

---

# **Détection et caractérisation de l'aérosolisation de nanoparticules provenant de nanocomposites**

---

---

# Introduction

---

Les travaux présentés dans le chapitre précédent ont permis d'obtenir des nanocomposites avec des états de dispersion extrêmes pour les trois matrices polymères sélectionnées. Il s'agit alors de mettre en place un dispositif expérimental permettant de déterminer si l'on détecte ou non, la présence de nanotubes de carbone aérosolisés lors de sollicitations mécaniques des échantillons nanocomposites comme lors de sollicitations d'usure et de vérifier si l'état de dispersion des nanotubes de carbone a une influence sur leur aptitude au relargage.

L'aptitude au relargage des nanotubes de carbone doit être considérée durant l'ensemble du cycle de vie des nanocomposites, depuis leur mise en œuvre dans le milieu polymère jusqu'à leur recyclage avec les matériaux nanocomposites où ceux-ci ont été intégrés.

Pour considérer différents types de sollicitation auxquels les matériaux peuvent être exposés, deux sollicitations d'usure mécanique différentes vont être imposées aux nanocomposites étudiés. Les particules alors relarguées et aérosolisées seront caractérisées en termes de distribution granulométrique, de morphologie et de composition (polymère, nanotubes, particules composites...).

La première partie de ce chapitre présente les aérosols et leurs paramètres ainsi qu'un état de l'art des différents travaux ayant réalisés la détection de nanoparticules aérosolisées. Dans une deuxième partie, le dispositif développé au CEA de Grenoble (LITEN) destiné à solliciter mécaniquement les nanocomposites de manière contrôlée et reproductible, sera décrit en détails. Les résultats obtenus après usure des différents échantillons mis en œuvre dans le second chapitre seront exposés et discutés dans une troisième partie.

## 3.A

## Aérosols et leur caractérisation

Dans une première partie, les différentes notions et grandeurs nécessaires à la caractérisation des aérosols et à la compréhension de leurs méthodes d'analyses sont introduites.

### 3.A.1 Généralités

Un *aérosol* est un ensemble de particules solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux. Les aérosols sont généralement stables pendant quelques secondes au minimum et dans certains cas, des particules peuvent rester en suspension pendant plus d'une année [238]. C'est donc un système biphasé qui regroupe de nombreux cas courants tels que la fumée, le brouillard ou encore les nuages.

Afin de caractériser un aérosol et ses propriétés, plusieurs grandeurs prépondérantes peuvent être utilisées : taille des particules, distribution, forme, densité et concentration.

#### ***Taille des particules***

La taille des particules d'un aérosol représente un paramètre de premier ordre pour le caractériser. Les tailles rencontrées couvrent une large gamme de  $10^{-10}$  m pour les gaz à près de 1 mm pour certaines suspensions liquides ou solides (Figure 1).

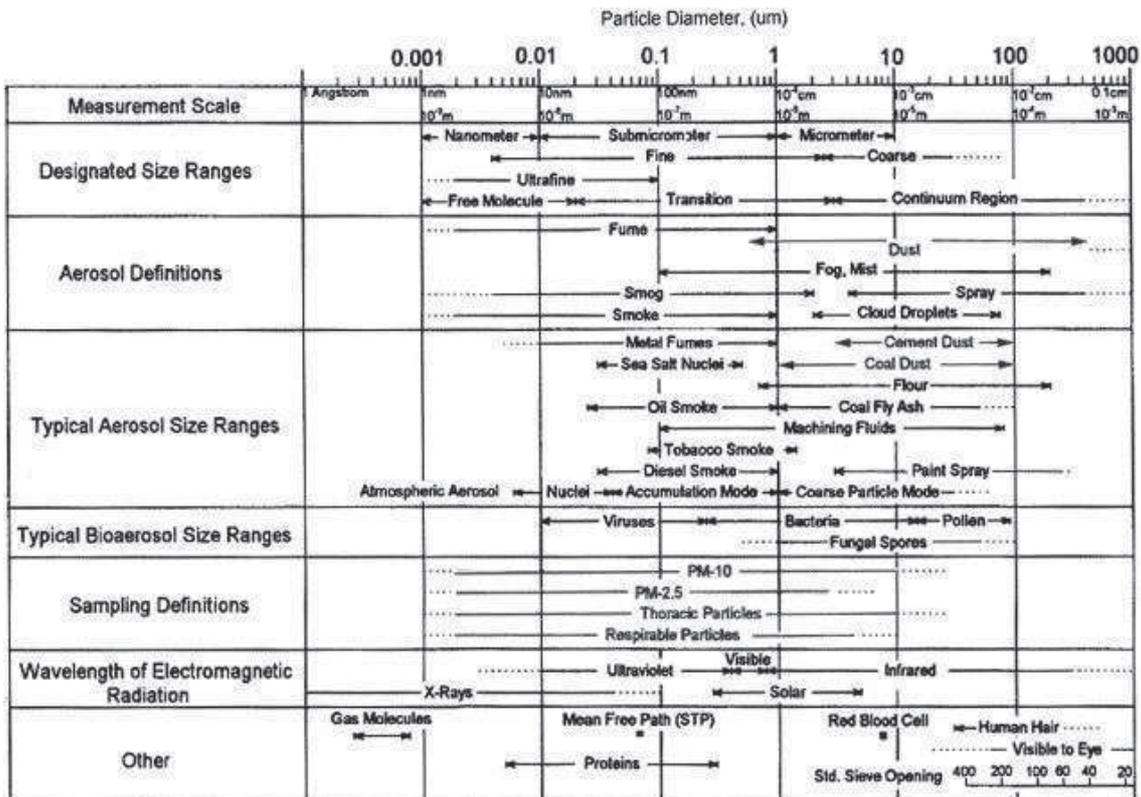
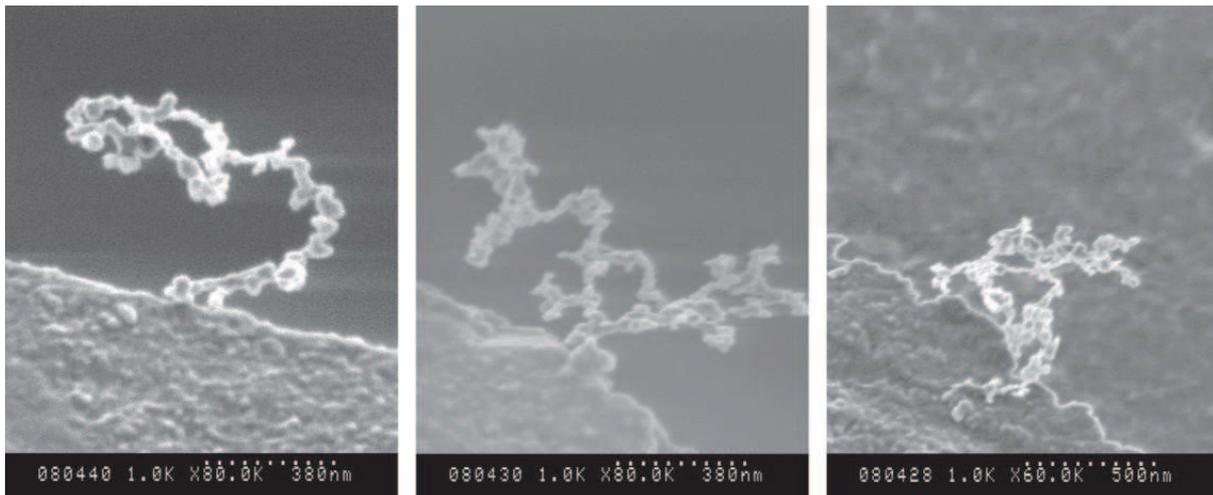


Figure 1 – Tailles de particules et termes usuels de description d'un aérosol [238]

Dans la présente étude, ce sont entre autres, les particules inférieures à 1 µm qui seront considérées. Au travers des termes évoqués Figure 1, on peut mentionner la catégorie des particules ultrafines correspondant à des dimensions nanométriques (de 1 à 100 nm).

### **Facteur de forme et morphologie des particules**

En considérant le cas idéal où toutes les particules de l'aérosol sont des sphères parfaites, leur diamètre suffit à caractériser la taille des particules de cet aérosol. C'est notamment le cas de particules liquides d'aérosol où celles-ci sont effectivement assimilables à des sphères. Cette assertion est en revanche, plus délicate à affirmer dans le cas de particules solides qui ont très souvent des facteurs de forme distribués et des morphologies complexes (Figure 2).



**Figure 2** – Clichés obtenus par microscopie MEB de nanoparticules de suie collectées lors de la combustion d’un moteur diesel [239]

Les différentes lois régissant la physique des aérosols et s’appliquant très souvent à des particules sphériques, impliquent, pour pouvoir généraliser ces relations à des particules non-sphériques, la mise en place de différents paramètres d’équivalence :

*Le diamètre équivalent en volume,  $d_e$* , correspondant au diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule considérée ainsi que sa masse volumique.

*Le diamètre aérodynamique,  $d_a$* , correspondant au diamètre de la sphère ayant la même vitesse de sédimentation que la particule considérée ainsi qu’une masse volumique de  $1\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

*Le diamètre équivalent optique,  $d_o$* , correspondant au diamètre de la particule sphérique ayant le même indice de réfraction et produisant la même intensité lumineuse en diffusion ou en diffraction, à un angle donné, que la particule considérée. Ce diamètre présente la particularité d’être fortement dépendant de l’orientation de la particule non sphérique.

*Le diamètre équivalent de mobilité électrique,  $d_m$* , correspondant au diamètre de la sphère qui aura la même vitesse que la particule chargée électriquement sous l’action d’un champ électrique donné.

Le diamètre équivalent de diffusion (ou diamètre thermodynamique),  $d_d$ , correspondant au diamètre de la particule sphérique possédant le même coefficient de diffusion brownienne que la particule considérée.

Ces différents paramètres permettent de répertorier et de classer les particules d'un aérosol grâce à l'utilisation de différents appareils de caractérisation (*Annexe M*).

### **Densité des particules**

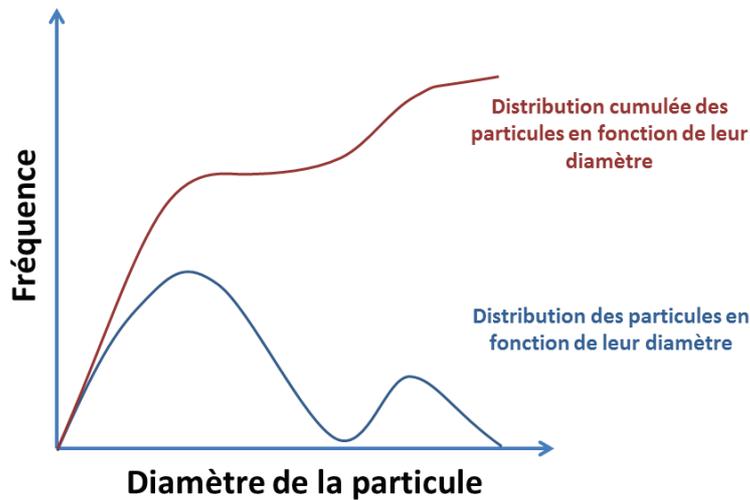
La densité correspond ici à la masse par unité de volume de la particule elle-même (et pas de l'aérosol). Si la plupart des particules ont la même densité que le matériau duquel elles proviennent (à relier à la composition chimique de celui-ci), il arrive cependant, qu'en cas de présence de vide au sein des particules, leur densité soit légèrement inférieure à cette valeur initiale (cas des fumées par exemple).

### **Concentration**

C'est généralement un des premiers paramètres qui est mesuré. C'est également un des plus significatifs en cas d'étude des effets d'un aérosol sur la santé de l'homme et sur son environnement. Ce paramètre permet de déterminer la quantité de particules qui se trouve dans une unité de volume d'aérosol. Cette mesure de concentration peut être effectuée en nombre, en masse ou encore en surface.

### **Distribution**

Dans le cas où toutes les particules de l'aérosol ont la même taille, alors on parlera d'un aérosol monodisperse, dans le cas contraire il s'agira d'un aérosol polydisperse. La grande majorité des aérosols sont polydisperses et l'on peut être confronté à des dimensions de particules variant de près de deux ordres de grandeur au sein d'un même aérosol. En considérant cette grande variation de dimension et l'influence de la taille des particules sur les propriétés de l'aérosol, il est nécessaire de bien caractériser cette distribution et ainsi de déterminer quels sont les diamètres des particules et la fréquence à laquelle on les trouve. Il s'agit alors de la distribution granulométrique de l'aérosol (Figure 3).



**Figure 3** – Représentation schématique d'une distribution granulométrique (en nombre, poids, volume...)

### 3.A.2 Détection de l'aérosolisation de nanoparticules

Depuis ces dernières années, la mesure et l'analyse des aérosols en milieu industriel a pris une importance prépondérante et tout particulièrement dans le domaine professionnel des nanoparticules. De ce fait, différentes méthodes ont été développées ou adaptées à l'échelle nanométrique. Pour la grande majorité de ces méthodes, les analyses sont réalisées grâce à un mode de prélèvement actif.

Les différents types d'analyse peuvent être classifiés en fonction des concentrations en nombre, en surface ou en masse par unité de volume d'aérosol. Les principaux outils permettant de caractériser un aérosol sont présentés en *Annexe M*.

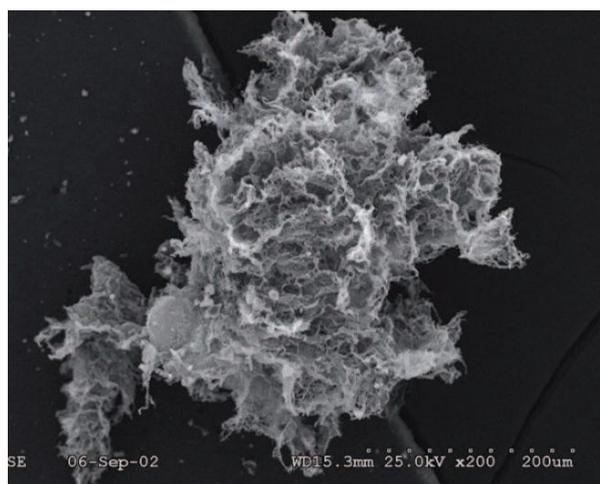
Plusieurs auteurs se sont intéressés à la détection de nanoparticules aérosolisées et notamment de nanotubes de carbone.

### 3.A.2.1 Etudes consacrées aux nanoparticules seules

Afin de connaître le potentiel d'aérosolisation de nanoparticules, plusieurs travaux se sont penchés sur le comportement de nanoparticules lors de leur manipulation.

Baron *et al* [240] ont ainsi travaillé sur la présence de nanotubes de carbone aérosolisés dans l'atmosphère d'une usine de production de SWNT. Ils ont notamment approfondi ces mesures durant l'étape de manipulation des nanotubes après leur synthèse. Les mesures granulométriques ont été réalisées par compteur à noyaux en condensation (CNC), scanning mobility particle sizer (SMPS) et aerosol particle size (APS) et des observations microscopiques ont également été effectuées. Ils y ont notamment démontré que la méthode de synthèse des nanotubes de carbone influence leur potentiel d'aérosolisation (l'aérosolisation est favorisée lorsque les nanotubes sont synthétisés par la méthode « hautes pressions », HiPco, qui conduit à de plus petites particules que l'ablation laser). Il apparaît par contre, que contrairement aux nanoparticules d'aluminium, la manipulation de SWNT ne génère que très peu de nanoparticules aérosolisées. Ces particules sont d'ailleurs majoritairement des agglomérats de SWNT qui ont des diamètres compris entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$  (Figure 4).

Bien qu'agglomérés, il est tout de même important de relever qu'une quantité non négligeable de SWNT est retrouvée sur les gants de l'opérateur après leur manipulation.

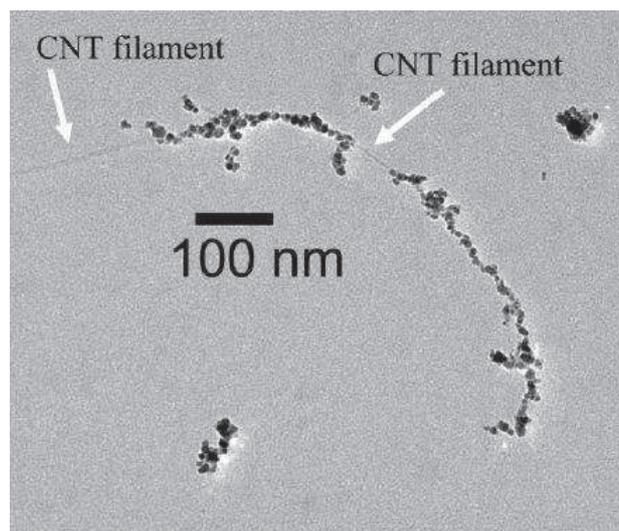


**Figure 4** – Agglomérats de SWNT, collectés lors de la manipulation de ces nanoparticules

[240]

Fujitani *et al* [241] se sont penchés sur le même type de manipulation avec des nanoparticules de fullerène (seul le facteur de forme diffère entre ces nanoparticules et les nanotubes de carbone qui ont la même structure atomique carbonée). A l'aide d'un compteur de particules optique (OPC) et d'un scanning mobility particle sizer (SMPS), il a été mis en lumière que seuls des agglomérats de fullerènes ont été observés et non des particules de fullerènes individualisés. Les données granulométriques ont d'ailleurs été confirmées par des clichés de microscopie MEB.

Bello *et al* [242] ont également travaillé sur l'exposition aux nanotubes de carbone durant leur synthèse par CVD. A l'aide des données obtenues avec un fast mobility particle sizer (FMPS) couplées à des observations microscopiques et des analyses par spectroscopie des rayons X (EDX), ils n'ont observé aucun nanotube de carbone aérosolisé. Ceux-ci restent préférentiellement sur le substrat où ils ont été synthétisés sous l'effet des forces de Van der Waals. Cependant, durant le même type de synthèse, Tsai *et al* [243] ont observé des agglomérats de nanotubes de carbone mais également la présence, dans les données du FMPS, d'un pic voisin de 50 nm qui peut être interprété comme la signature de SWNT isolés. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par des clichés réalisés par microscopie en transmission, où des nanotubes de carbone simplement revêtus de particules de catalyseur, ont été observés (Figure 5).



**Figure 5** – SWNT collecté durant sa synthèse [243]

Han *et al* [244] ont analysé l'exposition aux MWNT dans une usine de production de nanotubes de carbone. Des analyses réalisées à l'aide d'un scanning mobility particle sizer (SMPS) et d'un aerosol particle sizer (APS) ont montré que la signature granulométrique « visible » des nanotubes apparaissait exclusivement entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ . En effet, le « bruit de fond nanométrique » présent dans l'usine couvre la présence de nanotubes de carbone à des échelles submicroniques. Les observations microscopiques réalisées sur les particules aérosolisées collectées, ont pourtant montré que des MWNT quasi-isolés étaient présents (même si ces nanotubes sont toujours observés liés à d'autres particules). Des analyses chimiques (spectroscopie des rayons X, EDX) ont mis en avant la présence de MWNT dans ces poussières, ainsi que celle de particules de catalyseur des nanotubes (composées de fer et nickel).

En revanche, lors de la manipulation de MWNT purs sous atmosphère contrôlée, Cena *et al* [245] n'ont pas relevé la présence de nanotubes de carbone, ni à partir des analyses granulométriques (compteur de particules optique, OPC, et un compteur à noyaux en condensation, CNC), ni à partir des observations par microscopie MET.

Enfin, Yeganeh *et al* [246] ont effectué le même type d'observations granulométriques dans une usine de production de nanoparticules. Ils ont constaté le relargage de nanoparticules carbonées lors de la production de fullerènes et de nanotubes de carbone (pics granulométriques entre 10 et 100 nm grâce aux mesures réalisées avec un SMPS). Ils n'ont cependant, pas pu affirmer s'il s'agissait ou non de NTC, faute d'analyses par microscopies.

Le Tableau 1 retranscrit les principaux résultats obtenus concernant l'aérosolisation de nanocharges.

Nanocharges	Caractérisation granulométrique	Observations	Analyses chimiques	Contexte de l'étude	Aérosolisation des nanoparticules de synthèse	Réf.
SWNT	CNC OPC SMPS APS	MEB	ICP-AES	Manipulation SWNT	Non	Baron [240] Maynard [247]
Fullerènes	OPC SMPS	MEB	Non	Atmosphère usine fullerènes	Non	Fujitani [241]
NTC	CNC FMPS	MEB et MET	EDX	Synthèse et manipulation NTC	Non	Bello [242]
MWNT	SMPS APS	MET	EDX	Atmosphère laboratoire NTC	NTC mais en agglomérats	Han [244]
MWNT	CNC OPC	MET	Non	Manipulation MWNT	Non	Cena [245]
NTC Fullerènes	Diffusion laser SMPS	Non	PAS	Atmosphère usine fullerènes et NTC	Oui Matière carbonée	Yeganeh [246]
MWNT	SMPS APS	MET	Non	Aérosolisation des MWNT	Oui	Lee [248]
SWNT MWNT	FMPS APS	MET	EDS	Synthèse de NTC	NTC mais avec particules de catalyseur	Tsai [243]
Aluminium Argent	FMPS	MEB et MET	EDS	Manipulation	Nanoparticules	Tsai [249]
TiO <sub>2</sub> Argent	CNC DMA NSAM (surface area monitor)	MET	Non	Aérosolisation des particules	Oui	Wang [250]
Cuivre	CNC SMPS OPC	Non	PIXE	Moteur d'aspirateur	Oui	Szymczak [251]
SiO <sub>2</sub>	Diffraction laser Impacteur en cascade	MEB	Non	Analyse des particules de fumées	Oui	Barthel [252]

**Tableau 1** – Compilation des différentes observations lors de l'étude du potentiel d'aérosolisation de différentes nanoparticules

Au travers de ces différentes études, tout semble indiquer que, même si elles sont aérosolisées lors de leur synthèse ou de leur manipulation, les nanoparticules tendent à rester agglomérées. Il a cependant, été constaté dans certains travaux, que certaines d'entre elles peuvent être détectées seules, isolées d'agglomérats.

## 3.A.2.2 Etudes consacrées aux nanocomposites

### 3.A.2.2.a Relargage sous sollicitations mécaniques

D'autres études se sont intéressées aux particules aérosolisées lors d'une sollicitation mécanique de nanocomposites. S'il est possible pour des nanoparticules, notamment des nanotubes de carbone, d'être aérosolisés lors de leur manipulation, qu'en est-il lorsque ceux-ci sont incorporés dans une matrice polymère ? Jusqu'ici, aucune méthode standardisée, ou autre norme, ne permet d'évaluer le relargage des nanocharges de synthèse lors de l'usure de nanocomposites. L'usure mécanique étant une étape représentative du cycle de vie d'un produit de consommation, plusieurs études se sont proposées de simuler ce type d'usure sur des nanocomposites (chargés avec des nanotubes de carbone ou d'autres nanoparticules) afin d'analyser les particules aérosolisées et de comprendre les mécanismes de relargage de celles-ci.

Les comportements de ces matériaux dépendent au moins autant de la dimension nanométrique des charges que de leur nature. C'est pourquoi ces études peuvent fournir des informations intéressantes (même s'il ne s'agit pas de NTC) à considérer avec la plus grande attention dans le cadre de nos travaux.

On peut notamment citer Vorbau *et al* [253] qui ont développé une procédure afin de déterminer le relargage potentiel de particules d'oxyde de zinc (ZnO) se trouvant dans un revêtement polymère. Un appareil d'abrasion TABER rotatif a été utilisé. Cet appareil permet d'établir un protocole bien standardisé mais les données granulométriques obtenues à l'aide d'un compteur à noyaux en condensation (CNC) et d'un scanning mobility particle sizer (SMPS) restent inconstantes. Il apparaît cependant, clairement qu'il y a très peu de particules submicroniques dans l'aérosol généré et les clichés de microscopie (MEB) combinés à des analyses par spectroscopie de rayons X (EDX) montrent clairement des particules de ZnO toujours enrobées dans le polymère.

Les analyses réalisées par Guiot *et al* [254] avec un abrasimètre TABER linéaire sur un revêtement nanoargile/PVC, révèlent l'aérosolisation de nanoparticules d'argile grâce à l'analyse granulométrique des particules émises. A l'aide d'un scanning mobility particle sizer (SMPS), ils observent un pic de concentration à 80 nm lors de l'abrasion du revêtement sans nanoparticule. Ce pic se décale à 50 nm lorsque les nanocharges d'argiles sont présentes. Le diamètre de mobilité électrique de 50 nm correspond alors bien à la signature granulométrique des nanoparticules d'argile elles-mêmes.

En utilisant un appareillage de type Elcometer 1720, Golanski *et al* [255] ont observé le relargage sous abrasion, de nanoparticules d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) présentes dans des peintures. Les particules aérosolisées lors de l'abrasion en voie sèche et relarguées dans l'eau lors de l'abrasion en voie humide ont été observées. Dans les deux cas, aucune particule inférieure à 100 nm n'a été détectée par l'electrical low pressure impactor (ELPI) ou observée par microscopie MEB. Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  restent enrobées de polymère.

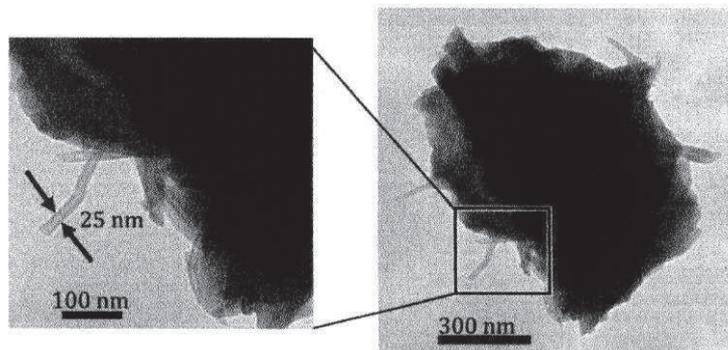
Göhler *et al* [256] ont abrasé plusieurs revêtements chargés de nanoparticules de  $\text{ZnO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec l'aide d'un graveur Dremel. L'analyse granulométrique des particules collectées montre que la concentration et la taille des particules émises est bien plus dépendante du type de revêtement polymère que de la nanocharge. Les clichés par microscopie, réalisés dans cette étude, montrent bien que les nanoparticules sont surtout des particules de matrice contenant les nanocharges.

Lors de l'abrasion de revêtements contenant ou non des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et de noir de carbone, Koponen *et al* [257] ont réalisé les distributions granulométriques des particules relarguées et aérosolisées avec un scanning mobility particle sizer (SMPS). Ils ont alors observé la présence de plusieurs pics caractéristiques, notamment un autour de 200 nm. Cependant, ce pic apparaît quelle que soit la présence ou le type de nanocharges. Seule l'intensité de ce pic est susceptible de varier légèrement en fonction du type de nanocharge (légèrement plus de particules avec le noir de carbone et légèrement moins avec l'oxyde de titane, lorsque ils sont comparés à la matrice polymère seule).

En ce qui concerne les travaux dédiés aux nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbone, on peut citer l'étude de Golanski *et al* [258] qui ont utilisé un abrasimètre TABER linéaire sur différents revêtements (cuivre/PMMA et MWNT/polycarbonate). Ces travaux se sont attachés à optimiser le relargage (sélection de l'outil le plus efficace, vitesse de l'appareil et force normale appliquée maximales). Des distributions granulométriques ont été observées avec analyse par electrical low pressure impactor (ELPI) dans le domaine des nanoparticules (diamètres aérodynamiques inférieurs à 100 nm) en revanche des observations par microscopie (MET) réalisées sur les particules collectées n'ont montré aucun nanotube isolé et seulement quelques particules de cuivre pas complètement détachées du polymère.

Lors de l'analyse de nanocomposites chargés de nanotubes de carbone, Bello *et al* [259] ont étudié les particules émises lors de leur découpe en voies sèche et humide. L'observation de nanoparticules entre 10 et 100 nm a été constatée uniquement dans le cas de la découpe en voie sèche, confirmant bien l'efficacité de la voie humide pour limiter l'aérosolisation de nanoparticules. En revanche, il n'a été observé aucune influence significative de la présence des nanotubes de carbone, sur la granulométrie de l'aérosol. L'étude de clichés de microscopies MEB et MET, réalisés sur les particules collectées, n'a montré aucun nanotube de carbone.

Dans une étude récente, Cena *et al* [245] ont abrasé des nanocomposites MWNT/polyépoxyde et n'ont quasiment pas observé de particules nanométriques (compteur à noyaux en condensation, CNC et compteur de particules optique, OPC). Les observations par microscopie (MET) ont révélé la présence de nanotubes de carbone dépassant des particules microniques de polymère abrasé (Figure 6) mais pas de nanotube de carbone isolé.



**Figure 6** – Particules collectées lors de l’abrasion d’un polymère MWNT/polyépoxyde avec mise en évidence de MWNT affleurant [245]

En revanche, Schlagenhauf *et al* [260], en utilisant un abrasimètre TABER linéaire sur des nanocomposites MWNT/polyépoxyde et à l’aide d’observations par microscopie (MET), ont relevé la présence de particules de polymère avec des nanotubes dépassant des bords de celles-ci, d’agglomérats de nanotubes de carbone mais également de nanotubes de carbone isolés. Les analyses granulométriques n’ont en revanche, pas permis de détecter l’influence de la présence des nanoparticules. C’est une des rares études à avoir observé des nanotubes de carbone isolés, relargués après abrasion d’un nanocomposite.

Dans les travaux de Wohlleben *et al* [261], différents nanocomposites ont été sollicités mécaniquement. Différentes matrices (polymères et ciment) mais également différentes nanocharges ( $\text{SiO}_2$ , silicates de calcium et nanotubes de carbone) ont été testées sous l’action mécanique d’un papier abrasif. Les seules nanoparticules ayant alors été détectées sur des observations réalisées par MEB, sont les nanotubes de carbone, affleurant des particules de ciment. Aucune nanoparticule isolée n’a alors été observée.

### 3.A.2.2.b Relargage sous vieillissement climatique

Dans ces mêmes travaux, le vieillissement des échantillons par irradiation UV a également été réalisé et il apparaît que le vieillissement de la matrice polymère (POM) est accéléré par la présence des nanotubes de carbone. Cependant, ces derniers restent sur la surface et ne sont pas aérosolisés.

Nguyen *et al* [262] ont également effectué des mesures de vieillissement UV sur des nanocomposites MWNT/polyépoxyde et SiO<sub>2</sub>/polyépoxyde. Dans cette étude, la dégradation de la matrice est ralentie par la présence des nanotubes. Ils agissent comme une couche de protection contre les rayons UV. Les MWNT restent enchevêtrés en surface de l'échantillon. Inversement, une aérosolisation de particules de SiO<sub>2</sub> est constatée.

Le relargage de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, contenues dans des peintures, a été étudié par Kaegi *et al* [263]. Il apparaît que ces nanoparticules sont relarguées préférentiellement de peintures ayant subi un vieillissement climatique.

### 3.A.2.2.c Relargage lors d'une dégradation feu

On peut finalement citer les travaux de Uddin *et al* [264] qui ont réalisé la combustion de nanocomposites nanofibres de carbone/polyuréthane. Des nanofibres de carbone ont été retrouvées dans les cendres mais pas dans la fumée analysée pendant la combustion.

Les différentes études de relargage lors de la sollicitation de nanocomposites, venant d'être présentées, sont récapitulées dans le Tableau 2.

***En résumé, à travers cette revue sur les différentes techniques de mise en œuvre et des résultats issus de ces différentes études menées, il apparaît que très peu d'entre elles ne permettent d'identifier des nanotubes de carbone isolés après abrasion d'un nanocomposite préparé à partir de ces nanocharges.***

Nanocharges	Matrice	Caractérisation granulométrique	Observations	Analyses chimiques	Sollicitations	Aérosolisation des nanoparticules de synthèse	Réf.
ZnO	PU Revêtement polymère Copolymère styrène acrylate	SMPS CNC	MEB MET	EDX	Mécanique (TABER rotatif)	Non	Vorbau [253]
Nanoargile	Revêtement PVC	SMPS CNC	Non	Non	Mécanique (TABER linéaire)	Oui	Guiot [254]
TiO <sub>2</sub>	Peinture	ELPI	MEB	Non	Mécanique (TABER rotatif)	Non	Golanski [255]
ZnO ZnO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PU Copolymère styrène acrylate Copolymère styrène acrylate	FMPS Diffusion laser CNC	MEB MET	Non	Mécanique (Dremel)	Non	Göhler [256]
TiO <sub>2</sub> Noir de carbone	Peinture	APS FMPS	Non	PIXE	Mécanique (ponceuse)	Non	Koponen [257]
MWNT Cuivre	Polycarbonate PMMA	ELPI	MEB MET	EDX	Mécanique (TABER linéaire)	Non Attachées au polymère	Golanski [258]
Fibres de carbone/NTC Fibres alu./NTC	Polyépoxyde	FMPS APS CNC Diffusion laser	MEB MET	Non	Mécanique (découpe)	Non	Bello [259]
MWNT	Polyépoxyde	CNC OPC	MET	Non	Mécanique (ponceuse)	Non	Cena [245]
MWNT	Polyépoxyde	APS FMPS	MEB MET	EDX	Mécanique (TABER rotatif)	Oui	Schlagenhauf [260]
SiO <sub>2</sub> NTC NTC CSH	PA POM Ciment Ciment	Diffraction laser Centrifugation SMPS	MEB	XPS SIMS SIMS	Mécanique et vieillissement UV	Non NTC extraits restent sur l'échantillon Pas de NTC isolé mais affleurant des particules de ciment	Wohlleben [261]
MWNT SiO <sub>2</sub>	Polyépoxyde	Non	MEB	XPS EDS	Vieillissement UV	Non Oui	Nguyen [262]
TiO <sub>2</sub>	Peinture	Non	MEB MET	EDX ICP-MS	Vieillissement UV	Oui	Kaegi [263]
Nanofibres de carbone NTC	PU	CNC	Microscope optique MEB		Feu	Oui (agitation cendres) Non	Uddin [264]

**Tableau 2** – Observations issues des analyses du relargage de nanoparticules lors de l'usure de nanocomposites

## 3.B

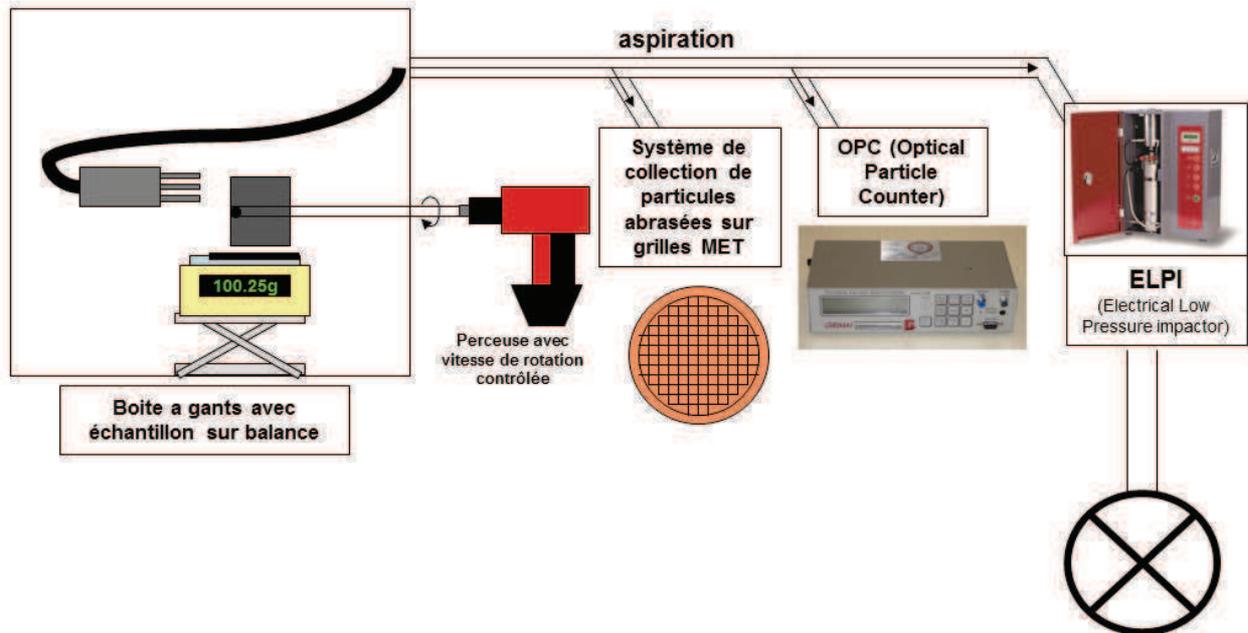
## Mise au point du dispositif de sollicitation tribologique

Comme mentionné précédemment, la prédisposition d'un nanocomposite à relarguer ses nanocharges dans l'environnement peut être évaluée en sollicitant ce matériau sous contraintes mécaniques (abrasion, érosion, rayure...), chimiques, thermiques ou encore durant le vieillissement de ces matériaux. Il est donc primordial de préciser le type de sollicitation appliqué. Dans ce chapitre, ce sont des sollicitations mécaniques qui seront simulées par tests d'usure sur les nanocomposites.

Différents standards existent afin d'évaluer la faculté d'un matériau à relarguer des poussières. Par exemple, la norme européenne EN 15051 : « Workplace atmosphere – measurement of the dustiness of bulk materials » propose deux méthodes standardisées afin de déterminer les fractions massiques de particules susceptibles d'être respirées. Cependant, aucune méthode standardisée ne s'attache à savoir s'il y a, ou non, relargage et aérosolisation de **particules nanométriques**. L'évaluation de l'exposition à des nano-objets nécessite, comme cela a pu être constaté précédemment, l'utilisation d'appareils spécifiques capables de donner une mesure granulométrique aussi fine que possible à cette échelle.

Ainsi, une procédure de sollicitation tribologique a été mise en place. Ce dispositif devant être capable d'analyser les particules relarguées et aérosolisées par les nanocomposites en termes de nombre, taille et nature. Depuis les différents outils d'usure jusqu'aux appareils de caractérisation composant ce montage, le dispositif est décrit dans cette partie (et en annexe) afin d'être aussi reproductible que possible.

### 3.B.1 Dispositif de sollicitation tribologique et de collection des particules aérosolisées



**Figure 7** – Schématisation du dispositif de sollicitation mécanique et de caractérisation des particules aérosolisées

Le dispositif, qui est représenté sur la Figure 7, se décompose en deux parties :

La partie « **usure mécanique** » constituée d'une boîte à gants dans laquelle une très faible concentration en particules peut être obtenue ( $5-20/\text{cm}^3$ ) grâce à l'utilisation d'un filtre H14 HEPA. Dans cette boîte à gants, la force normale appliquée à l'échantillon par l'outil est contrôlée à l'aide d'une balance de précision. Il est alors possible d'appliquer la même force à chaque essai.

La partie « **caractérisation des particules aérosolisées** » reliée à la boîte à gants. On y trouve successivement, en série :

- Un collecteur de particules aérosolisés sur des grilles de MET
- Un OPC (Optical Particle Counter) Grimm 1.109 qui est un spectromètre portable, destiné à déterminer la granulométrie des aérosols (250 nm - 35  $\mu\text{m}$ )

- Un impacteur basse pression ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) qui est un granulomètre détectant les particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 7 nm et 10  $\mu\text{m}$ .

La description complète et précise du montage est détaillée en *Annexe N*.

## 3.B.2 Appareillages d'analyse granulométrique

Afin de caractériser les particules relarguées lors de la sollicitation mécanique des échantillons, leur distribution granulométrique a été étudiée au moyen de deux appareils complémentaires. Un impacteur en cascade basse pression ainsi qu'un compteur optique de particules permettent de couvrir une gamme de diamètres de particules allant de la dizaine de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

Ces appareils qui ont déjà été brièvement présentés en *Annexe M*, sont décrits plus en détails ci-dessous.

### 3.B.2.1 Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)

L'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) est un granulomètre composé d'un impacteur en cascade sous basse pression (100 mBar) couplé à un chargeur à effet couronne. Cet appareil a l'avantage de fournir une distribution granulométrique en un temps très court (ordre de la seconde) sur une très large gamme de diamètres aérodynamiques (de 7 nm à 10  $\mu\text{m}$ ). Un suivi de l'aérosol en temps réel peut donc être effectué pour les particules nanométriques et microniques.

Une pompe en sortie de l'ELPI, fonctionne à un débit de 30 litres par minute.

L'appareil possède douze étages successifs d'impaction pour répartir les particules en douze classes de taille (canaux).

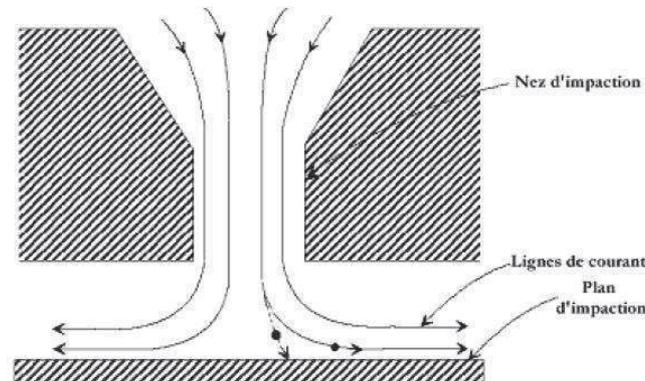
Les particules entraînées par l'aspiration de la pompe, sont au préalable chargées électriquement en entrée de l'appareil et sont ensuite détectées lors de leur impaction sur un plateau à l'aide d'un électromètre multi-canaux. Sur chaque étage, le courant mesuré permet donc de déduire une distribution granulométrique de l'aérosol, à savoir sa concentration en nombre en fonction du diamètre des particules.

Les valeurs ci-dessous correspondent aux bornes inférieures des différents canaux (en micromètres). Il s'agit des diamètres de coupure de chaque impacteur (définition des diamètres de coupure plus bas). La borne supérieure du canal étant définie par le diamètre de coupure de l'étage supérieur :

0,007 - 0,028 - 0,056 - 0,094 - 0,155 - 0,380 - 0,611 - 0,945 - 1,59 - 2,38 - 3,98 - 9,89 (en  $\mu\text{m}$ )

#### Classification des particules (impaction) :

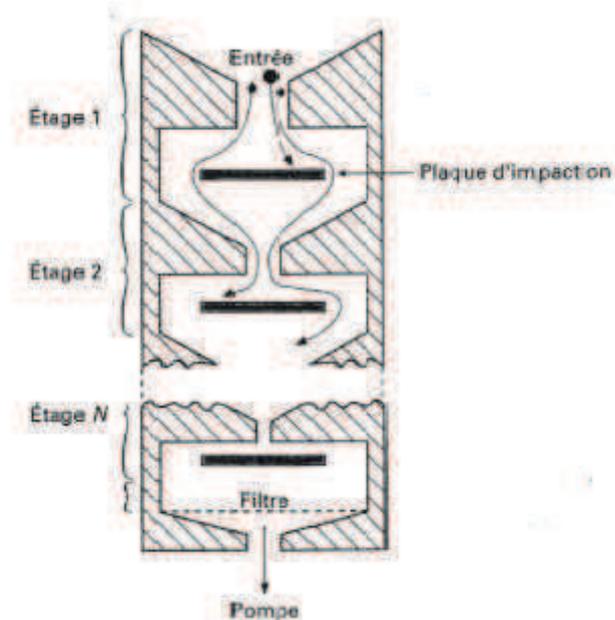
Le principe de l'ELPI repose sur l'impaction qui est un phénomène mettant en jeu l'inertie de la particule. Une vue en coupe d'un plateau d'impaction est donnée sur la Figure 8.



**Figure 8** – Vue en coupe d'un orifice et d'un plateau d'impaction [265]

Les particules aspirées qui traversent le nez d'impaction sont accélérées par le resserrement de celui-ci, puis elles subissent un brusque changement de direction (90°). Les particules ayant une inertie suffisante sortent alors des lignes de courant et s'impactent sur le plateau. En revanche si leur inertie n'est pas suffisante, elles suivent ces lignes de courant et passent à l'étage inférieur.

En disposant, dans l'ELPI, plusieurs impacteurs à la suite les uns des autres avec des diamètres d'ajutage (ouverture du nez d'impaction) de plus en plus faibles et donc des vitesses de plus en plus élevées, un aérosol polydisperse est fractionné en plusieurs classes et des particules de plus en plus petites sont recueillies à mesure que l'on descend dans les étages (Figure 9).



**Figure 9** – Principe de l'impaction en cascade [265]



**Figure 10** – ELPI ouvert (source Dekati)

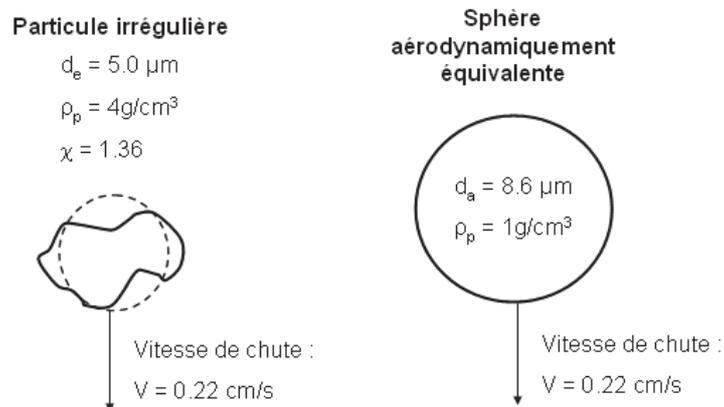
A travers ces effets d'inertie de la particule, c'est son diamètre aérodynamique qui est ici mesuré.

Le **diamètre aérodynamique,  $d_a$** , correspond au diamètre d'une sphère de masse volumique de  $1000 \text{ kg/m}^3$  (une goutte d'eau) et ayant la même vitesse limite de chute libre que la particule étudiée (Figure 11). Son expression en fonction du diamètre équivalent en volume,  $d_e$ , est donnée par la relation (1).

$$d_a = d_e \cdot \left( \frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Avec :

$d_a$	Diamètre aérodynamique (m)
$d_e$	Diamètre équivalent (m)
$\rho_p$	Masse volumique de la particule ( $\text{kg/m}^3$ )
$\rho_0$	Masse volumique de l'eau ( $1000 \text{ kg/m}^3$ )
$\chi$	Facteur de forme dynamique



**Figure 11** – Particule de forme irrégulière et diamètre aérodynamique équivalent

On rappelle que le *diamètre équivalent en volume  $d_e$*  correspond au diamètre de la sphère de même volume que la particule.

Le *facteur de forme dynamique  $\chi$*  est un facteur de correction permettant de prendre en compte la forme de la particule afin de prédire son comportement dynamique au sein d'un fluide [238]. Il est égal au rapport de la force de traînée de la particule non sphérique sur la

force de traînée d'une sphère ayant le même volume et la même vitesse (2). Ce facteur est égal à 1 si la particule est sphérique. Sa valeur augmente si ce n'est pas le cas.

$$\chi = \frac{F_D}{3.\pi.\eta.V.d_e} \quad (2)$$

Avec :

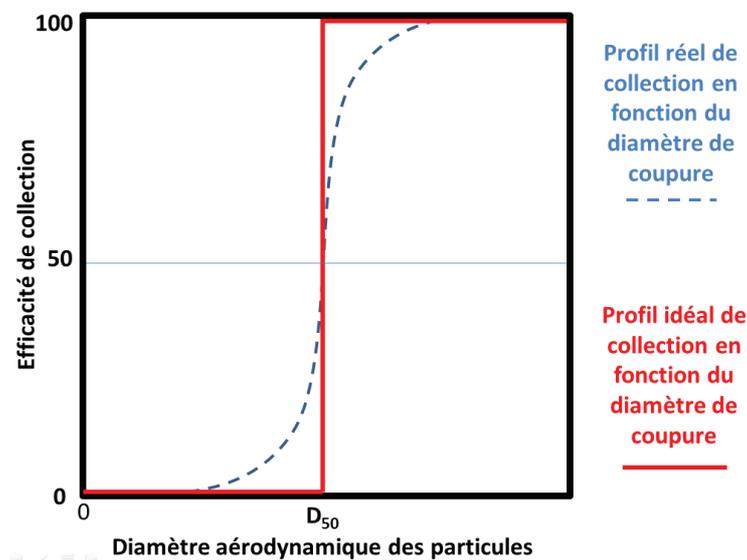
$F_D$  Force de traînée de la particule (N)

$\eta$  Viscosité du fluide (Pa.s)

$V$  Vitesse de la particule (m.s<sup>-1</sup>)

$d_e$  Diamètre équivalent (m)

Le diamètre de coupure,  $D_{50}$ , de chaque plateau est le diamètre aérodynamique pour lequel 50 % des particules s'impactent sur le plateau (efficacité de collection de 50 %). La Figure 12 représente ce diamètre sur la courbe d'efficacité de collection en fonction du diamètre aérodynamique.



**Figure 12 – Profil de l'efficacité de collection d'un impacteur en fonction du diamètre aérodynamique des particules et représentation du diamètre de coupure  $D_{50}$**   
L'expression de ce diamètre de coupure prend logiquement en compte le diamètre du nez d'impaction, le débit de l'impacteur ainsi que les propriétés du gaz qui y circule (3).

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi \cdot Stk \cdot \mu \cdot D^3}{4 \cdot \rho_p \cdot Cc \cdot Q}} \quad (3)$$

Avec :

$D_{50}$	Diamètre de coupure (m)
$Stk$	Nombre de Stokes ( $Stk = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot V}{\mu \cdot D}$ )
$V$	Vitesse moyenne dans le nez d'impaction (m/s)
$\mu$	Viscosité du gaz (Pa.s)
$D$	Diamètre du nez d'impaction (m)
$\rho_p$	Masse volumique de la particule (kg/m <sup>3</sup> )
$Cc$	Coefficient de Cunningham
$Q$	Débit volumétrique (m <sup>3</sup> /s)
$d_p$	Longueur caractéristique de la particule (m)

Le nombre de Stokes permet de déterminer le comportement d'une particule dans un fluide face à un obstacle (plus il est élevé plus la particule a de chance de percuter l'obstacle).

Le facteur de correction de Cunningham permet d'adapter l'expression du diamètre de coupure à de très petites particules (inférieures au micromètre en particulier) dont la dimension s'approcherait de leur libre parcours moyen et qui par conséquent ne sont pas constamment en contact avec les autres particules. Elles seraient alors susceptibles de sortir des lignes de courant plus facilement.

$$Cc = 1 + \frac{l_p}{d_p} \left[ 2.34 + 1.05 \exp\left(-0.39 \frac{d_p}{l_p}\right) \right] \quad (4)$$

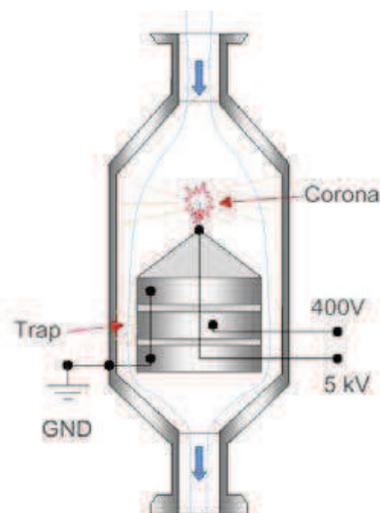
L'expression du facteur de correction (4) adaptée aux particules nanométriques dépend donc du libre parcours moyen  $l_p$ , qui dépend lui-même de la pression (si elle diminue alors le libre parcours moyen augmente).

Cette expression a été obtenue grâce à des équations empiriques basées sur des mesures expérimentales réalisées par Allen et Raabe en 1982 [266].

La particularité de cet appareil est que le prélèvement de particules s'effectue à basse pression, ce qui va donc augmenter la limite basse d'impaction. Des particules présentant un diamètre aérodynamique inférieur à  $0.1 \mu\text{m}$  ne s'impacteraient jamais sur ce type d'appareil à pression atmosphérique normale, mais l'appareil se trouvant à une pression de 100 mbar, le seuil de détection est alors abaissé en dessous de la dizaine de nanomètres.

Comptage des particules (concentration en nombre) :

La concentration en nombre des particules est déterminée par la mesure de la charge électrique portée par chaque particule. En effet, l'aérosol passe en haut de l'appareil dans un chargeur à effet couronne (Figure 13) qui lui impose alors une tension (+ 5 kV) et charge alors les particules d'aérosol positivement.



**Figure 13** – Chargeur à effet couronne de l'ELPI [265]

En s'impactant sur un plateau, les particules chargées vont alors induire un courant et la concentration particulaire dans un plateau est alors déterminée à l'aide de la formule (5).

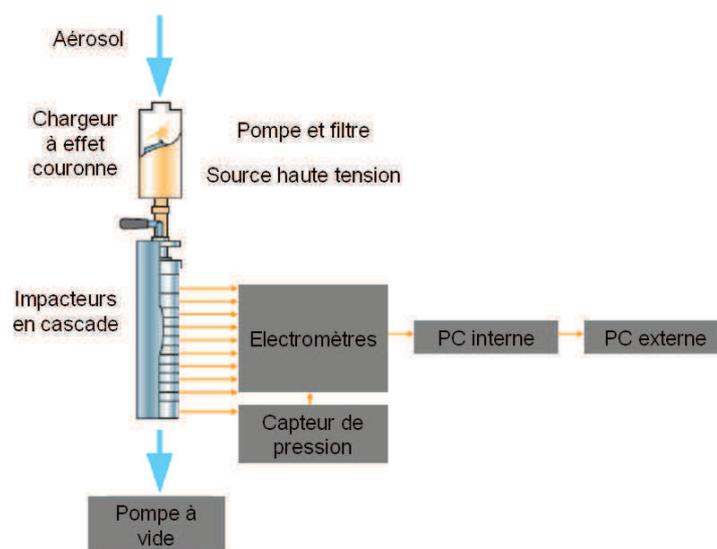
$$C = \frac{I}{PNeQ} \quad (5)$$

Avec :

C	Concentration particulaire ( $\text{cm}^{-3}$ )
I	Courant électrique (A)
P	Pénétration dans le chargeur
N	Nombre moyen de charge par particules
e	Charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
Q	Débit dans l'impacteur ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )

On définit la pénétration P des particules d'une taille donnée comme la fraction de celles-ci sortant du chargeur par rapport à celles qui y rentrent. En effet toutes les particules pénétrant dans le chargeur n'en ressortent pas. Certaines restent sur les parois du chargeur Corona après avoir été soumise à une accélération radiale due au champ électrique [267].

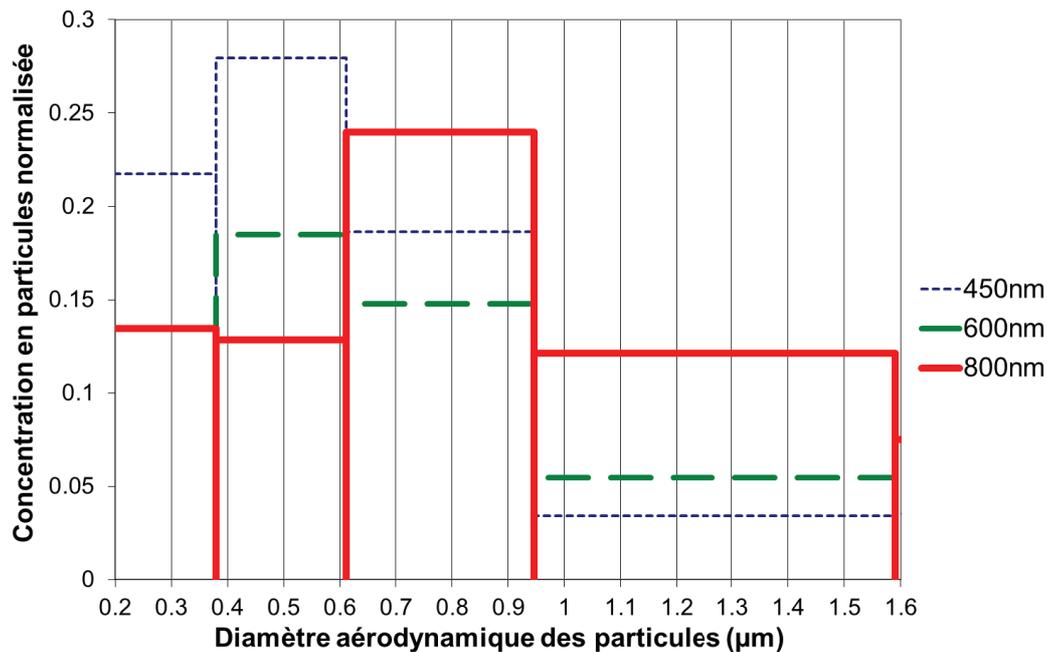
La concentration est ensuite ramenée à une valeur normalisée en divisant le nombre de particules détectées dans un canal, par la largeur de celui-ci. La schématisation globale du dispositif est donnée sur la Figure 14.



**Figure 14** – Schématisation de l'ELPI (source Dekati)

#### Calibration de l'appareil :

La calibration de l'impacteur ELPI a été réalisée avec des particules de latex de diamètres contrôlés (450, 600 et 800 nm). Ces particules ont été aérosolisées pour l'expérience et les résultats granulométriques sont présentés sur la Figure 15.



**Figure 15** – Distributions granulométriques normalisées, obtenues avec l’ELPI, de particules de latex présentant différents diamètres contrôlés, après aérosolisation

En considérant leur forme sphérique ( $\chi = 1$ ) et la densité du latex (1,05), le diamètre aérodynamique retranscrit sera très légèrement supérieur au diamètre des particules avec une augmentation inférieure à 3 % en se référant à l’équation (1).

Le problème de cette calibration réside dans la largeur des canaux de l’ELPI par rapport à ces diamètres. En effet les canaux de détection de l’ELPI, comme indiqués précédemment, sont conçus pour des échelles logarithmiques. Ainsi, pour ces diamètres proches du micromètre, la plage de couverture des canaux concernés est suffisamment grande pour englober les diamètres de 450 et 600 nm dans le même canal (380 et 611 nm comme bornes inférieure et supérieure respectivement).

De la même façon, le canal dans lequel les particules de 800 nm de diamètre sont détectées correspond à une plage 611 – 945 nm.

Si les particules sont bien détectées dans les canaux leur correspondant, la largeur de ces derniers est telle qu’à travers ces mesures, on procède plus à une vérification du bon fonctionnement de l’appareil qu’à une réelle calibration de celui-ci.

### 3.B.2.2 Compteur optique de particules (OPC)

Le compteur optique de particules Grimm 1.109 a été utilisé, en plus de l'impacteur en cascade, afin d'augmenter la plage de détection granulométrique de l'aérosol. En effet, cet appareil très facile et rapide d'utilisation, donne la concentration des particules ayant un diamètre optique compris entre 250 nm et 32  $\mu\text{m}$ .

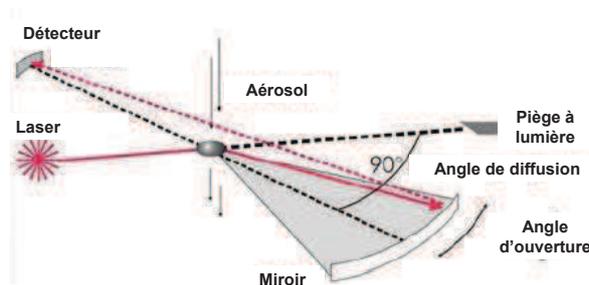
Les particules sont fractionnées dans 31 canaux de détection :

0,265 - 0,29 - 0,325 - 0,375 - 0,425 - 0,475 - 0,54 - 0,615 - 0,675 - 0,75 - 0,9 - 1,15 - 1,45 - 1,8 -  
2,25 - 2,75 - 3,25 - 3,75 - 4,5 - 5,75 - 7 - 8 - 9,25 - 11,25 - 13,75 - 16,25 - 18,75 - 22,5 - 27,5 -  
31 - 34 (en  $\mu\text{m}$ )

Les valeurs ci-dessus correspondent aux bornes inférieures des différents canaux de l'appareil.

#### Classification des particules (diffusion laser):

Concernant le principe de fonctionnement de l'appareil (Figure 16), les particules de l'aérosol sont détectées par photométrie de lumière diffusée. Cette lumière provient d'une diode laser ( $\lambda = 655 \text{ nm}$ ) qui fait office de source lumineuse dans la cellule de mesure.



**Figure 16** – Cellule de mesure du compteur optique de particules (source Grimm)

La lumière diffusée par la particule arrive sur le miroir et est réorientée vers le détecteur. C'est l'intensité de cette lumière diffusée qui va permettre de déterminer de la taille de la particule.

Soit  $\alpha$ , le paramètre de taille (6).

$$\alpha = \frac{\pi \cdot d_p}{\lambda} \quad (6)$$

Les relations entre l'intensité de la lumière diffusée et le diamètre optique des particules, dépendent de ce paramètre (ce sont notamment les équations de Mie qui s'appliquent à ces dimensions). Ces expressions dépendent également de l'indice de réfraction des particules qui est fonction de leur nature cependant le fait de se placer à 90° afin de collecter la lumière diffusée, atténue fortement l'influence de ce dernier paramètre.

D'une manière générale, l'intensité de la lumière diffusée augmente avec le diamètre des particules (l'intensité diffusée par une particule de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre optique sera approximativement 10 ordres de grandeur plus forte que celle d'une particule de 50 nm) [238].

On rappelle que le *diamètre équivalent optique*,  $d_o$ , d'une particule non sphérique correspond au diamètre de la particule sphérique produisant la même intensité de lumière diffusée au même angle de collection. L'orientation et la forme de la particule ont ici, une importance prépondérante sur cette grandeur.

Une pompe interne assure un débit constant dans l'appareil (1,2 litre par minute). Un filtre PTFE placé en sortie de celui-ci assure d'ailleurs que l'air qui en sort ne soit plus contaminé par les particules de l'aérosol. Les données collectées avec l'OPC sont directement consultables sur un ordinateur pendant l'acquisition.

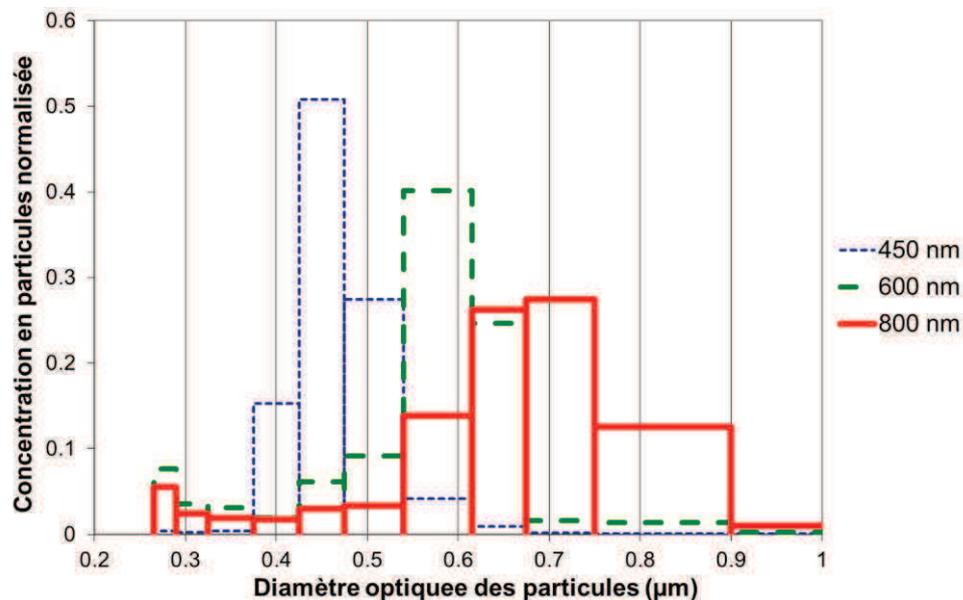
La concentration donnée est une valeur normalisée obtenue en divisant le nombre de particules détectées dans un canal, par la largeur (diamètre inférieur à supérieur) de celui-ci.



**Figure 17** – Compteur optique de particules 1.109 (source Grimm)

#### Calibration de l'appareil :

Afin de s'assurer que l'appareil soit bien calibré, des particules de latex à diamètre contrôlé (450, 600 et 800 nm) ont été aérosolisées et analysées par le compteur optique.



**Figure 18** – Distribution granulométrique normalisée, obtenue avec le compteur optique, de particules de latex présentant différents diamètres contrôlés, après aérosolisation

La Figure 18 ne représente que la gamme 0,2 – 1 µm car le diamètre maximum des particules de latex est de 800 nm.

La calibration paraît légèrement sous-estimer la taille des particules (en particulier pour les particules de latex ayant un diamètre de 800 nm). La distribution est également de plus en plus large à mesure que la taille des particules augmente.

### 3.B.3 Collection de particules sur grilles de MET

Outre la distribution granulométrique de l'aérosol, la présence éventuelle de nanotubes de carbone devra être confirmée par l'observation microscopique des particules collectées.

Deux dispositifs permettant d'effectuer ce type d'observations ont été testés successivement.

**Le système NAS** (Nanometer Aerosol Sampler) permet de collecter les particules d'aérosols sur des grilles de MET avec un revêtement plein

**Le système de filtration VTT** (Technical Research Center of Finland) permet de collecter ces mêmes particules sur des grilles de MET avec un revêtement poreux.

#### 3.B.3.1 Système NAS

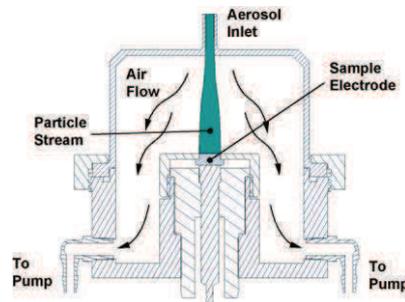


**Figure 19** – Nanometer Aerosol Sampler 3089 (source TSI)

L'appareil utilisé est un NAS 3089 de la société TSI Incorporated (Figure 19). Il permet de collecter des particules aérosolisées ayant des dimensions nanométriques. Le dispositif est muni d'un système d'aspiration réglé à 0,3 l/min et la grille de MET est placée sur une électrode amenée à une tension de -10 kV.

Les particules d'aérosols sont chargées électriquement juste avant de pénétrer dans le NAS. Le potentiel négatif entre l'électrode centrale et la paroi de la chambre du NAS (Figure 20)

attire les particules chargées positivement vers la grille de MET placée sur l'électrode (précipitation électrostatique).



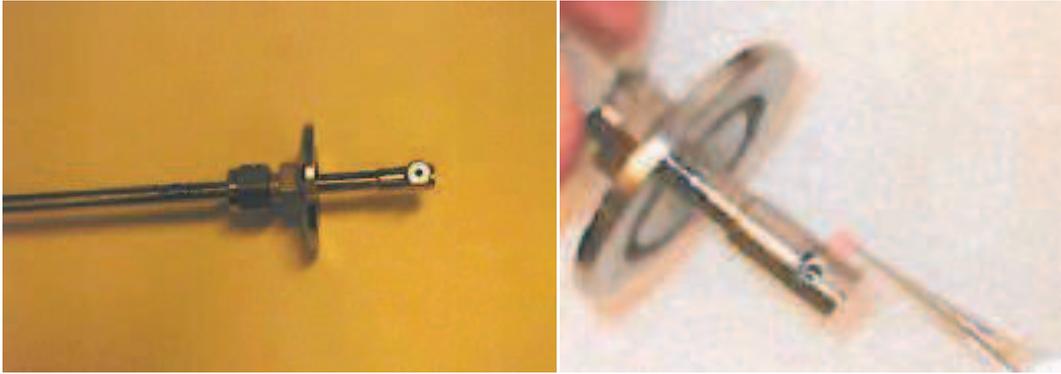
**Figure 20** – Schématisation en coupe du NAS 3089 (source TSI)

Par la suite, les particules restent sur la membrane de la grille de MET grâce aux interactions de Van der Waals.

L'efficacité de collection (nombre de particules se déposant sur la grille, divisé par le nombre de particules qui rentrent dans le NAS) de ce dispositif dépend fortement du type de particules que l'on souhaite collecter mais également du débit appliqué ainsi que du voltage mis en place. L'efficacité est optimale, selon Li *et al* [268], pour un voltage maximum et un débit d'aspiration intermédiaire.

### 3.B.3.2 Système de filtration VTT

Un système de filtration pour grilles de MET à revêtement poreux est également utilisé. Le dispositif consiste en une tige métallique au bout de laquelle est placée la grille de MET recouverte donc d'un revêtement poreux (Figure 21). Un système d'aspiration d'air est placé à l'extrémité de la tige. Il est réglé à 0,3 l/min de manière à avoir le même débit que pour le système NAS. Cette tige est ensuite fixée à la ligne d'aspiration principale via un connecteur adapté.



**Figure 21** – Représentation du système de filtration à l'extrémité de laquelle est placée la grille de MET (source Technical Research Center of Finland)

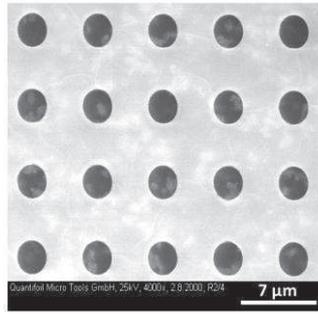
### 3.B.3.3 Différents types de grilles

Si deux systèmes de collection de particules ont été utilisés, c'est dans le but de pouvoir tester différents types de grilles de MET et leur efficacité.

En effet, comme cela a été expliqué ci-dessus le système NAS sera bien adapté à l'utilisation de grilles de MET avec un revêtement « plein » en silicone, tandis que le système de filtration correspondra à l'utilisation de grilles de MET avec un revêtement « poreux » dans le même type de matériau. La présence d'un revêtement (poreux ou non) est indispensable des lors que l'on souhaite collecter des particules de dimensions nanométriques. En effet les interstices du quadrillage de la grille de MET en cuivre, sont des carrées de 50  $\mu\text{m}$  de côtés.

La différence entre les revêtements de ces grilles impactera sur leur efficacité de collection, comme cela a été démontré dans les travaux de Cyrs *et al* [269]. L'utilisation de grilles à revêtement poreux augmente l'efficacité de collection pour ces particules dans la mesure où une proportion significative d'entre elles va se déposer dans et aux alentours, des pores (resserrement des lignes de courant à leur niveau).

Les grilles Quantifoil que nous avons utilisées présentent des pores de 1,2  $\mu\text{m}$  de diamètre, séparés entre eux par 0,8  $\mu\text{m}$  (Figure 22).



**Figure 22** – Cliché d’un revêtement poreux Quantifoil (source Quantifoil)

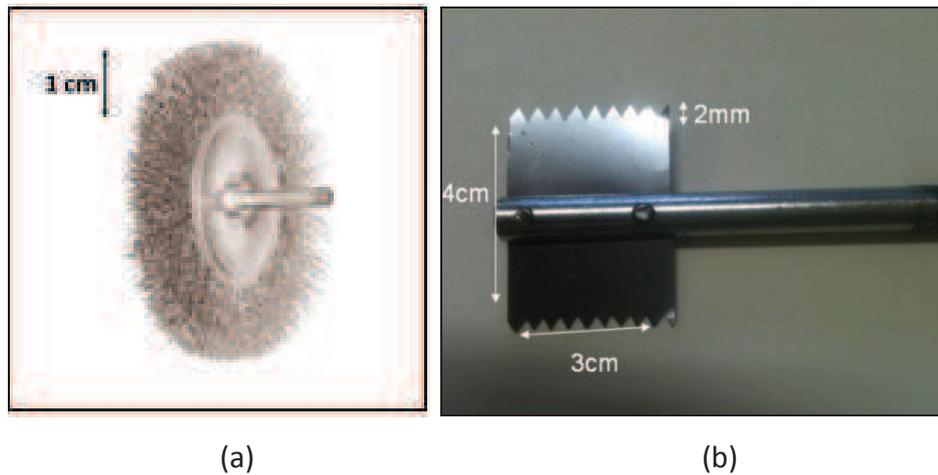
## 3.B.4 Outils de sollicitation sélectionnés

### 3.B.4.1 Présentation et caractéristiques des outils

Afin de simuler deux types d’usure différents, deux outils ont été choisis pour solliciter les échantillons (Figure 23).

**L’abrasion** est simulée à l’aide d’une brosse circulaire de 50 mm de diamètre et de 7 mm de largeur, composée de fibres d’acier de 0,3 mm de diamètre et de 10 mm de longueur.

**La rayure** est réalisée avec un râteau en acier d’une dimension de 40 mm de hauteur et 30 mm de longueur et 0,5 mm d’épaisseur, comportant 10 dents (de 2 mm de hauteur, séparées par un pas de 3 mm) sur chaque bord extérieur.

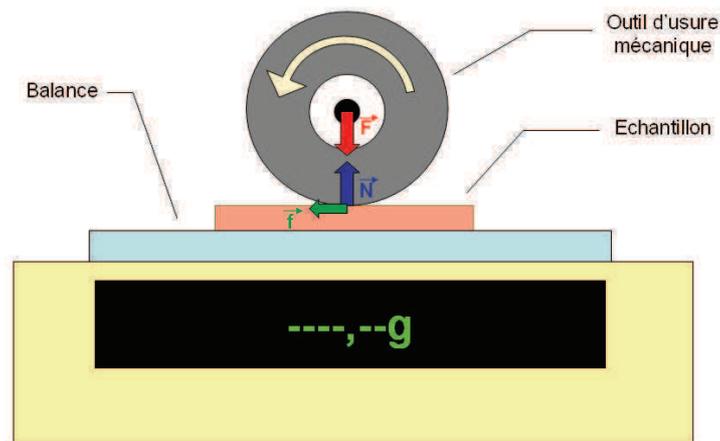


**Figure 23** – Représentations des deux outils métalliques retenus pour effectuer les essais de sollicitations mécaniques sur les échantillons – (a) Brosse métallique – (b) Râteau métallique

Dans l’optique de mettre en place un test aussi reproductible que possible, les premiers essais d’abrasion ont été réalisés avec un abrasimètre linéaire TABER (utilisé dans de précédents travaux [253, 254, 258, 260]) mais le nombre de particules relarguées était très rapidement moindre, à cause du colmatage du papier abrasif au bout de quelques secondes d’abrasion. Il apparaissait alors que les particules abrasées étaient plutôt déplacées sur la surface de l’échantillon, qu’aérosolisées. C’est pourquoi, l’utilisation de cet appareil, qui semblait pourtant bien adapté à la mise en place d’une mesure reproductible, n’a pas été retenue.

### 3.B.4.2 Approximation des contraintes appliquées

Dans cette partie, nous allons chercher à estimer les contraintes qui sont appliquées, par les outils, aux échantillons lors des sollicitations mécaniques. On considère alors que ces contraintes proviennent de l’effet combiné de la force normale et de la force de frottement exercée par l’outil sur l’échantillon.



**Figure 24** – Schématisation du dispositif et bilan des forces s’appliquant entre l’outil et l’échantillon

Soit le bilan des forces s’appliquant au système outil/échantillon, représenté sur la Figure 24.

Avec :

- $\vec{F}$  La force normale appliquée sur l’échantillon
- $\vec{N}$  La réaction opposée à la force normale
- $\vec{f}$  La force de frottement entre l’outil et l’échantillon

On sait que  $|\vec{f}| = \mu |\vec{F}|$  avec  $\mu$  le coefficient de frottement.

### ***Evaluation du coefficient de frottement***

On commence par mesurer ce coefficient de frottement cinétique entre l’outil et l’échantillon. En effet, les valeurs du coefficient de frottement entre l’acier et un polymère peuvent varier de 0.2 à 0.8. Cette valeur est indépendante de la vitesse de l’outil mais, est en revanche influencée par la morphologie des surfaces en contact et donc leur rugosité.

A l’aide d’un dispositif décrit en *Annexe O*, les coefficients de frottement sont déduits pour chaque association outil/polymère et sont présentés en Tableau 3.

	Râteau	Brosse
DGEBA/DDS	0,40	0,30
DGEBA/D2000	0,60	0,52
PA11	0,26	0,22

**Tableau 3** – Valeurs des coefficients de frottement  $\mu$  des deux outils sur les trois surfaces polymères

Bien que tous deux composés d'acier, on constate que les deux outils n'ont pas le même coefficient de frottement sur une même matrice polymère. En effet, il apparaît à travers ces mesures que le coefficient de frottement entre le râteau et un polymère est plus grand que celui obtenu avec la brosse.

De plus, il n'a pas été constaté d'effet lubrifiant dû aux nanotubes de carbone comme cela a pu être relevé dans de précédentes études [270, 271]. La présence de nanotubes de carbone, ici, ne semble pas influencer la valeur du coefficient de frottement de manière significative.

Autre fait notable, de grandes disparités apparaissent au niveau des coefficients de frottement, entre les différents polymères et notamment entre le système thermodurcissable DGEBA/D2000 qui présente un coefficient de frottement élevé avec les deux outils (0,61 pour le râteau et 0,53 pour la brosse) et le PA11 qui présente un coefficient de frottement deux fois moins important.

#### ***Evaluation de la contrainte appliquée aux échantillons durant les essais d'usure***

Le critère de Von Mises [272] sera appliqué au système afin de définir la contrainte équivalente appliquée à un échantillon en fonction des différentes contraintes axiales et de cisaillement qui lui sont appliquées.

Soit le tenseur des contraintes du système :

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (7)$$

D'après le critère de Von Mises, l'expression générale de la contrainte équivalente provenant de l'effet des différentes contraintes s'appliquant au système est :

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6.(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Dans le cas considéré, une contrainte axiale  $\sigma$  (provenant de  $\vec{F}$ ) et une contrainte de cisaillement  $\tau$  (provenant de  $\vec{f}$ ) s'appliquent au système (respectivement  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{21}$  dans la matrice du tenseur des contraintes).

A partir de l'expression (8) avec les contraintes axiale et de cisaillement, on obtient :

$$\sigma_{eq} = \left[ \sigma^2 + 3.\tau^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

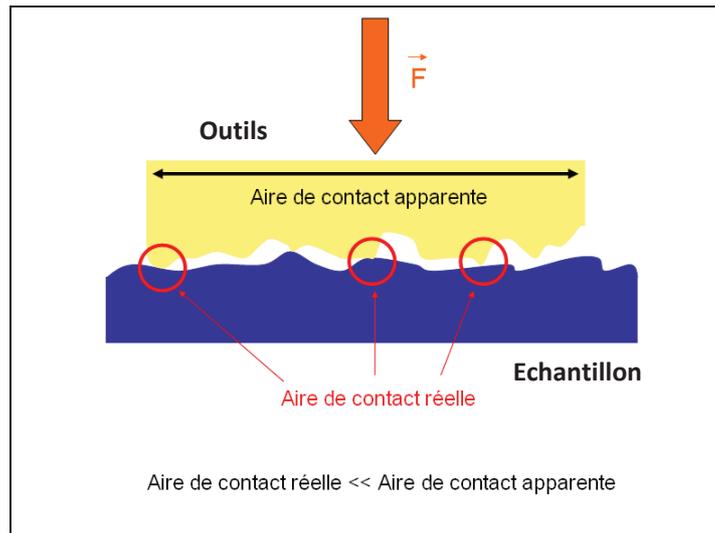
Soit  $S$ , la surface de contact entre l'outil et l'échantillon.

La contrainte axiale  $\sigma$  s'appliquant à l'échantillon est égale au rapport de cette force normale sur la surface de contact entre l'outil et l'échantillon,  $\sigma = |\vec{F}| / S$

La contrainte de cisaillement  $\tau$  s'appliquant à l'échantillon est égale au rapport de cette force de frottement sur la surface de contact entre l'outil et l'échantillon,  $\tau = |\vec{f}| / S$

$$\sigma_{eq} = \left[ \left( \frac{|\vec{F}|}{S} \right)^2 + 3. \left( \frac{|\vec{f}|}{S} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Il est alors tentant de déterminer  $S$  en analysant et en observant les outils ainsi que les marques qu'ils laissent sur les nanocomposites testés (approximativement 10 mm<sup>2</sup> pour le râtelier et 40 mm<sup>2</sup> pour la brosse), mais ces surfaces correspondent en fait à **l'aire apparente de contact**. Il convient alors d'estimer **l'aire de contact réelle** sur laquelle s'applique la force de frottement.



**Figure 25** – Représentation schématique de la différence entre la surface de contact réelle et la surface de contact apparente sous l'action d'une force normale

Lors d'un frottement entre deux surfaces, il y a une grande différence entre l'aire de contact apparente ( $A_{app}$ ) et l'aire de contact réelle ( $A_{réelle}$ ) entre les deux surfaces (Figure 25). La force de contact entre les deux surfaces ne se répartit donc que sur  $A_{réelle}$ . La contrainte due au contact est donc beaucoup plus grande que la contrainte qui prendrait en compte la surface apparente totale car  $A_{réelle} \ll A_{app}$  [273, 274] ( $A_{réelle}/A_{app}$  voisin de 1/1000).

Sous l'influence de la force normale appliquée à l'échantillon et au vu de  $A_{réelle}$ , qui est donc souvent beaucoup plus petite que  $A_{app}$ , de fortes contraintes en compression s'appliquent alors sur l'échantillon et vont déformer le matériau (déformations plastiques) jusqu'à ce que l'aire de contact augmente suffisamment afin de faire diminuer ces contraintes.

**La valeur de la pression à laquelle apparaît ce phénomène de déformation plastique correspond à la dureté du matériau ( $H$ ).** La pression au niveau des contacts est donc fixée à  $H$  (propre à chaque matériau). On en déduit alors que l'aire de contact  $A_{réelle}$  est directement proportionnelle à la force appliquée selon l'expression  $|\vec{F}| = H \cdot A_{réelle}$  [273].

La dureté d'un matériau peut être donnée selon plusieurs unités. Elle peut notamment se convertir et s'exprimer en  $N/m^2$ .

	Dureté (Shore D)	Dureté (Brinell, N/mm <sup>2</sup> )	Dureté (N/m <sup>2</sup> )
DGEBA/DDS	76	517	5,17*10 <sup>8</sup>
DGEBA/D2000	10	70	7*10 <sup>7</sup>
PA11	55	380	3,8*10 <sup>8</sup>
Acier	85	575	5,75*10 <sup>8</sup>

**Tableau 4** – Valeurs de la dureté des différents matériaux utilisés dans différentes unités

La dureté des différentes matrices polymères est mesurée avec un duromètre (Tableau 4). Ces valeurs de dureté ne sont pas affectées par la présence de nanotubes de carbone dans les nanocomposites.

En reprenant l'expression (10), la surface  $S$  est substituée par  $A_{réelle}$  :

$$\sigma_{eq} = \left[ \left( \frac{|\vec{F}|}{A_{réelle}} \right)^2 + 3 \cdot \left( \frac{|\vec{f}|}{A_{réelle}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Or  $A_{réelle} = F/H = f/(\mu.H)$

La contrainte équivalente peut alors s'écrire (en N/m<sup>2</sup>) :

$$\sigma_{eq} = H[1 + 3.\mu]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

A travers cette expression, il apparaît que la contrainte appliquée aux matériaux ne dépend pas de la force normale appliquée mais simplement de la dureté du matériau et du coefficient de frottement entre l'outil en acier et celui-ci (on choisit ici la dureté du polymère et non celle de l'acier qui est plus dur et ne se déformera pas avant l'échantillon polymère).

Les contraintes équivalentes calculées pour chaque association outil/polymère avec l'expression (12) sont reportées dans le Tableau 5.

	Râteau	Brosse
DGEBA/DDS	629	583
DGEBA/D2000	101	94
PA11	417	407

**Tableau 5** – Valeurs théoriques des contraintes équivalentes appliquées (en MPa) par les deux outils sur les systèmes polymères lorsque l'on considère l'aire de contact réelle entre les outils et les échantillons

Les valeurs théoriques obtenues grâce au modèle de Von Mises sont fortement supérieures à la résistance à la rupture des différents échantillons de l'ordre de quelques dizaines de MPa (cf. chapitre 1, Figure 35) et suggèrent par conséquent une dégradation aisée des différents matériaux.

***La contrainte appliquée par le râteau métallique*** sur un échantillon donné, ***est légèrement plus élevée que celle appliquée par la brosse métallique***. A partir d'approches théoriques, il apparaît également que ***la matrice polymère thermodurcissable DGEBA/DDS subit les contraintes les plus élevées*** (près de six fois supérieures aux contraintes supportées par le système élastomère, DGEBA/D2000).