composites conventionnels PA6/fibres de verre.

Composites (PA6/Fibres de verre)					
Fraction massique (%)	Fraction volumique $(\%)$	Module d'élasticité (GPa)			
0	0	2.75			
5	2.3	2.96			
10	4.75	3.88			
15	7.34	4.93			
20	10.1	5.89			
30	16.1	9.60			
Composites (PA6/MMT)					
Fraction massique (%)	Fractin volumique $(\%)$	Module d'élasticité (GPa)			
0	0	2.75			
1.6	0.65	3.49			
3.2	1.31	3.92			
4.6	1.91	4.59			
7.2	3.03	5.70			

Tableau I.1 – Résultats du module d'élasticité pour les deux composites [Fornes and Paul, 2003].

Les résultats des essais de traction effectués par [Hackman and Hollaway, 2006] sur un nanocomposite Epoxy/Argile montrent que le module d'élasticité augmente de 9,0 et 19,9% pour des fractions massiques de 5 et 10% en nanoargile respectivement.

Dans leurs travaux, Wang et al. [Wang et al., 2013] ont comparé les résultats de calcul de module d'élasticité d'une matrice de Polypropylène pur et de trois nanocomposites renforcés par des nanoplaquettes d'argile avec des fractions massiques de 0.5%, 1%, 3% et 6%.



Fraction volumique

Figure I.5 – Évolution du module de Young normalisé d'un nanocomposite (PP/MMT) en fonction de la fraction volumique des nanoplaquettes d'argile [Wang et al., 2013]

Fraction massique (%)	Fraction volumique (%)	Module normalisé
0	0	1
0.5	0.160	1.13
1	0.320	1.19
3	0.974	1.22
6	1.990	1.28

Tableau I.2 – Résultats de calcul du module d'élasticité pour les échantillons du nanocomposite (PP/MMT) [Wang et al., 2013].

La Figure I.5 et le Tableau I.2 montrent une augmentation de 28% du module de Young avec l'incorporation d'une fraction volumique de 2% en nanoargiles.

L'amélioration de la rigidité peut être attribuée à plusieurs facteurs, tels que la rigidité de l'argile, la bonne dispersion des plaquettes d'argile avec un rapport de forme élevé, la fraction massique ou volumique des nanocharges et la forte interaction entre les chaînes de polymère et les plaquettes d'argile.

Il est à noter que lorsqu'un nanorenfort rigide est ajouté dans une matrice polymère souple, il portera la majeure partie de la charge appliquée sur la matrice polymère si les interactions interfaciales entre le nanorenfort et la matrice sont adéquates [Tortora et al., 2004].

Le module d'élasticité augmente également avec l'augmentation du rapport d'aspect des nano plaquettes dans le nanocomposite. En effet, en raison du rapport d'aspect très élevé des renforts nanoargileuses par apport à celles des renforts traditionnels (les fibres de verre), des améliorations des propriétés mécaniques des nanocomposites très importantes sont obtenues même à des additions en nanoplaquettes d'argile très faibles ([LeBaron et al., 1999], [Cho and Paul, 2001] et [Wu et al., 2001]). L'étude menée par Luo et Daniel [Luo and Daniel, 2003] met en évidence l'influence du rapport de forme sur les propriétés élastiques d'argile $\zeta = \frac{l}{t}$ sur le module d'élasticité est illustré par la Figure I.6. On peut conclure que la distribution des nanoplaquettes avec des rapports d'aspect élevés dans la matrice ($\zeta = 10$ à 1280) est considérée comme un paramètre primordial qui contribue à l'amélioration de la rigidité des nanocomposites d'argile.



Figure I.6 – Module de Young du nanocomposite (epoxy/argile) en fonction de la concentration en argile pour différents rapports d'aspect [Luo and Daniel, 2003].

D'une manière générale, le module d'élasticité augmente avec la fraction volumique ou massique des nanoargiles [Mittal, 2007] [Phang et al., 2005]. Cependant, des exceptions à cette tendance générale ont été signalées. Liu et al. [Liu and Wu, 2002] ont montré que le module d'élasticité augmente avec l'augmentation de la fraction massique des nanoplaquettes d'argile, mais l'amplitude de croissance diminue à des teneurs en argile élevées. Dans la Figure I.7 on distingue deux phases d'évolution du module d'élasticité, une phase de croissance rapide en fonction de la fraction volumique (0 à 7%) et une phase de ralentissement de la croissance (7 à 10%).



Figure I.7 – Effet du taux de la charge d'argile sur le module de traction de nanocomposites (NPA). [Mittal, 2007].

En général, à une fraction massique inférieure à 5%, les nanoplaquettes d'argile peuvent être distribuées uniformément dans la matrice polymère. Au delà de ce pourcentage, les propriétés tendent à se dégrader. ce problème est souvent relié à la difficulté d'obtenir une bonne distribution des nanoparticules d'argile quand les fractions massiques sont importantes. Ceci est dû à l'importante tendance des nanoplaquettes d'argile à être empilées à partir d'une certaine concentration, ce qui conduit à la formation de défauts. Nous citons dans ce qui suit quelques uns des nombreux travaux existants dans la littérature dans lesquels les propriétés mécaniques tendent à se dégrader pour d'importantes fractions volumiques de nanoplaquettes d'argile.

Zerda et al. [Zerda and Lesser, 2001] ont mené une investigation sur l'influence du chargement en nanoplaquettes d'argile sur les propriétés mécaniques d'un nanocomposite Époxy/MMT intercalé. La Figure I.8 montre une augmentation marginale du module de Young d'à peu près 1.4 fois avec une fraction massique de 12% (8% en fraction volumique) de nanoplaquettes. Cependant, la résistance à la traction diminue d'environ 0.3 fois pour la même fraction massique des nanoplaquettes ce qui laisse croire que la morphologie intercalée n'améliore pas de manière significative les propriétés mécaniques du nanocomposite.



Figure I.8 – Résultats de calcul des propriétés élastiques : (a) Module d'élasticité, (b) La contrainte maximale du nanocomposite Epoxy-argile intercalé en fonction de la fraction massique en argile [Zerda and Lesser, 2001].

Les mêmes résultats ont été démontrés par [Chang and An, 2002] pour un nanocomposite à matrice polyuréthane renforcé par des nanoplaquettes d'argile comme le montre la Figure I.9. La diminution du module élasticité attribuée à l'empilement des nanoplaquettes au niveau du point critique de plaquettes d'argile.



Figure I.9 – Résultats de calcul du module d'élasticité du nanocomposite de polyuréthane en fonction de la teneur en argile [Chang and An, 2002].

Bharadwaj [Bharadwaj, 2001] a montré que le module d'élasticité diminue lorsque la teneur en argile augmente. En effet, une teneur en argile supérieure à une valeur seuil, provoque une diminution ou une stabilisation du module de Young. Ce phénomène peut être attribué à la formation d'agrégats de plaquettes d'argile dans le polymère qui provoque une diminution de la rigidité du nanocomposite [Alexandre and Dubois, 2000].

Il convient aussi de souligner que dans le cas des nanocomposites à renforts plaquettaires, c'est la structure exfoliée qui offre les meilleures propriétés mécaniques. Ayres et al. [Ayres et al., 2006] ont étudié l'effet du type de la microstructure du nanocomposite sur ses propriétés macroscopiques. Les courbes de contrainte-déformation de polymère pur et et des quatre types de nanocomposites d'argile sont montrées dans la Figure I.10, les matériaux étudiés sont :

- Polyurethane (PUD) (Courbe a)
- Nanocomposite (PUD/MMT) avec une structure exfoliée. (Courbe b)
- Nanocomposite (PUD/Bragel) avec une structure intercalée . (Courbe c)
- Nanocomposite (PUD/Argel) avec une structure intercalée (Courbe d)
- Nanocomposite (PUD/Volclay) avec une structure partiellement intercalée et partiellement exfoliée (Courbe e)



Figure I.10 – Effet du taux de la charge d'argile sur le module de traction de nanocomposites (NPA) [Ayres et al., 2006].

La meilleure valeur du module d'élasticité obtenue pour le nanocomposite (PUD/MMT) par rapport aux autres nanocomposites peut être attribuée à la plus grande surface interfaciale entre la montmorillonite et la matrice de polyuréthane comme indiqué dans le tableau I.3.

Matériau	Module de Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)
PUD	24	33
(PUD/MMT)	133	14
(PUD/Bragel)	49	13
(PUD/Bragel)	51	17
(PUD/Volclay)	83	18

Tableau I.3 – Propriétés mécaniques du polyurethane et de ces nanocomposites [Ayres et al., 2006].

L'addition des nanoplaquettes d'argile dans une matrice polymère contribue à augmenter également la résistance à la traction par rapport à celle du matériau polymère pur. Nous pouvons citer entre autres, les travaux de Cauvin et al. [Cauvin et al., 2010] sur la réponse en traction uni-axiale d'un nanocomposite à base Polypropylène renforcé par des nanoplaquettes d'argile de Montmorillonite (PP/MMT) qui a une microstructure du type partiellement intercalée et partiellement exfoliée. Les résultats de la caractérisation mécanique ont permis de mettre en évidence le pouvoir renforçant des nano plaquettes qui, globalement améliorent significativement les propriétés mécaniques comparativement à la matrice. Compte tenu des fractions massiques des nano plaquettes, cette amélioration est très marquée pour le module de Young et la limite élastique (Figure I.11).



Figure I.11 – Comportement sous sollicitation de traction du Polypropylène et des différents nanocomposites (PP/MMT) [Cauvin et al., 2010].

En effet, avec une fraction massique en MMT de moins de 6%, le nanocomposite à un module de Young de plus de deux fois supérieur à celui de la matrice PP et une contrainte seuil presque 2,5 fois plus élevée comme le montre la Figure I.12.



Figure I.12 – Limite élastique du nanocomposite (PP/MMT) en fonction de la fraction massique de MMT [Cauvin et al., 2010].

Shelley et al. [Shelley et al., 2001] ont constaté une amélioration de 175% de la limite d'élasticité accompagnée d'une augmentation de 200% du module d'élasticité pour un nanocomposite de nylon 6 (PA6) contenant des nanoplaquettes d'argile avec une fraction massique de 6%. Dans une autre étude, Liu et Wu. [Liu and Wu, 2002] ont étudié la performance mécanique des nanocomposites (PA66/MMT), en utilisant de l'argile intercalée avec la matrice. Les résultats montrent que la limite élastique augmente rapidement de 78MPa pour la matrice (PA66) jusqu'à 98MPa pour le nanocomposites (PA66/MMT).

I.2 Les matériaux composites hybrides

I.2.1 Introduction

La recherche et les innovations dans le domaine de la science et du génie des matériaux ont permis de développer de nouveaux matériaux innovants et multifonctionnels qui prennent une grande importance dans plusieurs secteurs industriels. Comme il a été évoqué dans la section précédente, les nanocomposites obtenus par l'incorporation de divers nanorenforts (particules, nanotubes et plaquettes d'argile) dans différents systèmes matriciels sont largement utilisés pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques avec un gain de masse et de nombreuses autres propriétés essentielles telles que la conductivité thermique et les propriétés de barrière aux gaz. Bien que certaines nano-charges tels que les nanotubes de carbone (CNT) et les nano-argiles (MMT) possèdent des propriétés mécaniques plus élevées par rapport aux matériaux composites classiques comme les fibres de verre ou de carbone, la limitation d'atteindre des fractions volumiques élevées de ces nano-charges dans les composites ne leur permet pas d'atteindre des propriétés mécaniques et thermiques similaires à celles des composites conventionnels renforcés par des fibres.

À des fractions volumiques élevées, les nano-charges sont extrêmement difficiles à disperser au sein de la matrice et tentent de former des empilements, cela conduit à la formation des vides et des défauts dans les composites. Pour cette raison, l'approche la plus simple pour obtenir des performances élevées avec des propriétés multifonctionnelles est de développer des composites hybrides qui combinent les deux types de renforts conventionnels et des micro ou des nano-charges.

En plus de leurs contributions individuelles, ces renforts à deux échelles peuvent également avoir des effets synergiques. En effet, la combinaison de renforts à partir de différentes échelles de longueur (macro, micro ou nano) conduit au développement d'une nouvelle classe de matériaux composites, généralement, appelés les composites hybrides [Wang et al., 2011].

I.2.2 Définition

Les composites hybrides sont définis comme des matériaux composites avancés contenant trois ou quatre composants : une matrice, un renfort et des micro ou nano-charges. En principe, ce sont des composites composés de différents types de renforts imprégnés dans un système matriciel. Pour des applications avancées, les plus courants sont des composites à plusieurs échelles contenant un renfort conventionnel telles que les fibres de verre ou de carbone et des micro ou nanocharges. Rana et al. [Rana et al., 2009] fournissent une illustration schématique d'un composite conventionnel constitué d'une matrice, des fibres et d'un matériau hybride comporte aussi une matrice, des fibres et micro et ou nanocharges (Figure I.13).


Figure I.13 – Concept du composite avancé [Rana et al., 2009].

Globalement, on peut noter qu'un composite est dit hybride quand il est constitué de trois phases :

i) La matrice : elle a pour rôle d'assurer la cohésion de la structure, elle transfère également les charges entre les renforts, tout en les maintenant dans leur position et leur orientation. Enfin, elle protège le composite des agressions extérieures et donne la forme désirée au produit final. Il existe plusieurs types de matrices : les matrices polymériques, les matrices métalliques et les matrices céramiques. Les matrices polymères sont les plus utilisées, elles sont soit des résines thermodurcissables (TD) ou thermoplastiques (TP). Le Tableau I.5 présente les propriétés physiques et mécaniques des résines les plus employées actuellement [Boisse, 2017].

Matrice	$\rho(\frac{Kg}{m^3})$	E(MPa)	$\lambda(\frac{W}{m.k})$	ν
Epoxy	1200	4 500	0.2	0.4
Polypropylène (PP)	900	1760	0.30	0.35
Polyamide (PA)	1 100	2 000	0.2	0.30
Polyétheline (PEHD)	910	2000	0.55	0.2

Tableau I.4 – Propriétés physiques moyennes des polymères [Boisse, 2017].

 ii) Les Renforts : ils apportent aux matériaux composites leurs performances mécaniques et thermiques. Un renfort est réalisé par l'assemblage de fibres (ou filaments) sous forme de mâts ou sous forme de tissus. Ces fibres peuvent être courtes (quelques centimètres ou fractions de millimètre) ou longues et sont essentiellement en verre, carbone, ou aramide (Kevlar). L'assemblage des fibres peut être :

- Unidirectionnel : fibres unidirectionnelles, orientées suivant une même direction de l'espace; (Figure I.14.a)
- Bidirectionnel : surfaces tissées (tissus)(Figure I.14.b), ou non tissées (mats) (Figure I.14.c);
- Tridimensionnel : volumes constitués par des fibres orientées suivant les 3 directions de l'espace (Figure I.14.d).



Figure I.14 – Les différentes architectures des fibres, (a) Fibres unidirectionnelles, (b) mat, (c) tissus et (d) tissage tridimensionnel [Celle, 2006]

Le Tableau I.5 présente les caractéristiques physiques et mécaniques de certains renforts fréquemment utilisés dans le domaine industriel des composites [Boisse, 2017], [Hao et al., 2015].

Renforts	$\rho\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$	$E_{ }(MPa)$	$\lambda(\frac{W}{m.k})$	ν
Verre E	2600	74000	1	0.25
Verre R	2500	86000	0.74	0.2
Carbone HM	1800	390000	6.3	0.35
Carbone HR	1750	230000	40	0.3
Carbone HR(IM7) 1780	276000	15	0.3

Tableau I.5 – Propriétés physiques et mécaniques des fibres [Boisse, 2017], [Hao et al., 2015].

iii) Les charges : selon les dimensions, on classe les charges suivant deux groupes : (a) les micro-charges lorsque la charge présente au moins une dimension de taille micrométrique (de 1 à $100\mu m$), (b) les nano-charges lorsque la charge présente une dimension de taille nanométrique (de 1 à 100 nm environ). Comme il a été évoqué dans la première partie, les propriétés des composites changent considérablement quand la taille des charges se rapproche du nanomètre. Elles bénéficient d'une surface spécifique plus grande, ceci leur permet d'atteindre pour un taux de charges équivalent en comparaison avec les charges micrométriques des propriétés plus élevées, généralement elles sont utilisées avec des taux massiques de l'ordre de 2 à 10% [Anoukou, 2012].

I.2.3 Pourquoi les micro et les nano-particules?

La première motivation de la combinaison des particules nano ou micrométriques dans les matériaux composites avancés est sans doute l'intégration des fonctions spécifiques (mécanique, thermique, électrique, optique), ([Parveen et al., 2015], [Chisholm et al., 2005], [Hussain et al., 1996], [Clozza and Naudin, 1987]).

Elles apportent de nombreuses améliorations et/ou modifications au composite telles que :

- Amélioration des propriétés mécaniques : carbone graphite, oxyde de magnésium, carbonate de calcium et les nanotubes de carbone.
- Réduction des dilatations thermiques et du retrait : farine de bois, acétobutyrate de cellulose, sables de silices;
- Amélioration de la conductivité thermique : oxyde de zinc, de béryllium, particules métalliques (aluminium ou de cuivre), nanotubes de carbone et les nano-argiles.
- Amélioration de la conductivité électrique : le carbone, les nanotubes de carbone, les poudres métalliques (Argent, cuivre, Aluminium, nickel).
- Modification des propriétés magnétiques : nickel, ferrite de baryum;
- Amélioration du comportement feu/fumées : charges ignifugeantes tels que le trihydrate d'aluminium (ATH).

Cette partie de la revue bibliographique porte sur l'incorporation des charges micrométriques. Le but étant d'étudier leurs effets sur la conductivité thermique d'un système composites à fibres.

I.2.4 Élaboration des composites à résine chargée

Il y a plusieurs techniques de mise en oeuvre des matériaux composites. Ces techniques peuvent être classées en deux grandes catégories : les procédés par voie sèche et les procédés par voie humide [Celle, 2006].

(i) Les procédés par voie sèche (pré-imprégné) : Dans ce procédé, les pièces (les nappes) sont des semi-produits composites contenant déjà des fibres noyées dans une résine solide. Il consiste à déposer successivement des nappes selon les orientations voulues jusqu'au remplissage total du moule. Ensuite, le moule fait subir un cycle de température et pression afin de terminer la polymérisation de la matrice qui joue le rôle de liaison. La Figure I.15 illustre un exemple d'élaboration d'un composite par le procédé par voie sèche. Globalement, l'ensemble du dispositif est composé d'une pièce compactée par l'intermédiaire d'un sac étanche disposé sur un moule rigide. Afin de réguler le trop plein de résine et la bonne répartition du vide sur le produit, différents tissus d'environnements sont utilisés. Le tout est placé dans un four à pression atmosphérique. Ces procédés permettent une excellente maîtrise des propriétés géométriques de la pièce, une répartition homogène des fibres et un contrôle très précis la fraction volumique de fibres. En revanche, les coûts liés à l'utilisation de ces procédés sont élevés (notamment les coûts de main d'oeuvre, de stockage, de matières premières, etc.).



Figure I.15 – Procédé par voie sèche [Williams et al., 1996]

(ii) Les procédés par voie humide (Liquid Composite Molding (LCM)) : Les procédés par voie humide sont connus, plus souvent, sous l'acronyme anglais LCM (Liquide composite moulding). Dans ce procédé, la résine est amenée à imprégner les préformes. Le mélange est réalisé, dans ce cas, au cours de la phase de mise en oeuvre de la pièce composite. Il existe deux grandes familles de procédés LCM : les procédés d'infiltration par injection de résine (RTM) et les procédés d'infusion de résine où la résine est introduite dans le moule sous vide.

Les procédés par injection RTM sont, aujourd'hui, bien maitrisés et largement utilisés pour la fabrication de petites pièces, mais ils restent difficiles à mettre en oeuvre pour des pièces de grande taille, particulièrement, en raison du temps nécessaire à la résine pour remplir le moule. En effet, la résine peut commencer à se polymériser avant le remplissage total du moule. La Figure I.16 montre le principe du procédé RTM, il consiste à remplir l'empreinte d'un moule rigide et fermé par injection de résine en un point. Les procédés d'infusion de résine sont développés afin de résoudre les problèmes de remplissage liés au procédé RTM et ses dérivées pour la fabrication de pièces de grandes dimensions. Dans le cadre du présent travail, nous nous limiterons au procédé par injection et plus particulièrement au procédé RTM (Resin Transfer Molding).



Figure I.16 – Procédé (RTM) : Resin Tranfer Molding [Barbero, 2010]

Il ya plusieurs travaux qui traitent de la réalisation des composites à résine chargée ([Stantschev et al., 2005], [Nordlund et al., 2007], [El Sawi et al., 2010] et [Haji and Saouab, 2015]). Parmi les techniques possibles pour l'intégration des micro ou nanocharges dans les composites à fibres longues, on trouve la technique (RTM). C'est le procédé d'élaboration le plus utilisé, car il est facile à mettre en oeuvre, sachant que la dispersion et la suspension des charges dans la matrice peuvent être correctement contrôlées. La difficulté rencontrée se résume dans l'incapacité d'obtenir une distribution homogène des charges dans l'ensemble.

El Sawi et al. [El Sawi et al., 2010] se sont intéressés à la mise en forme des composites constitués de fibres de carbone (UD) et d'une résine Epoxy chargée avec des nanotubes de carbone avec une fraction massique de 0.4% utilisant le procédé RTM (Figure I.17).



Figure I.17 – Illustration de l'injection de la résine chargée en NTC avec une fraction massique de 0,4% à travers des plis unidirectionnels de fibres de carbone par le procédé RTM. [El Sawi et al., 2010]

Pendant la phase de mise en forme, ils ont rencontré des difficultés pour imprégner les NTC dans les milieux fibreux. Des observations microscopiques ont confirmé l'absence totale des NTC entre les plis du composite (Figure I.18). Ils ont conclu que cette difficulté de mise en forme est attribuée à la perméabilité des fibres et à la taille des agglomérats.



Figure I.18 – Image obtenue par le MEB montre l'absence des NTCs dans le stratifié [El Sawi et al., 2010]

Hassar et al. [Hassar et al., 2011] ont proposé une étude pour caractériser l'efficacité de blindage électromagnétique des matériaux composites chargés en noir de carbone. Ils ont traité, dans un premier temps, la problématique de la diffusion de la résine chargée lors de la mise en oeuvre avec le procédé RTM. Ils ont constaté d'importantes hétérogénéités de distribution des particules de noir de carbone dans la préforme. La Figure I.19 montre que les charges se bloquent sur la surface de la préforme et bouchent la porosité entre les fibres. Les auteurs ont proposé des techniques expérimentales afin de permettre la réalisation d'une dispersion régulière des charges de noir entre les fibres.



Figure I.19 – Fabrication de composites- : (a) Blocage de noir de carbone dans la préforme et (b) le procédé (RTM) [Hassar et al., 2011]

Haji et al. [Haji and Saouab, 2015] ont réalisé une étude de modélisation de l'écoulement d'une résine chargée en miro-particules "suspension" en utilisant des outils de simulation numérique, afin de mieux contrôler l'injection de suspension dans un milieu fibreux lors de la technique mise en forme par le procédé RTM.

Les auteurs ont utilisé une approche de simulation numérique pour décrire l'écoulement de suspension à travers un milieu fibreux en tenant compte de la double échelle de porosité. D'une part, à travers les mèches de fibres (Macro-pores) et, d'autre part, entre les canaux de ses mèches (Micro-pores). Le modèle global dans ce sens comprend un modèle d'écoulement aux échelles microscopique et macroscopique et celui du transport de la masse de particules solides. Le travail s'appuie sur une modélisation du type (Stokes-Darcy) pour décrire l'écoulement à ces différentes échelles. Les résultats des simulations montrent que la distribution homogène des particules dans le milieu fibreux est difficile à réaliser. Ce phénomène est affecté aux propriétés physiques de la suspension et à celles du milieu filtrant qui influent sur la dynamique des particules. Il est à montrer qu'une partie de notre travail s'appuie sur ces résultats numériques pour évaluer la performance thermique de ce composite.

En résumé, on peut dire que la mise en forme des composites à résine chargée utilisant le procédé RTM conduit à des distributions hétérogènes des particules. Il présente une densité de particules élevée dans certaines régions du composite et faible dans d'autres. Cette variation de la distribution des particules donne des propriétés et des fonctionnalités non uniformes du matériau. Dans ces conditions, l'effet sur les propriétés thermiques du composite n'est probablement pas négligeable.

Partie 2 : Modélisation mécanique et thermique des matériaux composites

I.3 Modélisation numérique des nanocomposites

Généralement, il existe trois différentes techniques pour caractériser le comportement des composites : (i) les approches expérimentales (ii) les méthodes analytiques basées sur les théories des bornes et modèles micromécaniques et (iii) les méthodes numériques basées sur la technique de volume élémentaire représentatif (VER) couplée avec la méthode des éléments finis (MEF).

Les modèles analytiques peuvent traiter les effets des propriétés des constituants (matrice/renfort) et les effets factoriels de la géométrie, de la fraction volumique, de l'orientation et du rapport d'aspect des renforts sur les propriétés mécaniques des composites. Ces modèles sont extrêmement utiles car ils permettent d'évaluer rapidement les facteurs clés pour contrôler le comportement élastique des composites. Mais ils ne peuvent pas correctement prédire les propriétés mécaniques élastiques, leur précision étant basée sur des hypothèses plus ou moins appropriées [Moumen et al., 2015].

Des tentatives ont été réalisées avec un succès limité pour utiliser certains modèles micromécaniques disponibles dans la littérature tels que le modèle Halpin-Tsai (HT) [Affdl and Kardos, 1976], le modèle Mori-Tanaka (MT) [Mori and Tanaka, 1973] et les bornes analytiques de Voigt [Voigt, 1889] et Reuss [Reuss, 1929] pour estimer les propriétés élastiques des nanocomposites (NPA) ([Brune and Bicerano, 2002], [Luo and Daniel, 2003], [Stretz et al., 2005], [Mortazavi et al., 2013] et [Zare, 2016]).

Malgré les développements avancés utilisés pour la fabrication des nanocomposites, il est toujours très difficile de contrôler l'influence de la taille des nanoparticules, la forme des nanoparticules et leurs distributions sur le comportement macroscopique de NPA. Pour cela, certains travaux confrontent les données expérimentales avec des méthodes numériques et analytiques pour déterminer les effets des paramètres morphologiques. Le comportement élastique est alors déterminé par l'application des méthodes numériques. Cette section fournit une revue bibliographique sur les méthodes de modélisation numérique qui ont été développées pour explorer les propriétés mécaniques des NPA.

Pour la caractérisation numérique, la technique de modélisation ou de l'homogénéisation basée sur le VER et la MEF est introduite dans de nombreuses situations pour estimer les propriétés effectives des nanocomposites. À titre d'exemple, on peut citer les travaux de Fornes et Paul. [Fornes and Paul, 2003], Sheng et al. [Sheng et al., 2004], Hbaieb et al. [Hbaieb et al., 2007], Spencer at al. [Spencer et al., 2008], Mesbah et al. [Mesbah et al., 2009], Figiel et Buckley. [Figiel and Buckley, 2009], Dong et Bhattacharyya. [Dong and Bhattacharyya, 2010], et Pahlavanpour et al. [Pahlavanpour et al., 2014]. Sheng et al. [Sheng et al., 2004] ont utilisé des microstructures alignées en 2D combinées avec le modèle de MT et la MEF pour prédire la rigidité d'un NPA. Un modèle, basé sur une distribution périodique typique pour les NPA, est représenté par la Figure I.20, les particules ont été supposées alignées et isotropes avec des distributions partiellement intercalées et partiellement exfoliées.



Figure I.20 – Modèle de VER du nanocomposites (Nylon6/Argile) avec une distribution périodique des particules d'argile [Sheng et al., 2004]

L'évolution macroscopique du module élasticité relatif $\frac{E_{11}}{E_m}$ (composite, matrice) en fonction de la fraction volumique des plaquettes d'argile est présentée dans la Figure I.21. Le degré de variation tend à augmenter avec l'augmentation du rapport de forme $\zeta = \frac{l}{t}$ et de la fraction volumique des particules. Néanmoins, les résultats de simulation et les solutions du modèle analytique de MT présentent des tendances similaires. D'autre part, le modèle de MT surestime clairement le module élastique.



Figure I.21 – Comparaison entre le modèle de Mori-Tanaka et les calculs par EF [Sheng et al., 2004]

Habib et al. [Hbaieb et al., 2007] ont développé des modèles EF de nanocomposites NPA en 2D et 3D avec des particules alignées et orientées de manière aléatoire pour déterminer les propriétés élastiques de ce matériau comme le montre la Figure I.22. Le module de Young effectif a été calculé pour des particules aléatoires et alignées. Les résultats de simulation sont confrontés au modèle de MT. Les auteurs ont conclu que le modèle de MT n'a pas prédit la rigidité du NPA avec précision, comme le montre la Figure I.23.



Figure I.22 – Modèle des VERs, (a) Modèle aléatoire en 2D et (b) Modèle aléatoire en 3D [Hbaieb et al., 2007]

Il ont constaté aussi que les résultats de calcul en 2D sont constamment inférieurs aux résultats de calcul en 3D. (Figure I.23).



Figure I.23 – Comparaison entre le modèle de Mori-Tanaka et les simulations par EF [Hbaieb et al., 2007]

Spencer et al. [Spencer et al., 2008] ont proposé une approche pour construire un modèle de VER en 2D simple avec des particules réparties aléatoirement comme le montre la Figure I.24, pour prédire la résistance en traction des nanocomposites (Epoxy-argile) exfoliés. L'approche comprend trois étapes : (a) représenter les particules en utilisant des segments de droite sans largeur, (b) remplir les segments de ligne à la largeur souhaitée et (c) maillage du VER.



Figure I.24 – Trois étapes pour construire un modèle de VER en 2D contenant des particules aléatoirement distribuées [Spencer et al., 2008].

Dong et Bhattacharyya [Dong and Bhattacharyya, 2010] ont prédit le module d'élasticité des NPA, en utilisant une technique numérique basée sur la cartographie des microstructures réelles en 2D (Figure I.25).



Figure I.25 – Exemple d'une technique de la cartographie d'une image réelle de nanocomposites (NPA) avec une teneur en argile de 5% : (a) image originale de la région représentative et (b) maillage par éléments finis [Dong and Bhattacharyya, 2010]

Les résultats ont été vérifiés par la comparaison des résultats numériques aux données expérimentales et aux modèles des composites classiques de HT et Hui-Shia. Les résultats montrent que les simulations numériques fournissent une grande capacité pour prédire le module d'élasticité des nanocomposites par rapport aux modèles théoriques classiques (Figure I.26)



Figure I.26 – Module d'élasticité d'un nanocomposite (PP/Argile), Comparaison entre le modèle de Halpin Tsai, les résultats expérimentales et simulation [Dong and Bhattacharyya, 2010]

Mesbah et al. [Mesbah et al., 2009] ont effectué une analyse de calculs par EF pour fournir une prédiction du module d'élasticité des NPA contenant trois phases (Matrice, plaquette d'argile et l'interphase). Les simulations ont été effectuées par l'application des conditions de contraintes planes bidimensionnelles. Les volumes élémentaires représentatifs typiques utilisés sont présentés dans la Figure I.27. Les plaquettes d'argile ont été considérées comme des particules de type rectangulaire ayant une longueur et une épaisseur uniforme.



Figure I.27 – Les VERs comprenant : (a) des particules unidirectionnelles et (b) des particules orientées de manière aléatoire [Mesbah et al., 2009].

Les résultats de simulation sont comparés aux prédictions des modèles analytiques développés pour les deux cas de morphologies. Les résultats montrent qu'il y'a une bonne corrélation entre les calculs par EF et les prédictions des modèles analytiques, dans les deux types de morphologie comme le montre la Figure I.28. Pour les nanocomposites avec des particules orientées aléatoirement, les résultats de calcul par EF surestiment légèrement les résultats analytiques pour les fractions volumiques supérieures à 6%.



Figure I.28 – Module de Young normalisé $\frac{E_{11}}{E_m}$ du nanocomposite (PA/MMT), comparaison entre les modèles analytiques et les calculs par EF [Mesbah et al., 2009]

Récemment, Pahlavanpour et al. [Pahlavanpour et al., 2014] ont évalué la performance des modèles micromécaniques couramment utilisés pour prédire les propriétés élastiques de nanocomposites à l'aide des simulations numériques basées sur la MEF(Figure I.29).



Figure I.29 – VER périodique avec des particules en forme de disques alignés [Pahlavanpour et al., 2014]

Les résultats de comparaison entre les simulations et les modèles analytiques montrent que le modèle de MT est la méthode la plus fiable à utiliser pour les gammes possibles de contraste de rigidité, rapport d'aspect et de fraction volumique. Le modèle de Lilens et al. [Lielens et al., 1998] donne une meilleure prédiction par rapport au modèle de MT à des fractions volumiques élevées lorsque le contraste de rigidité entre la particule effective et le polymère est également élevé. Le schéma auto-cohérent SC surestime le module du Young axial de nanocomposite pour tous les cas étudiés, (Figure I.30).



Figure I.30 – Module d'élasticité de nanocomposite, comparaison entre les méthodes de calcul par EF et les modèle analytiques de MT,Lilens et SC [Pahlavanpour et al., 2014]

I.4 Modélisation du comportement thermique des composites hybrides

Les composites renforcés par des fibres "*FibreReinforcedComposite*" (*FRC*) sont reconnus pour avoir d'excellentes propriétés physiques suivant la direction longitudinale, tandis que dans la direction transversale, les propriétés sont principalement supportées et dominées par la matrice polymère [Chung, 2010].

Du fais de leur faible conductivité thermique, les composites FRC sont donc limités pour des fonctions de gestion thermique tels que les bords d'attaque des ailes d'avions, les systèmes d'admission ou d'échappement pour les moteurs à turbine à gaz, les enceintes des pompes hydrauliques [Schuster et al., 2009], les matériaux d'emballage de l'électronique,[Lu and Xu, 1997] et [Wong and Bollampally, 1999]. Dans de nombreux cas, la chaleur interne doit être dissipée effectivement par ces systèmes et une conductivité thermique élevée est nécessaire. D'où l'utilisation de matériaux composites avancés dans ces applications [Karkri et al., 2014].

En effet, l'ajout de particules conductrices de la chaleur dans les polymères au cours du processus de moulage par le procédé d'injection RTM semble être une bonne méthode pour obtenir un composite conducteur de la chaleur. Diverses charges thermiquement conductrices, comme les particules de cuivre [Tekce et al., 2007], le nitrure d'aluminium (AlN), le carbure de silicium (SIC), le nitrure de bore (BN) [Lee et al., 2006] et les nanotubes de carbone [Bagchi and Nomura, 2006] sont étudiées pour déterminer leurs effets sur la conductivité thermique macroscopique du composite. Il s'avère que la conductivité thermique des matériaux composites augmente lorsque la teneur en charges sélectionnées augmente. Les composites chargés de particules thermo-conductrices font l'objet de recherches de plus en plus importantes du fait de leur vaste gamme d'applications [Marconnet et al., 2011]. Les Figures I.31 et I.32 montrent des diagrammes de la conductivité thermique transversale des divers matériaux composites issus de la littérature ([Zweben, 2006], [Zweben, 2005] et [Youngblood et al., 2002]. Les composites représentés ont deux ou plusieurs matériaux constitutifs. Les points noirs représentent le polymère, les points bleus sont des composites de polymères renforcées par des charges. Les points rouges sont des composites renforcés par des fibres. Les points verts sont des composites de trois matériaux différents. On peut constater que la conductivité thermique des systèmes composites (matrice/fibres/charges) est plus élevée que celle des autres matériaux.



Matériaux composites

Figure I.31 – Conductivité thermique des composites selon [Zimmer, 2009]



Matériaux composites

Figure I.32 – Conductivité thermique des composites selon [Zimmer, 2009]

En général, deux techniques sont utilisées pour caractériser le comportement thermique des matériaux composites : les estimations analytiques ou les méthodes numériques basées sur les méthodes par éléments finis.

Les plus importants estimations analytiques sont [Garnett, 1904], [Bruggeman, 1935], [Affdl and Kardos, 1976], [Nielsen, 1973], [Rayleigh, 1892] et [Agari and Uno, 1986]. Récemment, de nombreuses recherches ont été menées sur la modélisation du comportement thermique des composites à *FRC* renforcés avec des nano et microparticules. Particulièrement, on peut citer les travaux de [Sharp et al., 2008], [Han et al., 2008], [Yamamoto et al., 2009], [Zimmer.M and J, 2012], [Srinivasan et al., 2016] et [Wang et al., 2014].

Zimmer et al. [Zimmer.M and J, 2012] ont étudié les effets des nanoparticules sphériques combinées avec des fibres de carbone sur la conductivité thermique transversale des composites polymères pour quatre fractions massiques de nanoparticules (20, 30, 40, 50%) comme illustré dans la Figure I.34. a, b, c et d. Une bonne concordance entre les données expérimentales et les calculs de simulation est illustrée par la Figure I.34.e.



Figure I.33 – VERs de composites (Epoxy/Fibres de carbone/Al) avec différentes fraction massique en particules d'Al : (a) 20%, (b) 30%, (c) 40%, (d) 50% et (e) conductivité thermique des composites (Al/Fibre/Epoxy) [Zimmer.M and J, 2012]

Il a été trouvé que les modèles micromécaniques sont assez puissants pour reproduire les résultats expérimentaux comme le montre la Figure I.34



Figure I.34 – Résultats de la conductivité thermique du composite (Al/Fibre/Epoxy) [Zimmer.M and J, 2012]

Srinivasan et al. [Srinivasan et al., 2016] ont étudié la conductivité thermique d'un composite (Carbone/Époxy) chargé par des particules de diamant sphériques et elliptiques. Ils ont proposé une analyse par éléments finis pour prédire la conductivité thermique macroscopique, en se basant sur les caractéristiques de la microstructure tells que le rapport d'aspect, la fraction volumique des charges, l'interaction entre les charges et les fibres de carbone et la dispersion des charges (Figure I.35).



Figure I.35 – VER des composites (carbone/Époxy), (a) charges sphériques avec une fraction massique de 40% et (b) charges ellipsoïdales avec une fraction massique de 30% [Srinivasan et al., 2016]

Les résultats montrent que la conductivité thermique transversale est améliorée, grâce à l'interaction entre les fibres de carbone et les chemins conducteurs de la chaleur crés par les charges de poudre de diamant (ellipsoïdale et sphérique) comme le montre la Figure I.36.



Figure I.36 – Résultats de simulation, (a) Distribution du flux de chaleur dans le (VER) avec une fraction massique de 40% et (b) Résultats de la conductivité thermique [Srinivasan et al., 2016]

On peut observer que les résultats obtenus par le biais des modèles analytiques sont représentatifs des résultats obtenus par simulation numérique pour des fractions massiques de particules de diamant inférieurs à 10%, comme le montre la Figure I.37. Au delà de cette fraction, une divergence des résultats est observée. On remarque aussi qu'au delà d'une fraction massique de 50%, les valeurs obtenues en terme de conductivité thermique pour les particules sphériques et ellipsoïdales sont confondues, de ce fait au delà de cette fraction massique, il n'y a pas d'effet de forme de particules sur la conductivité thermique.



Figure I.37 – La conductivité thermique du composite [Srinivasan et al., 2016]

Récemment, Wang et al. [Wang et al., 2014] ont proposé une étude expérimentale pour améliorer la conductivité thermique transversale des composites stratifiés à fibres de carbone et de polymère d'époxy en incluant une combinaison de particules d'argent à l'échelle manométrique et à l'échelle microscopique. La Figure I.38.(a) ,(b) ,(c) et (d), illustre les conceptions des différentes microstructures des composites étudiés. La Figure I.38.(e) montre les morphologies en coupe transversale du composite hybride.



Figure I.38 – Microstructures des composites étudiés : (a) le composite sans charges, (b) le composite chargé en particules d'argent microscopiques, (c) le composite chargé en micro et nano particules, (d) le composite chargé en nano particules d'argent(e) microstructures réelle [Wang et al., 2014]

La Figure I.39 montre les conductivités thermiques de différents échantillons de composite pour différentes valeurs de température de 22 à 150 C^0 . La conductivité thermique de l'échantillon du composite Carbone/Époxy augmente légèrement avec l'ajout de microparticules, cette augmentation devient plus significative lorsque des nanoparticules d'argent sont ajoutées.

Et enfin, nous pouvons observer un gain en termes du conductivité thermique bien plus significatif quand les deux types de particules sont ajoutées simultanément, La conductivité thermique augmente à $6.62 \frac{W}{mK}$, comme illustré dans la Figure I.39.



Figure I.39 – Conductivité des échantillons du composite (a) échantillon du composite sans charges, (b) le composite chargé en particules d'argent microscopiques, (c) le composite chargé en nano particules d'argent, (d) le composite chargé en micro et nano particules d'argent [Wang et al., 2014]

I.5 Synthèse

Le but de ce chapitre est d'illustrer l'influence de la variation des différents paramètres géométriques sur le comportement macroscopique des NPA. Globalement, il ressort de la littérature que les paramètres clés ayant une influence sur le comportement en régime élastique sont : la fraction volumique des nanoplaquettes, le rapport de forme, le type de la microstructure ainsi que les propriétés des constituants. Ce qui nous a conforté dans notre choix d'établir une étude paramétrique pour étudier les propriétés mécaniques d'un nanocomposite à base PP/MMT en faisant varier les paramètres cités par le biais de l'homogénéisation numérique. C'est l'objectif du Chapitre 3. Nous avons ensuite mené une recherche bibliographique sur la distribution des micro et nano-particules dans les composites unidirectionnels (UD) via la méthode RTM, il à été trouvé que la distribution de ces particules est toujours hétérogène, ce qui est préjudiciable à la conductivité thermique. Une étude sera menée dans ce sens dans le Chapitre 4.

Chapitre II

Homogénéisation numérique des composites et des nanocomposites

Résumé

Dans ce chapitre, les théories de base de l'homogénéisation concernant les matériaux cités préalablement sont mises en avant. Nous évoquons également l'aspect multi-échelle de ces théories, les conditions aux limites qui permettent de déterminer les propriétés effectives des matériaux hétérogènes par le biais des méthodes d'homogénéisation numérique. Nous présentons aussi la méthodologie et les approches générales des modèles de changement d'échelle et leurs conditions d'application pour la description des milieux hétérogènes aléatoires. Nous nous concentrons principalement sur toutes les informations que l'on puisse extraire par ces modèles à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

Sommaire

II.1 Intr	oduction		43
II.2 Clas	sification	n des techniques d'homogénéisation	44
II.2.1	Les mét	hodes analytiques	44
II.2.2	Les mét	hodes numériques	44
II.3 Prin	cipes de	l'homogénéisation	44
II.3.1	Représe	ntation	45
	II.3.1.1	Elasticité linéaire	45
	II.3.1.2	Conductivité thermique	46
II.3.2	Localisa	tion	46
	II.3.2.1	Elasticité linéaire	46
	II.3.2.2	Conductivité thermique	47
II.3.3	Homogé	néisation	47
II.3.4	Conditio	on de macrohomogénéité de HILL	47
	II.3.4.1	Elasticité linéaire	48
	II.3.4.2	Conductivité thermique	49
II.3.5	Les Con	ditions aux limites	49
	II.3.5.1	Elasticité linéaire	49
	II.3.5.2	Conductivité thermique	51
	II.3.5.3	Propriétés apparentes et effectives	52
II.3.6	Modèles	analytiques de changement d'échelles	58
	II.3.6.1	Modèles dérivés du problème de l'inclusion d'Eshell	oy 58
	II.3.6.2	Approximation diluée	59
	II.3.6.3	schéma auto-cohérent	60
	II.3.6.4	Mori-Tanaka (1973)	61
II.3.7	Modélisa	ation analytique de la rigidité des nanocomposites	62
	II.3.7.1	Modèle de Halpin-Tsai	62
	II.3.7.2	Modèle de Hui-Shia	64
	II.3.7.3	Modèle de Wang-Pyrz (W-P modèle)	64
II.4 Esti	mations	analytiques des propriétés thermiques[Dirren	berge
2012	2]		65
II.4.1	Modèles	analytiques de changement d'échelles	65
	II.4.1.1	Problème de l'inclusion d'Eshelby	65
	II.4.1.2	Schéma des distributions diluées	65
	II.4.1.3	Modèle auto-cohérent	66
	II.4.1.4	Schéma de Mori-Tanaka	66
II.4.2	Estimat	ions théoriques	67
	II.4.2.1	Estimation de Maxwell -Garnett	67
	II.4.2.2	Modèle auto-cohérent de Bruggeman	67
	II.4.2.3	Modèle de Woodside	68
II 5 Synt	thèse		68

II.1 Introduction

Tous les matériaux utilisés au quotidien sont hétérogènes. A titre d'exemple, on trouve les biomatériaux, les alliages métalliques polycristallins, les milieux poreux, les matériaux composites renforcés par des billes ou des fibres et les polymères renforcés par des nanorenforts comme le montre la Figure II.1. On souhaite connaître les propriétés mécaniques du matériau hétérogène. L'opération qui permet de relier l'échelle des hétérogénéités à l'échelle macroscopique s'appelle l'homogénéisation ou la méthode de changement d'échelles. La méthode d'homogénéisation a pour objectif de construire un modèle de comportement du matériau homogène équivalent à une échelle donnée (par exemple l'échelle macroscopique), à partir de la connaissance de la microstructure dans une échelle inférieure (par exemple l'échelle microscopique). L'homogénéisation peut également permettre de concevoir de nouveaux matériaux plus performants (par exemple à la fois plus légers et rigides, ou plus légers et résistants), en jouant sur la morphologie et les matériaux constituants. Le comportement effectif mécanique et thermique de ces matériaux dépend fortement de la taille, la forme, des propriétés physiques et de la distribution spatiale des constituants [Jeulin, 2001] et [Torquato, 1991]. Il est donc très important d'introduire l'information microstructurale dans la modélisation du comportement macroscopique des matériaux hétérogènes.



Figure II.1 – Exemples des matériaux hétérogènes

II.2 Classification des techniques d'homogénéisation

Généralement, nous distinguons deux types d'approches pour l'homogénéisation : les approches analytiques et les approches numériques.

II.2.1 Les méthodes analytiques

Les méthodes analytiques sont proposées initialement pour les composites dont le comportement est élastique linéaire. Pour une étude théorique plus approfondie sur l'homogénéisation analytique linéaire et non linéaire, on peut se référer aux travaux de [Hill, 1952], [Paul, 1960],[Beran, 1968], [Sanchez-Palencia, 1974], [Bensoussen and Papanicolaou, 1978], [Nemat-Nasser and Hori, 1993],[Bornert Michel, 2010] et [Torquato, 1991]. Ces approches fournissent des bornes et des estimations pour déterminer les propriétés effectives. Les bornes supérieure et inférieure permettent d'encadrer les propriétés d'un matériau hétérogène (voir l'annexe pour les expressions mathématiques). Les estimations théoriques permettent d'évaluer les propriétés effectives d'un matériau hétérogène. Ces méthodes sont basées sur les progrès relatifs à l'homogénéisation des matériaux hétérogènes basés sur la théorie d'Eshelby.

II.2.2 Les méthodes numériques

Dans ces dernières années, les méthodes d'homogénéisation numériques suscitent un intérêt plus important de la part de la communauté scientifique que les méthodes analytiques, mais elles requièrent des ressources informatiques et des temps de calculs plus élevés. Elles sont principalement basées sur la méthode des éléments finis. Ces méthodes sont proposées essentiellement où des calculs numériques à différentes échelles sont effectués pour déterminer les propriétés effectives d'un matériau hétérogène avec précision. Ces méthodes sont subdivisées en deux classes : les méthodes intégrées et les méthodes séquentielles, pour plus de détails sur ces méthodes, voir [Kaddouri et al., 2016].

II.3 Principes de l'homogénéisation

Le but des approches par changement d'échelles est d'établir un lien entre le comportement macroscopique des matériaux et leur état microstructural en passant de l'échelle des hétérogénéités à l'échelle macroscopique. Dans le cas des microstructures aléatoires et selon [Bornert Michel, 2010], la méthodologie d'homogénéisation nécessite trois séries d'opération : représentation, localisation et homogénéisation.

II.3.1 Représentation

L'objectif de cette étape est de disposer d'une description à l'échelle microscopique du matériau étudié. Pour ce faire, il est nécessaire de considérer un volume élémentaire représentatif (VER) de volume V et de frontière ∂V en respectant les conditions de séparation d'échelles, $d \ll l \ll L$,voir [Di Paola, 2010] :



Figure II.2 – Les différentes échelles du matériau hétérogène, voir [Di Paola, 2010]

- La taille d des hétérogénéités;
- La taille l du VER;
- La taille L de la structure à étudier.

Cette représentation du VER consiste alors à définir les différentes phases supposées homogènes, notamment leur forme, leur orientation, leur fraction volumique et leur répartition spatiale et à décrire leurs lois de comportement (mécanique ou thermique).

II.3.1.1 Elasticité linéaire

La loi de comportement élastique linéaire locale qui relie les contraintes locales σ aux déformations locales ε pour chaque phase ph est donnée par :

$$(\sigma_{ij})_{ph} = (c_{ijkl})_{ph} (\varepsilon_{kl})_{ph}$$
(II.1)

 et

$$(\varepsilon_{ij})_{ph} = (s_{ijkl})_{ph} (\sigma_{kl})_{ph}$$
(II.2)

avec

$$(c_{ijkl})_{ph} = (s_{ijkl})_{ph}^{-1}$$
 (II.3)

où $(\sigma_{ij})_{ph}$ et $(\varepsilon_{ij})_{ph}$ représentent respectivement les tenseurs de contraintes et de déformations locales de chaque phase ph.

Les matrices $(c_{ijkl})_{ph}$ et $(s_{ijkl})_{ph}$ sont respectivement les tenseurs de rigidité et de souplesse de chaque phase ph.

II.3.1.2 Conductivité thermique

Dans ce cas, si on considère g_i et q_i les vecteurs gradients de température et du flux de chaleur de chaque phase respectivement, le comportement local en thermique linéaire stationnaire d'un matériau hétérogène s'écrit :

$$(q_i)_{ph} = -(\lambda_{ij})_{ph}(g_j)_{ph} \tag{II.4}$$

 et

$$(g_i)_{ph} = -(\rho_{ij})_{ph}(q_j)_{ph} \tag{II.5}$$

Le tenseur de conductivité thermique λ_{ij} et le tenseur de résistivité thermique ρ_{ij} sont inverses l'un de l'autre :

$$\lambda_{ik}.\rho_{kj} = I_{ij} \tag{II.6}$$

II.3.2 Localisation

Dans cette deuxième étape, les relations entre les grandeurs microscopiques et macroscopiques sont obtenues par la résolution d'un problème posé sur le contour du VER.

II.3.2.1 Elasticité linéaire

En élasticité linéaire, on formule un problème soit en déformations homogènes (sollicitation homogène en déformation), soit en contraintes homogènes (sollicitation homogène en contrainte) au contour du VER.

En général, la moyenne sur les déformations est donnée par :

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle_{ph} = (A_{ijkl})_{ph} E_{kl}$$
 (II.7)

où $(A_{ijkl})_{ph}$ désigne le tenseur de localisation des déformations de la phase ph. avec :

$$<\varepsilon_{ij}>_{ph}=\frac{1}{V_{ph}}\int_{V_{ph}}(\varepsilon_{ij})_{ph}dV$$
 (II.8)

Pour le cas de sollicitation homogène en contrainte, la moyenne sur les contraintes est donnée par :

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{ph} = (B_{ijkl})_{ph} \Sigma_{kl}$$
 (II.9)

où $(B_{ijkl})_{ph}$ désigne le tenseur d'ordre 4 de concentration des contraintes. avec :

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{ph} = \frac{1}{V_{ph}} \int\limits_{V_{ph}} (\sigma_{ij})_{ph} dV$$
 (II.10)

II.3.2.2 Conductivité thermique

Pour la conductivité thermique, le champ de vecteur gradient thermique $\langle g_i \rangle_{ph}$ qui est relié au vecteur gradient de température homogène G_i imposé est donné par :

$$\langle g_i \rangle_{ph} = \langle \nabla T \rangle_{ph} = (a_{ij})_{ph} G_j \tag{II.11}$$

La relation reliant les moyennes de flux de chaleur locaux de chaque phase $\langle q_i \rangle_{ph}$ au vecteur flux de chaleur macroscopique Q_i imposé s'écrit :

$$\langle q_i \rangle_{ph} = (b_{ij})_{ph} Q_j \tag{II.12}$$

où a_{ij} et b_{ij} sont les tenseurs de localisation du gradient de température et de concentration des flux de chaleur respectivement.

II.3.3 Homogénéisation

Cette dernière étape consiste à identifier le comportement effectif macroscopique équivalent à partir de l'étape précédente. Pour cela, il faut introduire la condition de Hill-Mandel.

II.3.4 Condition de macrohomogénéité de HILL

La condition de *Hill-Mandel* [Hill, 1963] ou condition de macrohomogénéité est probablement le principe le plus important utilisé en homogénéisation. Il joue un rôle fondamental dans la description mathématique des modèles constitutifs à plusieurs échelles. Il s'agit d'un théorème de la moyenne énergétique, basé sur des arguments physiques, il établit que la variation locale du travail macroscopique est égal à la moyenne volumique de la variation de travail sur le VER (Figure II.3).



Figure II.3 – VER avec les fluctuations des Champs, (a) microscopiques et (b) moyennes [Gross and Seelig, 2001]

En élasticité linéaire, la condition de HILL s'écrit :

$$\frac{1}{2} < \varepsilon_{ij}\sigma_{ij} >= \frac{1}{2}E_{ij}\Sigma_{ij} \tag{II.13}$$

cela est assuré par l'égalité :

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = E_{ij} \ et \ \langle \sigma_{ij} \rangle = \Sigma_{ij}$$
(II.14)

Dans le cas de la conductivité thermique équivalente et par analogie au comportement élastique, la condition de *HILL* est donnée comme suit :

$$\langle -q_i \nabla T \rangle = Q_i G_i$$
 (II.15)

ce qui est assuré par :

$$\langle q_i \rangle = Q_i \ et \ \langle \nabla T \rangle = G_i$$
 (II.16)

II.3.4.1 Elasticité linéaire

Le tenseur moyen des contraintes sur le VER est exprimé par :

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} \langle \sigma_{ij} \rangle_{ph}$$
 (II.17)

De même, le tenseur moyen des déformations sur le VER est exprimé par :

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} \langle \varepsilon_{ij} \rangle_{ph}$$
 (II.18)

II.3.4.2 Conductivité thermique

Le comportement thermique homogénéisé peut être exprimé par des relations linéaires entre le vecteur de chaleur et le vecteur gradient thermique macroscopique. Dans le cas du vecteur gradient thermique homogène imposé au contour du VER, ce comportement est donné par :

$$\langle g_i \rangle = \langle \nabla T \rangle = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} \langle g_i \rangle_{ph}$$
 (II.19)

et le tenseur moyen des flux de chaleur sur le VER par :

$$< q_i > = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} < q_i >_{ph}$$
 (II.20)

II.3.5 Les Conditions aux limites

Dans les techniques d'homogénéisation numérique, il est nécessaire de définir des conditions aux limites aux frontières ∂V du VER qui nous permettent de prédire correctement la réponse de simulation à partir de laquelle nous déterminons les propriétés effectives du matériau hétérogène. Les conditions aux limites qui sont applicables aux procédures d'homogénéisation, à savoir celles qui répondent au critère énergétique de Hill, proposées dans la littérature sont discutées, voir ([Zaoui, 2000] et [Bornert Michel, 2010]).

Trois types de conditions aux limites sont également utilisées dans les approches d'homogénéisations numériques : (i) les conditions homogènes sur le contour en déformation (KUBC), (ii) les conditions homogènes sur le contour en contraintes (SUBC) et les (iii) conditions périodiques (PBC). D'une façon analogue, (i) les conditions aux limites du gradient de température homogène sur le contour (UGT), (ii) les conditions aux limites du flux de chaleur homogène sur le contour (UHF) et (iii) les conditions aux limites périodiques (CLP) sont définis pour le cas des propriétés thermiques.

II.3.5.1 Elasticité linéaire

Pour obtenir les propriétés élastiques effectives, on utilise trois types de conditions aux limites.

(i) Conditions homogènes sur le contour en déformation (KUBC)

Dans ce cas, on impose sur les noeuds de la surface extérieure ∂V du volume V la condition aux limites suivante :

$$\begin{cases} u_i = E_{ij} \cdot x_j & \forall x \in \partial V \\ E_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} dV \end{cases}$$
(II.21)

où E_{ij} est un tenseur symétrique du second ordre qui représente la moyenne des déformations locales.

Le tenseur des contraintes macroscopiques est alors obtenu par la moyenne des contraintes locales dans tout le volume V :

$$\Sigma_{ij} = <\sigma_{ij} > = \frac{1}{V} \int_{V} \sigma_{ij} \, dV \tag{II.22}$$

(ii) Conditions homogènes sur le contour en contraintes (SUBC)

Dans ce cas, on prescrit sur la surface extérieure ∂V la condition aux limites suivante :

$$\begin{cases} \sigma_{ij}.n = \Sigma_{ij}.n & \forall x \in \partial V \\ \Sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \sigma_{ij} dV \end{cases}$$
(II.23)

où Σ_{ij} est un tenseur du second ordre qui correspond à la moyenne des contraintes locales dans le volume. Le tenseur des déformations macroscopiques est alors obtenu par la moyenne des déformations locales dans tout le volume V:

$$E_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \varepsilon_{ij} dV \tag{II.24}$$

(iii) Conditions aux limites Périodiques (PBC)

Dans ce type de conditions aux limites, on peut distinguer une approche en déformations et une approche en contraintes.

Dans le cas d'approche en déformation, on applique sur tous les noeuds de la surface extérieure ∂V du volume V un déplacement u qui s'écrit à partir du tenseur des déformations homogénéisées E et d'une fluctuation périodique v_{per} par :

$$\begin{cases} u_i = E_{ij} \cdot x_j + v_{per} & \forall x \in \partial V \\ E_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int\limits_V \varepsilon_{ij} dV \end{cases}$$
(II.25)

Dans le cas d'approche en contraintes, on applique sur tous les noeuds de la surface extérieure ∂V du volume V un vecteur de contrainte $\sigma.n$ qui s'écrit à partir du tenseur des contraintes homogénéisé Σ_{ij} et d'une fluctuation périodique σ_{per} par :

$$\begin{cases} \sigma_{ij}.n = \Sigma_{ij}.n + \sigma_{per} & \forall x \in \partial V \\ \Sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \sigma_{ij} dV & (\text{II.26}) \end{cases}$$

II.3.5.2 Conductivité thermique

En générale, la conductivité thermique dans les matériaux hétérogènes est décrit par la loi de Fourier, comme suit :

$$q = -\lambda.\nabla T \tag{II.27}$$

avec : λ est la conductivité thermique, q est le flux de chaleur, T la température et ∇T est le vecteur gradient de température.

(i) Conditions aux limites du gradient de température homogène sur le contour (UGT)

On applique sur le volume extérieur ∂V du volume V un gradient de température ∇T qui correspond à la moyenne des gradients locaux dans le volume, ainsi :

$$\begin{cases} T = G_i . x_i & \forall x \in \partial V \\ G_i = < \nabla T > = \frac{1}{V} \int_V \nabla T dV \end{cases}$$
(II.28)

où G_i est un tenseur d'ordre 1 constant indépendant de x. Le vecteur flux macroscopique est alors obtenu par la moyenne des flux locaux dans tout le volume V:

$$Q_i = \langle q_i \rangle = \frac{1}{V} \int_V q_i . dV \tag{II.29}$$

(ii) Conditions aux limites du flux de chaleur homogène sur le contour (UHF)

Dans ce cas, on applique sur le volume extérieur ∂V du volume V un flux de chaleur Q_i correspondant à la moyenne des flux locaux q_i dans le volume par :

$$\begin{cases} q_i \cdot n = Q_i \cdot x_i & \forall x_i \in \partial V \\ Q_i = \langle q_i \rangle = \frac{1}{V} \int_V q_i dV \end{cases}$$
(II.30)

Le vecteur gradient de température macroscopique G_i est alors obtenu par la moyenne des gradients locaux g_i :

$$G_i = \langle g_i \rangle = \langle \nabla T \rangle = \frac{1}{V} \int_V \nabla T.dV \tag{II.31}$$

(iii) Conditions aux limites Périodiques (PBC)

Dans ce cas, la température prend la forme :

$$\begin{cases} T = G_i \cdot x_i + t & \forall x_i \in \partial V \\ G_i = \langle \nabla T \rangle = \frac{1}{V} \int_V \nabla T dV \end{cases}$$
(II.32)

où la fluctuation t de la température est périodique.

II.3.5.3 Propriétés apparentes et effectives

Elasticité linéaire

A partir des conditions aux limites décrites précédemment, les déformations et les contraintes locales vérifient les relations :

$$E_{ij} = <\varepsilon_{ij}> \tag{II.33}$$

 et

$$\Sigma_{ij} = <\sigma_{ij}> \tag{II.34}$$

Par conséquent, les tenseurs A_{ijkl} et B_{ijkl} présentent les propriétés suivantes :

$$\sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(A_{ijkl})_{ph} = I_{ijkl}$$
(II.35)

 et

$$\sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(B_{ijkl})_{ph} = I_{ijkl}$$
(II.36)

où I_{ijkl} est le tenseur unité d'ordre 4.

La relation constitutive pour le matériau hétérogène est donnée par :

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = C^{app}_{ijkl} \langle \varepsilon_{kl} \rangle$$
 (II.37)

D'après les équations II.1, II.7 et II.17 on a :

$$\sum_{ph=1}^{N} P_{ph} < \sigma_{ij} >_{ph} = C_{ijkl}^{app} < \varepsilon_{kl} >$$

$$\Leftrightarrow \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(c_{ijkl})_{ph} < \varepsilon_{kl} >_{ph} = C_{ijkl}^{app} E_{kl}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(c_{ijmn})_{ph} (A_{mnkl})_{ph} E_{kl} = C_{ijkl}^{app} E_{kl}$$

$$\Rightarrow C_{ijkl}^{app} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(c_{ijmn})_{ph} (A_{mnkl})_{ph}$$
(II.38)

où C_{ijmn}^{app} et S_{ijkl}^{app} sont respectivement les tenseurs apparents d'élasticité et de souplesse pour un volume V.

On obtient ainsi le tenseur de rigidité équivalent C_{ijkl}^{app} exprimé en fonction des tenseurs de rigidité $(C_{ijkl})_{ph}$ et des tenseurs de localisation $(A_{mnkl})_{ph}$ de la déformation dans chaque phase ph.

Dans le cas d'un milieu hétérogène constitué de N phases de type inclusions noyées dans la matrice, et grâce à l'égalité sur la moyenne des tenseurs de localisation II.35 et II.36, les tenseurs apparents d'élasticité et de souplesse, peuvent êtres écrits, en notant m l'indice de la phase constituant la matrice par :

$$C_{ijkl}^{app} = (C_{ijkl})_m + \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}((C_{ijmn})_{ph} - (C_{ijmn})_m)(A_{mnkl})_{ph}$$
(II.39)

 et

$$S_{ijkl}^{app} = (S_{ijkl})_m + \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}((S_{ijmn})_{ph} - (S_{ijmn})_m)(B_{mnkl})_{ph}$$
(II.40)

Les Figures II.4 et II.5 résument le processus d'homogénéisation suivant les deux types de condition aux limites homogènes en déformations et en contraintes.



Figure II.4 – Schéma d'homogénéisation pour les condition aux limites de déformation homogènes.



Figure II.5 – Schéma d'homogénéisation pour les condition aux limites de contraintes homogènes.

Il a été démontré que les résultats apparents diffèrent d'une condition aux limites à l'autre, mais convergent avec l'augmentation de la taille du VE en se rapprochant de la taille du VER ([Kanit et al., 2003],[Qi, 2006],[Kari et al., 2007] et [Moussaddy, 2013]). Il est démontré aussi que les conditions homogènes KUBC et SUBCfournissent un encadrement du comportement apparent [Huet, 1991] exprimé par :

$$S_{ijkl_{\Sigma}}^{app-1} \le C_{ijkl}^{eff} \le C_{ijkl_{E}}^{app} \tag{II.41}$$

et que les conditions aux limites périodiques (CLP) donnent une meilleure estimation des propriétés apparentes par rapport aux conditions homogènes KUBC, SUBC ([Hazanov and Huet, 1994]; [Kanit et al., 2003]) donnée par :

$$S_{ijkl_{\Sigma}}^{app-1} \le S_{ijkl_{\Sigma per}}^{app-1} \le C_{ijkl}^{eff} \le C_{ijkl_{E per}}^{app} \le C_{ijkl_{E}}^{app}$$
(II.42)

Lorsque le VER est suffisamment grand (Figure II.6), les propriétés apparentes du matériau hétérogène ne dépendent plus du type de conditions aux limites et coïncident avec les propriétés effectives [Sab, 1992].

$$S_{ijkl_{\Sigma}}^{app-1} = S_{ijkl_{\Sigma per}}^{app-1} = C_{ijkl}^{eff} = C_{ijkl_{E per}}^{app} = C_{ijkl_{E}}^{app}$$
(II.43)



Figure II.6 – La convergence des propriétés apparentes vers la valeur effective en fonction de la croissance de la taille de VE, sous différentes conditions aux limites [Kaddouri et al., 2016]

Conductivité thermique

Par analogie avec l'élasticité et à partir des conditions aux limites décrites précédemment, le flux de chaleur et le gradient de température locaux vérifient les relations :

$$G_i = \langle g_i \rangle = \langle \nabla T \rangle \tag{II.44}$$

 et

$$Q_i = \langle q_i \rangle \tag{II.45}$$

La relation constitutive pour le matériau hétérogène est donnée par :

$$\langle q_i \rangle = -\lambda_{ij}^{app} \langle g_i \rangle$$
 (II.46)

D'après les équations II.4, II.11 et II.20, on aura :

$$\sum_{ph=1}^{N} P_{ph} < q_i >_{ph} = -\lambda_{ij}^{app} < g_i >$$

$$\Leftrightarrow \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(\lambda_{ij})_{ph} < g_i >_{ph} = \lambda_{ij}^{app} G_i$$

$$\Leftrightarrow \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(\lambda_{in})_{ph}(a_{nj})_{ph} G_j = \lambda_{ij}^{app} G_j$$

$$\Rightarrow \lambda_{ij}^{app} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(\lambda_{in})_{ph}(a_{nj})_{ph}$$
(II.47)

On obtient le tenseur de la conductivité thermique équivalente λ_{ij}^{app} qui s'exprime en fonction des conductivités thermiques $(\lambda_{ij})_{ph}$ et des tenseurs de localisation $(a_{ij})_{ph}$ de chaque phase. Dans le cas particulier d'un milieu hétérogène constitué de n phases en inclusions noyées dans une matrice dominante, les tenseurs apparents de conductivité et de résistivité thermiques peuvent être écrits, en notant m l'indice de la phase constituant la matrice par :

$$\lambda_{ij}^{app} = (\lambda_{ij})_m + \sum_{ph=1}^N P_{ph}((\lambda_{ij})_{ph} - (\lambda_{ij})_m)(a_{mn})_{ph}$$
(II.48)

 et

$$\rho_{ij}^{app} = (\rho_{ij})_m + \sum_{ph=1}^N P_{ph}((\rho_{ijmn})_{ph} - (\rho_{ijmn})_m)(b_{mnkl})_{ph}$$
(II.49)

et ceci pour les problèmes UGT et UHF respectivement. Les Figures II.4 et II.5 résument le processus d'homogénéisation suivant les deux types de condition aux limites



Figure II.7 – Schéma d'homogénéisation pour les conditions aux limites du gradient de température homogènes.



Figure II.8 – Schéma d'homogénéisation pour les conditions aux limites du flux de chaleur homogènes.

Selon la condition aux limites imposée, le tenseur de conductivité apparent peut être défini par :

$$\lambda_{ij_G}^{app} = <\lambda_{im}.a_{mj}> \tag{II.50}$$

 et

$$\lambda_{ij_Q}^{app-1} = <\rho_{im}.b_{mj}> \tag{II.51}$$

Là encore, sur un volume hétérogène V, en faisant un calcul pour chaque condition aux limites, on peut encadrer la conductivité thermique effective par les conductivités apparentes associées à chaque condition aux limites.

$$\rho_{ij_Q}^{app-1} \le \rho_{ij_{Qper}}^{app-1} \le \lambda_{ij}^{eff} \le \lambda_{ij_{Gper}}^{app} \le \lambda_{ij_G}^{app}$$
(II.52)

Les conductivités apparentes sont égales à la conductivité effective lorsque le volume V est assez grand.

$$\rho_{ij_Q}^{app-1} = \rho_{ij_{Qper}}^{app-1} = \lambda_{ij}^{eff} = \lambda_{ij_{Gper}}^{app} = \lambda_{ij_G}^{app}$$
(II.53)
Valeurs des conditions aux limites

Cette partie consiste à présenter les méthodologies de calcul des coefficients élastiques apparents (k^{app}, μ^{app}) et thermiques λ^{app} . Pour la détermination des coefficients de compressibilité k^{app} et de cisaillement μ^{app} sur le volume V et pour résoudre les problèmes micromécaniques dans le cas des conditions aux limites KUBC et PBC, les deux tenseurs des déformations macroscopiques E_{ij}^k et E_{ij}^μ sont appliqués comme suit :

$$E_{ij}^{k} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0\\ 0 & \frac{1}{3} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$
(II.54)

 et

$$E_{ij}^{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0\\ \frac{1}{2} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(II.55)

Les expressions du module de compressibilité k^{app} et du module de cisaillement μ^{app} sont données par [Kanit et al., 2003] comme suit :

$$k^{app} = <\sigma_{ij} > E^k_{ij} = \frac{1}{3}trace <\sigma_{ij} >$$
(II.56)

$$\mu^{app} = <\sigma_{ij} > E^{\mu}_{ij} = trace <\sigma_{ij} > \tag{II.57}$$

Pour le cas de la condition aux limites SUBC, on impose :

$$E_{ij}^{k} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(II.58)

 et

$$E_{ij}^{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(II.59)

dans ce cas, le module de compressibilité k^{app} et le module de cisaillement μ^{app} définies par [Kanit et al., 2003] peuvent être définis comme suit :

$$\frac{1}{k^{app}} = E_{ij}^k < \varepsilon_{ij} >= trace < \varepsilon_{ij} >$$
(II.60)

$$\frac{1}{\mu^{app}} = E^{\mu}_{ij} < \varepsilon_{ij} >= 2 < \varepsilon_{12} > \tag{II.61}$$

Pour le cas des propriétés effectives isotropes, les gradient de température et de flux de température sont donnés par :

$$G_i = (111)^T \tag{II.62}$$

 et

$$Q_i = (111)^T \tag{II.63}$$

Ainsi la conductivités thermiques apparentes peuvent être déterminées par :

$$\lambda^{app} = \frac{1}{3} trace \langle q_i \rangle \tag{II.64}$$

$$\lambda^{app-1} = \frac{1}{3} trace < \nabla T > \tag{II.65}$$

II.3.6 Modèles analytiques de changement d'échelles

Cette section est consacrée à la présentation des modèles théoriques de changement d'echelles destinés à l'estimation des propriétés effectives d'un matériau hétérogène dérivés de la solution du problème de l'inclusion hétérogène d'Eshelby. Nous commençons par la présentation de la solution du problème de l'inclusion hétérogéne d'Eshelby, suivi des différents modèles qui en sont derivés, entre autres : la solution diluée, la méthode Auto-cohérente et le modèle de Mori-Tanaka.

II.3.6.1 Modèles dérivés du problème de l'inclusion d'Eshelby

Avant de définir les différents modèles analytiques cités dans cette partie, une étape fondamentale dans la détermination des modules globaux est la solution du problème impliquant une inclusion noyée dans une phase de matrice infinie soumise à des conditions de déformation uniforme à de grandes distances de l'inclusion est expliquée. Dans le cas spécifique d'une inclusion ellipsoïdale, le principe d'inclusion équivalent d'Eshelby constitue un critère fondamental pour la détermination du champ élastique dans l'inclusion. Á partir de cette solution pour l'inclusion ellipsoïdale, de nombreux cas spéciaux tels que la sphère, le cylindre elliptique, le sphéroïde, etc., peuvent être dérivés. Le résultat d'Eshelby [Eshelby, 1957] montre que si une inclusion ellipsoïdale homogène élastique (C'est-à-dire une inclusion constituée du même matériau que la matrice) dans une matrice infinie est soumise à une déformation homogène libre ε^l , le champ de déformation résultant dans l'inclusion est uniforme et peut être décrit par :

$$\langle \varepsilon \rangle = S^E : \varepsilon^l$$
 (II.66)

Si on considère une inclusion de rigidité C_{ph} plongée dans une matrice infinie de rigidité C_m , l'expression de la matrice de localisation dans l'hétérogénéité sera :

$$A_{ph} = (I + S^E : C_m^{-1} : (C_{ph} - C_m))^{-1}$$
(II.67)

où S^E est le tenseur d'ordre 4 appelé tenseur d'Eshelby, dépendant des propriétés mécaniques de la matrice C_m et de la forme de l'inclusion.

Donc le comportement apparent est obtenu grâce à l'équation II.39 devient :

$$C_{ijkl}^{app} = (C_{ijkl})_m + \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}((C_{ijmn})_{ph} - (C_{ijmn})_m) (A_{mnkl})_{ph}$$
(II.68)

II.3.6.2 Approximation diluée

On considère un matériau constitué des hétérogénéités élastiques linéaires qui occupent des domaines de même forme (*phase* 2, caractérisée par un tenseur d'élasticité C_i), noyée dans une matrice élastique linéaire homogène (*phase* 1, caractérisée par un tenseur d'élasticité C_m). On suppose également que la fraction volumique en inclusions est suffisamment faible de telle sorte que :

$$\sum_{i=1}^{N} P_i = 1 - P_m \ll 1$$
 (II.69)

Pour simplifier ce problème, on estime la moyenne de la déformation dans chaque inclusion par celle qui s'établit dans une inclusion (*phase* 2) noyée dans une matrice soumise à une déformation macroscopique homogène E_{ij} à l'infini (Figure II.9).



Figure II.9 – Schéma d'approximation diluée

Cette définition correspond exactement au problème de l'inhomogénéité d'Eshelby. La moyenne du tenseur de localisation dans l'inclusion est donnée par :

$$A_{ph} = (I + S_{ph}^E : C_m^{-1} : (C_{ph} - C_m))^{-1}$$
(II.70)

On définie le comportement élastique homogénéisé effectif par :

$$C_{ijkl}^{app} = (C_{ijkl})_m + \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}((C_{ijmn})_{ph} - (C_{ijmn})_m) (A_{mnkl})_{ph}$$
(II.71)

Dans le cas d'un composite contenant des inclusions sphériques dispersées d'une façon aléatoire avec une fraction volumique P_i , et lorsque les constituants sont linéaires élastiques isotropes, les coefficients de compressibilité k et de cisaillement μ effectifs sont donnés par :

$$k^{dl} = k_m + P_i \frac{(k_i - k_m)(3k_m + 4\mu_m)}{(3k_i + 4\mu_m)}$$
(II.72)

$$\frac{\mu^{dl}}{\mu_m} = 1 - \frac{15P_i(1 - \frac{\mu_i}{\mu_m})(1 - \nu_m)}{7 - 5\nu_m + 2(4 - 5\nu_m)\frac{\mu_i}{\mu_m}}$$
(II.73)

avec m l'indice attribué à la matrice et i à l'inclusion.

II.3.6.3 schéma auto-cohérent

Le schéma a été introduit par [Hershey, 1954] pour les matériaux polycristallins et reformulé par [Hill, 1965] pour les matériaux comportant des inclusions ellipsoïdales. Le principe du schéma autocohérent consiste à supposer que chaque inclusion ellipsoïdale noyée dans un milieu infini possédant les caractéristiques du matériau homogénéisé recherché.



Figure II.10 – Schéma auto-cohérent.

Par conséquent, d'après l'équation II.67, le tenseur de localisation de chaque phase ph est exprimé par :

$$A_{ph} = [I + S_{ph}^{E} : (C^{AC})^{-1} : (C_{ph} - C^{AC})]^{-1}$$
(II.74)

L'estimation autocohérente du tenseur d'élasticité macroscopique s'obtient en résolvant l'équation suivante :

$$C^{AC} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} C_{ph} : [I + S_{ph}^{E} : (C^{AC})^{-1} : (C_{ph} - C^{AC})]^{-1}$$
(II.75)

Cette formule homogénéisée correspondante au schéma autocohérent est une équation implicite, elle est résolus numériquement par le calcul itératif. Pour un composite à 2 phases, avec des inclusions sphériques, le schéma autocohérent (AC) fournit les expressions implicites suivantes pour les modules effectifs de compressibilité et de cisaillement, respectivement [Aboudi, 1991] comme suit :

$$k^{AC} = k_m + P_i \frac{(k_i - k_m)(3k^{AC} + 4\mu^{AC})}{(3k_i + 4\mu^{AC})}$$
(II.76)

$$\mu^{AC} = \mu_m + P_i(\mu_i - \mu_m) \frac{15(1 - \nu^{AC})}{\mu^{AC}(7 - 5\nu^{AC}) + 2(4 - 5\nu^{AC})\mu_i}$$
(II.77)

Après quelques longues manipulations, [Christensen and Lo, 1979] et [Herve and Zaoui, 1995] ont obtenu, les modules élastiques effectifs de compressibilité et de cisaillement par :

$$k^{AC} = \frac{k_1(\mu_1 + k_2) + \mu_1 P(k_2 - k_1)}{(\mu_1 + k_2) + P(k_1 - k_2)}$$
(II.78)

$$\mu^{AC} = \mu_1 \left(1 + \frac{P}{\frac{\mu_m}{\mu_i - \mu_m} + \frac{k_m + \frac{7}{3}\mu_m}{(2k_m + \frac{8}{3}\mu_m)}}(1 - P)}\right)$$
(II.79)

II.3.6.4 Mori-Tanaka (1973)

La méthode de Mori-Tanaka ([Mori and Tanaka, 1973]; [Benveniste, 1987]) s'applique à des milieux hétérogènes constitués d'inclusions noyées dans une matrice. Cette méthode inclut certains effets d'interaction entre les inclusions.

Le principe de cette méthode consiste à considérer pour chaque famille d'inclusions une inclusion ellipsoïdale unique équivalente dans la phase matrice infinie, en supposant que cette inclusion est soumise à l'infini à un champ de déformation homogène ε_m . Ceci est illustré par la Figure II.11 qui montre que le problème à résoudre, selon cette méthode, est celui d'une seule inclusion équivalente dans un volume important V et soumis aux conditions de déformation homogène ε_m .



Figure II.11 – Schéma de Mori-Tanaka

La déformation de chaque inclusion est alors reliée à la déformation moyenne de la matrice par des "pseudo-tenseurs de localisation" T_{ph} équation II.80, solution du problème de l'hétérogénéité :

$$\varepsilon_{ph} = T_{ph} : \varepsilon_m \tag{II.80}$$

On en déduit le tenseur de localisation de chaque phase par :

$$A_{ph} = T_{ph} : \left(\sum P_{ph} T_{ph}\right)^{-1} \tag{II.81}$$

L'estimation de Mori-Tanaka du tenseur d'élasticité macroscopique aura pour expression :

$$C^{MT} = C_m + \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(C_{ph} - C_m) : T_{ph} : \left(\sum P_{ph}T_{ph}\right)^{-1}$$
(II.82)

Dans le cas particulier des inclusions sphériques noyées dans une matrice isotrope, le module de compressibilité macroscopique k^{MT} et le module de cisaillement macroscopique μ^{MT} sont définis par les relations suivantes :

$$k^{MT} = k_m + \frac{P_i(k_i - k_m)k_m}{\frac{(1 - P_i)(k_i - k_m)3k_m}{(3.k_i + 4\mu_m)} + k_m}$$
(II.83)

$$\mu^{MT} = \mu_m + \frac{P_i(\mu_i - \mu_m)\mu_m}{(1 - P_i)(\mu_i - \mu_m)\frac{6(k_m + 2\mu_m)}{5(3.k_m + 4\mu_m)} + \mu_m}$$
(II.84)

Dans le cas de particules infiniment rigides, les estimations de Mori-Tanaka coïncident avec les bornes inférieures d'Hashin-Shtrikman.

II.3.7 Modélisation analytique de la rigidité des nanocomposites

Pour expliquer les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice polymère, les modèles micromécaniques les plus populaires sont : le modèles de Mori-Tanaka [Mori and Tanaka, 1973], Halpin-Tsai [Affdl and Kardos, 1976], modèle de Hui-sheia [Hui and Shia, 1998] et le modèle de Wang et Pyrz [Wang and Pyrz, 2004]. Ces modèles considèrent généralement le rapport de forme, la fraction volumique et l'orientation des nanorenforts dans la matrice.

II.3.7.1 Modèle de Halpin-Tsai

L'équation la plus utilisée et la plus simple pour calculer les constantes élastiques d'un composite à fibres courtes unidirectionnelles est donnée par Halpin et Tsai [Affdl and Kardos, 1976] (Figure II.12). Ce modèle a été dérivé par des modèles auto-cohérents de Hermans [Chow and Hermans, 1969] et Hill [Hill, 1965].



Figure II.12 – schéma d'un composite unidirectionnel à fibres courtes

ce modèle présente la seule théorie qui donne des prédictions de toutes les constantes élastiques pour de larges gammes de fractions volumiques et de rapports de forme.

Elle peuvent être exprimées sous forme d'une courte expression facilement utilisable :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta P_i}{1 - \eta P_i}, \eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 1}$$
(II.85)

où : E_c , E_f et E_m sont les modules de Young des composites, des renforts et de la matrice, respectivement. P_i est la fraction volumique des nanocharges et ζ est un paramètre de forme dépendant de la géométrie des renforts et de la direction de chargement (Tableau II.1). Des efforts ont été faits avec un certain succès pour utiliser ce modèle pour estimer les modules élastiques des nanocomposites à renforts nanoplaquettes (Figure II.13).



Figure II.13 – Caractéristiques géométriques des renforts [Fornes and Paul, 2003].

Direction de chargement	Moudule	d'élasticité	Paramètre géométrique ζ		
Direction de chargement	Fibres	Plaquettes	Fibres	Plaquettes	
1	$E_{11} = E_{ }$	$E_{11} = E_{\parallel}$	2(l/d)	2(l/t)	
2	$E_{22} = E_{\perp}$	$E_{22} = E_{\parallel}$	2	2(l/t)	
3	$E_{33} = E_{\perp}$	$E_{33} = E_{\perp}$	2	2(l/t)	

Tableau II.1 – Des représentations pour calculer la rigidité des composites avec les renforts de fibres et de plaquettes par le modèle de Halpin-Tsai [Fornes and Paul, 2003].

II.3.7.2 Modèle de Hui-Shia

Ce modèle est développé pour prédire le module d'élasticité des composites incluant des nanocharges plaquettaires et fibrillaires alignées unidirectionnelles avec l'hypothèse de la simple liaison interfaciale entre la matrice polymère et les nanocharges. Les formules de module d'élasticité sont données par :

$$E_L = E_m \left[1 - \frac{P_i}{\xi} \right]^{-1} \tag{II.86}$$

$$E_T = E_m \left[1 - \frac{P_i}{4} \left(\frac{1}{\xi} + \frac{3}{\xi + \Lambda} \right) \right]^{-1}$$
(II.87)

avec :

$$\xi = P_i + \frac{E_m}{E_f - E_m} + 3(1 - P_i) \left[\frac{(1 - g)\zeta^2 - \frac{g}{2}}{\zeta^2 - 1} \right]$$
(II.88)

$$\Lambda = (1 - P_i) \left[\frac{3(\zeta^2 + 0.25)g - 2\zeta^2}{\zeta^2 - 1} \right]^{-1}$$
(II.89)

$$g = \begin{cases} \frac{\zeta}{(\zeta^2 - 1)^{3/2}} \left[\zeta \sqrt{\zeta^2 - 1} - \cosh^{-1} \zeta \right] & \zeta \ge 1\\ \frac{\zeta}{(1 - \zeta^2)^{3/2}} \left[-\zeta \sqrt{1 - \zeta^2} + \cos^{-1} \zeta \right] & \zeta \le 1 \end{cases}$$
(II.90)

où : ζ est le rapport d'aspect des nano-charge, $\zeta = \frac{L}{D}$ pour les nanotubes, $\zeta = \frac{L}{t}$ pour les nanoplaquettes.

II.3.7.3 Modèle de Wang-Pyrz (W-P modèle)

Pour un matériau composite composé d'une matrice isotrope et des sphéroïdes isotropes transversalement orientés, Qiu et Weng. [Qiu and Weng, 1990] et Chen et al. [Chen, 1992] ont déterminé les formules globales des modules élastiques de compressibilité et de cisaillement en utilisant la méthode de Mori-Tanaka. Wang et Pyrz. [Wang and Pyrz, 2004] ont encore donné les formules finales des deux modules effectifs isotropes comme suit :

$$k = k_{m+}k_m \frac{P_i\varphi}{1 - \varphi(1 - \alpha)} \tag{II.91}$$

$$\mu = \mu_{m+} \mu_m \frac{P_i \psi}{1 - \varphi(1 - \beta)} \tag{II.92}$$

Les expressions de φ , α, ψ et β sont données dans l'annexe. En faisant varier le rapport d'aspect, les sphéroïdes oblats peuvent être proches de la forme des plaquettes, et les sphéroïdes allongés peuvent être proches des fibres.

II.4 Estimations analytiques des propriétés thermiques[Dirrenberger, 2012]

De nombreux modèles analytiques permettent la détermination de la conductivité thermique effective λ^{eff} en fonction des conductivités thermiques des constituants et de leurs fractions volumiques.

Dans le cas d'un matériau biphasé de type matrice inclusion, de conductivités thermiques λ_1 et λ_{ph} de la matrice et de l'inclusion respectivement, les modèles les plus courament utilisés sont présentés dans ce qui suit.

II.4.1 Modèles analytiques de changement d'échelles

II.4.1.1 Problème de l'inclusion d'Eshelby

Par analogie à l'élasticité, la solution du problème d'inhomogénéité d'Eshelby constitue une platforme pour la construction des différents schémas d'estimation de la conductivité thermique effective.

II.4.1.2 Schéma des distributions diluées

Dans ce cas, la fraction volumique est considérée faible et les interactions entre les différentes hétérogénéités (phases) ne sont pas prises en compte. En conséquence, le tenseur de concentration moyen de chaque phase ph est donné par :

$$a_{ph} = < [I + (\lambda_{ph} - \lambda_1).H_{ph}]^{-1} >$$
 (II.93)

où H_i est le tenseur de HILL.

L'estimation des vecteurs de la conductivité thermique homogène sera exprimée par :

$$\lambda^{dl} = \lambda_1 + \sum_{ph=2}^{N} P_{ph}(\lambda_{ph} - \lambda_1).a_{ph}$$
(II.94)

II.4.1.3 Modèle auto-cohérent

Dans cette méthode, pour tenir compte de l'interaction entre les constituants du milieu hétérogène, on suppose que le milieu entourant chaque inclusion est un milieu infini possédant les caractéristiques du matériau homogénéisé recherché.

En supposant que le milieu équivalent soit soumis au gradient thermique homogène au contour, on obtient :

$$\langle \nabla T \rangle_{ph} = a_{ph}^{AC} \cdot E$$
 (II.95)

avec

$$a_{ph}^{AC} = < \left[I + (\lambda_{ph} - \lambda^{AC}) \cdot H_{ph}^{AC}\right]^{-1} >$$
(II.96)

l'estimation des vecteurs de la conductivité thermique homogène est exprimée par :

$$\lambda^{AC} = \lambda_1 + \sum_{ph=2}^{N} P_{ph} \left(\lambda_{ph} - \lambda_1 \right) . a_{ph}^{AC}$$
(II.97)

II.4.1.4 Schéma de Mori-Tanaka

Pour tenir compte de l'interaction des inclusions, le schéma de Mori-Tanaka [Mori and Tanaka, 1973] est utilisé. Le principe de ce schéma est de considérer l'inhomogénéité ellipsoïdale immergée dans la matrice soumise à un gradient thermique fictif G^0 .

La solution du problème de l'inhomogénéité permet d'écrire :

$$\langle \nabla T \rangle_m = G^0$$
 (II.98)

$$\langle \nabla T \rangle_{ph} = a_{ph} G^0 \tag{II.99}$$

et en prenant en compte la valeur moyenne < $\nabla T>=G,$ on obtient la relation entre G^0 et G

$$G^0 = a_{int}^{MT} G \tag{II.100}$$

avec :

$$a_{int}^{MT} = \left[\left(1 - \sum_{ph=2}^{N} P_{ph} \right) . I + \sum_{ph=2}^{N} P_{ph} . a_{ph} \right]^{-1}$$
(II.101)

Des équations II.99 et II.100, on obtient le tenseur de localisation de la phase ph comme :

$$a_{ph}^{MT} = a_{ph}.a_{int}^{MT} \tag{II.102}$$

où a_{ph}^{MT} est le tenseur de localisation de Mori-Tanaka a_{ph} est le tenseur de localisation de chaque phase a_{int}^{MT} est le tenseur de localisation de Mori-Tanaka Intermédiaire.

L'estimation des vecteurs de la conductivité thermique homogène est exprimée par :

$$\lambda^{MT} = \lambda_1 + \sum_{ph=2}^{N} P_{ph} \left(\lambda_{ph} - \lambda_1 \right) . a_{ph} \left[\left(1 - \sum_{ph=2}^{N} P_{ph} \right) . I + \sum_{ph=2}^{N} P_{ph} . a_{ph} \right]^{-1}$$
(II.103)

II.4.2 Estimations théoriques

Les estimations les plus utlisées dans la littérature, dans le domaine de la conductivité thermique, sont explicitement présentées dans ce qui suit

II.4.2.1 Estimation de Maxwell -Garnett

J.C Maxwell [Maxwell Garnett, 1904] a donné une approximation de la conductivité thermique effective d'une seule inclusion sphérique intégrée dans une matrice infinie. Sur la base de ce résultat, JC Maxwell-Garnett a proposé une extension de d-dimension à i inclusions sphériques de conductivité λ_i et de fraction volumique Pdans une matrice infinie de conductivité λ_m , en supposant aucune interaction entre les inclusions .

Ainsi, par superposition de la contribution de chaque inclusion, il en résulte :

$$\frac{\lambda^{MG} - \lambda_m}{\lambda^{MG} + (d-1)\lambda_m} = P_V^i(\frac{\lambda_i - \lambda_m}{\lambda_i + (d-1)\lambda_m})$$
(II.104)

qui peut être écrite comme suit pour d = 3

$$\lambda^{MG} = \lambda_m \frac{\lambda_i (1+2P_i) - \lambda_m (2P_i - 2)}{\lambda_m (2+P_i) + \lambda_i (1-P_i)}$$
(II.105)

et pour d = 2

$$\lambda^{MG} = \lambda_m \frac{(\lambda_i + \lambda_m) + P_i(\lambda_i - \lambda_m)}{(\lambda_m + \lambda_i) - P_i(\lambda_i - \lambda_m)}$$
(II.106)

En effet, les équations II.104 et II.105 coïncident avec les limites optimales Hashin-Shtrikman qui sont introduites dans l'annexe B.2.2. Comme l'estimation de Maxwell-Garnett ne tient pas compte de l'interaction entre les particules, sa validité est limitée à de petites fractions volumiques.

II.4.2.2 Modèle auto-cohérent de Bruggeman

Bruggeman a proposé dans [Bruggeman, 1935] un modèle auto-cohérent destiné à déterminer la conductivité effective λ^{HC} sur un support constitué de n particules sphériques de différentes conductivités λ^j et de j volume fractions volumiques P_j :

$$\sum_{ph=1}^{N} P_{ph} \frac{\lambda_{ph} - \lambda^{AC}}{\lambda_{ph} + (d-1)\lambda^{AC}} = 0$$
(II.107)

Dans le cas d'un matériau biphasé à d dimensions, la solution de l'équation II.107 sera :

$$\lambda^{AC} = \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4(d-1)\lambda_1\lambda_2}}{2(d-1)}$$
(II.108)

avec

$$\alpha = \lambda_1 (d.P_1 - 1) + \lambda_2 (d.P_2 - 1)$$
(II.109)

L'équation auto-cohérente a été étendue au cas à d dimensions d'une distribution d'inclusions sphériques de conductivités λ_i et de fractions volumiques P_i diluées dans une matrice de conductivité λ_m :

$$\frac{P_i(\lambda_i - \lambda^{AC})}{d.\lambda^{AC}} + \frac{(1 - P_i)(\lambda_m - \lambda^{AC})}{\lambda_m + (d - 1)\lambda^{AC}} = 0$$
(II.110)

Comme toutes les phases sont traitées de manière identique dans cette estimation auto-cohérente, son utilisation pour les composites fortement contrastés n'est pas recommandée.

Pour le cas d'un matériau biphasé à deux dimensions, le modèle auto-cohérent est solution de l'équation :

$$\frac{\lambda_m - \lambda^{AC}}{\lambda_m + 2\lambda^{AC}} P_m + \frac{\lambda_i - \lambda^{AC}}{\lambda_i + 2\lambda^{AC}} P_i = 0$$
(II.111)

II.4.2.3 Modèle de Woodside

Pour les matériaux hététrogènes triphasés, Woodside et Messmer. [Woodside and Messmer, 1961] ont proposé un modèle nquadratique parallèlez (QP) pour déterminer la conductivité effective :

$$\lambda_W = \lambda_m^{\frac{1}{2}} P_m + \lambda_1^{\frac{1}{2}} P_1 + \lambda_2^{\frac{1}{2}} P_2 \tag{II.112}$$

II.5 Synthèse

Le but de ce chapitre est de recenser les différents principes d'homogénéisation. La notion de volume élémentaire représentatif est introduite, nous nous sommes aussi attardés sur les conditions aux limites dans le cadre de l'homogénéisation. Les modèles analytiques utilisés dans le cadre de l'homogénéisation des nanocomposites et des matériaux composites multi-phasiques ont aussi été recensés dans ce chapitre. Cette synthèse bibliographique sera utilisée à bon escient dans les deux prochains chapitres de cette thèse.

Chapitre III

Modélisation numérique du comportement mécanique des nanocomposites Polymère/Argile

Résumé

Ce chapitre vise à décrire la méthodologie de l'homogénéisation numérique pour déterminer les propriétés élastiques effectives d'un nanocomposite Polypropylène / Argile (PP/Argile). On se base sur trois étapes nécessaires : la description de la microstructure du nanaocomposite, le maillage de la microstructure en deux dimensions (2D) et les calculs numériques. Cette partie est consacrée aux microstructures virtuelles biphasiques, comportant une seule forme de particules distribuées et orientées aléatoirement dans une matrice. Pour prendre en compte l'effet de la forme des particules sur les propriétés élastique effectives, quatre différents rapports de forme ζ sont traités, $\zeta = 5$, $\zeta = 10$, $\zeta = 20$ et $\zeta = 40$. La fraction volumique est un autre paramètre important qui a une influence directe sur le comportement élastique effectif. Dans ce travail, trois fractions volumiques sont utilisées à savoir P=4.5%, P=6% et P=10%.

Dans ce chapitre, l'effet de répartition, du rapport d'aspect, le nombre des particules et aussi le type de conditions aux limites sur les propriétés élastiques effectives du nanocomposite PP/Argile est présenté. La taille du volume élémentaire représentatif VER des microstructures et leurs propriétés élastiques effectives sont comparées et liées au nombre de particules. L'ensemble des résultats des modules élastiques effectifs estimés par simulation est confronté à celui obtenu par les modèles analytiques et les données expérimentales issues de la littérature.

Sommaire

III.1 Objectif	71
III.2 Présentation du nanocomposite	71
III.2.1 Préparation des échantillons du nanocomposite	71
III.2.1.1 Propriétés des matériaux	73
III.2.2 Génération de de la Morphologie du nanocomposite	73
III.2.3 Maillage de la microstructure	76
III.3 Propriétés élastiques effectives	78
III.4 Validation de l'approche numérique	87
III.4.1 Prédiction numérique du module d'élasticité des nanocom-	
$posites \ldots \ldots$	87
III.5 Synthèse	90

III.1 Objectif

Dans ce chapitre, une étude des propriétés mécaniques d'un nanocomposite NPA est développée en utilisant une technique d'homogénéisation numérique. Nous simulons le comportement du nanocomposite en créant et en analysant des VERs. Dans cette étude, nous utilisons des données expérimentales issues de la littérature [Dong and Bhattacharyya, 2010].

III.2 Présentation du nanocomposite

Le matériau considéré dans la présente étude est un nanocomposite à matrice de propylène PP renforcée par des nanoplaquettes d'argile. Les propriétés de ce dernier sont utilisées afin de mener une étude numérique par la méthode des EF. Pour ce faire, une connaissance détaillée de la microstructure de ce matériau est requise, les détails des propriétés mécaniques et microstructurales de ce matériau sont disponible dans [Dong and Bhattacharyya, 2010].

III.2.1 Préparation des échantillons du nanocomposite

Expérimentalement, les échantillons des nanocomposites peuvent être analysée suivant deux techniques, la première étant la diffraction des rayons X (DRX) et la seconde par le biais d'un microscope électronique en transmission (MET) (voir l'Annexe). La Figure III.1 montre une éprouvette de traction de type altère, et donne les détails de préparation d'un échantillon pour les observations des microstructures du nanocomposite PP/MMT en vue de mieux cerner la distribution des nano plaquettes d'argile [Dong and Bhattacharyya, 2010].



Figure III.1 – Procédure de préparation d'un échantillon d'observation à partir d'une éprouvette de traction [Dong and Bhattacharyya, 2010]

Dans un premier temps une portion d'échantillon (B) est prise de l'aire centrale de l'éprouvette de traction (A). Alors, les surfaces supérieure et inférieure de l'échantillon (B) sont supprimées pour garder une portion (C) comme un échantillon représentatif du nanocomposite pour la procédure MET. Finalement, la portion (C) est découpée au niveau de la partie supérieure pour préparer l'échantillon final. La Figure III.2 montre les mirostructures du nanocomposite PP/MMT obtenues par le MET. Il est clair que la coexistence (intercalée et exfoliée) est visible à partir d'une fraction massique des nano-argiles de 5%. Alors que l'augmentation du nombre de plaquettes empilées fait que l'empilement devient inévitablement plus épais pour des fractions massiques plus élevées de 8% et 10%, comme illustré sur les Figures III.2.c et III.2.d.



Figure III.2 – Microstructures du nanocomposite PP/MMT obtenues par le MET pour différentes fractions massiques :(a) 3%, (b) 5%, (c) 8% et (d) 10% [Dong and Bhattacharyya, 2010]

III.2.1.1 Propriétés des matériaux

Dans tous les calculs, nous supposons que la matrice et les particules d'argile sont isotropes et sont linéairement élastiques. En plus, on suppose que les particules sont parfaitement liées à la matrice, cela signifie que l'interface n'est pas prise en considération. Les modules de compressibilité (k_m, k_i) et de cisaillement (μ_m, μ_i) de la matrice et des particules d'argile du nanocomposite biphasé à deux dimensions sont exprimés en fonction des modules d'Young E et du coefficient de Poisson ν des deux phases par :

$$k_j = \frac{E_j}{2(1+\nu_j)(1-2\nu_j)}$$
, $\mu_j = \frac{E_j}{2(1+\nu_j)}$, $j = m, i$ (III.1)

Les propriétés physiques, le module de Young E, le coefficient de Poisson ν , le module de compressibilité k et le module de cisaillement μ de la matrice et des particules d'argile utilisés dans les simulations numériques, sont donnés dans le Tableau III.1.

	ν	E(MPa)	k(MPa)	$\mu (MPa)$	$\omega(g/cm^3)$
Matrice (PP)	0.35	1760	2173	652	0.9
Particules d'argile (MMT)	0.26	43800	39931	19167	1.8

Tableau III.1 – Propriétés physiques de nanocomposites (PP/MMT) selon [Kim et al., 2007] et [Sheng et al., 2004].

III.2.2 Génération de la Morphologie du nanocomposite

À partir des observations citées préalablement, des morphologies semblables ont été reconstruites numériquement en utilisant un algorithme mis en oeuvre dans le logiciel Matlab basé sur le processus aléatoire de Poisson, comme le montre la Figure III.3.b.



Figure III.3 – Exemple de microstructure du nanocomposite(PP/MMT) étudiée : (a) Région représentative originale d'une image réelle obtenue selon [Dong and Bhattacharyya, 2010], (b) Microstructure virtuelle

L'idée consiste à intégrer des points de façon aléatoire dans un plan 2D selon une loi de Poisson, ces points représentent le centre M_i de chaque nanoplaquette comme illustré dans la Figure III.4.a. La Figure III.4.b montre un exemple de modèle géométrique généré à l'aide de cet outil. Dans cet algorithme, la position d'une première particule est tirée aléatoirement. La particule est considérée comme un rectangle de rapport de forme $\zeta = l/t$, où l et t sont respectivement la longueur et l'épaisseur de la particule. La position de la deuxième particule est ensuite générée aléatoirement. Des boucles de vérification permettent de confirmer que la seconde particule n'entre pas en contact avec la première en imposant une distance de répulsion d. Les particules suivantes sont ajoutées en suivant la même méthode jusqu'à atteindre la fraction volumique désirée comme le montre l'organigramme présenté dans la Figure III.4.c.



Figure III.4 – Génération de microstructures du nanocomposite (PP/MMT) étudiées : (a) Les centres aléatoires de poisson ,(b) Microstructure virtuelle et (c) Organigramme de l'algorithme

Dans cette étude, la fraction volumique maximale des nanoplaquettes d'argile ne dépasse pas 10%. Nous avons considéré que la *phase* 2 est une matrice englobant la *phase* 1 représentant des plaquettes d'argile, avec :

$$P_1 = P \tag{III.2}$$

 et

$$P_2 = 1 - P \tag{III.3}$$

 P_1 et P_2 sont les fractions volumiques de la *phase* 1 et la *phase* 2. Les morphologies des plaquettes d'argile de montmorillonite (MMT) sont réalisées avec différentes valeurs de rapports d'aspect : $\zeta = 5$, $\zeta = 10$, $\zeta = 20$ et $\zeta = 40$, intégrées dans la matrice avec différentes fractions volumiques : P = 4.5%, P = 6% et P = 10% (Figures III.5 et III.6).



Figure III.5 – Exemples de microstructures étudiées pour une fraction volumique P=6% et un rapport de forme $\zeta=20$: (a) 30 nanoplaquettes, (b) 50 nanoplaquettes et (c) 100 nanoplaquettes



Figure III.6 – Exemples de microstructures étudiées pour une fraction volumique P=10% et un rapport de forme $\zeta=40$: (a) 30 nanoplaquettes, (b) 50 nanoplaquettes et (c) 100 nanoplaquettes

Il doit être également noté que pour établir une caractérisation réaliste du comportement des nanocomposites polymère/argile, il est impératif de prendre en considération certains paramètres clés : le nombre de couches de silicate par agrégat, l'espacement entre les nanoplaquettes, les propriétés élastiques et la fraction volumique de l'interphase.

III.2.3 Maillage de la microstructure

Dans cette étude, une technique de discrétisation uniforme des microstructures appelée méthode des éléments multiphasés développée par Lippman et al. [Lippmann et al., 1997] est utilisée. Cette méthode a été largement utilisée pour le maillage des images réelles et virtuelles par plusieurs auteurs dont [Kanit et al., 2003], [Khdir et al., 2013], [El-Moumen et al., 2013] et [Kaddouri et al., 2016]. Elle consiste à superposer une grille de maillage régulière, (Figure III.7.a) sur l'image de la microstructure étudiée, (Figure III.7.b). La microstructure obtenue (Figure III.7.c) est utilisée pour attribuer la propriété de la phase propre à chaque point d'intégration de ce maillage régulier en fonction de la couleur du pixel sous-jacent. Il est à noter que l'élément utilisé ici est un élément fini quadratique à 8 neouds avec 9 points d'intégration.



Figure III.7 – (a) Maillage régulier de densité 100x100, (b) microstructure à 100 nanoplaquettes, P = 10% et $\zeta = 40$ et (c) Microstructure maillée avec 250000 EF.

La détermination des propriétés apparentes avec une bonne précision nécessite une densité du maillage optimale, celle ci est définie comme étant le nombre d'éléments finis nécessaire pour mailler une microstructure (VER) du nanocomposite. Dans ce but, une microstructure spécifique en particules d'argile aléatoires est considérée. Le nombre et la géométrie des particules de la microstructure sont inchangés, mais différentes résolutions de maillage sont utilisées. La Figure III.8 montre les résultats de calcul des propriétés élastiques macroscopiques en fonction du nombre d'éléments finis utilisés pour chaque résolution de maillage. Le nombre de neouds augmente de 341 (maillage contient 100 éléments), à 251001, (maillage contient 250000 éléments), en gardant la même image contenant 100 particules occupant 10% de la surface totale.



Figure III.8 – Évolution du coefficient de compressibilité k en fonction de la densité de maillage

L'évolution du module de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre d'éléments finis sont présentés dans le Tableau III.2.

Taille	25^{2}	45^{2}	60^{2}	90^{2}	200^{2}	300^{2}	400^{2}	500^{2}
$K^{app}(MPa)$	2592	2551	2523	2500	2489	2470	2469	2468

Tableau III.2 – Résultats de calcul du module de compressibilité macroscopique pour le nombre d'éléments finis choisi

Il est clair que le nombre d' EFs qui assure la convergence globale des propriétés effectives et autour de 90000 éléments. Avec cette densité de maillage on atteint une précision de 1%. Dans la suite de nos calculs, nous considérons cette densité avec les deux types de conditions aux limites.

III.3 Propriétés élastiques effectives

Dans cette partie, les fluctuations des propriétés mécaniques macroscopiques de nanocomposites sont étudiées. Pour des propriétés constitutives et une fraction volumique données, plusieurs tailles du volume, nommées réalisations, ont été créées pour les microstructures de nanocomposite à particules d'argile exfoliées/intercalées. L'ensemble des volumes élémentaires est caractérisé par deux grandeurs : la taille du volume élémentaire N (nombre de particules) et le nombre de réalisations par chaque volume élémentaire n. La Figure III.9 montre un exemple des différentes réalisations dans chaque volume, ces volumes sont différenciés au niveau de la distribution des particules.



Figure III.9 – Exemples de réalisations n envisagées pour étudier l'effet de la distribution des particules pour un rapport d'aspect de $\zeta = 40$ et une fraction volumique de P = 10%: (a) N = 30, (b) N = 50 et (c) N = 100 nanoplaquettes

Le nombre de réalisations n_r considéré pour chaque taille de volume contenant N particules, est donné dans le Tableau III.3.

N	10	30	50	100	150	200
n_r	100	60	50	40	30	20

Tableau III.3 – Nombre de réalisations utilisées pour chaque nombre fixe de nanoplaquettes.

On note que pour les petits volumes, un nombre important de réalisations est nécessaire pour obtenir une convergence acceptable. Au contraire pour les grands volumes, quelques réalisations sont suffisantes pour représenter la totalité du VER. Le coefficient de compression apparent k^{app} et le coefficient de cisaillement apparent μ^{app} sont déterminés pour chaque réalisation avec deux types de conditions aux limites, les conditions de déformations homogènes au contour (KUBC) et les conditions de périodicité (PBC). L'ensemble des résultats obtenus pour les propriétés apparentes et effectives du nanocomposite (PP/MMT) en fonction de la taille du volume (ou d'une façon équivalente le nombre des particules d'argile N) de chaque fraction volumique et pour différents rapport de forme sont présentés dans les Figures III.11 à III.15.

Il apparaît que pour les deux conditions aux limites périodiques (PBC) et déformations homogènes au contour (KUBC), l'erreur diminue quand le nombre de particules augmente, et tend vers zéro pour les grands volumes. Donc une réalisation pour des volumes plus grands que le VER est suffisante pour décrire le comportement élastique effective du nanocomposite.

Il apparaît également aussi que la distribution des particules n'a pas une influence sur les propriétés élastiques des volumes plus grands que 50 particules pour différents rapports d'aspect. Dans nos résultats, la taille du VER typique est de l'ordre de 100 plaquettes. Les mêmes résultats sont montrés par [Spencer et al., 2008] pour des nanocomposites aléatoires renforcés par des nanoplaquettes d'argile. Il faut noter que cette taille est suffisante pour donner une bonne représentation statistique du matériau nanocomposite [Hbaieb et al., 2007].



— Propriétés élastiques pour la fraction volumique P = 4.5%

Figure III.10 – Coefficient de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre de particules pour / P = 4,5%



Figure III.11 – Coefficient de cisaillement apparent μ^{app} en fonction du nombre de particules pour P = 4,5%

— Propriétés élastiques pour la fraction volumique P = 6%



Figure III.12 – Coefficient de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre de particules pour P = 6%



Figure III.13 – Coefficient de cisaillement apparent μ^{app} en fonction du nombre de particules pour P = 6%

— Propriétés élastiques pour la fraction volumique P = 10%



Figure III.14 – Coefficient de compressibilité apparent k^{app} en fonction du nombre de particules pour P = 10%



Figure III.15 – Coefficient de cisaillement apparent μ^{app} en fonction du nombre de particules pour P=10%

Les résultats de simulation numérique de k^{eff} et μ^{eff} trouvés pour les grandes tailles de volume pour chaque valeur de rapport de forme, sont listés dans les Tableaux III.4, III.5, III.6 et III.7, et comparés à ceux obtenus par les méthodes analytiques telles que les bornes de *Voigt et Reuss (V et R)*, les bornes de *Hashin-Shtrinkman (HS⁺ et HS⁻)* et l'estimation *auto-cohérente généralisée(GSC)*.

ζ	P(%)	Propriété	R	HS^-	GSC	$\varepsilon_r(\%)$	FES	HS^+	V
	4.5	k^{eff}	2269	2296	2296	2.31	2349	2805	3872
		μ^{eff}	681	699	699	3	720	961	1485
5	6	k^{eff}	2304	2340	2340	2.95	2409	3023	4438
0	0	μ^{eff}	692	716	716	4.33	747	1068	1763
	10	k^{eff}	2400	2463	2463	4.55	2575	3629	8949
	10	μ^{eff}	722	763	764	6.15	811	1365	2503

Tableau III.4 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 5$. L'erreur est calculée entre GSC et les résultats de simulations numériques.

ζ	P(%)	Propriété	R	HS^-	GSC	$\varepsilon_r(\%)$	FES	HS^+	V
	15	k^{eff}	2270	2296	2296	4.18	2392	2805	3872
	4.0	μ^{eff}	681	699	699	5.72	739	961	1485
10	6	k^{eff}	2304	2340	2340	6.07	2482	3023	4438
10	0	μ^{eff}	692	716	716	8.80	779	1068	1763
	10 -	k^{eff}	2400	2463	2463	8.97	2684	3629	8949
		μ^{eff}	722	763	764	14.67	873	1365	2503

Tableau III.5 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 10$. L'erreur est calculée entre GSC et les résultats de simulations numériques

ζ	P(%)	Propriété	R	HS^-	GSC	$\varepsilon_r(\%)$	FES	HS^+	V
	15	k^{eff}	2270	2296	2296	7.01	2457	2805	3872
	4.0	μ^{eff}	681	699	699	9.16	763	961	1485
20	6	k^{eff}	2304	2340	2340	8.80	2546	3023	4438
20	0	μ^{eff}	692	716	716	12.99	809	1068	1763
	10	k^{eff}	2400	2463	2463	12.51	3629	3629	8949
	10	μ^{eff}	722	763	764	17.28	896	1365	2503

Tableau III.6 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 20$. L'erreur est calculée entre GSC et les résultats de simulations numériques.

ζ	P(%)	Propriété	R	HS^-	GSC	$\varepsilon_r(\%)$	FES	HS^+	V
	4.5	k^{eff}	2270	2296	2296	10.19	2530	2805	3872
		μ^{eff}	681	699	699	13.45	793	961	1485
40	6	k^{eff}	2304	2340	2340	12.65	2636	3023	4438
40	0	μ^{eff}	692	716	716	15.92	830	1068	1763
	10	k^{eff}	2400	2463	2463	18.51	2919	3629	8949
	10	μ^{eff}	722	763	764	18.46	905	1365	2503

Tableau III.7 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 40$. L'erreur est calculée entre GSC et les résultats de simulations numériques.

On constate que les différents valeurs de simulations de chaque rapport de forme sont bien situés entre les bornes de HS.

Dans le cas de faibles rapports de forme $\zeta = 5$, il apparaît clairement que les estimations fournies par les schémas d'approximation sont très proches aux résultats de simulation par EF. Pour un rapport de forme plus grand que 5, un écart commence à croître entre les résultats numériques et les résultats analytiques. L'estimation Auto-Cohérente a surestimé légèrement les propriétés élastiques des nanocomposites. L'erreur augmente à 18% pour un rapport de forme de 40 avec une fraction volumique de 10%. Les Figures III.16 à III.21, illustrent un exemple des microstructures de nanocomposites sollicitées une première fois à la déformation uniforme (KUBC) et une deuxième fois à la déformation périodique (PBC), pour calculer le module de compressibilité et le module de cisaillement. Ces Figures montrent la distribution locale des modules élastiques ainsi que la déformation macroscopique des microstructures par apport à l'état initial de la géométrie.



Figure III.16 – Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation uniforme KUBC pour le cas P = 4.5% et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement



Figure III.17 – Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation périodique PBC pour le cas P = 4.5% et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement



Figure III.18 – Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation uniforme KUBC pour le cas P = 6% et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement



Figure III.19 – Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation périodique PBC pour le cas P = 6% et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement



Figure III.20 – Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation uniforme KUBC pour le cas P = 10% et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement



Figure III.21 – Exemple de mirostructures sollicitée à la déformation périodique PBC pour le cas P = 10% et $\zeta = 40$: (a) Traction, (b) Cisaillement

III.4 Validation de l'approche numérique

L'objectif de cette section est de présenter une confrontation entre les résultats numériques, analytiques et expérimentaux des modules élastiques effectifs.

Puisque la fraction volumique est un paramètre très important, il est nécessaire d'établir une relation quantitative entre le la fraction massique et la fraction volumique, pour comparer correctement les résultats des simulations avec ceux des données expérimentales. La fraction volumique est déterminée à partir de la densité de la matrice ρ_2 , la fraction massique et la densité des particules d'argile (ρ_1, ω_1) comme suit :

$$P_{1} = \frac{\frac{\omega_{1}}{\rho_{1}}}{\frac{\omega_{1}}{\rho_{1}} + \frac{1 - \omega_{1}}{\rho_{2}}}$$
(III.4)

Les résultats numériques sont obtenus en utilisant la technique d'homogénéisation et celle analytique par l'ensemble des modèles micromécaniques. Les modèles micromécaniques les plus importants sont les bornes de VR, HS et le modèle de HT. Le modèle de HT prend généralement en considération la fraction volumique et le rapport d'aspect de particules à l'intérieur de la matrice. Le Tableau III.8 présente les valeurs du module d'élasticité expérimental, en fonction de la fraction massique des particules, d'après la littérature [Dong and Bhattacharyya, 2010].

ω_f	P	ζ	$E^{Experimental}$ (MPa)
0	0	0	1760
0.03	0.015	10	1790
0.05	0.026	$5 < \zeta < 10$	2043
0.085	0.042	$\simeq 5$	2131
0.1	0.053	<5	2097

Tableau III.8 – Valeurs du module d'élasticité expérimental de nanocomposites PP/MMT [Dong and Bhattacharyya, 2010].

III.4.1 Prédiction numérique du module d'élasticité des nanocomposites

La même méthodologie utilisée dans la dernière section d'homogénéisation numérique des deux modules de compressibilité et de cisaillement est utilisée dans cette partie pour déterminer le module d'élasticité. Les deux modules numériques de compressibilité et de cisaillement sont déterminées pour différentes fractions volumiques et pour différents rapport d'aspects des particules d'argile. Le module d'élasticité et le coefficient de poisson effectifs des nanocomposites PP/MMT sont calculés selon les relations d'isotropie en 2D indiquées par[Miller, 1969].

$$E^{eff} = \frac{4}{\frac{1}{k^{eff}} + \frac{1}{\mu^{eff}}} \qquad \nu^{eff} = \frac{k^{eff} - \mu^{eff}}{k^{eff} + \mu^{eff}}$$
(III.5)

riques obtenu et leur confrontation aux résultats des modèles micromécaniques.

Les Tableaux III.9, III.10, III.11 et III.12, présentent l'ensemble des résultats numé-

ζ	P(%) -	E^{eff} (MPa)								
		R	HS^-	FES	$\varepsilon_r(\%)$	HT	HS^+	V		
	4.5	1840	2143	2205	1.5	2165	2863	3854		
5	6	1868	2192	2280	1.13	2306	3157	4552		
	10	1984	2329	2467	8.73	2703	3967	6414		

Tableau III.9 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 5$. L'erreur est calculée entre le modéle de (HT) et les résultats de simulations numériques.

ζ	P(%) -	E^{eff} (MPa)								
		R	HS^{-}	FES	$\varepsilon_r(\%)$	HT	HS^+	V		
	4.5	1840	2143	2257	5.92	2399	2863	3854		
10	6	1868	2192	2371	9.54	2621	3157	4552		
	10	1984	2329	2605	19.6	3240	3967	6414		

Tableau III.10 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 10$. L'erreur est calculée entre le modéle de (HT) et les résultats de simulations numériques.

ζ	P(%	E^{eff} (MPa)							
		R	HS^-	FES	$\varepsilon_r(\%)$	HT	HS^+	V	
20	4.5	1840	2143	2328	14.25	2715	2863	3854	
	6	1868	2192	2455	19.38	3045	3157	4552	
	10	1984	2329	2738	30.74	3953	3967	6414	

Tableau III.11 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 20$. L'erreur est calculée entre le modéle de (HT) et les résultats de simulations numériques.

ζ	P(%)	E^{eff} (MPa)							
		R	HS^-	FES	$\varepsilon_r(\%)$	HT	HS^+	V	
	4.5	1840	2143	2416	20.94	3056	2863	3854	
40	6	1868	2192	2526	27.88	3498	3157	4552	
	10	1984	2329	2763	41.28	4705	3967	6414	

Tableau III.12 – Comparaison entre les résultats numériques et les différents modèles analytiques pour $\zeta = 40$. L'erreur est calculée entre le modéle de (HT) et les résultats de simulations numériques.

La Figure III.22 illustre une comparaison entre les résultats obtenus par simulation numérique pour différents rapports de forme ($\zeta = 5$ à $\zeta = 40$) et les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature [Dong and Bhattacharyya, 2010]. Pour de faibles fractions volumiques, nous pouvons constater que les résultats obtenus concordent bien avec les résultats expérimentales et que le rapport de forme ne joue pas un grand rôle dans cette variation. Au delà d'une fraction volumique de 4% de renforcement, nous pouvons constater une divergence des résultats numériques relativement à l'expérimental. Cette divergence est d'autant plus grande quand la fraction volumique des nanoplaquettes augmente. Ceci peut être dû à l'empilement des plaquettes d'argile qui contribue à la création des agrégats et de ce fait une baisse du module élastique, voir [Hbaieb et al., 2007].



Figure III.22 – Résultats de calcul de module d'élasticité : Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques

Comme représenté sur la Figure III.23, le modèle de HT surestime le module d'élasticité comparativement aux résultats obtenus par simulation numériques ce qui peut être justifié par la prise en compte du cas unidirectionnelle (UD) pour ce modèle où les renforts sont dispersés suivant la direction de sollicitation ce qui donne naturellement des propriétés élastiques supérieurs. Dans le cas des petits rapports d'aspect $\zeta = 5$ à $\zeta = 10$, le modèle HT donne une prédiction raisonnable du module d'élasticité. Les résultats du modèle de HT sont bien situés entre les deux bornes supérieure et inférieure du HS, mais dans le cas d'un rapport élevé $\zeta = 40$, les résultats divergent en dehors les bornes du HS.



Figure III.23 – Résultats de calcul du module d'élasticité : Confrontation des résultats expérimentaux, numériques et analytiques

III.5 Synthèse

Dans ce chapitre nous avons présenté une confrontation entre les résultats numériques, expérimentales et analytiques des échantillons représentant des nanocomposites PP/Argile. L'homogénéisation numérique est traité par la méthode des éléments finis basée sur le VER et comparée aux modèles analytiques classiques et aux données expérimentales. Plusieurs micorstructures du nanocomposite PP/Argile ont été créées en fonction du rapport d'aspect de particules allant de $\zeta = 5$ à $\zeta = 40$ pour différentes fractions volumiques. Le maillage des micorstructures est obtenu en utilisant la méthode des éléments multi-phasés.

La validité des résultats obtenus repose principalement sur l'hypothèse selon laquelle les micorstructures sont statistiquement représentatives et que le nombre d'éléments utilisés est suffisant pour obtenir une bonne convergence des propriétés macroscopiques. Ces conditions ont été réalisées en étudiant la densité du maillage. Il semble qu'il y a une petite différence ($\varepsilon_r = 0,01\%$) entre les résultats obtenus pour les différentes micorstructures. Deux conditions aux limites différentes, les conditions de déformations homogènes au contour (KUBC) et les conditions de périodicité (PBC) ont été imposées afin d'évaluer l'effet de ces conditions sur les microstructures de nanocomposites PP/Argile. Il apparaît que les propriétés globales calculées sur le volume contenant 50 particules sont indépendantes des conditions aux limites. L'influence de la forme a été mise en évidence par la comparaison des résultats numériques effectuées sur les micorstructures à différents rapports d'aspect. Il apparaît que le rapport d'aspect a une grande influence sur les module d'élasticité, surtout dans le cas des fractions volumiques de nanoplaquettes élevées.

La confrontation des résultats numériques à ceux de certains modèles analytiques utilisés (comme les bornes de VR et HS et le modèle de HT et des approches expérimentales est présentée. Globalement, dans le cas des petites fractions volumiques et des petits rapports de forme, tous les modèles analytiques fournissent de bonnes approximations pour les différentes configurations étudiées. Mais, lorsque le rapport d'aspect et/ou les fractions volumiques des particules deviennent importants, les bornes de VR et le modèle de HT divergent par rapport aux résultats expérimentaux et les résultats de simulation par éléments finis. Cette étude montre que les modèles analytiques peuvent estimer correctement les propriétés mécaniques effectives de nanocomposites à base d'argile PP/Argile, sauf les cas des grandes fractions volumiques et les rapports d'aspect supérieurs à $\zeta = 10$.

Chapitre IV

Modélisation des propriétés thermiques d'un composite hybride

Résumé

Dans ce chapitre, nous proposons une approche originale permettant de coupler la technique de mise en oeuvre par le procédé RTM (Resin Transfer Molding) et la détermination des propriétés thermiques effectives d'un composite stratifié (Carbone/Époxy) chargé par des particules métalliques et céramiques. Cette approche est basée sur trois étapes principales,(i) une simulation numérique de l'écoulement et de la filtration des suspensions, (ii) une optimisation du procédé et (iii) une évaluation des propriétés thermiques effectives du composite. La technique d'homogénéisation numériques avec une méthode par éléments finis est utilisée pour explorer le potentiel des particules sphériques afin d'améliorer la conductivité thermique du composite stratifié (Carbone/Époxy).

Les résultats ont montré que l'incorporation de particules métalliques ou céramiques au composite stratifié conduit à une augmentation importante de leur conductivité thermique macroscopique. Cette approche a conduit à proposer un modèle thermique qui prédit la conductivité thermique du composite sur la base des caractéristiques de la microstructure tel que le rapport d'aspect et la fraction volumique des particules.
Sommaire

IV.1 Obje	ectif
IV.2 Mod	élisation de l'écoulement et de la filtration des sus-
pens	ions
IV.2.1	Modélisation de filtration de suspension 95
	IV.2.1.1 Écoulement dans les milieux fibreux 95
	IV.2.1.2 Dynamique de la masse des particules 96
	IV.2.1.3 Modélisation de la filtration
IV.2.2	Lois de comportement des matériaux
IV.3 Couj	plage numérique écoulement et filtration 98
IV.3.1	Conditions initiales et aux limites
IV.3.2	Simulation et optimisation de l'injection
IV.4 Résu	lltats de la simulation de l'injection des suspensions
char	$ m g\acute{e}es$
IV.5 App	roche d'homogénéisation numérique
IV.5.1	Représentation de la microstructure 102
IV.5.2	Comportement thermique des matériaux 103
IV.5.3	Maillage 3D des microstructures 103
IV.5.4	Estimation de la conductivité thermique effective 105
	IV.5.4.1 Calcul en conduction thermique 105
IV.5.5	Homogénéisation numérique
	${\rm IV.5.5.1} {\rm Conductivit\acute{e}\ thermique\ du\ composite\ Carbone/Epoxy10}$
IV.5.6	Conductivité thermique du composite chargé en particules 107
IV.5.7	Modélisation mathématique
IV.6 Synt	hèse

IV.1 Objectif

Dans ce chapitre, une approche originale est proposée pour associer le procédé d'élaboration du composite par la technique RTM aux propriétés thermiques effectives. Cette approche repose sur trois étapes principales :

- Une simulation numérique de l'écoulement et de la filtration des suspensions.
- Une optimisation du procédé.
- Une évaluation des propriétés thermiques effectives du composite produit.

La première étape prédit la distribution finale des particules dans le composite, la deuxième étape est proposée pour optimiser la distribution des particules et l'étape finale détermine les propriétés thermiques effectives du composite. La Figure IV.1 montre les étapes principales de l'approche POP (Process-Optimization-Properties) qui consiste à relier le procédé de moulage par transfert de résine et les propriétés thermiques effectives du composite chargé en particules.



Figure IV.1 – Les trois principales étapes de l'approche, processus, optimisation et propriétés

Ce travail fait partie d'une approche globale d'optimisation structurale en termes de conductivité thermique des composites à double renfort (Fibre + Particules), en se basant sur les résultats des simulations de la répartition des particules obtenus dans les travaux de [Haji and Saouab, 2015]. La conductivité thermique effective d'un composite (Carbone/Epoxy) chargé en particules métalliques et céramiques est étudiée. Une analyse par éléments finis est réalisée afin de connaître la relation entre la conductivité thermique effective du composite et les paramètres de la microstructure. Une modélisation tridimensionnelle est utilisée pour simuler la microstructure du matériau composite avec différentes valeurs de conductivité thermique des particules pour une fraction volumique de 10%.

IV.2 Modélisation de l'écoulement et de la filtration des suspensions

Une simulation numérique de l'écoulement de la suspension (résine/particules) à travers un milieu fibreux prenant en compte la double échelle de porosité dans le procédé RTM est utilisée. Pendant l'écoulement, une forte interaction entre le mouvement des particules et l'écoulement du fluide s'effectue à la paroi du milieu poreux. Le couplage de Stokes-Darcy est utilisé pour décrire l'écoulement de la résine. Un modèle de fluide pour décrire le flux de suspension, un modèle de filtration pour décrire la capture de particules et un modèle solide pour la dynamique des particules de masse ont été utilisés. Le modèle solide est également utilisé pour identifier la rétention des particules.

IV.2.1 Modélisation de filtration de suspension

IV.2.1.1 Écoulement dans les milieux fibreux

Dans le procédé RTM, on utilise fréquemment des renforts textiles avec des préformes de fibres de haute densité pour améliorer les propriétés mécaniques des composites. Au niveau de la microstructure de ces tissus, on retrouve deux types de pores de tailles différentes : un micro-pore qui est un petit espace entre les filaments individuels des fibres, et un macro-pore qui est un grand espace ouvert entre les fibres. La modélisation de l'écoulement repose sur l'emploi de la loi de Darcy dans les micropores et sur l'équation de Stokes dans les macrospores [Phelan and Wise, 1996], [Lekakou et al., 2006].

$$U = \frac{K}{\mu} \nabla P \tag{IV.1}$$

$$-\nabla P + \mu \nabla^2 U + \rho g = 0 \tag{IV.2}$$

Où : P, U, K, g, ρ et μ sont respectivement la pression, la vitesse, la perméabilité du milieu, l'intensité de la pesanteur, la densité du fluide et la viscosité de la suspension. Ces deux équations décrivent respectivement l'écoulement dans les micropores et dans les macro-pores.

IV.2.1.2 Dynamique de la masse des particules

Pendant l'injection de suspension, les particules en mouvement sont transportées par l'écoulement. L'approche de modélisation de la dynamique de masse des particules dans cette étude est basée sur deux équations : l'équation de mouvement des particules et sur le mouvement du mélange de particules et de fluide, [Chohra et al., 2006] et [Steggall-Murphy et al., 2010].

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \overline{U}\nabla u_p = \frac{1}{\rho_p}\nabla P + F - \frac{k_T}{V_{p_0}\rho_P}U_r \tag{IV.3}$$

$$\frac{\partial U_P}{\partial t} = \overline{U}\nabla\overline{U} = \frac{1}{\overline{\rho}}\nabla P + F \tag{IV.4}$$

 u_P , ρ_p , U_r , V_{p_0} sont respectivement la vitesse de la particule , la densité, la vitesse relative et la fraction volumique des particules. k_T est la fonction de traînée, F représente les forces agissant sur la particule, $\overline{\rho}$ est la densité moyenne, U_r est la vitesse relative et \overline{U} est la vitesse d'écoulement moyenne.

IV.2.1.3 Modélisation de la filtration

La compréhension de la théorie de la filtration nécessite la définition précise de différentes variables qui seront employées lors de la modélisation. Considérons alors un milieu filtrant constitué de fibres dont les valeurs initiales de la perméabilité, de la porosité et de la fraction volumique de fibres sont : K_F , ε_0 , V_f . Et également, une suspension (mélange de résine et particules) de concentration initiale V_{p_0} et de viscosité initiale μ_0 , qui dépend de la nature du fluide et des particules, et de V_{p_0} . Pendant l'écoulement, une partie des particules en suspension est piégée à l'intérieur du renfort. La fraction volumique de ces particules est appelée la rétention σ . Le filtre est constitué de fibres et de particules piégées. De la même manière, une partie du liquide en suspension mobile est piégée entre les particules retenues ou entre les particules retenues et le filtre. La fraction volumique de ce liquide piégé peut être quantifiée par le terme $(\beta - 1)\sigma$ avec $\beta \geq 1$ (Figure IV.2). Nous négligeons alors le volume du liquide piégé, par conséquent la relation entre la porosité ε des milieux fibreux et la rétention σ peut être écrite [Erdal et al., 1999] :

$$\sigma = \varepsilon_0 - \varepsilon \tag{IV.5}$$



Figure IV.2 – Illustration pour décrire la filtration dans les milieux fibreux selon [Haji and Saouab, 2015]

Afin de modéliser la rétention des particules à travers les milieux fibreux, nous utilisons une approche directe pour prédire le volume sur un élément de petit volume d'un milieu fibreux [Haji and Saouab, 2015] :

$$\sigma = \frac{V_{Stop\acute{e}}}{V_{Total}} \tag{IV.6}$$

 $V_{Stop\acute{e}}$ est le volume de particules stoppées dans le dv et V_{Total} est le volume total. Pour la modélisation de dispersion des particules dans l'écoulement laminaire de suspension à travers le milieu fibreux, nous utilisons une approche basée sur l'équation de transport par advection/diffusion [12] qui résulte de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - \overline{U}\nabla C - U_{deposit}\nabla C \qquad (\text{IV.7})$$

Cette équation prédit la variation du taux de concentration $\frac{\partial C}{\partial t}$ en tenant compte de l'effet de la diffusion $D\nabla^2 C$, l'advection $\overline{U}\nabla C$ et le dépôt $U_{deposit}\nabla C$. D est le coefficient de diffusion et $U_{deposit}$ et la vitesse de dépôt.

IV.2.2 Lois de comportement des matériaux

Nous nous intéressons à l'évolution au cours de l'injection de deux quantités : la viscosité de la suspension et la perméabilité du filtre. Le comportement de la suspension pendant le flux peut être newtonien, non newtonien ou les deux à la fois. Le modèle empirique de Carreau utilisé dans cette étude tient compte de ces deux comportements. Ce modèle prédit l'évolution de la viscosité μ en fonction du taux de cisaillement γ [Carreau, 1972] :

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (\lambda \gamma^{*})^a) \frac{1 - n}{a}}$$
(IV.8)

Où : la constante *a* est considérée égale à 2, μ_{∞} est la viscosité à une vitesse de cisaillement très élevée et $\frac{1}{\lambda}$ est le gradient de vitesse à partir duquel apparaît le comportement rhéofluidifiant. L'exposant 1-n traduit la rapidité de la décroissance de la viscosité.

En considérant le système de filtrage comme la superposition de deux sous-systèmes, la préforme fibreuse et les particules retenues. La perméabilité du filtre est donnée par la moyenne des deux sous-systèmes en parallèle [Lefevre et al., 2009] :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_F} + \frac{1}{k_d} \tag{IV.9}$$

Dans cette approche basée sur une analogie électrique, le système est considéré comme la superposition de deux sous systèmes : les fibres seules, caractérisées par la perméabilité K_F supposée constante, et les particules retenues caractérisées par la perméabilité du dépôt k_d qui évolue au cours du temps.

Son évolution peut être décrite par la formule de Kozeny-Carman généralement utilisée pour décrire la perméabilité et généralement utilisée pour décrire la perméabilité du dépôt k_d de particules :

$$k_d = \frac{\varepsilon_d^3 \,\overline{d_d}^2}{36k_{ck} \left(1 - \varepsilon_d\right)^2} \tag{IV.10}$$

avec ε_d , k_{ck} et $\overline{d_d}$ présentent respectivement : la porosité du dépôt, la constante de Kozeny et le diamètre moyen des particules.

IV.3 Couplage numérique écoulement et filtration

Pendant l'injection des particules remplies par la résines chargées de particules à travers le milieu fibreux, un couplage fort est créé entre l'écoulement de suspension et la filtration des particules. Le modèle proposé tient compte de ce couplage comme le montre la Figure IV.3, la vitesse d'écoulement dépend de la vitesse de la suspension, de la porosité et de la perméabilité du milieu.



Figure IV.3 – Couplage numérique entre l'écoulement et la filtration

IV.3.1 Conditions initiales et aux limites

- Les conditions initiales

Initialement à un temps t = 0 nous imposons à tout point du milieu fibreux :

- Une porosité $\varepsilon(x,0) = \varepsilon_0 = 0.49$.
- une perméabilité des fibres $K_F = 1.17181 * 10^{-11} mm^2$
- Une fraction volumique des particules $V_{p_0}(x,0) = 0$.
- Une viscosité de la matrice en Epoxy $\mu 0 = 0.1 \frac{P}{s}$.
- une rétention $\sigma(x,0) = 0$ et une pression P(x,0) = 0.
- Les conditions aux limites

Les conditions appliquées pendant l'injection sont :

- Une fraction volumique des particules $V_{p_0}(x_0, t) = V_{p_0}$.
- Un débit $Q(x_0, t) = Q_{inj}(t)$ ou une pression d'injection $P(x_0, t) = P_{inj}(t)$.
- Des conditions explicites sont appliquées aux parois $\frac{dp}{dn} = 0$ (n normal à la paroi).

IV.3.2 Simulation et optimisation de l'injection

Dans cette partie, l'étude de l'écoulement de la résine chargée de particules est modélisée sur un VER d'un milieu fibreux. Les constituants utilisés sont : une résine en epoxy, un renfort de fibres de carbone et des particules sphériques métalliques ou céramiques. L'architecture du VER (milieu fibreux) avant l'injection est présentée dans la Figure IV.4.



Figure IV.4 – Représentation d'un milieu poreux à double échelle avec des fils elliptiques.

Il se compose d'une mèche au centre entourée par quatre demi-mèches dans le coin. Toutes les mèches sont considérées de forme elliptique. La taille du domaine de calcul est de $3X2mm^2$, les dimensions des axes majeur et secondaire de la mèche sont respectivement $1.32x0.25mm^2$. La densité du maillage est 300x200 avec des éléments finis quadrangulaires. Le seuil d'injection est positionné sur la face supérieure des milieux poreux à double échelle (Figure IV.4).

Différentes simulations ont été réalisées pour analyser l'influence de la taille du seuil d'injection sur la distribution des particules obtenues à la fin de l'injection. Le cas le plus favorable donnant une meilleure répartition homogène des particules dans le milieu fibreux est retenu, ce qui est une injection sur toute la surface d'entrée (Figure IV.4). Dans cette application, une suspension de particules est injectée avec une fraction volumique initiale de $V_{p_0} = 10\%$ ayant un diamètre de $d = 40\mu m$ dans les milieux fibreux, à un gradient de pression $\delta P = 10^3 Pa$ entre l'entrée et la sortie. Au seuil d'injection et à chaque 0.02s, nous injectons des particules progressivement d'une façon aléatoire jusqu'à atteindre le nombre total de particules.

IV.4 Résultats de la simulation de l'injection des suspensions chargées

Les résultats des simulations montrent que la distribution des particules dans le milieu fibreux est difficile à réaliser. Les propriétés physiques de la suspension et celles du milieu filtrant influent sur la dynamique des particules.

Il existe deux modes d'interaction, une interaction (fluide/structure) entre la suspension et le milieu fibreux et une interaction (solide/structure) entre les particules et les fibres. En Tenant compte des deux interactions, le résultat est une réduction de la vitesse d'écoulement. Les particules se déplacent plus lentement que le fluide et peuvent s'accumuler sur les fibres. La combinaison de tous ces aspects physiques influence de manière significative sur l'écoulement et en particulier la distribution des particules dans la préforme. Dans le cas d'une injection en petite section, placée au centre de la surface d'entrée, la distribution des particules et les mécanismes impliqués dans l'écoulement de la suspension montrent que les particules suivent la ligne de courant perpendiculairement à la source d'injection et sont retenues par le premier filtre sur leur trajectoire. On remarque que la majorité des particules sont accumulées dans le faisceau de la fibre centrale et que les particules en mouvement sont minoritaires comme illustré dans la Figure IV.5. Avec une quantité significative de particules retenues, cela crée un déséquilibre de la structure et conduit à une non-uniformité dans le matériau. Dans ces conditions, l'effet sur les propriétés thermiques du composite n'est probablement pas négligeable.



Figure IV.5 – Résultats finale de distribution des particules dans le milieu fibreux selon [Haji and Saouab, 2015] : (a) Visuel 2D, (b) Visuel 3D montre la distribution hétérogène des particules dans le milieu fibreux

La Figure IV.6 présente le cas de la simulation d'une injection réalisée sur toute la surface d'entrée.



Figure IV.6 – Cinétique du front de résine chargé de particules (Injection sur toute la surface d'entrée)

Globalement, on constate qu'il ya une bonne répartition des particules à travers toute la préforme. En outre, les particules suivent la ligne d'écoulement sans aucun décalage par rapport au déplacement relatif du fluide. Dans ce cas, la dynamique d'écoulement de la suspension a varié selon la nouvelle distribution des particules. En considérant ces résultats, on peut déduire que l'injection source de suspension peut avoir une influence significative sur le l'écoulement et en particulier sur la distribution des particules dans le milieu filtrant qui constitue ici un élément majeur au niveau du procédé.

IV.5 Approche d'homogénéisation numérique

Dans cette partie, une étude se basant sur l'homogénéisation numérique en utilisant la méthode des EF à été proposée afin de présenter les différents mécanismes de conduction de la chaleur et de déterminer la conductivité thermique effective du composite à double renforts (Fibres+Particules).

IV.5.1 Représentation de la microstructure

Dans cette étude, la génération de la microstructure du VER se fait en utilisant des algorithmes de la morphologie mathématique par la combinaison de plusieurs processus de poisson de type "hard core" (boules dure), conditionnés par l'implantation figée des ellipses. La microstructure du composite étudié est constituée d'une matrice renforcée par une séquence de fibres périodiques (réseau hexagonal) avec une fraction volumique de 53% et des particules sphériques avec une fraction volumique de 10%. Dans cette configuration, les particules sont bien dispersées et elles ont toutes le même diamètre ($d = 40\mu m$). On note aussi que les particules ne se touchent pas et ne touchent pas les fibres, comme indiqué dans la Figure IV.7.



Figure IV.7 – La morphologie finale de composites à la fin du processus d'injection, (a) la microstructure en 2D et (b) la microstructure en 3D

IV.5.2 Comportement thermique des matériaux

Dans le cadre de l'homogénéisation numérique, nous cherchons à déterminer les propriétés thermiques effectives du composite. Pour les calculs thermiques, toutes les phases, la matrice, les fibres et les particules sont considérées comme des solides isotropes homogènes et présentent une conductivité thermique linéaire. Différentes valeurs de la conductivité thermique des matériaux métalliques et céramiques sont attribuées aux particules. Les propriétés physiques affectées à chaque phase sont données dans le Tableau IV.1.

	Matériaux	$\lambda(\frac{W}{m.k})$	Fraction volumique (%)
Cas 1	Epoxy	0.2	47
	Fibre de carbone	15	53
Cas 2	Epoxy	0.2	37
	Fibre de carbone	15	53
	Particles	64-400	10

Tableau IV.1 – Conductivités thermiques des matériaux constitutifs utilisés en calcul numérique [Zimmer, 2009] et [Chung, 2001].

IV.5.3 Maillage 3D des microstructures

L'utilisation des méthodes numériques pour la résolution du problème thermique nécessite une discrétisation géométrique de la microstructure. Dans cette partie un maillage tridimensionnel de la microstructure est réalisé en utilisant la même technique que celle utilisée pour mailler les microstructures bidimensionnelles du nanocomposite (Technique d'éléments à phases multiples) citée dans la section III.2.3. Dans cette méthode les propriétés thermiques de chaque phase sont attribuées aux points d'intégration des éléments. Le maillage volumique du composite est réalisé suivant les deux étapes suivantes :

- Maillage surfacique;
- Maillage volumique.

Dans un premier temps, une grille de maillage surfacique est réalisée en utilisant un outil de conception assisté par ordinateur (Zmaster), comme le montre la Figure IV.7.a. Pour prendre en compte la taille du maillage une grille de maillage de 300 EF en longueur et 200 EF en largeur. Environ 60000 éléments finis carrés de type C2D8ont été créés. Ensuite cette grille de maillage bidimensionnelle est transformée en un maillage volumique 3D avec une extension de 200 EF, au total on a 12000000 *EF* quadratiques de type C3D27, comme illustre la Figure IV.8.b.



Figure IV.8 – Grilles de maillage : (a) 2D et (b) 3D

Au final, le maillage 3D est superposé sur l'image de la microstructure 3D, comme illustré dans les deux Figures IV.9.a et IV.9.b.



Figure IV.9 – Maillage de la microstructure du composite, (a) Visuelle 2D et (b) Visuelle 3D

IV.5.4 Estimation de la conductivité thermique effective

IV.5.4.1 Calcul en conduction thermique

On rappelle ici que tous les éléments et toutes les notations de l'homogénéisation numérique nécessaires pour déterminer la conductivité thermique effective expliquée dans la section II.3.5.2 sont utilisées. Dans le cas d'homogénéisation thermique, nous adoptons ici la loi de comportement thermique linéaire de Fourier, elle est exprimée par :

$$q = -\lambda.\nabla T \tag{IV.11}$$

Afin de pouvoir déterminer la conductivité thermique effective du composite nous avons défini des conditions aux limites périodiques (PBC) sur les limites du volume élémentaire ∂V comme suit :

$$\begin{cases} T = G_i \cdot x_i + t & \forall x_i \in \partial V \\ G_i = \langle \nabla T \rangle = \frac{1}{V} \int_V \nabla T dV \end{cases}$$
(IV.12)

où la fluctuation t de la température est périodique.

IV.5.5 Homogénéisation numérique

Dans cette section, la conductivité thermique effective du composite (Epoxy /Carbone/particules) à la fin de l'injection est estimée. Pour ce but, tous les calculs ont été menés pour différents cas du composite avec différentes configurations : la première correspond à la microstructure du composite Epoxy/Carbone sans particules, la deuxième se rapporte à la microstructure du composite ayant une distribution homogène des particules (Structure optimisée) présentée dans la Figure IV.7.

IV.5.5.1 Conductivité thermique du composite Carbone/Epoxy

Dans ce premier cas, le composite de base (Fibre/Matrice) sans aucune amélioration est étudié. ce composite est constitué des fibres de carbone avec une fraction volumique de 53% et de résine Epoxy, comme le montre la Figure IV.10.



Figure IV.10 – Microstructure de composites (Carbone/Epoxy) sans particules

Le Tableau IV.11 montre la conductivité thermique anisotrope du composite(Carbone /Epoxy).

Matériaux	$\lambda(\frac{W}{m.k})$
Direction Uniaxiale (UD)	8.13
Première direction trensversale	0.25
Dexième direction trensversale	4.5
Composite (Carbone/Epoxy)	4.25

Tableau IV.2 – Valeurs de conductivité thermique de composites (Carbone/Epoxy)

Les résultats de calcul par EF montrent que le composite Epoxy/Carbone fournit une conductivité thermique effective uni-axiale plus élevée que celle dans les directions transversales. Il est a noter que dans le cas des composites à fibres unidirectionnelles (UD), les propriétés thermiques sont plus importantes le long de leur direction axiale. Cependant, dans les directions transversales les propriétés sont plus faibles, car La conductivité thermique transversale est largement dominée par la matrice [Zimmer.M and J, 2012]. La Figure IV.11 présente les résultats de la simulation de flux de chaleur à travers le composite sans particules. Cette Figure montre que la majeure partie de la chaleur est transportée à travers la direction axiale des fibres de carbone.



Figure IV.11 – Distribution totale du flux de chaleur à travers le composite

IV.5.6 Conductivité thermique du composite chargé en particules

Dans ce cas, l'effet d'ajout des microparticules sur la conductivité thermique macroscopique du composite Carbone/Epoxy est étudié, (Figure IV.7). Pour ce faire, différents types de particules sont choisies comme le montre le Tableau IV.3. Les résultats en termes de conductivité thermiques effectives et leur comparaison aux réponses données par les modèles théoriques sont aussi présentés.

Matériaux	$\lambda_p(W/mk)$	$\lambda^{eff}(MPa)$				
		Séries	Bruggeman	Simulation	Woodside	Parallèle
S_n	64	1,87	8,41	10,19	3,02	13,93
MO	142	1,88	9,02	$17,\!62$	$3,\!41$	$27,\!07$
Al	210	1,88	9,24	24,17	$3,\!67$	20,95
C_u	398	1,88	9,49	42,35	4,21	44
Matériaux	$\lambda_p(W/mk)$	$\lambda^{eff}(W/mk)$				
		Séries	Bruggeman	Simulation	Woodside	Parallèle
Al_2O_3	30	1,88	4,78	7.20	2,77	10
Mg_O	45	1,89	7,80	8.42	2,89	12.22
Be_O	260	1,89	9,33	28.99	3,83	31.57
AlNI	320	1,89	9,41	34.77	4	36.97

Tableau IV.3 – Comparaison entre les résultats numériques et les modèles analytiques

La Figure IV.12 présente l'évolution de la conductivité thermique effective λ^{eff} obtenue à partir des modèles analytiques et de la simulation en fonction des différentes valeurs de la conductivité thermique des particules λ_p . Il semble que la conductivité thermique du composite (Carbone/Epoxy) augmente avec l'ajout des particules. Nous observons ainsi que les modèles des couches en série et en parallèle sous-estiment ou surestiment complètement les résultats de simulation. Ces modèles permettent néanmoins de définir les bornes supérieure et inférieure que peut atteindre la conductivité thermique effective.

Nous constatons également que jusqu'à une conductivité thermique de $15\frac{W}{mK}$, (la conductivité thermique des fibres de carbone), les modèles de Bruggeman [Bruggeman, 1935], Woodside [Woodside and Messmer, 1961] et la simulation numérique donnent la même évolution. À partir de cette valeur, les modèles de Bruggeman et de Woodside sous-estiment les résultats de la conductivité thermique par rapport aux simulations numériques. La divergence étant de plus en plus importante au fur et à mesure que la conductivité thermique des particules augmente.



Figure IV.12 – Résultats de la conductivité thermique effective en terme de la conductivité thermique des particules

Nous pouvons également souligner que malgré le fait que les modèles analytiques sous-estiment les résultats numériques, leur utilisation reste intéressante. En effet, la plupart de ces modèles analytiques est développée autour d'un modèle de particules parfaitement sphériques. Dans ce cas de figure, il s'agit d'un composite hybride constitué de particules sphériques et de fibres unidirectionnelles avec une base elliptique.

Les distributions locales de la conductivité thermique dans le VER pour une fraction volumique de 10% sont montrées à la Figure IV.13.



Figure IV.13 – Distribution totale du flux de chaleur à travers le composite renforcé par les particules

Nous pouvons constater que la majeure partie de la conductivité est dominée par les particules. Cette configuration met en évidence l'intérêt de l'ajout des particules conductrices de la chaleur, en vue d'améliorer les propriétés thermiques du composite.

IV.5.7 Modélisation mathématique

D'après les résultats précédemment obtenus, la mise en oeuvre d'un modèle analytique pouvant prédire la conductivité thermique du composite à double renforts (Fibre/particules) est de rigueur. Ce modèle permettra de relier la conductivité thermique effective aux propriétés thermiques et géométriques des constituants. Pour cela, nous présentons l'évolution de la conductivité thermique effective normalisée en fonction de la conductivité thermique normalisée des particules, comme le présente la Figure IV.14.



Figure IV.14 – Évolution de la conductivité thermique normalisée

À partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que la relation entre la conductivité thermique effective et celle des particules est linéaire, nous pouvons de ce fait, établir un modèle analytique pouvant décrire l'évolution d'une de ces grandeurs en fonction de l'autre. À titre d'exemple pour une fraction volumique des particules de 10% il est donné par :

$$\frac{\lambda^{eff}}{\lambda_c} = 1 + 0.099 \frac{\lambda_P}{\lambda_c} \tag{IV.13}$$

L'équation IV.13 permet de prédire les grandeurs de la conductivité thermique effective du composite à double renforts. Elle peut être réécrite comme suit :

$$\lambda^{eff} = \lambda_c + \zeta V_{P_0} \lambda_P \tag{IV.14}$$

L'équation reformulée donnée par IV.14 permet ainsi de déterminer la conductivité thermique du composite sans particules ainsi que celle des particules en prenant en considération la fraction volumique de ces dernières ainsi que leur rapport de forme ζ . Ce coefficient prend en compte le rapport d'aspect des particules de renfort, aux fins de la présente étude, nous avons supposé que $\zeta = 1$.

IV.6 Synthèse

Dans cette étude, nous avons développé un calcul global pour effectuer un couplage entre le procédé de moulage RTM et les propriétés thermiques effectives d'un composite carbone/époxy renforcé par des particules. Ces particules peuvent améliorer les propriétés thermiques des composites. Une méthodologie originale est proposée en établissant une chaîne robuste Process-Optimization-Properties (POP) selon trois étapes principales. La première étape consiste à simuler une filtration et un écoulement de suspension (particules-résine) dans un milieu fibreux à double échelle. Elle permet de prédire la distribution finale des particules dans le composite à la fin de l'injection. Dans la deuxième étape, il est proposé d'identifier le scénario d'injection pour atteindre une répartition optimisée des particules. L'objectif principal est d'optimiser les propriétés thermiques du composite. Enfin, l'homogénéisation numérique conduit à la détermination de la conductivité thermique effective en tenant compte de la conductivité thermique de chaque phase du composite carbone, époxy et particules. L'influence de la conductivité thermique a été étudiée en utilisant différents matériaux concernant la conductivité des particules. Il est important de noter que les résultats montrent une relation linéaire entre la conductivité thermique effective du composite et la conductivité thermique des particules. Cette relation à grand intérêt tout en prédisant la conductivité thermique effective du composite en connaissant la conductivité thermique du composite sans particules, la conductivité thermique, la fraction volumique et le rapport d'aspect des particules.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés effectives mécanique et thermique d'un nanocomposite Polymère/Argile et d'un composite hybride Polymère/fibres /particules par le biais de l'homogénéisation numérique. Ce travail nous a mené à différentes conclusions qui peuvent être énumérées comme suit :

Concernant l'étude du comportement mécanique du nanocomposite Polymère/Argile

Nous avons exploité les données issues des travaux de Dong et Bhattacharyya. [Dong and Bhattacharyya, 2010]. La modélisation géométrique du nanocomposite est faite en utilisant des images virtuelles générées via le processus de poisson s'inspirant des images réelles. Cette partie nous à permis de déterminer la taille optimale du VER du nanocomposite polymère/Argile en prenant en compte tous les paramètres impliqués dans l'étude.

L'étude a montre que les résultats sont indépendants du type des conditions aux limites utilisées pour tous les cas de figures pour, un volume contenant 50 particules. Nous constatons aussi que le module d'Young effectif augmente proportionnellement au rapport d'aspect ; cette augmentation est d'autant plus significative dans le cas des grandes fractions volumiques. La comparaison avec les modèles analytiques montre que le modèle de HT peut estimer les propriétés mécaniques effectives de nanocomposites à base d'argile PP/Argile, sauf le cas des grandes fractions volumiques et les rapports d'aspect.

Concernant l'étude du comportement thermique du composite hybride

L'investigation s'inscrit dans une chaîne globale de couplage procédé-propriétés. La modélisation géométrique s'inspire des résultats numériques traitant le procédé d'injection du polymère-particules en se basant sur un couplage fluide/solide. Les résultats de la simulation de l'injection montrent que la distribution de la suspension des charges dans la matrice peut être correctement contrôlée. La difficulté rencontrée réside dans l'incapacité à obtenir une distribution homogène des charges dans le milieu fibreux. Du point de vue numérique, une étude d'homogénéisation thermique a été proposée pour étudier l'influence de la conductivité thermique des particules sur la conductivité thermique macroscopique du composite à fibre unidirectionnelle Carbone/Époxy. Cette modélisation numérique a permis de mettre en avant l'importance de la distribution homogène des particules dans l'ensemble du volume élémentaire. Les résultats obtenus ont montré que la conductivité thermique du composite Carbone/Époxy augmente avec l'ajout des particules. Les résultats obtenus numériquement divergent de ceux obtenus par les modèles analytiques. En effet, ces modèles sont développés à la base d'un modèle qui considère la sphéricité des particules comme nous avons pu le voir dans la littérature. Ce qui nous a poussés à proposer un modèle qui permet de prédire la conductivité thermique du composite en se basant sur les informations de la microstructure.

Perspectives

A l'issue de cette thèse, plusieurs pistes de perspectives restent ouvertes à la fois sur les plans numérique et expérimentale :

Sur le plan numérique

On peut envisager, comme perspective d'étudier les mécanismes d'endommagement des nanocomposites polymère/argile. On peut également envisager une étude d'homogénéisation simplifiée en deux étapes pour un composite à trois phases.

Sur le plan expérimentale

On peut concevoir une analyse expérimentale du procédé d'élaboration d'un composite hybride qui devra permettre de valider la modélisation numérique proposée dans la présente étude.

Annexe A

Techniques de fabrication et de caractérisation des nanocomposites

La fabrication des nanocomposites consiste en une procédure de mélange et dispersion des nanocharges dans la résine, il existe plusieurs procédures adéquates dont on distingue trois courants majeurs permettant d'obtenir des nanocomposites à structure intercalée/exfoliée : la polymérisation in-situ, le mélange en solution et l'intercalation à l'état fondu.

A.1 Mélange en solution

Cette méthode d'élaboration repose sur la capacité de gonflement de l'argile pour assurer la possibilité de disperser les feuillets d'argile en utilisant un solvant dans lequel le polymère est soluble (Figure A.1). La première étape consiste à dissoudre le polymère dans un solvant avant l'addition de l'argile, ensuite l'argile est gonflée par la solution polymère/solvant et enfin le nanocomposite est obtenu après élimination du solvant par évaporation.



Figure A.1 – Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [.J-M and Lefebvre.J-M, 2007]

A.2 Polymérisation in situ

Le principe de cette méthode consiste à effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile (FigureA.2). L'argile est tout d'abord gonflé par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment soit par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé préalablement sur l'argile. Cette méthode d'élaboration a été réalisée pour la première fois par l'équipe de Toyota Central Research Laboratories pour la synthèse des nanocomposites (NPA) ([Kojima et al., 1993],[Usuki et al., 2005]).



Figure A.2 – Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [.J-M and Lefebvre.J-M, 2007]

A.3 Intercalation à l'état fondu

Le principe de cette technique repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Cette méthode peut conduire à l'obtention d'une structure intercalée ou exfoliée du nanocomposite polymère/argile. Cela est conditionné par la bonne mobilité des chaînes du polymère dans l'espace interfoliaire et la bonne interaction entre la matrice polymère et les particules (Figure A.3.a). Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en oeuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel. Les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation de l'argile sont réalisés par les déformations de cisaillement appliquées par la matrice fondue sur les argiles suivant deux processus physiques : la diffusion des chaines polymères dans l'espace interfoliaire et l'application des contraintes de cisaillement (Figure A.3.b, c et d).



Diffusion

(c) Combinaison diffusion/Cisaillement.

Figure A.3 – Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [.J-M and Lefebvre.J-M, 2007]

A.4 Techniques de caractérisation de la structure des nanocomposites

La caractérisation structurale des nanocomposites est une étape nécessaire, pour bien comprendre la relation qui existe entre la structure et les propriétés des nanocomposites. La taille des particules, leurs orientations et ainsi leurs répartitions spatiales dans la matrice polymère sont des paramètres caractéristiques de la structure du nanocomposite.

Deux techniques courantes, notamment l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) (Figure A.4.a) et la microscopie électronique en transmission (MET) (Figure A.4.b), sont largement utilisées pour caractériser la microstructure du nanocomposite ainsi que l'argile pure ou l'argile organique pure. Les argiles et les argiles organiques présentent un pic caractéristique dans l'analyse de (DRX) en raison de leurs structures stratifiées régulières. Le pic est indicatif de la séparation des plaquettes ou de l'espacement d dans la structure d'argile.

On utilise la largeur du pic à la moitié de la hauteur maximale et de la position de pic (2θ) dans les spectres (DRX) pour calculer l'espace entre les couches par la loi de Bragg :

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{d} \tag{A.1}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans les expériences de diffraction, d est l'espace entre les couches dans le réseau d'argile et θ est l'angle de diffraction mesuré.

Toute modification de l'espacement d entre les couches d'argiles par l'intercalation du polymère provoque le changement de position de la largeur et d'intensité du pic caractéristique dans les spectres (DRX). Selon la loi de Bragg, l'augmentation de l'espacement d résulte de l'élargissement et du décalage du pic. En surveillant la position 2θ , la forme et l'intensité du pic caractéristique pour déterminer le degré d'intercalation ou d'exfoliation. Par exemple, la Figure A.4.b montre les diagrammes de (DRX) d'argile organique pure ainsi que leurs nanocomposites (Polymère/Argile). Les nanocomposites (Polymère/Argile) montrent des pics de diffraction décalés vers des degrés de 2θ inférieurs au pic de l'argile organique pure, ce qui indique une augmentation de l'espacement des couches d'argile dues à l'intercalation ou exfoliation de polymère [Paul and Robeson, 2008].



Figure A.4 – Caractérisation des différentes structures des nanocomposites de (NPA) par : (a) (MET) et (b) (DRX) [Paul and Robeson, 2008].

A.4.1 Autres propriétés des nanocomposites

A.4.2 Propriétés de retard au feu

Traditionnellement, l'inflammabilité a été obtenue soit en utilisant des polymères retardatrices intrinsèquement ignifuges, tels que des polymères fluorés ou du PVC, ou en incorporant des agents ignifugeants (FRse), tels que le trihydrate d'aluminium, hydroxyde de magnésium. Toutefois, ces (FRse) présentent des inconvénients importants. Par exemple, le trihydrate d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium doivent être appliqués à des charges très élevées pour être efficaces, ce qui entraîne une densité élevée et un manque de souplesse des produits finaux, ainsi que de faibles propriétés mécaniques et des problèmes de mélange. D'autre part, l'addition de ces produits antifeu classiques représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales [Beyer, 2002]. Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release) , la chaleur de combustion (Hc), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA :Specific Extinction Area). Le (HRR) est considéré comme la variable la plus importante qui caractérise un feu [Zanetti et al., 2004].

La stabilité thermique des nanocomposites (NPA) est analysée et comparée à celle du polymère pur sous diverses conditions oxydantes (air) ou non oxydantes (gaz inertes). En général, les nanocomposites (NPA) sont thermiquement plus stables que les polymères purs ([Ray and Bousmina, 2005], [Wang et al., 2002]).

C'est l'incorporation de silicates lamellaires dans la matrice pure qui conduit à la réduction significative non négligeable de la résistance au feu. Kashiwagi et al [Kashiwagi et al., 2004] ont montré l'efficacité de la MMT (partiellement exfoliée et intercalée) sur la réduction de l'inflammabilité d'une matrice de PA6. D'après la Figure A.5.a, on peut constater que les nanocomposites ont la particularité d'atteindre un taux maximum de la chaleur libérée à un temps supérieur à celui de la matrice pure. Les faibles valeurs du taux de chaleur libérée par les nanocomposites comparativement à la matrice pure sont le signe d'une meilleure résistance au feu. Ils ont remarqué que la courbe du taux de la masse perdue de chaque échantillon est proportionnelle à la courbe du taux de chaleur libérée (Figure A.5.b,).



Figure A.5 – Effets de la teneur en argile sur le : (a) Taux de la chaleur libérée et (b) Taux de la masse perdue de PA6. [Kashiwagi et al., 2004]

La Figure A.6 illustre le processus de pyrolyse d'un polyamide 6 et de son nanocomposite chargé en nanoplaquettes d'argile avec des fractions massiques de 2% et 5%. La série des images numérisées, acquises à un intervalle de temps constant. Cette expérience montre que, pour un temps de 400*s*, moment où la perte de masse du nanocomposite devient plus faible comparée à la matrice pure (Figure A.5.b), près de 50% de la surface de (PA6/MMT) se recouvre d'un résidu carboné. La mesure de température de la surface indique que cette couche carbonée joue un rôle d'isolation. La formation de cette couche carbonée est donc le phénomène clé qui contrôle le taux de perte de masse.



Figure A.6 – Images vidéo sélectionnées à 100, 200 et 400s dans l'azote à 50kW/m2 [Kashiwagi et al., 2004]

A.4.3 Propriétés de barrière aux gaz

L'un des effets les plus considérables des argiles sur les propriétés de la matrice polymère est l'amélioration des propriétés de barrière à l'humidité et aux gaz et à la perméabilité à l'eau. L'incorporation des plaquettes inorganiques avec des proportions suffisantes augmentent les propriétés des barrières des polymères en créant des chemins tortueux qui retardent la diffusion des molécules de gaz à travers la matrice polymère, comme le présente la Figure A.7, [Lange and Wyser, 2003] et [Yano et al., 1993].



Figure A.7 – Tortuosité du chemin de diffusion [Yano et al., 1993]

Le facteur de tortuosité est défini comme le rapport de la distance réelle, \overline{d} , dans laquelle la molécule diffusive doit se déplacer et orienter à la distance la plus courte d qu'il se déplacerait en l'absence de barrières (épaisseur du film polymère). Il est exprimé en termes de longueur L, de largeur W et de la fraction volumique des feuilles d'argile P_i comme :

$$\tau = \frac{\bar{d}}{d} = 1 + P_i \frac{L}{2W} \tag{A.2}$$

Ce facteur est affecté par le rapport d'aspect de l'argile dispersée dans la matrice. L'augmentation de la longueur latérale de la feuille d'argile ainsi que l'augmentation du degré d'exfoliation ou de dispersion provoquent une augmentation plus importante de la barrière dans la matrice polymère [Ray and Okamoto, 2003].

Selon le modèle proposé par Nielsen, l'effet de la tortuosité sur la perméabilité peut à son tour s'exprimer comme suit :

$$\frac{K_{PCN}}{Kp} = \frac{1 - P_i}{\tau} \tag{A.3}$$

Où K_{PCN} et Kp représentent la perméabilité du nanocomposite et du polymère pur, respectivement.

De nombreuses études rapportées dans la littérature se sont concentrées sur les propriétés de perméabilité et de barrière des nanocomposites contre l'eau, les gaz et les vapeurs. [Messersmith and Giannelis, 1995] ont étudié la perméabilité des liquides et des gaz d'un nanocomposite à renfort d'argile. Ils ont observé que la perméabilité à l'eau dans les nanocomposites est considérablement réduite par rapport au polymère pur. Zeng et al. [Ke and Yongping, 2005] ont testé la perméabilité d'un nanocomposite (PET/MMT) au gaz d'oxygènes O_2 . Comme il est démontré dans la Figure A.8, une petite quantité d'argile réduit efficacement la perméabilité de PET. Lorsque la teneur en MMT a atteint une fraction massique de 3%, la pénétration à O_2 a été réduite à la moitié de celle du PET pur.



Figure A.8 – La perméabilité à l' O_2 du nanocomposite (PET/o-MMT) [Ke and Yongping, 2005]

Annexe B

Encadrement analytique

B.1 Encadrement des propriétés mécaniques

B.1.1 Bornes du premier ordre

Voigt [Voigt, 1889] et Reuss [Reuss, 1929] ont proposé des approximations simples pour déterminer les propriétés élastiques effectives des matériaux hétérogènes qui ont été la base d'un résultat primaire de Hill [Hill, 1952].

Les hypothèses de Voigt et Reuss ont une interprétation physique comme étant illustrée dans la Figure B.1. L'approche de Voigt est exacte pour différents matériaux étant connectés en parallèle par rapport à la charge appliquée.



Figure B.1 – Interprétation géométrique des bornes de premier ordre, (a) Voigt et (b) Reuss

Le modèle Reuss est exact pour les différents matériaux étant connectés en série.

- Borne supérieure de Voigt

La borne de Voigt, correspond à l'hypothèse que les tenseurs de déformation moyens de l'inclusion et de la matrice sont égaux à la déformation moyenne imposée E_{ij} :

$$\langle \varepsilon_{ij}(x) \rangle = E_{ij}$$
 (B.1)

Le tenseur de localisation de la déformation est réduit partout au tenseur unité :

$$A_{ij}(x) = I_{ij} \tag{B.2}$$

Nous concluons l'expression du tenseur de rigidité équivalent qui conduit à la représentation de la borne supérieure de Voigt (ou de la règle des mélanges) suivante :

$$C_{ijkl}^{Voigt} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(c_{ijkl})_{ph}$$
(B.3)

En élasticité isotrope, la borne de Voigt correspond aux relations des modules de compressibilité K et de cisaillement μ suivantes :

$$k^{voigt} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} k_{ph}$$
(B.4)

$$\mu^{voigt} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}.\mu_{ph} \tag{B.5}$$

Pour un matériau biphasé de type matrice-inclusion, ces expressions se réduisent à :

$$k^{voigt} = P_m k_m + P_i k_i \tag{B.6}$$

$$\mu^{voigt} = P_m \cdot \mu_m + P_i \cdot \mu_i \tag{B.7}$$

- Borne inférieure de Reuss

La borne de *Reuss* [Reuss, 1929] est l'hypothèse en contrainte qui considère que celle ci est constante dans toutes les phases et est égale à la contrainte macroscopique imposée σ_{ij} .

$$\langle \sigma_{ij}(x) \rangle = \Sigma_{ij}$$
 (B.8)

Le tenseur de localisation de contrainte est réduit partout au tenseur unité :

$$B_{ijkl}(x) = I_{ijkl} \tag{B.9}$$

Donc, l'expression qui conduit à la représentation du tenseur des souplesses équivalent sera :

$$S_{ijkl}^{Voigt} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph}(c_{ijkl})_{ph}^{-1}$$
(B.10)

En élasticité isotrope, La borne de Reuss correspond aux relations suivantes :

$$\frac{1}{k^{Reuss}} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} \cdot \frac{1}{k_{ph}}$$
(B.11)

$$\frac{1}{\mu^{Reuss}} = \sum_{ph=1}^{N} P_{ph} \cdot \frac{1}{\mu_{ph}}$$
(B.12)

Pour un matériau biphasé de type matrice-inclusion, ces expressions se réduisent

à :

$$k^{Reuss} = \frac{k_m k_i}{P_i k_m + P_m k_i} \tag{B.13}$$

$$\mu^{Reuss} = \frac{\mu_m \mu_i}{P_i \mu_m + P_m \mu_i} \tag{B.14}$$

B.1.2 Bornes du second ordre [Dirrenberger, 2012]

Dans le cas où la répartition des phases est supposée isotrope au sein du matériau, il existe des bornes plus resserrées que les bornes de Voigt et Reuss dites bornes d'Hashin-Shtrikman [Hashin and Shtrikman, 1963]. Le schéma de Hashin-Shtrikman-Walpole (H.S.W) est le même que pour la méthode Auto-Cohérente où le matériau homogène équivalent entourant les différents constituants est remplacé par un matériau de comparaison (Figure B.2). Si le matériau de comparaison est plus "dur", on retrouve la borne supérieure de la rigidité du composite, par contre, si le matériau de comparaison est plus "souple", on aboutit à la borne inférieure de la rigidité du composite.



Figure B.2 – Assemblage de sphères ou de cylindres dans un composite selon Hashin, la matrice est représentée en blanc et la phase dispersée en noir [Bornert, 1996]

Pour un matériau multiphasé et si le module le plus faible prend l'indice 1 et le plus fort prend l'indice n (On suppose donc que $k_{N-1} \leq k_N$ et $\mu_{N-1} \leq \mu_N$) les bornes de Hashin-Shtrikman sont définies par :

— Le module de compressibilité k :

$$k^{HS-} = k_1 + \frac{B_1}{1 + \alpha_1 B_1} \tag{B.15}$$

$$k^{HS+} = k_N + \frac{B_N}{1 + \alpha_N B_N} \tag{B.16}$$

où α_1 , α_N , B_1 et B_N sont exprimés par :

$$\alpha_1 = -\frac{3}{3k_1 + 4\mu_1} \tag{B.17}$$

$$\alpha_N = -\frac{3}{3k_N + 4\mu_N} \tag{B.18}$$

 et

$$B_1 = \sum_{ph=2}^{N} \frac{P_{ph}}{\frac{1}{k_{ph} - k_1} - \alpha_1}$$
(B.19)

$$B_N = \sum_{ph=1}^{N} \frac{P_{ph}}{\frac{1}{k_{ph} - k_N} - \alpha_N}$$
(B.20)

avec P_{ph} la fraction volumique de la phase.

On obtient l'encadrement suivant pour le module de compressibilité k^H homogénéisé :

$$k^{HS-} \le k^H \le k^{HS+} \tag{B.21}$$

— Le module de cisaillement μ :

$$\mu^{HS-} = \mu_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{D_1}{1 + \beta_1 D_1} \right) \tag{B.22}$$

$$\mu^{HS+} = \mu_N + \frac{1}{2} \left(\frac{D_N}{1 + \beta_N D_1} \right) \tag{B.23}$$

avec β_1 , β_N , D_1 et D_N exprimés par :

$$\beta_1 = -\frac{3(k_1 + 2\mu_1)}{5\mu_1(3k_1 + 4\mu_1)} \tag{B.24}$$

$$\beta_N = -\frac{3(k_N + 2\mu_N)}{5\mu_N(3k_N + 4\mu_N)} \tag{B.25}$$

$$D_1 = \sum_{ph=2}^{N} \frac{P_{ph}}{\frac{1}{2(\mu_{ph} - \mu_1)} - \beta_1}$$
(B.26)

$$D_N = \sum_{ph=1}^{N-1} \frac{P_{ph}}{\frac{1}{2(\mu_{ph} - \mu_N)} - \beta_N}$$
(B.27)

On obtient l'encadrement suivant pour le module de cisaillement homogénéisé μ^H :

$$\mu^{HS-} \le \mu^H \le \mu^{HS+} \tag{B.28}$$

Pour le cas d'un matériau biphasé à 3 dimensions, les deux modules sont exprimés par :

-- le module de compressibilité :

$$k^{HS-} = \frac{1}{\frac{P_i}{(k_i + \frac{4\mu_i}{3})} + \frac{P_m}{(.k_m + \frac{4.\mu_m}{3})}} - \frac{4\mu_i}{3}$$
(B.29)

$$k^{HS+} = \frac{1}{\frac{P_i}{(k_i + \frac{4}{3\mu_i})} + \frac{P_m}{(.k_m + \frac{4}{3\mu_m})}} - \frac{4\mu_i}{3}$$
(B.30)

— le module de cisaillement :

$$\mu^{HS-} = \mu_m. + \frac{P_i}{\frac{1}{(\mu_i - \mu_m)} + \frac{2(k_m + 2.\mu_m).P_m}{5\mu_m(.k_m + \frac{4}{3}.\mu_m)}}$$
(B.31)

$$\mu^{HS+} = \mu_i. + \frac{P_m}{\frac{1}{(\mu_m - \mu_i)} + \frac{2(k_i + 2.\mu_i).P_i}{5.\mu_i(k_i + \frac{4}{3}.\mu_i)}}$$
(B.32)

et pour le cas 2 dimensions, les deux modules sont exprimés par :

— le module de compressibilité :

$$k^{HS-} = k_m \cdot + \frac{P_i}{\frac{1}{(k_i - k_m)} + \frac{3.P_m}{(3.k_m + 4.\mu_m)}}$$
(B.33)

$$k^{HS+} = k_i. + \frac{P_m}{\frac{1}{(k_m - k_i)} + \frac{3.P_i}{(3.k_i + 4.\mu_i)}}$$
(B.34)

— le module de cisaillement :

$$\mu^{HS-} = \mu_m \cdot + \frac{P_i}{\frac{1}{(\mu_i - \mu_m)} + \frac{6(K_m + 2.\mu_m).P_m}{5\mu_m(3.k_m + 4.\mu_m)}}$$
(B.35)

-

$$\mu^{HS+} = \mu_i. + \frac{P_m}{\frac{1}{(\mu_m - \mu_i)} + \frac{6(K_i + 2.\mu_i).P_i}{5.\mu_i(3.k_i + 4.\mu_i)}}$$
(B.36)

B.2 Encadrements analytiques des propriétés thermiques

B.2.1 Bornes d'ordre 1

Si les informations concernant la fraction volumique sont disponibles, leur utilisation permet l'obtention des bornes de Wiener [Wiener, 1912]. Elles correspondent respectivement à la moyenne géomètrique et arithmétique des conductivités λ_j des phases j pondérées par les fractions volumiques P_j tel que :

$$\lambda_{Wiener+} = \sum_{ph=1}^{N} P_{Ph} \lambda_{ph}$$

$$\frac{1}{\lambda_{Wiener-}} = \sum_{ph=1}^{N} \frac{1}{P_{ph} \lambda_{ph}}$$
(B.37)

Les expressions d'un matériau biphasé sont données par :

$$\lambda_{Wiener+} = P_1 \lambda_1 + P_2 \lambda_2 \tag{B.38}$$

$$\lambda_{Wiener-} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{P_1 \lambda_2 + P_2 \lambda_1} \tag{B.39}$$

La propriété effective est alors comprise entre :

$$\lambda_{Wiener-} \le \lambda^H \le \lambda_{Wiener+} \tag{B.40}$$

B.2.2 Bornes d'ordre 2

Hashin et shtrikman [Hashin and Shtrikman, 1962] proposent un encadrement du second ordre plus performant des propriétés d'un matériau multiphasé. Pour un matériau isotrope à d dimensions et constitué de N phases isotropes où λ_{ph} sont les conductivités thermiques et si la conductivité la plus basse est notée λ_1 et la plus haute par λ_N alors les expressions de la borne supérieure λ^{HS+} et la borne inférieure λ^{HS-} sont données par :

$$\lambda^{HS-} = \left(\sum_{ph=2}^{N} P_{ph} (\alpha_1 + \lambda_{ph})^{-1}\right)^{-1} - \alpha_1 \tag{B.41}$$

$$\lambda^{HS+} = \left(\sum_{ph=1}^{N} P_{ph} (\alpha_N + \lambda_{ph})^{-1} \right)^{-1} - \alpha_n \tag{B.42}$$

avec α_1 et α_N données par :

$$\alpha_1 = P_1 \lambda_1 + P_{ph} \lambda_{ph} - \frac{P_1 P_{ph} (\lambda_{ph} - \lambda_1)^2}{\lambda_{ph} P_1 + \lambda_1 P_{ph} + (d-1)\lambda_1}$$
(B.43)

$$\alpha_N = P_{ph}\lambda_{ph} + P_N\lambda_N - \frac{P_{ph}P_N(\lambda_N - \lambda_{ph})^2}{\lambda_N P_{ph} + \lambda_{ph}P_N + (d-1)\lambda_{ph}}$$
(B.44)

où P_{ph} est la fraction volumique de la phase ph.

la conductivité thermique effective est alors bornée par :

$$\lambda^{HS-} \le \lambda^H \le \lambda^{HS+} \tag{B.45}$$

Pour un matériau biphasé à 3 dimensions les expressions des bornes sont données par :

$$\lambda^{HS-} = \lambda_1 + \frac{P_2}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{P_1}{3\lambda_1}} \tag{B.46}$$

$$\lambda^{HS-} = \lambda_2 + \frac{P_1}{\frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{P_2}{3\lambda_2}} \tag{B.47}$$

Dans le cas 2 dimensions, il suffit de remplacer le 3 dans les expressions précédentes par un 2 pour obtenir :

$$\lambda^{HS-} = \lambda_1 + \frac{P_2}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{P_1}{2\lambda_1}} \tag{B.48}$$

$$\lambda^{HS-} = \lambda_2 + \frac{P_1}{\frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{P_2}{2\lambda_2}} \tag{B.49}$$

B.3 Formules liées au module général [Wang and Pyrz, 2004]

$$\alpha = \frac{1}{3}T_{iijj} = \frac{F_1}{F_2}$$
(B.50)

$$\beta = \frac{1}{5} \left(T_{ijij} - \frac{1}{3} T_{iijj} \right) = \frac{1}{5} \left(\frac{2}{F_3} + \frac{2}{F_4} + \frac{F_5 - F_1}{F_2} \right)$$
(B.51)

$$\varphi = \frac{1}{3F_2} \left(2F_6 A_1 + 6F_6 B_1 + F_7 A_2 + 3F_7 B_2 \right) \tag{B.52}$$

$$\psi = \frac{1}{5F_2} \left(2F_8 A_1 + F_9 A_2 + 2F_6 B_1 + F_7 B_2 \right) + \frac{2}{5} \left(\frac{A_3}{F_4} + \frac{A_4}{F_3} \right) - \frac{\varphi}{5}$$
(B.53)

$$F_1 = D_1 + D_2 \tag{B.54}$$

$$D_1 = 1 + \frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} \left(1 - R \right) \left(3f + 9\theta - 4 \right) + 2R \left(1 - \theta \right) \right] A_1$$
 (B.55)

$$D_{2} = \frac{1}{3} \left[(1-R) \left(2+3f\right) + R \left(2-\theta\right) \right] A_{2} + \frac{1}{3} \left[(3-4R) \left(3\theta-2\right) R \left(B_{1}-B_{2}\right) \right]$$
(B.56)

$$F_2 = E_1 + E_2 + E_3 \tag{B.57}$$

$$E_{1} = 1 + \frac{1}{2} (1 - R) (f + 3\theta) A_{1} + [(1 - R) (1 + f) + R (1 - \theta)] A_{2}$$
(B.58)

$$E_2 = (3 - 4R) \left[\theta B_1 + (1 - \theta) B_2\right] + \frac{1}{2} (3 - 4R)$$
(B.59)

$$E_{3.} = \left[f + \theta - R\left(f - \theta + 2\theta^2\right)\right] \left(A_1A_2 + A_1B_2 + 2B_1A_2\right)$$
(B.60)

$$F_{3} = 1 + \left[1 - \left(f + \frac{3}{2}\theta\right) + R(f + \theta)\right]A_{4}$$
 (B.61)

$$F_4 = 1 + 0.25 \left[(f + 3\theta) + R (f + \theta) \right] A_3$$
(B.62)

$$F_5 = H_1 + H_2 + H_3 \tag{B.63}$$

$$H_1 = 2 + \frac{1}{2} (1 - R) (f + 3\theta) A_1$$
(B.64)

$$H_2 = \left[(1-R) \left(1+f \right) + R \left(1-\theta \right) \right] A_2 \tag{B.65}$$

$$H_3 = (3 - 4R) \left[\theta B_1 + (1 - \theta) B_2\right]$$
(B.66)

$$F_{6} = 1 + \frac{1}{2} \left[(1-R) \left(2+3f \right) + R \left(2-\theta \right) \right] A_{2} + \frac{1}{2} \left(3-4R \right) \left(2-3\theta \right) B_{2}$$
 (B.67)

$$F_7 = 1 + \frac{1}{2} \left[(1-R) \left(3f + 9\theta - 4 \right) + 4R \left(1 - \theta \right) \right] A_1 + (3-4R) \left(3\theta - 2 \right) B_1 \quad (B.68)$$

$$F_8 = 1 + \left[(1 - R) \left(1 + f \right) + R \left(1 - \theta \right) \right] A_2 + (3 - 4R) \left(1 - \theta \right) B_2$$
 (B.69)

$$F_9 = 1 + \frac{1}{2} (1 - R) (f + 3\theta) A_1 + \theta (3 - 4R) B_1$$
(B.70)

Les constantes R, A_i (i = 1, 2, 3, 4) et B_i (i = 1, 2) sont liées aux constantes élastiques de la matrice et aux renforts (Sphéroïdales) isotropes transversales.

$$R = \frac{3\mu_m}{2k_m + 4\mu_m} \tag{B.71}$$

$$A_1 = \frac{k_f - l_f}{\mu_m} - 1, \quad A_2 = \frac{n_f - l_f}{2\mu_m} \quad A_3 = \frac{m_f}{\mu_m} - 11 \quad A_4 = \frac{p_f}{\mu_m} - 1 \tag{B.72}$$

$$B_1 = \frac{2k_f + l_f}{9K_m} - \frac{2k_f - 2l_f}{6\mu_m}, \quad B_2 = \frac{n_f + 2l_f}{9K_m} - \frac{n_f - l_f}{6\mu_m}$$
(B.73)

où k, n, m, p et l sont les notations adoptées par Hill [Hill, 1964]. Ils peuvent être exprimés par des composants du tenseur de rigidité comme :

$$k = \frac{1}{2} (C_{2222} - C_{2233}), \quad n = C_{1111}, \quad m = \frac{1}{2} (C_{2222} - C_{2233}), \quad p = C_{1212}, \quad l = C_{1122}$$
(B.74)

Pour un matériau isotrope, les constantes ci-dessus sont donnés comme suit :

$$k = K + \frac{1}{3}\mu, \quad n = K + \frac{4}{3}\mu, \quad m = p = \mu, \quad l = K - \frac{2}{3}\mu$$
 (B.75)

$$f = \begin{cases} \frac{\zeta^2}{1-\zeta^2} \left(3\theta - 2\right), \ \zeta = \frac{c}{a} < 1 \text{ pour une sphéroide oblate } a_2 = a_3 = a > a_1 = c \\ \frac{\zeta^2}{\zeta^2 - 1} \left(2 - 3\theta\right), \ \zeta = \frac{c}{a} > 1 \text{ pour une sphéroide prolate } a_1 = a < a_2 = a_3 = c \\ (B.76) \end{cases}$$

$$\theta = \begin{cases} \frac{\zeta^2}{(1-\zeta^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \cos^{-1}\zeta - \zeta \left(1-\zeta^2\right)^{\frac{1}{2}} \right\} \text{ pour sphéroide oblate} \\ \frac{\zeta^2}{(\zeta^2-1)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \zeta \left(\zeta^2-1\right)^{\frac{1}{2}} - \cosh^{-1}\zeta \right\} \text{ pour sphéroide prolate} \end{cases}$$
(B.77)
Références bibliographiques

- [Aboudi, 1991] Aboudi, J. (1991). A unified micromechanical approach. *Mechanics* of Composite Materials. Elsevier.
- [Affdl and Kardos, 1976] Affdl, J. C. H. and Kardos, J. L. (1976). The halpin-tsai equations : A review. *Polym Eng Sci*, 16(5) :344–352.
- [Agari and Uno, 1986] Agari, Y. and Uno, T. (5705-5712. (1986)). Estimation on thermal conductivities of filled polymers. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 32, No. 7.
- [Alexandre and Dubois, 2000] Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). Polymerlayered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 28 :1 – 63.
- [Anandhan and Bandyopadhyay, 2011] Anandhan, S. and Bandyopadhyay, S. (2011). Polymer nanocomposites : From synthesis to applications, nanocomposites and polymers with analytical methods.
- [Anoukou, 2012] Anoukou, K. (2012). Modélisation multi-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts dŠargile de type montmorillonite : approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire. PhD thesis. Thèse de doctorat dirigée par Naït-Abdelaziz, MoussaZaoui, Ali et Zaïri, Fahmi Mécanique des matériaux Lille 1 2012.
- [Ayres et al., 2006] Ayres, E., Oréfice, R. L., and Sousa, D. (2006). Influence of bentonite type in waterborne polyurethane nanocomposite mechanical properties. *Macromolecular Symposia*, 245-246(1):330–336.
- [Bagchi and Nomura, 2006] Bagchi, A. and Nomura, S. (2006). On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, 66 :1703 – 1712.
- [Barbero, 2010] Barbero, E. J. (2010). Introduction to composite materials design. CRC press.
- [Bensoussen and Papanicolaou, 1978] Bensoussen, A. Lions, J. L. and Papanicolaou, G. (1978). Asymptotic Analysis for Periodic Structures.
- [Benveniste, 1987] Benveniste, Y, A. (1987). New approach to the application of mori-tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6:147–157.
- [Beran, 1968] Beran, M. J. (1968). Statistical Continuum Theories. J. Wiley, New York.

- [Beyer, 2002] Beyer (2002). Nanocomposites : a new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, 4(10) :22 28.
- [Bharadwaj, 2001] Bharadwaj, R. K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26) :9189–9192.
- [Boisse, 2017] Boisse, P. (2017). Mise en forme des renforts fibreux de composites. Techniques de l'ingenieur Plasturgie : procédés spécifiques aux compositesnieur Plasturgie : procédés spicifiques aux composites, base documentaire : TIB474DUO.(ref. article : am3734).
- [Bornert, 1996] Bornert, M. (1996). Microstructural morphology and mechanical behaviour; experimental characterizations, bounds and generalized self-consistent estimates. Theses, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [Bornert Michel, 2010] Bornert Michel, BRETHEAU Thierry, G. P. (2010). Homogénéisation en mécanique des matériaux 2. Seérie : série Alliages métalliques, Hermes Science Publications.
- [Bruggeman, 1935] Bruggeman, D. A. G. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. l. dielektrizitatskonstanten und leitfahigkeiten der mischkorper aus isotropen substanzen. Annalen der Physik, 416 n 7 :636–664.
- [Brune and Bicerano, 2002] Brune, D. A. and Bicerano, J. (2002). Micromechanics of nanocomposites : comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*, 43(2) :369 387.
- [Carreau, 1972] Carreau, P. J. (1972). Rheological equations from molecular network theories. Transactions of the Society of Rheology, 16(1):99–127.
- [Cauvin et al., 2010] Cauvin, L., Kondo, D., Brieu, M., and Bhatnagar, N. (2010). Mechanical properties of polypropylene layered silicate nanocomposites : Characterization and micro-macro modelling. *Polymer Testing*, 29(2) :245 – 250.
- [Celle, 2006] Celle, P. (2006). Couplages fluide/milieu poreux en grandes déformations pour la modélisation des procédés d'élaboration par infusion. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [Chang and An, 2002] Chang, J.-H. and An, Y. U. (2002). Nanocomposites of polyurethane with various organoclays : Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 40(7) :670–677.
- [Chen, 1992] Chen, Tungyang. Dvorak, G. J. B. Y. (1992). Mori-tanaka estimates of the overall elastic moduli of certain composite materials. *Journal of Applied Mechanics*, 59 :539–546.
- [Chisholm et al., 2005] Chisholm, N., Mahfuz, H., Rangari, V. K., Ashfaq, A., and Jeelani, S. (2005). Fabrication and mechanical characterization of carbon/sicepoxy nanocomposites. *Composite Structures*, 67(1):115 – 124.

- [Cho and Paul, 2001] Cho, J. and Paul, D. (2001). Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 42(3) :1083 1094.
- [Chohra et al., 2006] Chohra, M., Advani, S. G., Gokce, A., and Yarlagadda, S. (2006). Modeling of filtration through multiple layers of dual scale fibrous porous media. *Polymer Composites*, 27(5):570–581.
- [Chow and Hermans, 1969] Chow, T. and Hermans, J. (1969). The elastic constants of fiber reinforced materials. *Journal of Composite Materials*, 3(3):382–396.
- [Christensen and Lo, 1979] Christensen, R. M. and Lo, K. H. (1979). Solutions for effective shear properties of three phase sphere and cylinder models. J. Mech. Phys. Solids, 27 :315–330.
- [Chung, 2001] Chung, D. (2001). Materials for thermal conduction. Applied Thermal Engineering, 21(16) :1593 – 1605.
- [Chung, 2010] Chung, D. D. (2010). Composite Materials Science and Applications.
- [Clozza and Naudin, 1987] Clozza, C. and Naudin, C.-A. (1987). Charges. Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques.
- [Costa, 2006] Costa, P. (2006). Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies. *Techniques de l'ingénieur*, 110.
- [Di Paola, 2010] Di Paola, F. (2010). Modélisation multi-éhelles du comportement thermo-mécanique de composites à renforts sphériques. PhD thesis. Thèse de doctorat dirigée par Berdin-Meric, Clotilde et Pascal, Serge Sciences pour l'ingénieur, mécanique et matériaux Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris 2010 Paris 2010.
- [Dirrenberger, 2012] Dirrenberger, J. (2012). Propriétés effectives de matériaux architecturés. Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [Dong and Bhattacharyya, 2010] Dong, Y. and Bhattacharyya, D. (2010). Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Polymer*, 51(3) :816–824.
- [El-Moumen et al., 2013] El-Moumen, A., Kanit, T., Imad, A., and EL-Minor, H. (2013). Effect of overlapping inclusions on effective elastic properties of composites. *Mechanics Research Communications.*
- [El Sawi et al., 2010] El Sawi, I., Olivier, P., and Demont, P. (2010). Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux. Reproduction de Thèse de doctorat Génie mécanique et mécanique des matériaux Toulouse3 2010.
- [Erdal et al., 1999] Erdal, M., Güçeri, S. I., and Danforth, S. C. (1999). Impregnation molding of particle-filled preceramic polymers : Process modeling. *Journal* of the American Ceramic Society, 82(8) :2017–2028.
- [Eshelby, 1957] Eshelby, J, D., editor (1957). The determination of elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. Proceeding of Royal Society A 421.

- [Figiel and Buckley, 2009] Figiel, L. and Buckley, C. P. (2009). On the modelling of highly elastic flows of amorphous thermoplastics. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 44(4):389 – 395.
- [Fornes and Paul, 2003] Fornes, T. and Paul, D. (2003). Modeling properties of nylon6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 44(17) :4993 5013.
- [Garnett, 1904] Garnett, J. C. M. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 203(359-371) :385–420.
- [Giannelis et al., 1999] Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., and Manias, E. (1999). Polymer-Silicate Nanocomposites : Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes, pages 107–147. Springer Berlin Heidelberg.
- [Gross and Seelig, 2001] Gross, D. and Seelig, T. (2001). Bruchmechanik, mit einer Einfhrung in die Micromechanik. Springer.
- [Hackman and Hollaway, 2006] Hackman, I. and Hollaway, L. (2006). Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 37(8) :1161 – 1170. The 2nd International Conference : Advanced Polymer Composites for Structural Applications in Construction.
- [Haji and Saouab, 2015] Haji, H. and Saouab, A. (2015). Numerical modeling of the flow of particle-filled resin through a dual scale fibrous media. Advanced Materials Research, 1099 :44–51.
- [Han et al., 2008] Han, S., Lin, J. T., Yamada, Y., and Chung, D. (2008). Enhancing the thermal conductivity and compressive modulus of carbon fiber polymer/matrix composites in the through-thickness direction by nanostructuring the interlaminar interface with carbon black. *Carbon*, 46(7) :1060 1071.
- [Hao et al., 2015] Hao, A., Wang, S., Horne, J., Yang, M., Liang, R. Z., and Koo, J. H. (2015). Microstructure and high through-thickness thermal conductivity of graphite fiber composite for structural applications. In *AIAA SciTech Forum*, pages 1–14. American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- [Hashin and Shtrikman, 1962] Hashin, Z. and Shtrikman, S. (1962). A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10 :343–352.
- [Hashin and Shtrikman, 1963] Hashin, Z. and Shtrikman, S. (1963). A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *Journal of Mechanics of Physics and solids*, 11 :127–140.
- [Hassar et al., 2011] Hassar, M., Lascoup, B., Aboura, Z., and Benzeggagh, M. (2011). Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l'efficacité de blindage électromagnétique des composites. In AMAC, editor, 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17).

- [Hazanov and Huet, 1994] Hazanov, S. and Huet, C. (1994). Order relationships for boundary conditions effect in heterogeneous bodies smaller than the representative volume. J. Mech. Phys. Solids,, 42 :1995–2011.
- [Hbaieb et al., 2007] Hbaieb, K., Wang, Q., Chia, Y., and Cotterell, B. (2007). Modelling stiffness of polymer/clay nanocomposites. *Polymer*, 48(3):901 – 909.
- [Hershey, 1954] Hershey, A. V. (1954). The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals. J. Appl. Mech., 21 :236–240.
- [Herve and Zaoui, 1995] Herve, E. and Zaoui, A. (1995). Elastic behaviour of multiply coated fibre-reinforced composites. *International Journal of Engineering Sciences*, 33 :1419–1433.
- [Hill, 1952] Hill, R. (1952). The elastic behavior of a crystalline aggregates. Proc. Phys. Soc. Lond., A65 :349–354.
- [Hill, 1963] Hill, R. (1963). Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. J. Mech. Phys. Solids., 11 :357–372.
- [Hill, 1964] Hill, R. (1964). Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials : I. elastic behaviour. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 12:199 – 212.
- [Hill, 1965] Hill, R. (1965). A self-consistent mechanics of composite materials. J. Mech. Phys. Solids., 13 :213–222.
- [Huet, 1991] Huet, C. (1991). Hierarchies and bounds for size effects in heterogeneous bodies. In Proc. Sixth Symposium on Continum moels and Discrete Systems, Dijon, 1989 (ed. G.Maugin). 2 pp 127-134.
- [Hui and Shia, 1998] Hui, C. Y. and Shia, D. (1998). Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites. Jorna of Polymer Engineering & Science, 38(5):774–782.
- [Hussain et al., 1996] Hussain, M., Nakahira, A., and Niihara, K. (1996). Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by al2o3 filler dispersion. *Materials Letters*, 26(3) :185 – 191.
- [.J-M and Lefebvre.J-M, 2007] .J-M, G. and Lefebvre.J-M (2007). Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur*.
- [Jancar et al., 2010] Jancar, J., Douglas, J., Starr, F., Kumar, S., Cassagnau, P., Lesser, A., Sternstein, S., and Buehler, M. (2010). Current issues in research onstructureŰproperty relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 51 :3321 – 3343.
- [Jeulin, 2001] Jeulin (2001). Mechanics of Random and Multiscale Microstructures. Springer.
- [Kaddouri et al., 2016] Kaddouri, W., Moumen, A. E., Kanit, T., Madani, S., and Imad, A. (2016). On the effect of inclusion shape on effective thermal conductivity of heterogeneous materials. *Mechanics of Materials*, 92 :28 – 41.

- [Kanit et al., 2003] Kanit, T., Forest, S., Mounoury, V., and D., J. (2003). Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *Int. Journal of Solids and Structures*, 40:3647–3679.
- [Kari et al., 2007] Kari, S., Berger, H., Rodriguez-Ramos, R., and U., G. (2007). Computational evaluation of effective material properties of composites reinforced by randomly distributed spherical particules. *Composite Structures*, 77 :223–231.
- [Karkri et al., 2014] Karkri, M., Ibos, L., and Garnier, B. (2014). Comparison of experimental and simulated effective thermal conductivity of polymer matrix filled with metallic spheres : thermal contact resistance and particle size effect. *Journal* of Composite Materials, pages 3017–3030.
- [Kashiwagi et al., 2004] Kashiwagi, T., Jr, R. H. H., Zhang, X., Briber, R., Cipriano, B. H., Raghavan, S. R., Awad, W. H., and Shields, J. R. (2004). Flame retardant mechanism of polyamide6/clay nanocomposites. *Polymer*, 45(3) :881 – 891.
- [Ke and Yongping, 2005] Ke, Z. and Yongping, B. (2005). Improve the gas barrier property of pet film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization. *Materials Letters*, 59 :3348 – 3351.
- [Khdir et al., 2013] Khdir, Y. K., Kanit, T., Zairi, F., and Nait-Abdelaziz, M. (50 (2013)). Computational homogenization of elasto-plastic composites. *Internatio*nal Journal of Solids and Structures, 50:2829 – 2835.
- [Kim et al., 2007] Kim, D. H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., and Paul, D. R. (2007). Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites : Effect of pp-gma to organoclay ratio. *Polymer*, 48(18) :5308 – 5323.
- [Kojima et al., 1993] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., and Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5) :1185–1189.
- [Lange and Wyser, 2003] Lange, J. and Wyser, Y. (2003). Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging - a review. *Packaging Technology and Science*, 16(4) :149–158.
- [LeBaron et al., 1999] LeBaron, P. C., Wang, Z., and Pinnavaia, T. J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites : an overview. Applied Clay Science, 15:11-29.
- [Lee et al., 2006] Lee, G.-W., Park, M., Kim, J., Lee, J. I., and Yoon, H. G. (2006). Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 37(5):727 – 734.
- [Lefevre et al., 2009] Lefevre, D., Comas-Cardona, S., Binetruy, C., and Krawczak, P. (2009). Coupling filtration and flow during liquid composite molding : Experimental investigation and simulation. *Composites Science and Technology*, 69(13):2127 – 2134.
- [Lekakou et al., 2006] Lekakou, C., Edwards, S., Bell, G., and Amico, S. (2006). Computer modelling for the prediction of the in-plane permeability of non-crimp

stitch bonded fabrics. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 37(6):820-825. Selected Contributions from the 7th International Conference on Flow Processes in Composite Materials held at University of Delaware, {USA}.

- [Lielens et al., 1998] Lielens, G., Pirotte, P., Couniot, A., Dupret, F., and Keunings, R. (1998). Prediction of thermo-mechanical properties for compression moulded composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 29(1):63 – 70.
- [Lippmann et al., 1997] Lippmann, N., Steinkopff, T., Schmauder, S., and Gumbsch, P. (1997). 3d finite element modelling of microstructures with the method of multiphase elements. *Computational Materials Science*.
- [Liu and Wu, 2002] Liu, X. and Wu, Q. (2002). Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287(3) :180– 186.
- [Lu and Xu, 1997] Lu, X. and Xu, G. (1997). Thermally conductive polymer composites for electronic packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(13):2733– 2738.
- [Luo and Daniel, 2003] Luo, J.-J. and Daniel, I. M. (2003). Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1607 – 1616. Modeling and Characterization of Nanostructured Materials.
- [Marconnet et al., 2011] Marconnet, A. M., Yamamoto, N., Panzer, M. A., Wardle, B. L., and Goodson, K. E. (2011). Thermal conduction in aligned carbon nanotube/polymer nanocomposites with high packing density. ACS Nano, 5(6) :4818– 4825.
- [Maxwell Garnett, 1904] Maxwell Garnett, J. C. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 203:385–420.
- [Mesbah et al., 2009] Mesbah, A., Zairi, F., Boutaleb, S., Gloaguen, J. M., Nait-Abdelaziz, M., Xie, S., Boukharouba, T., and Lefebvre, J. M. (2009). Experimental characterization and modeling stiffness of polymer/clay nanocomposites within a hierarchical multiscale framework. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5) :3274–3291.
- [Messersmith and Giannelis, 1995] Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P. (1995). Synthesis and barrier properties of poly(Îţ-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, 33(7) :1047– 1057.
- [Miller, 1969] Miller, M. (1969). Bounds for the effective electrical, thermal and magnetic properties of heterogeneous materials. J. Math. Phys., 10 :1988–2004.
- [Mittal, 2007] Mittal, V. (2007). Polypropylene-layered silicate nanocomposites : Filler matrix interactions and mechanical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(6) :575–599.

- [Mori and Tanaka, 1973] Mori, T. and Tanaka, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with missfitting inclusions. *Actal. Metal.*, 21:571–574.
- [Mortazavi et al., 2013] Mortazavi, B., Baniassadi, M., Bardon, J., and Ahzi, S. (2013). Modeling of two-phase random composite materials by finite element, mori-tanaka and strong contrast methods. *Composites Part B : Engineering*, 45:1117 – 1125.
- [Moumen et al., 2015] Moumen, A. E., Kanit, T., Imad, A., and Minor, H. E. (2015). Effect of reinforcement shape on physical properties and representative volume element of particles-reinforced composites : Statistical and numerical approaches. *Mechanics of Materials*, 83 :1 – 16.
- [Moussaddy, 2013] Moussaddy, H. (2013). A new definition of the representative volume element in numerical homogenization problems and its application to the performance evaluation of analytical homogenization models. PhD thesis, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
- [Nemat-Nasser and Hori, 1993] Nemat-Nasser, S. and Hori, M. (1993). Micromechanics : Overall Properties of Heterogenous Materials.
- [Nielsen, 1973] Nielsen, L. E. (1973). Thermal conductivity of particulate-filled polymers. Journal of Applied Polymer Science, 17(12) :3819–3820.
- [Nordlund et al., 2007] Nordlund, M., Fernberg, S., and LundstrÄüm, T. (2007). Particle deposition mechanisms during processing of advanced composite materials. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(10) :2182 – 2193.
- [Pahlavanpour et al., 2014] Pahlavanpour, M., Hubert, P., and Levesque, M. (2014). Numerical and analytical modeling of the stiffness of polymer-clay nanocomposites with aligned particles : One- and two-step methods. *Journa of Computational Materials Science*, 82 :122 – 130.
- [Palmero, 2015] Palmero, P. (2015). Structural ceramic nanocomposites : A review of properties and and powders 'synthesis methods'. *Nanomaterials*, 5 :656–696.
- [Parveen et al., 2015] Parveen, S., Rana, S., Fangueiro, R., and Paiva, M. C. (2015). Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. *Cement and Concrete Research*, 73 :215 – 227.
- [Paul, 1960] Paul, B. (1960). Prediction of the elastic constants of multiphase materials. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Petrol Engrs., 218 :36–41.
- [Paul and Robeson, 2008] Paul, D. and Robeson, L. (2008). Polymer nanotechnology : Nanocomposites. *Polymer*, 49(15) :3187 – 3204.
- [Phang et al., 2005] Phang, I. Y., Liu, T., Mohamed, A., Pramoda, K. P., Chen, L., Shen, L., Chow, S. Y., He, C., Lu, X., and Hu, X. (2005). Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer International*, 54(2):456–464.

- [Phelan and Wise, 1996] Phelan, F. R. and Wise, G. (1996). Analysis of transverse flow in aligned fibrous porous media. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 27(1):25 – 34.
- [Qi, 2006] Qi, B. (2006). Simulation numérique du comportement mécanique de composites à particules. rapport de stage de master 2,. *Ecole Centrale Paris*.
- [Qiu and Weng, 1990] Qiu, Y. and Weng, G. (1990). On the application of moritanaka's theory involving transversely isotropic spheroidal inclusions. *Internatio*nal Journal of Engineering Science, 28(11):1121 – 1137.
- [Rana et al., 2009] Rana, S., Alagirusamy, R., and Joshi, M. (2009). A review on carbon epoxy nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(4):461–487.
- [Ray and Bousmina, 2005] Ray, S. S. and Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites : In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8) :962 – 1079.
- [Ray and Okamoto, 2003] Ray, S. S. and Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11) :1539 – 1641.
- [Rayleigh, 1892] Rayleigh, L. (1892). On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *Philos. Mag*, 34 :481–502.
- [Reuss, 1929] Reuss, A. (1929). Berechnung der fliessgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitatsbedingung fur einekristalle. Z. Angew. Math. Mech., 9 :49– 59.
- [Rhim et al., 2009] Rhim, J.-W., Hong, S.-I., and Ha, C.-S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of pla /nanoclay composite films. {LWT} - Food Science and Technology, 42:612 - 617.
- [Sab, 1992] Sab, K. (1992). On the homogenization and the simulation of random materials. *Eur. J. Mech. Solids*, 11:585–607.
- [Sanchez-Palencia, 1974] Sanchez-Palencia, E. (1974). Comportement local et macroscopique d'un type de milieux physiques hétérogènes. Int. J. Engrg. Sci., 12:331–351.
- [Schuster et al., 2009] Schuster, J., Heider, D., Sharp, K., and Glowania, M. (2009). Measuring and modeling the thermal conductivities of three-dimensionally woven fabric composites. *Mechanics of Composite Materials*, 45 :165.
- [Sharp et al., 2008] Sharp, K., Bogdanovich, A. E., Tang, W., Heider, D., Advani, S., and Glowiana, M. (2008). High through-thickness thermal conductivity composites based on three-dimensional woven fiber architectures. *AIAA Journal*, 46(11) :2944–2954.
- [Shelley et al., 2001] Shelley, J., Mather, P., and DeVries, K. (2001). Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. *Polymer*, 42(13):5849 – 5858.

- [Sheng et al., 2004] Sheng, N., Boyce, M., Parks, D., Rutledge, G., Abes, J., and Cohen, R. (2004). Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Journa of Polymer*, 45(2):487 – 506.
- [Spencer et al., 2008] Spencer, P. E., Spares, R., Sweeney, J., and Coates, P. D. (2008). Modelling the large strain solid phase deformation behaviour of polymer nanoclay composites. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 12(4):313–327.
- [Srinivasan et al., 2016] Srinivasan, M., Maettig, P., Glitza, K., Sanny, B., Schumacher, A., Duhovic, M., and Schuster, J. (2016). Out of plane thermal conductivity of carbon fiber reinforced composite filled with diamond powder. *Open Journal* of Composite Materials, 6:41.
- [Stantschev et al., 2005] Stantschev, G., FrieSS, M., Kochendörfer, R., and Krenkel, W. (2005). Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the {LPI} process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 :205 – 209. European Materials Research Society 2004, Symposium Q : Polymer Derived Ceramics (PDCs).
- [Steggall-Murphy et al., 2010] Steggall-Murphy, C., Simacek, P., Advani, S. G., Yarlagadda, S., and Walsh, S. (2010). A model for thermoplastic melt impregnation of fiber bundles during consolidation of powder-impregnated continuous fiber composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(1):93–100. Special Issue : Flow Processes in Composite Materials.
- [Stretz et al., 2005] Stretz, H., Paul, D., Li, R., Keskkula, H., and Cassidy, P. (2005). Intercalation and exfoliation relationships in melt-processed poly(styreneco-acrylonitrile)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46(8):2621 – 2637.
- [Tekce et al., 2007] Tekce, H. S., Kumlutas, D., and Tavman, I. H. (2007). Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26(1) :113–121.
- [Torquato, 1991] Torquato, S. (1991). Random heterogeneous media : Microstructure and improved bounds on the effective properties. *Appl Mech Rev*, 44 :37–76.
- [Tortora et al., 2004] Tortora, M., Gorrasi, G., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S., and Chiellini, E. (2004). Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 43(23):6147-6157.
- [Usuki et al., 2005] Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M., and Kobayashi, S. (2005). Polymer-Clay Nanocomposites, pages 135–195. Springer Berlin Heidelberg.
- [Voigt, 1889] Voigt, W. (1889). Ueber die beziehung zwischen den beiden elasticitatsconstanten isotroper korper. Annalen der Physik und Chemie, 38:573–587.
- [Wang and Pyrz, 2004] Wang, J. and Pyrz, R. (2004). Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites part i : basic theory and formulas. *Composites Science and Technology*, 64 :925 – 934.
- [Wang et al., 2013] Wang, K., Ahzi, S., Boumbimba, R. M., Bahlouli, N., Addiego, F., and Rémond, Y. (2013). Micromechanical modeling of the elastic behavior of

polypropylene based organoclay nanocomposites under a wide range of temperatures and strain rates/frequencies. *Mechanics of Materials*, 64:56-68.

- [Wang et al., 2014] Wang, S., Haldane, D., Gallagher, P., Liu, T., Liang, R., and Koo, J. H. (2014). Heterogeneously structured conductive carbon fiber composites by using multi-scale silver particles. *Composites Part B : Engineering*, 61 :172 – 180.
- [Wang et al., 2002] Wang, S., Hu, Y., Song, L., Wang, Z., Chen, Z., and Fan, W. (2002). Preparation and thermal properties of abs/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 77(3):423 – 426.
- [Wang et al., 2011] Wang, Y., Xu, Z., Chen, L., Jiao, Y., and Wu, X. (2011). Multi-scale hybrid composites-based carbon nanotubes. *Polymer Composites*, 32(2):159–167.
- [Wiener, 1912] Wiener, O. (1912). Die theorie des mischkorpers fur das feld der stationaren stromung. 1. abhandlung : Die mittelwertsatze fur kraft, polarization und energie. Abhand-lungen der Koniglich Sachsischen Gesellschaft der Wissenschaften., 32 nř6.
- [Williams et al., 1996] Williams, C., Summerscales, J., and Grove, S. (1996). Resin infusion under flexible tooling (rift) : a review. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 27(7):517 – 524.
- [Wong and Bollampally, 1999] Wong, C. P. and Bollampally, R. S. (1999). Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(14) :3396–3403.
- [Woodside and Messmer, 1961] Woodside, W. and Messmer, J. H. (1961). Thermal conductivity of porous media. i. unconsolidated sands. *Journal of Applied Physics*, 32(9) :1688–1699.
- [Wu et al., 2001] Wu, S.-H., Wang, F.-Y., Ma, C.-C., Chang, W.-C., Kuo, C.-T., Kuan, H.-C., and Chen, W.-J. (2001). Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. *Materials Letters*, 49(6):327 – 333.
- [Yamamoto et al., 2009] Yamamoto, N., Hart, A. J., Garcia, E. J., Wicks, S. S., Duong, H. M., Slocum, A. H., and Wardle, B. L. (2009). High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites. *Carbon*, 47(3):551 – 560.
- [Yano et al., 1993] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O. (1993). Synthesis and properties of polyamid/clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 31 :2493–2498.
- [Youngblood et al., 2002] Youngblood, G., Senor, D. J., Jones, R., and Graham, S. (2002). The transverse thermal conductivity of 2d-sicf/sic composites. *Composites Science and Technology*, 62(9) :1127 – 1139.

- [Zanetti et al., 2004] Zanetti, M., Bracco, P., and Costa, L. (2004). Thermal degradation behaviour of pe/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85(1):657-665.
- [Zaoui, 2000] Zaoui, A. (2000). Matériaux hétérogenes et composites (2000). Cours de l'Ecole Polytechnique, Majeure 1. option "matériaux et structures".
- [Zare, 2016] Zare, Y. (2016). Development of halpin-tsai model for polymer nanocomposites assuming interphase properties and nanofiller size. *Polymer Testing*, 51:69 – 73.
- [Zerda and Lesser, 2001] Zerda, A. S. and Lesser, A. J. (2001). Intercalated clay nanocomposites : Morphology, mechanics, and fracture behavior. J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 39(11) :1137–1146.
- [Zhong and Wang, 2003] Zhong, Y. and Wang, S.-Q. (2003). Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay. *Journal* of Rheology, 47(2):483–495.
- [Zimmer, 2009] Zimmer, M. M. (2009). Thermal Management Composites Utilizing Carbon Nanotubes and High-Conducting Carbon Fibers : Design, Fabrication and Characterization. PhD thesis, Florida State University.
- [Zimmer.M and J, 2012] Zimmer.M, Fan.X, B. L. W. B. Z. and J, B. (2012). Through-thickness thermal conductivity prediction study on nanocomposites and multiscale composites. *Journal of " Materials Sciences and Applications*, 3:131– 138.
- [Zweben, 2005] Zweben, C. (2005). Ultrahigh-thermal-conductivity packaging materials. In Semiconductor Thermal Measurement and Management IEEE Twenty First Annual IEEE Symposium, 2005., pages 168–174. IEEE.
- [Zweben, 2006] Zweben, C. (2006). Thermal materials solve power electronics challenges. Power Electronics Technology, 32(2):40–47.