

M/S 31.622

**Université du 8 mai 1945 – Guelma**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie Mécanique**



**Projet de fin d'étude**

Présenté par : **GEUFFAZ ABDELATIF**

**Master 2**

**Conception et Production Industrielle**

=====

***Synthèse des nano-composites à matrices céramiques et  
métallique renforcées par des nanotubes de carbone par  
combustion : Modélisation mathématique des réactions des  
phases condensées***

=====

Sous la Direction de :

**Pr. Bendjemil Badis**

**Année universitaire 2011/2012**

## REMERCIEMENT

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Badis BENDJEMIL, qui, en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements s'adressent également à mes parents, ma femme, mes amis pour leur soutien honorable.

J'exprime ma gratitude à tous les consultants rencontrés lors des recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à mes questions avec gentillesse.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.



# SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : LES NANOTUBES.....	2
---------------------------------	---

I. LES NANOTUBES DE CARBONE : SWCNTs, nWCNTs, nanocarbone .....	3
---	---

1. Introduction.....	3
----------------------	---

2. Découverte.....	3
--------------------	---

3. Les nanotubes de carbones (CNTS).....	4
--	---

4. Les formes traditionnelles du carbone.....	5
---	---

4.1. Le graphite.....	5
-----------------------	---

4.2. Le diamant.....	6
----------------------	---

4.3. Les carbones mal organisés.....	7
--------------------------------------	---

5. Les nouvelles formes du carbone.....	8
---	---

5.1 Fullerènes et dérivés.....	8
--------------------------------	---

5.2 Nanotubes multi feuillets (ou multi parois).....	9
--	---

5.3 Nanotubes mono feuillets (ou mono parois).....	10
--	----

5.4 Nanotubes de carbones multi feuillets (MWNT, multiwalled Nanotubes).....	11
---	----

II. LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBE DE CARBONE.....	12
---	----

1. Les propriétés mécaniques.....	12
-----------------------------------	----

2. Les propriétés électriques.....	13
------------------------------------	----

3. Les propriétés optiques.....	14
---------------------------------	----

4. Propriétés physiques des nanotubes de carbone.....	15
---	----

III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOTUBE DE CARBONE (CNTS).....	15
---	----

1. Décharge d'arc.....	15
------------------------	----

2. Ablation de laser.....	16
---------------------------	----

3. Dépôt en phase vapeur [CVD].....	16
-------------------------------------	----

4. Méthode a haute température.....	17
5. Synthèse dans un four solaire.....	18
6. Syntheses par combustion.....	18
6-1 (SHS) self propagation high-temperatur.....	18
6-2(ETE) Electro thermal explosion.....	19

## **CHAPITRE2 : DECRIR EN DETAIL LA METHODE SHS SELON LE SITE ISMAN.....20**

1. Systèmes de démarrage .....	21
1,1. Réactifs de départ et leur morphologie .....	21
1,2. Classes chimiques de réactifs .....	21
2. Processus et sa caractérisation .....	22
2,1. Combustion dans les processus de SHS (également appelée la flamme solide ou solide-flamme de combustion) .....	22
2,2. Initiation .....	22
2,3. Modes de propagation du front .....	22
2,4. Thermogrammes de combustion .....	22
2,5. Avant, Wave, et Post-processus .....	23
2,6. Paramètres de processus .....	23
2,7. Classes chimiques des réactions SHS .....	24
3. Produits .....	25
3,1. Morphologie et structure macroscopique .....	25
3,2. Composition du produit .....	25
3,3. Microstructure des produits .....	25
3,4. Classes de produits chimiques .....	25
4. SHS recherche .....	26
4,1. Trois niveaux de diagnostic de laboratoire .....	26
4.1.1.Niveau I: Phénoménologie	
4.1.2.Niveau II: la structure de zone de l'onde de combustion	
4.1.3.NiveauIII: Mécanisme et la dynamique de phase/structure de transformations derrière le front de combustion	
4,2. Moyens de contrôle .....	27
5. Principes de la SHS .....	27
5.1. Thermodynamique .....	27

5,2. Historique et état de l'art.....	27
5,3. Théorie de combustion .....	28
5,4. Chimie et Macrokinetics structurels .....	28
5,5. Physique Science des Matériaux .....	28
6. Les méthodes de production SHS .....	29
6.1 Types technologiques de SHS .....	29
7. Applications .....	30
7,1. Produits SHS .....	30
7,2. Production basé sur SHS .....	30
7,3. Efficacité .....	31
8. Historique et état de l'art .....	31
8,1. Découverte .....	31
8,2. SHS dans l'ex-Union soviétique .....	32
8,3. SHS dans les pays de la CEI .....	32
8,4. SHS dans le monde entier .....	32
8,5. Réalisations les plus importantes .....	33
8,6. Certains directions de recherche important .....	34
8,7. Symposiums, ateliers, séminaires .....	34

### **CHAPITRE3 : LES NANOCOMPOSITES.....36**

1- Les nano-composite.....	37
2- Nano-composites à matrice céramique .....	38
3- Nano-composites à matrice métallique .....	39

### **CHAPITRE4 : Nano-composites à matrice métallique et céramique renforcer par nanotube de carbo.....40**

1- Nano composites à matrice métallique renforcé par nanotube de carbone.....	41
2- Importance de nano composites à matrice métallique.....	44
3- Préparation de composite à matrice métallique renforcé par nanotube de carbone...	45
4- Nano composites à matrice céramique renforcé par nanotube de carbone.....	47
5- Importance de Nano composites à matrice céramique renforcé par nanotube de carbone.....	50

6- Préparation de Nano composites à matrice céramique renforcé par nanotube de  
carbone.....54

**PARTIE EXPERIMENTALE.....57**

**CONCLUSION GENERALE.....64**

## Introduction générale :

Les molécules nanostructures de carbone présentent actuellement beaucoup d'application dans la biotechnologie et la nanotechnologie.

Ceci est dû à leurs remarquables propriétés électroniques, optiques, véronique, magnétique et mécanique.

Ces molécules ont été produites avec plusieurs méthodes afin de contrôler leur pureté, dimensions et leur taux de production.

Notre étude concerne la production de ces molécules nanostructurés par combustion qui est la méthode de synthèse simple et moins couteuse.

Il s'agit de la synthèse par combustion d'une réaction qui se propage dans une poudre engendrant des matériaux aux propriétés inédites.

Maintenant on maîtrise les phénomènes ultra-rapide qui ont lieu au cour de ces réactions (c'est la puissance du feu) .

On présente une étude sur la synthèse des nanocomposites à molécules nanostructurés de carbone et de carbone de silicium (SIC).

Ces nanocomposites à base des molécules nanostructurés de carbone et des nanoparticules métallique semi-magnétiques se présentent sous forme de deux structures encapsulées :

1 – CORE-SHELL :

CORE : nanoparticules métallique ferromagnétique

SHELL : carbone amorphe ou graphité.

2 – Nanotubes encapsulés FILLING : C'est un nanotube on voit d'un coté qu'on peut introduire un nanoparticule métallique férromagnétique sous forme d'un catalyseur de départ ou bien un médicament donc le nanoconteneur(servira à transporter le médicament)

D'autre part afin d'améliorer les propriétés mécaniques on pourra produire un nanocomposite à base de résidu renforcé par le nanotube de carbone de SIC pressé dans une matrice de résine.

# CHAPITRE1.

## LES NANOTUBES DE CARBONE



## **I. LES NANOTUBES DE CARBONE :**

### **1. Introduction**

Le nanotube permet d'être utilisée pour une variété de tâches. La structure des nanotubes de carbone présente un espace interne pouvant contenir de très nombreuses molécules de taille relativement importantes. Ainsi il a été imaginé d'utiliser les nanotubes comme des "boîtes" permettant d'assurer le transport de médicaments. Par ailleurs, sur sa structure externe peuvent être accroche différentes molécules ou corps physiques qui interféreraient avec d'autres cellules comme, par exemple, des cellules malades. Ceci permet alors de transporter sur un lieu précis les produits contenus dans le nanotube.

Différentes applications médicales sont en cours d'étude. Mais, comme toutes innovations scientifiques et technologique, il faut avant tout et réfléchir aux risques potentiels pouvant survenir lors de la manipulation et l'utilisation d'un tels produits à l'échelle moléculaire et en particulier dans leur usage à des fins médicales.

### **2. Découverte**

A été d'écrit en 2006 par Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov dans le journal de carbone a souvent rapporté incorrectement l'origine du nanotube de carbone. Un grand pourcentage de la littérature scolaire et populaire attribue la découverte de la cavité, des tubes de nanomètre de diamètre composés de carbone graphitique à Sumio Iijima de NEC dans 19 [1]

En 1952 L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich ont publiés des images claires de 50 tubes de nanomètre de diamètre en carbone dans le journal soviétique de physique cette découverte Chimique étaient en grande partie inaperçues, car l'article a été édité dans la langue russe, et l'accès des scientifiques occidentaux à la pression soviétique était limité pendant la guerre froide. Il est probable que des nanotubes de carbone ont été produits avant cette date, mais l'invention du microscope électronique de transmission (TEM) a permis la visualisation directe de ces nanostructures.

Des nanotubes de carbone ont été produits et observés sous une variété de conditions avant 1991. Un papier publié par Oberlin, Endo, et Koyama édité en 1976 des fibres creuses de carbone qui mesurent de nanomètre de diamètres en utilisant le CVD.

En 1979 John Abrahamson a présenté l'évidence des nanotubes de carbone à la 14<sup>ème</sup> conférence bisannuelle du carbone à l'université de l'Etat de la Pennsylvanie. L'article de conférence a décrit des nanotubes de carbone car les fibres de carbone qui ont été produites sur des anodes de carbone pendant la décharge d'arc. Une caractérisation de ces fibres a été

donnée aussi bien que des hypothèses sur leur croissance dans une atmosphère d'azote à basse pression. [2]

En 1987, Howard G. Tennett de catalyse de Hyperion a été publié un brevet des ETATSUNIS pour la production "des fibres cylindrique de carbone" avec "un diamètre constant entre environ 3.5 et 70 nanomètres et le longueur 102 fois le diamètre, et une région externe des couches continues multiple des atomes de carbone et d'un noyau intérieur distinct [3].

La découverte d'Iijima des nanotubes multi feuillet de carbone dans le matériel insoluble des tiges d'arc brûlées de graphite en 1991[4] et la prévision indépendante de Mintmire, de Dunlap, et de blanc qui si des nanotubes simple-murés de carbone pourraient être faits, alors eux présentait les propriétés de conduit remarquables aidé pour créer le bourdonnement initial qui est maintenant associé aux nanotubes de carbone. La Recherche de Nanotube est accéléré considérablement après le découvertes indépendant par Bethune chez IBM et Iijima à NEC des nanotubes et des méthodes des SWCNTS de carbone pour les produire spécifiquement en ajoutant des catalyseurs métaux de transition au carbone dans une décharge d'arc. La technique de décharge d'arc était bien connue pour produire le fullerène.

Ces résultats ont semblé prolonger la course des découvertes accidentelles concernant des fullerènes. L'observation originale des fullerènes dans la spectrométrie de masse n'a pas été prévue, et la première technique de production en masse par Krätschmer et Huffman a été employée pendant plusieurs années avant de se rendre compte qu'elle a produit fullerènes. [5]

### **3. Les nanotubes de carbones (CNTS)**

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont des formes allotropiques de carbone avec une nanostructure cylindrique. [6] sensiblement plus grand que n'importe quel autre matériel. Ces molécules cylindrique de carbone ont des propriétés de roman, rendant elles potentiellement utiles dans beaucoup d'applications dans la nanotechnologie, l'électronique, le système optique, et d'autres champs de la science des matériaux, comme des utilisations de potentiel dans les domaines architecturaux. Elles peuvent également avoir des applications dans la construction de l'armure de corps humain. Elles présentent la force extraordinaire et les propriétés électriques uniques, et sont les chefs d'orchestre thermiques efficaces.

Les Nanotubes sont des membres de la famille structurale de fullerène, qui inclut également les buckyballs sphériques. Les extrémités d'un nanotube peuvent être couvertes avec un hémisphère de la structure de buckyball. Leur nom est dérivé de leur taille, puisque le diamètre d'un nanotube est sur l'ordre de quelques nanomètres, alors qu'elles peuvent être jusqu'à 18 centimètres de longueur (en date de 2010). [6] Nanotubes sont classés par catégorie en tant que les nanotubes mono parois (SWNTs) et nanotubes multi parois (MWNTs).

La chimie appliquée de quantum, spécifiquement, hybridation orbitale décrit mieux la liaison chimique dans les nanotubes. La liaison chimique des nanotubes se compose de l'hybridation  $sp^2$ , semblable à ceux du graphite  $sp^3$ . Ces liens, qui sont plus forts que les liens  $sp^3$  ont trouvé en alcanes, fournissent à des nano tubules leur force unique. D'ailleurs, les nanotubes s'alignent naturellement dans des bundles liées par des forces de van der Waals

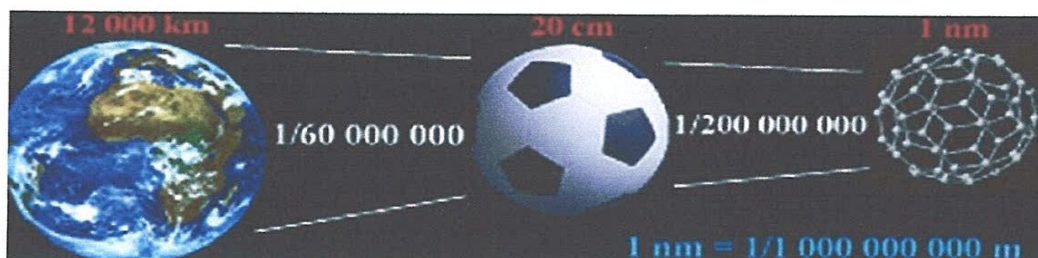


Fig. 1 : Echelle de grandeur

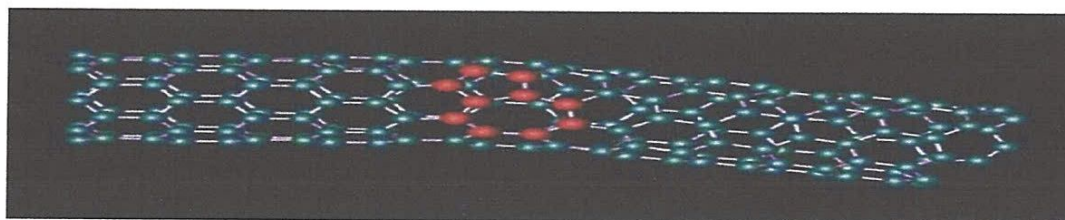


Fig.2 : Un nanotube de carbone

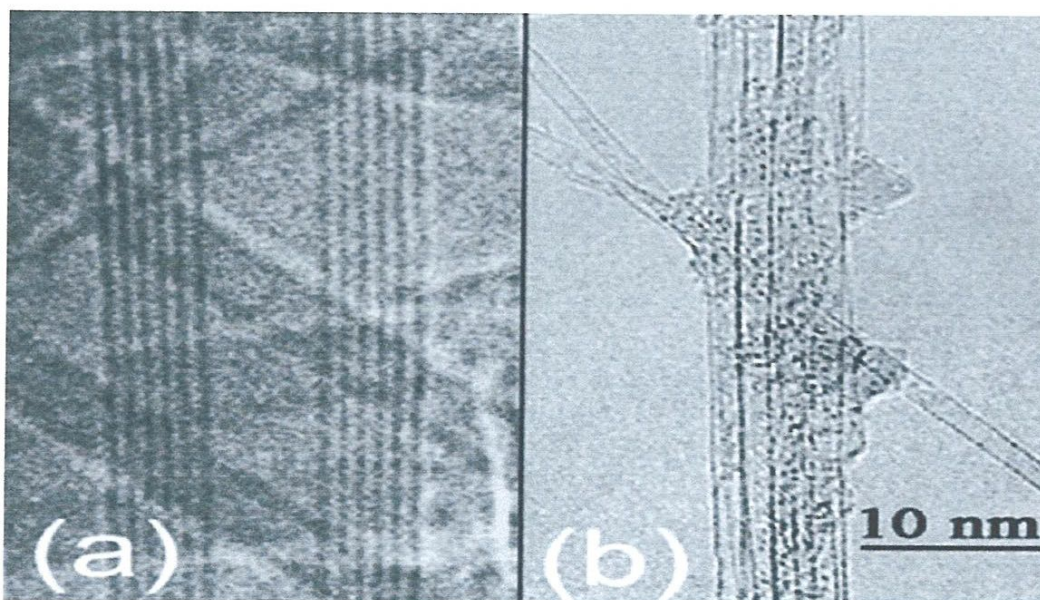


Fig.3 : Image d'un bout de nanotube réalisée par un microscope électronique

#### 4. Les formes traditionnelles du carbone

##### 4.1. Le graphite

Le graphite présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^2$ , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,243 nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Il existe deux façons d'empiler les plans de graphène sur eux-mêmes résultant en deux formes cristallines différentes de graphite.

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal. Les plans de graphène sont empilés, comme sur la figure 2.1. La distance inter-feuillets est de 0,335 nm. L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent. La distance inter-feuillets est également de 0,335 nm

Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un poly cristal, constitué de cristallites de graphite hexagonal orienté aléatoirement.

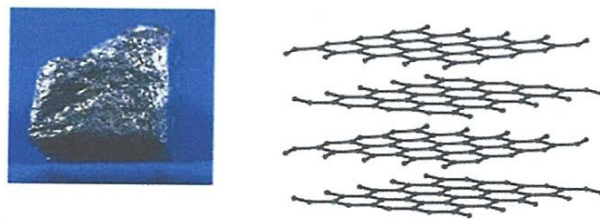


Fig. 4. Structure du graphite hexagonal

#### 4.2. Le diamant

Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation  $sp^3$ , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines du diamant [3], comme le diamant hexagonal, mais la structure la plus courante est de loin le diamant cubique (figure 2.2). La maille de cette structure est de type cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,356 nm, et une distance interatomique de 0,154 nm.

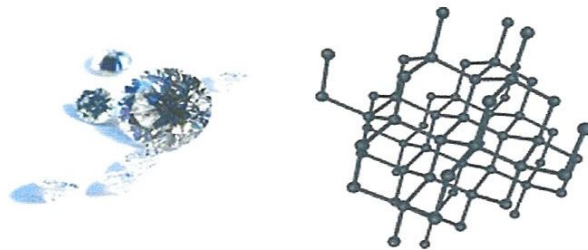


Fig. 5. Structure du diamant

#### 4.3. Les carbones mal organisés

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$ . A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il est présent dans les particules des couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Et encore, le carbone amorphe n'est présent que dans les poussières d'étoiles carbonées, qui sont des étoiles particulières à la composition chimique anormale, où le carbone est en quantité supérieure à l'oxygène. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement, apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance inter-feuillets. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, est une autre forme de carbone mal organisé. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire.

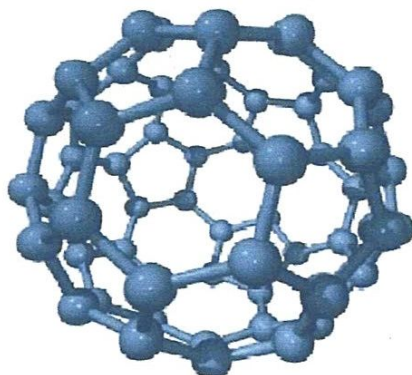


Fig. 6. Fullerène C60

## 5. Les nouvelles formes du carbone

### 5.1 Fullerènes et dérivés

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones. Il est possible de briser virtuellement la planéité de la feuille de graphène en insérant des défauts dans la structure, de type pentagone ou heptagone [4]. L'ajout d'un pentagone dans un plan d'hexagones crée une courbure positive. L'ajout d'un heptagone créera, dans le même plan, une courbure négative. La courbure créée par chaque type de défaut s'annule, et une feuille de graphène dans laquelle on aurait inséré un pentagone et un heptagone resterait globalement plan.

En 1985, Curl, Kroto et Smalley ont réussi à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone. Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un Icosaèdre tronqué dont tous les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Sa structure est alors constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones (figure 2.3).

Cette nouvelle molécule de 60 atomes de carbone, ou C60, a été appelée buckminster fullerène, par analogie avec les dômes géodésiques de l'architecte R. Buckminster Fuller.

Depuis, le nom a évolué, et nous nous référons maintenant à cette molécule en tant que fullerène, ou plus simplement C60.

Le fullerène C60 est le représentant le plus connu de la famille des fullerènes, molécules cages de plus de 60 atomes de carbone [5]. Les fullerènes doivent obéir à de fortes conditions de stabilité chimique ; toutes les structures géométriquement possibles n'existent donc pas. Les fullerènes les plus connus sont les C60 et C70, mais il existe également les C76, C78, C82, C84...

Depuis leur synthèse initiale par ablation laser, les moyens de production de fullerènes ont progressé. En 1990, Krätschmer réussit la première synthèse à grande échelle de fullerènes par la sublimation d'une électrode en graphite par arc électrique [6]. Aujourd'hui, des méthodes de synthèse du C60 par voie organique existent, ouvrant la voie à une production de masse des fullerènes [7].

### 5.2 Nanotubes multi feuillets (ou multi parois)

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. Les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [8], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multi feuillets (Multi Wall Nanotubes, MWNT).

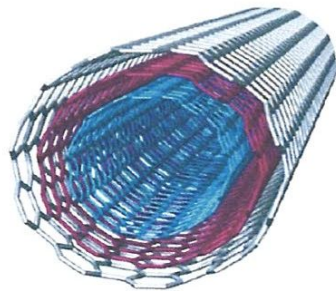


Fig. 7. Structure schématique d'un MWNT, où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène.

Ces nanotubes multifeuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure 2.4). Cette structure est communément appelée poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi feuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multi feuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multi feuillets s'empilent est a priori aléatoire. Il n'a pas été mis en évidence un empilement selon des règles préférentielles

entre les différents feuillets. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphite turbostratique.

La structure des nanotubes multi feuillets de type poupée russe décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [9] laissent envisager que les nanotubes multi feuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin. D'autres études [10] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multi feuillets, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type poupée russe, tandis que les tubes extérieurs possèdent une structure plus défectueuse de type rouleau de parchemin. En, une étude postérieure [11] montre que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières.

### 5.3 Nanotubes mono feuillets (ou mono parois)

La structure d'un nanotube de carbone mono feuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. L'hélicité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants [12].

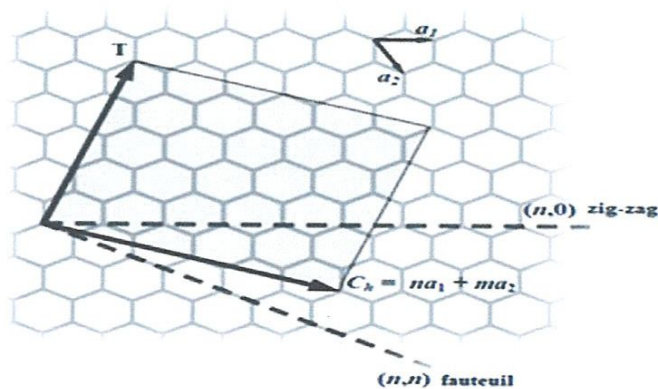


Fig.8. Structure de type nid d'abeille du graphène.

Soient  $a_1$  et  $a_2$  2 vecteurs directeurs du système cristallin. On définit  $m$  et  $n$ , 2 entiers, tels que le vecteur de chiralité  $C_h$ , axe selon lequel s'enroule le nanotube, soit  $C_h = n a_1 + m a_2$

Le nanotube mono feuillet est donc constitué d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid-d'abeilles, dont on peut donner 2 vecteurs directeurs,  $a_1$  et  $a_2$ . On définit ensuite le vecteur de chiralité,  $C_h$ , axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce vecteur peut donc être décomposé en



deux composantes, selon les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$ . Soient  $m$  et  $n$ , les scalaires tels que  $Ch = n a_1 + m a_2$ .

Selon la valeur de ces 2 scalaires, 3 types d'enroulement, donc trois types de nanotubes peuvent être décrits :

- Si  $m=0$ , on dira que le nanotube a une structure de type « zigzag »
- Si  $m=n$ , on dira que le nanotube a une structure de type « chaise »
- Dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

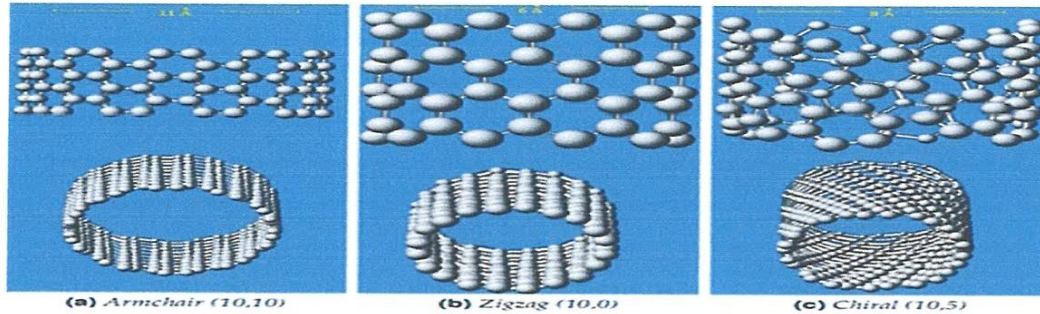


Fig. 9. Nanotubes de carbones mono feuillet.

À gauche : nanotube armchair (10,10)

Au centre : nanotube non chiral, de type zigzag (10,0)

À droite : nanotube non chiral, de type chaise (10,5).

Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. Cette figure est adaptée de la référence [1].

Ces différences d'hélicité donneront aux nanotubes de carbone des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques. Un nanotube de carbone de chiralité  $(n,m)$  sera métallique si  $(2n + m)$  est un multiple de 3. Sinon, il sera semi-conducteur. Donc un nanotube de carbone chaise sera toujours métallique (car on a  $2m+m$ ) tandis qu'un nanotube zigzag ou chiral sera soit métallique, soit semi-conducteur.

#### 5.4 Nanotubes de carbones multi feuillet (MWNT, multiwalled Nanotubes)

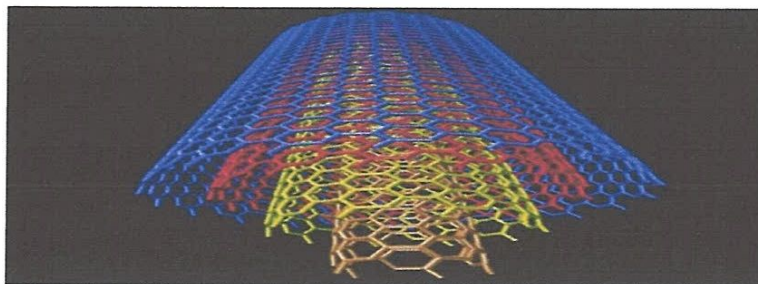


Fig.11. Image Sarfus d'un fagot de nanotubes double parois.

Un nanotube de carbone multi feuillet est constitué de plusieurs feuillets de graphènes enroulés les uns autour des autres. Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multi feuillets.

- Le modèle *poupée russe*: les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques.
- Le modèle *parchemin*: un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui-même, comme une feuille de papier.

## II. LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBE DE CARBONE

### 1. Les propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards.

D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes mono feuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène).

#### □ Force

Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus forts et les plus raides pourtant découvert en termes de résistance à la traction et module élastique respectivement. Cette force résulte des liens covalents de  $sp^2$  formés entre les différents atomes de carbone. En 2000, un nanotube multi-muré de carbone a été examiné pour avoir une résistance à la traction de 63 giga pascals (GPa). [13] (ceci, pour l'illustration, traduit en capacité de supporter la tension d'un poids équivalent à 6422 kilogrammes sur un câble avec la section transversale de 1 mm<sup>2</sup>.) Puisque les nanotubes de carbone ont une faible densité pour un solide de 1.3 à 1.4 g·cm<sup>-3</sup>

Force

Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus forts et les plus raides pourtant découvert en termes de résistance à la traction et module élastique respectivement. Cette force résulte des liens covalents de  $sp^2$  formés entre les différents atomes de carbone. En 2000, un nanotube multi-muré de carbone a été examiné pour avoir une résistance à la traction de 63 giga pascals (GPa). [13] (ceci, pour l'illustration, traduit en capacité de supporter la tension d'un poids équivalent à 6422 kilogrammes sur un câble avec la section transversale de 1 mm<sup>2</sup>.) Puisque les nanotubes de carbone ont une faible densité pour un solide de 1.3 à 1.4 g·cm<sup>3</sup>, [14] sa force spécifique de jusqu'à 48.000 kN·m·kg<sup>-1</sup> est le meilleur des matériaux connus, comparé à 154 kN·m·kg<sup>-1</sup> de l'acier à haut carbone.

Sous la contrainte de tension excessive, les tubes subiront la déformation en plastique, qui signifie que la déformation est permanente. Cette déformation commence aux contraintes approximativement de 5% et peut augmenter la contrainte maximum que les tubes subissent avant rupture en libérant l'énergie de tension.

CNTs ne sont pas presque en tant qu'une fois comprimé fort. En raison de leur structure creuse et allongement élevé, ils tendent à subir la boucle une fois placés sous stress compressif, de torsion ou se pliant. [15]

#### □ **Dureté**

Les nanotubes murés simples standard de carbone peuvent résister à une pression jusqu'à 24GPa sans déformation. Ils subissent alors une transformation aux nanotubes durs superbes de phase. Les pressions maximum mesurées en utilisant des techniques expérimentales courantes sont autour de 55GPa. Cependant, ces nouveaux nanotubes durs superbes de phase s'effondrent à un plus haut, quoiqu'à un inconnu encore, pression.

Le module en bloc des nanotubes de phase de dur superbe est de 462 à 546 GPa, encore plus haut que cela du diamant (420 GPa pour le cristal simple de diamant). [20]

#### □ **L'élasticité**

L'élasticité est la contrainte mécanique qui engendre un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau (il double donc de longueur). Le nanotube se déforme de façon permanente, ou se casse, bien avant que cette valeur soit atteinte.

Les nanotubes de carbone devraient être environ 200 fois plus résistants que l'acier pour un poids 6 fois moindre. Le nanotube de carbone présente une grande élasticité et une grande flexibilité.

#### □ **Cinétique**

Les nanotubes Multi-murés sont les nanotubes concentriques multiples avec précision nichés à moins d'un un autre. Ceux-ci présentent une propriété télescopant heurtant par lequel un noyau intérieur de nanotube puisse glisser, presque sans frottement, dans son coquille externe de nanotube, de ce fait créant un roulement linéaire ou de rotation atomique parfait. C'est l'un des premiers exemples vrais du nanotechnologie moléculaire, le positionnement précis des atomes pour créer les machines utiles. Déjà, cette propriété a été utilisée pour créer plus petit moteur de rotation du monde. [21] que de futures applications telles qu'un oscillateur mécanique de gigahertz sont également envisagées.

## **2. Les propriétés électriques**

Réunir les structures calculées en utilisant l'approximation obligatoire serrée pour (6.0) CNT (zigzag, métalliques) (10.2) CNT (semi-conducteurs) et (10.10) CNT (fauteuil, métalliques). En raison de la symétrie et de la structure électronique unique du graphène, la structure d'un nanotube affecte fortement ses propriétés électriques. Pour un nanotube (n,m) donné, si (n = m), le nanotube est métallique si (n - m) est un multiple de 3, alors le nanotube est semi-conducteur avec un espace très petit de bande, autrement le nanotube est un semi-conducteur modéré. Ainsi tout le fauteuil (n=m) des nanotubes sont métalliques, et les nanotubes (6.4), (9.1), etc. sont semi conduisant. [22]

Cependant, cette règle a des exceptions, parce que les effets de courbure en petits nanotubes de carbone de diamètre peuvent influencer les propriétés fortement électriques. Ainsi, à (5.0) SWCNT qui devrait être semi-conducteur en fait est métallique selon les calculs. De même, vice versa le zigzag et le SWCNTs chiral avec les petits diamètres qui devraient être métalliques ont l'espace fini (les nanotubes de fauteuil demeurent métalliques). Dans la théorie, les nanotubes métalliques peuvent porter une densité de courant électrique  $4 \text{ du} \times 10^9 \text{ A/cm}^2$  qui est plus de 1.000 métaux plus grands que de périodes tels que le cuivre, où pour le cuivre relie ensemble des densités de courant sont limités par l'électro migration. Les nanotubes de carbone de Multi muré avec les coquilles intérieures reliées ensemble montrent la super conductivité avec une température relativement élevée de transition comité technique = 12 K. en revanche, la valeur de comité technique est un ordre de grandeur plus bas pour des cordes des nanotubes simple-murés de carbone ou pour MWNTs avec coquilles habituel et non-relié ensemble. [22]

### 3. Les propriétés optiques

#### • Propriété d'absorption de la lumière

Le matériau le plus noir jamais conçu par l'Homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs l'Université Rice autour du professeur PulickelAjayan ; avec un indice de réflexion de 0,045%, il est 30 fois plus sombre que le carbone, ce qui lui permet d'absorber 99,9 % de la lumière qu'il reçoit. C'est 3 fois « mieux » que ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre. Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaire, de la communication, de l'énergie (solaire notamment), de l'observation, des colorants, etc.

#### • Propriétés d'électroluminescence

Des chercheurs d'IBM ont indiqué avoir réussi à faire émettre de la lumière infra-rouge par des nanotubes de carbone semi-conducteurs placés dans une géométrie de transistor. Les nanotubes non dopés et soumis à un champ électrique généré par une grille peuvent conduire

le courant par l'intermédiaire d'électrons (tension de grille négative) ou de trous (tension de grille positive). Si on soumet en plus le nanotube à une tension drain-source (entre les deux extrémités du tube), le courant est transporté par des trous à une extrémité et des électrons à l'autre (transistor ambipolaire). À l'endroit où ces deux types de porteurs se rencontrent (par exemple au milieu du tube si la tension de grille est nulle), il y a recombinaison de paires électron-trou et émission d'un photon.

#### **4. Propriétés physiques des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes mono feuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène).

### **III. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOTUBE DE CARBONE (CNTS)**

La poudre des nanotubes Techniques de carbone ont été développées pour produire des nanotubes en importante quantité, y compris la décharge d'arc, l'ablation de laser, l'oxyde de carbone à haute pression (HiPco), et la déposition en phase vapeur (CVD). La plupart de ces processus ont lieu dans le vide ou avec les gaz de processus. La croissance de CVD de CNTs peut se produire dans le vide ou à la pression atmosphérique. De grandes quantités de nanotubes peuvent être synthétisées par ces méthodes ; les avances dans la catalyse et les processus de croissance continus rendent CNTs plus commercialement viable.

#### **1. Décharge d'arc**

On a observé Nanotubes en 1991 dans la suie de carbone des électrodes de graphite pendant une décharge d'arc, en employant un courant de 100 ampères, qui a été prévu pour produire fullerènes.[30 ] cependant que la première production macroscopique des nanotubes de carbone a été faite en 1992 par deux chercheurs à la recherche fondamentale Laboratoire de la réglementation d'installations électriques [31] . La méthode employée était la même qu'en 1991. Pendant ce processus, le carbone contenu dans l'électrode négative sublime en raison des températures élevées de décharge. Puisque des nanotubes ont été au commencement découverts en utilisant cette technique, c'a été la méthode la plus employée couramment de synthèse de nanotube [30].

Le rendement pour cette méthode est jusqu'à 30 pour cent en poids et il produit les nanotubes simples et multi-murés avec des longueurs de jusqu'à 50 micromètres avec peu de défaut structural. [9]

## 2. Ablation de laser

Le procédé d'ablation de laser, un laser pulsé vaporise une cible de graphite dans un réacteur à hautes températures tandis qu'un gaz inerte est saigné dans la chambre. Nanotubes se développent sur les surfaces plus fraîches du réacteur pendant que le carbone vaporisé condense. Une surface refroidie à l'eau peut être incluse dans le système pour rassembler les nanotubes.

Ce processus a été développé par Dr. Richard Smalley et des collègues à l'université de riz, qui à l'heure de la découverte des nanotubes de carbone, soufflaient des métaux avec un laser pour produire de diverses molécules en métal. Quand ils ont entendu parler de l'existence des nanotubes ils ont remplacé les métaux avec le graphite pour créer les nanotubes multi-murés de carbone. [32] Plus tard qu'année l'équipe a employé un composé des particules de catalyseur de graphite et en métal (le meilleur rendement était d'un cobalt et le mélange de nickel) synthétisent les nanotubes simple-murés de carbone. [33]

La méthode d'ablation de laser rapporte autour 70% et produit principalement les nanotubes simple-murés de carbone avec un diamètre contrôlable déterminé par la température de réaction. Cependant, elle est plus chère que l'un ou l'autre de décharge d'arc ou de déposition en phase vapeur [9]

## 3. Déposition en phase vapeur[CVD]

Nanotubes accrus par le dépôt catalytique de phase de vapeur de dépôt chimique de vapeur augmenté par plasma du carbone a été rapporté la première fois en 1959, mais il n'était pas jusqu'à 1993 des nanotubes que de ce carbone ont été constitués par ce processus.

En 2007, les chercheurs à l'université de Cincinnati (UC) ont développé un processus pour accroître des choix alignés de nanotube de carbone de longueur de 18 millimètres sur une croissance system de nanotube de carbone de Premier Nano ET3000. [34]

Pendant la CVD, un substrat est préparé avec une couche de particules de catalyseur en métal, le plus généralement de nickel, de cobalt, [55] le fer de, ou une combinaison. [35] les nanoparticules en métal peuvent également être produites par d'autres manières, y compris la réduction de solutions d'oxydes ou de solide d'oxydes. Les diamètres des nanotubes qui doivent être développés sont liés à la taille des particules en métal. Ceci peut être commandé par (ou être masqué) le dépôt modelé du métal, recuit, ou par gravure à l'eau-forte de plasma d'une couche en métal. Le substrat est chauffé approximativement à 700°C. Pour lancer la

croissance des nanotubes, deux gaz sont saignés dans le réacteur : un gaz de processus (tel que l'ammoniaque, l'azote ou l'hydrogène) et un gaz carbone-contenant (tel que l'acétylène, l'éthylène, l'éthanol ou le méthane). Nanotubes se développent aux emplacements du catalyseur en métal ; le gaz carbone-contenant est cassé à part sur la surface de la particule de catalyseur, et le carbone est transporté aux bords de la particule, où il forme les nanotubes. On étudie toujours ce mécanisme. Les particules de catalyseur peuvent rester aux bouts du nanotube croissant pendant le processus de croissance, ou rester à la base de nanotube, selon l'adhérence entre la particule de catalyseur et le substrat. La décomposition catalytique thermique de l'hydrocarbure est devenue un domaine de recherche actif et peut être un itinéraire prometteur pour la production en bloc du réacteur de fluidisation par CNTs. Le lit est le réacteur le plus largement répandu pour la préparation de CNT. Mesurer vers le haut du réacteur est le challenge principal. [36]

La CVD est une méthode commune pour la production commerciale des nanotubes de carbone. À cette fin, les nanoparticules en métal sont mélangées à un appui de catalyseur tel que le MgO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour augmenter la superficie pour un plus grand rendement de la réaction catalytique de la matière de base de carbone avec les particules en métal. Une issue dans cet itinéraire de synthèse est le déplacement de l'appui de catalyseur par l'intermédiaire d'un traitement de l'acide, qui parfois pourrait détruire la structure originale des nanotubes de carbone. Cependant, les appuis alternatifs de catalyseur qui sont solubles dans l'eau ont prouvé efficace pour le nanotube croissance. [37]

Des divers moyens pour la synthèse de nanotube, la CVD montre la plupart de promesse pour le dépôt à échelle industrielle, en raison de son rapport de prix /unit, et parce que la CVD est capable d'accroître des nanotubes directement sur un substrat désiré, tandis que les nanotubes doit être rassemblée en les autres techniques de croissance. Les emplacements de croissance sont contrôlables par le dépôt soigneux du catalyseur. En 2007, une équipe d'université de Meijo a démontré une technique à haute efficacité de CVD pour accroître des nanotubes de carbone des chercheurs camphre.[1] à l'université de riz, jusque récemment menée par le défunt Richard Smalley, se sont concentrées lors de trouver des méthodes pour produire de grandes, pures quantités de types particuliers de nanotubes. Leur approche accroît de longues fibres de beaucoup de petites graines coupées d'un nanotube simple ; on s'attend à ce que toutes les fibres résultantes se sont avérées du même diamètre que le nanotube original et soient du même type que le nanotube original.

#### 4. Méthode a haute température

C'est la méthode préférentielle pour obtenir des nanotubes mono feuillets. Sous des conditions de température et de pression élevées, on fait évaporer du carbone (du graphite, le plus souvent) dans une atmosphère de gaz rare, en général de l'hélium ou de l'argon.

### 5. Synthèse dans un four solaire

On concentre en fait l'énergie solaire sur le graphite pour atteindre la température de vaporisation. Ce procédé permet de synthétiser en moyenne de 0.1 g à 1 g de nanotube par « Expérience ».

#### □ *Avantages et inconvénients*

##### *Avantage :*

.Ces méthodes permettent de synthétiser des nanotubes mono feuillets (alors qu'avec les autres méthodes on obtient uniquement des nanotubes multi feuillets, ou un mélange indissociable)

.Elles permettent de former des produits très purs.

##### *Inconvénients :*

.On n'a aucun contrôle sur la longueur des nanotubes.

.IL se forme de véritables amas qu'il faut dissocier pour pouvoir faire des applications.

### 6. Synthèses par combustion

#### 6-1 (SHS) self propagation high temperature

Des nanotubes de carbone sont préparés par la méthode d'individu-propager la synthèse à hautes températures pour la première fois. Les composants initiaux pour cette synthèse sont les matériaux carbonifères (soude, pierre à chaux, et teflon) et les réducteurs (magnésium, lithium, et sodium) avec l'addition d'un catalyseur de nickel ou de fer. La morphologie des nanotubes (nanotubes droits de multi mur apparent exempts d'un catalyseur, nanotubes coudés complètement remplis de catalyseur, et fibres de nano de carbone) est semblable à celle des nanotubes développés par des méthodes chimiques. Les nanotubes expliquent 2 –4 poids % du produit synthétisé. [38]

En 2001 Le ferrite de baryum ( $\text{BaFe}_2\text{O}_7$ ), le ferrite de lithium ( $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ) et le ferrite de zinc de magnésium ( $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_7$ ) ont été préparés par des réactions à hautes températures de la synthèse d'individu-propagation (SHS) de fer, d'oxyde de fer (III) et d'oxydes et de peroxydes de métal. La force d'entraînement pour les réactions est l'oxydation de la poudre de fer. Des réactions ont été effectuées sous un écoulement de l'oxygène et avec l'addition du perchlorate de sodium comme agent d'oxydation interne. Des réactions ont été également effectuées en présence d'un champ magnétique appliqué de l'Pré-organisation de 1.1 T. du mélange de réactif dans un domaine appliqué mené aux augmentations de la vitesse



de vague de synthèse (de 2 à 5 millimètres s<sup>-1</sup>) et de la température. Les réactions ont été étudiées par diffraction de poudre de rayon X résolue par temps sur la référence 16.4 du laboratoire de CLRC Daresbury. Un faisceau blanc des rayons X a été employé en combinaison avec trois détecteurs sensibles fixés d'énergie. Des spectres ont été acquis avec des intervalles de balayage de la Mm .. -100 250 et d'une gamme efficace de 2  $\theta$  de 10 -60°. La transformation des réactifs aux produits s'est produite sur l'ordre de la même. 200 en tous des systèmes étudiés excepté la synthèse appliquée de ferrite de baryum de champ où on a observé une intermédiaire de magnétite. Les effets d'expansion de treillis pendant le SHS ont permis les taux de refroidissement dans le système à étudier. Tous les matériaux synthétisés par SHS étaient before and after recuit examiné par diffraction de poudre de X-ray, l'analyse dispersive de rayon X d'énergie (EDXA), échantillon balayant la microscopie électronique (SEM), le FTIR, de Mössbauer spectroscopie et vibration magnétométrie. [39]

#### **6-2(ETE) Electro thermal explosion**

L'explosion thermique d'électro (ETE) est méthode expérimentale pratiquement unique, permettant d'étudier un mécanisme et un cinétique des réactions exothermiques à grande vitesse à hautes températures dans les systèmes condensés hétérogènes, aux températures jusqu'à 4000 K avec des temps caractéristiques de conversion moins de que 1 mme. Dans la base ETE est chauffage d'échantillon rectale par le dépassement direct d'un courant électrique par lui avec l'interruption instantanée d'un chauffage électrique à l'heure actuelle d'un auto-allumage commence et l'enregistrement optique dans un moment de la température de surface d'échantillon. L'auto-chauffant adiabatique d'un échantillon fournit un dépassement d'uniformité de l'espace de la réaction et le permet avec la perfection quantitative de calculer les paramètres cinétiques de l'les thermo grammes expérimentaux.

# CHAPITRE 2.

## DECRIR EN DETAIL LA METHODE SHS

## 1. Systèmes de démarrage

### 1,1. Réactifs de départ et leur morphologie

SHS peuvent être effectuées dans des poudres fines, films minces, liquides et des gaz. Les plus populaires sont

- mélanges en poudre (en vrac ou granulés)
- poudre (pellets) - les systèmes de gaz

SHS peut également être réalisée dans le

- Les systèmes liquides en poudre

Suspensions gaz •

- les systèmes de couches
- les gaz-gaz systèmes

À partir de l'échantillon doit favoriser la morphologie réaction chimique.

Mélange vert peut brûler dans

- vide
- en plein air
- le gaz inerte ou réactif.

### 1,2. Classes chimiques de réactifs

Les éléments, des composés individuels, et leurs mélanges qui sont réactifs à des températures élevées peuvent être utilisés comme réactifs tout en composés inertes, comme charges ou diluants.

Les réactifs les plus populaires sont donnés ci-dessous:

H<sub>2</sub>, B, Al, C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, etc

Des matières premières minérales et de déchets industriels peut également être utilisé comme produit de départ réactifs.

Réactifs SHS doivent se conformer aux exigences suivantes:

- La réaction doit être exothermique
- la réaction doit céder utiles produits solides
- Le processus doit être techniquement et rentable

## **2. Processus et sa caractérisation**

### **2,1. Combustion dans les processus de SHS (également appelée la flamme solide ou solide-flamme de combustion)**

Pour les systèmes SHS, les plus populaires sont les modes suivants de la combustion:

- la combustion sans gaz (dans les mélanges de poudre avec dégagement de gaz peu ou pas)
- imprégnation assistée de combustion (dans les systèmes solide-gaz avec un gaz réactif)
- Filtration-contrôlé de combustion dans les processus de SHS
- Aldushin-Seplyarskii effet
- polyphasique de combustion dans les systèmes multiphasiques (de départ ou nouvellement formée)

### **2,2. Initiation**

Réaction est normalement engagé de la surface de l'échantillon avec un flux de chaleur (fil métallique chauffé, par étincelle électrique, par rayon laser, etc.) Après le produit d'initiation de réaction, dans le mode d'auto-propagation. La durée de chauffage est nettement plus courte que le temps de réaction (combustion).

Dans certains cas (par exemple, faible en calories réactions), la réaction peut être déclenchée par chauffage en vrac dans un four et réalisée dans le mode d'explosion thermique.

### **2,3. Modes de propagation du front de combustion**

Dans le cas le plus simple et le plus important de la propagation stable (photoregistrogram de la combustion régulière), tous les points d'onde se déplacer à une vitesse constante et identique. Lorsque la stabilité est rompu, le système peut subir

- Les autooscillations planes dans la vitesse du front (combustion pulsée)
- localisation de réaction dans un ou plusieurs points chauds qui se déplacent le long de la trajectoire en spirale (ondes de filage)
- mouvements chaotiques de nombreux points chauds (chaotiques flammes solides)

En cas de fortes pertes de chaleur (diamètre petit échantillon, à basse température adiabatique), la propagation des ondes n'est pas soutenue tout à fait.

### **2,4. Thermogrammes de combustion**

Combustionthermogramme donne l'évolution de la température en un point donné de la charge au cours de SHS. Un simple thermogramme a une forme irrégulière cloche. Plus

compliquées des points d'arrêt thermogrammes d'exposition, les inflexions et les plateaux isothermes. En cas de combustion instable, thermogrammes peuvent présenter des oscillations de température dans une partie ascendante de la courbe.

### **2,5. Avant, Wave, et Post-processus**

Outre le dégagement de chaleur, une réaction chimique dans l'onde de combustion donne lieu à un certain nombre de processus physico-chimiques. L'onde de combustion est augmentée et composé de plusieurs zones:

- affectée par la chaleur, ou preflame, de la zone (également la zone de chauffage)

Zone de réaction •

• zone de post-combustion

- la zone de l'enseignement secondaire (ou post-) processus (refroidissement et la formation des structures dans les produits de réaction)

La vague de combustion est une zone de multiplication des réactions chimiques. La face avant est une surface imaginaire qui sépare les zones affectées par la chaleur et de la réaction. Propagation de l'onde de combustion est la première étape de la SHS. Les transformations physico-chimiques secondaires font la deuxième étape de SHS.

SHS = formation de combustion structure +

### **2,6. Paramètres de processus**

Le procédé de propagation des ondes est caractérisé par:

Limite d'extinction • (pas de combustion, même lors de l'initiation intense)

Limite de stabilité • (propagation des ondes stable ou instable)

- la propagation du front (brûlure) de vitesse
- la température de combustion maximale

Vitesse de chauffage • dans le front de combustion

- fréquence de pulsation, la vitesse hot spot, etc (en cas de combustion instable)

• Mesure de la conversion

- La dépendance du degré de conversion (pendant la gravure) sur la taille des particules de métal

- La dépendance de degré de conversion (pendant la gravure) sur la densité relative vert

- Mesure de la phase / structure transformations

Les paramètres typiques de SHS

La vitesse de combustion 0,1-20 cm / s

Température de combustion 2300-3800 K

Vitesse de chauffage 103-106 K / s

Allumage fluence 10-200 cal / (cm<sup>2</sup> s)

Temps d'induction à l'allumage de 0,2 à 1,2 s

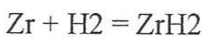
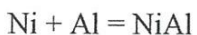
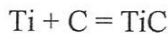
Température d'inflammation 800-1200 K

Compte tenu de cela, SHS peut être considérée comme un processus chimique extrême.

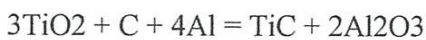
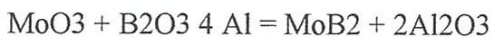
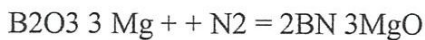
### **2,7. Classes chimiques des réactions SHS**

Pour les procédés SHS, le type de réactifs de départ est insignifiante. Beaucoup plus important est la relation entre le dégagement de chaleur dans la réaction, sur un côté, et des paramètres tels que le mode de libération de chaleur / transfert, l'état d'agrégation de réactifs ou produits, la cinétique de phase / structure de transformations, etc, d'autre part. Par conséquent, la chimie de SHS est polyvalent. Les exemples les plus importants sont donnés ci-dessous.

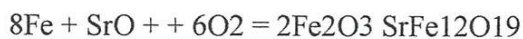
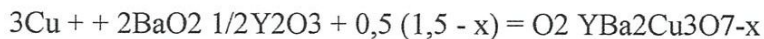
- Synthèse des éléments



- Les réactions d'oxydoréduction



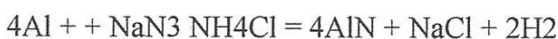
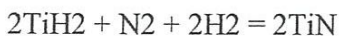
- L'oxydation des métaux avec des oxydes complexes



- Synthèse à partir de composés



- réaction des éléments avec des produits de décomposition



- La décomposition thermique



---

### **3. Produits**

#### **3,1. Morphologie et structure macroscopique**

Solides produits SHS peuvent apparaître sous la forme de poudres, de particules agglomérés, de mousses, gâteaux, lingots, des films, des moustaches, des fibres, et des cristaux. Le poids du lot dépend de charge et le type de processus.

En cas de pré-mélangés mélanges verts, la macrostructure du produit est normalement uniforme. Pour les systèmes solide-gaz, la composition du produit peut être différent sur la section transversale de l'échantillon.

Dans certains cas, la macrostructure produit est intentionnellement mis non uniformes, par exemple, multicouches et fonctionnellement matériaux à gradient.

#### **3,2. Composition du produit**

La composition chimique et la phase de produit de combustion dépend de la composition verte, l'étendue de la conversion, et les conditions de refroidissement.

La contamination du produit dépend non seulement de la pureté des réactifs de départ, mais aussi sur l'étendue de l'auto-épuration lors de la combustion. Produits de synthèse dans des conditions optimisées présentent faible teneur en composants n'ayant pas réagi et les contaminants.

#### **3,3. Microstructure des produits**

SHS produits normalement une structure polycristalline avec une taille de grain de 1-5 mm. SHS peuvent aussi donner des nanophase, les produits amorphes ou à gros grains. La taille des grains dépend de la vitesse de refroidissement et de la cinétique de cristallisation et recristallization.

La porosité des gammes de produits entre zéro (compacts matériaux) et 90-95% (matériaux en mousse).

#### **3,4. Classes de produits chimiques**

SHS est connue pour donner des classes de composés suivantes:

- les composés libres de l'oxygène réfractaires, des oxydes, intermetallides, des chalcogénures, des phosphures, des hydrures, etc
- les éléments réduite (B, Ti, Mo, etc
- Les composites inorganiques (céramiques, cermets, mineraloceramics, matériaux composites, etc)

- les composés organiques pipérazine malonate, quinhydrone, ferrozerone (o-carboxybenzoylferrozene), etc)

Les photos d'échantillons réagir:

- Protonation (pipérazine / acide malonique)
- Halogénéation (acide malonique / agent d'halogénéation)
- Oxydation-halogénéation (8-oxyquinoline/B-chloramine)
- les polymères (préparé par polymérisation frontale)
- Découverte de la polymérisation frontale
- Des images fixes de polymérisation frontale
- Articles obtenus par polymérisation frontale

## **4. SHS recherche**

### **4.1. Trois niveaux de diagnostic de laboratoire**

Niveau I: Phénoménologie

Détection d'un mode de propagation des ondes (stable, pulsé, filage) et de mesurer les paramètres suivants facilement mesurables:

- Température de la vitesse de combustion et la combustion (pour la combustion régulière)
- combustion moyenne fréquence et la pulsation de vitesse (pour la combustion instable)
- la vitesse moyenne de brûlure et de la vitesse hot spot (pour la filature de combustion)
- composition chimique et de la phase de produits finaux.

Les techniques expérimentales: photos motions et l'enregistrement vidéo, thermomètres, pyrométrie, analyse chimique, diffraction des rayons X, métallographie.

Niveau II: la structure de zone de l'onde de combustion

Techniques expérimentales: la thermographie et résolue en temps pyrométrie. Les profils de température obtenus faire la lumière sur le mécanisme des transformations physico-chimiques à l'intérieur et la structure de l'onde de combustion.

Niveau III: Mécanisme et la dynamique de phase / structure de transformations derrière le front de combustion

Techniques expérimentales:

- En temps résolu diffraction des rayons X. Par exemple: résolution temporelle motifs de



diffraction de rayons X pour le système Ni-Al;

- Trempe (arrêter) la propagation des ondes.

#### **4.2. Moyens de contrôle**

Objectif de travail:

contrôle

- vitesse de combustion, la température de combustion, et l'étendue de la conversion
- la composition, la structure et les propriétés des produits SHS

Modes de contrôle:

- Les paramètres écologiques (composition de la charge, la taille des particules, la densité, le volume de charge, la température initiale, le type et la quantité d'additifs et de charges, etc)
- Les conditions de combustion (la composition et la pression de gaz ambiants, les influences extérieures)

---

## **5. Principes de la SHS**

SHS est un processus scientifique intensif. Sa compréhension nécessite l'érudition dans la thermodynamique, la cinétique chimique, macrokinetics générales et structurelles, de la science des matériaux, et autres domaines apparentés de la connaissance.

### **5.1. Thermodynamique**

Pour les réactions SHS, les calculs thermochimiques peut être effectué soit sous une forme concise pour déterminer que la température de combustion adiabatique ou dans la forme complète pour déterminer à la fois la température de combustion et la composition du produit.

- Thermodynamique pour liquide flamme de combustion dans les systèmes «à chaud» d'un type thermite

- L'analyse thermodynamique pour la combustion dans le système Ta-C

Diagramme de composition pour le système  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  -

### **5.2. Cinétique chimique**

La cinétique des réactions chimiques dans les systèmes de SHS fournit des informations sur le taux de dégagement de chaleur à des températures élevées. Ce dernier est normalement évaluée à partir de la dépendance de la vitesse de gravure de la température

de combustion ainsi que de les thermogrammes de combustion ou d'explosion électrothermique. Pour les réactions des métaux avec des gaz, des données similaires peuvent être évalués à partir des mesures electrothermographic.

### **5,3. Théorie de combustion**

Propagation des ondes et de la structure d'onde sont facilement décrits en termes de la théorie de la combustion. Ce dernier est basé sur l'analyse conjointe des équations de conduction de la chaleur avec des sources de chaleur non linéaires (dégagement de chaleur dans une réaction chimique) et la cinétique chimique (idéal solide flamme de combustion). Les calculs peuvent aussi prendre en compte les processus de fusion et de la diffusion capillaire (solide-flamme de combustion avec un intercalaire de fusion), l'infiltration d'un réactif gazeux (combustion d'infiltration), divers processus de transfert de chaleur (combustion hétérogène), etc

À ce jour, la combustion d'infiltration et ont été analysé théoriquement en termes de non seulement les modèles 1D mais aussi 2D et 3D

- Équations 3D de la combustion sans gaz
- La modélisation 3D: la combustion d'une tête de filage (dynamique de profil de température sur la surface cylindrique)
- La modélisation 3D: deux têtes de combustion de filage (dynamique de la structure avant) (document connexe au format PDF 347Kb)

La modélisation mathématique de l'EDM a également été effectuée en ce qui concerne le schéma de la constitution.

### **5,4. Chimie et Macrokinetics structurels**

L'enquête est le mécanisme des transformations chimiques, phase, et la structure dans les réactions SHS en utilisant les techniques expérimentales spécifiées par les insectes. 4.1.3. Les voies de réactions chimiques ont été classés, et les mécanismes de limitation de la formation des structures ont été proposées.

### **5,5. Physique Science des Matériaux**

Les méthodes de la science des matériaux classiques ont été appliquées à la caractérisation des produits SHS. L'effet de la vitesse de refroidissement sur l'équilibre (hors équilibre) dans les produits SHS est à l'étude. Pour hors-stoechiométriques produits, la mesure de la commande et la formation d'hyperstructures sont étudiés par diffraction neutronique.

## 6. Les méthodes de production SHS

### 6.1 Types technologiques de SHS

La production SHS a beaucoup en commun avec: prétraitement des matières premières et de synthèse / transformation des produits. Au lieu de fours et plasmotrons, SHS est effectuée dans des réacteurs.

Six types technologiques (TTS) de SHS sont connus:

TT-1

La synthèse chimique

Préparation de gâteaux et leur broyage des poudres

- Réacteur industriel SHS-30
- Poudre de carbure de titane mélangé de chrome

TT-2

Frittage SHS

Le frittage de pastilles préformés

- SHS-produit céramique de nitrure
- Four sous vide -. Tubulaires unités filtrantes
- Graded filters TiC préparés par l'explosion thermique
  - Eléments filtrants. Filtres assemblés
  - Classé filtres TiC

TT-3

Forcé de compactage SHS

Consolidation des produits de combustion chauds encore par des facteurs externes

- Matériaux à gradient (SHS MGF)
- Classé dur alliage plaques

TT-4

Technologie SHS de la Haute-Température fond (Métallurgie SHS)

Le traitement des produits fondus de réactions très caloriques

- Revêtements de protection par revêtement SHS
- Tube en acier doublé de céramique
- Articles obtenu par SHS

- Inversion de la séparation de phase

TT-5 Soudage SHS

Réaction SHS dans un écart entre les deux éléments qui doivent être joints

TT-6 SHS avec une masse gazeuse agent de transport

Dépôt de revêtements minces sur la surface d'articles placés dans un mélange vert

Il convient de mentionner également en ligne de production SHS.

---

## **7. Applications**

### **7.1. Produits SHS**

Produits SHS trouvent leur application dans la construction mécanique, métallurgie, industrie chimique, génie électrique et électronique, l'industrie aérospatiale, l'industrie du bâtiment, etc produits SHS sont également utilisés en médecine

- Matériaux SHS avec mémoire de forme pour une utilisation en chirurgie,
- Implants SHS,

instruments scientifiques, des expériences spatiales

- Première expérience en microgravité SHS (document connexe (en russe), le présent document en MS format Word97, zip compressé, 40Kb),
- La formation du produit de combustion dans le système NiO-Ni-Al (document connexe au format PDF 489Kb),
- «Sans contact» dans l'espace (SHS document connexe au format PDF 467Kb), les etc

### **7.2. Production basé sur SHS**

Dans l'ancienne Union soviétique, SHS a été mis pour la production de haute température (chauffe-Kirovakan), des poudres et TiC appropriées pâtes abrasives (Bakou, Poltava), des ferro-alliages nitrurés (Ijevsk, Tchousovaïa), le nitrure de silicium (phase B) et de l'hydru de titane poudres (Makeevka; Transcarpatie), à haute température (isolateurs Kouibychev), niobate de lithium (Dzerjinsk), etc

En Russie, il existe à l'échelle pilote des lignes de production à Isman SHS (Chernogolovka, Moscou), à MISIS-Isman la recherche et l'éducation Centre (Moscou), et à SHS Engineering Center (Samara).

En Chine, SHS est utilisé pour fabriquer des tubes en acier revêtement intérieur de céramique pour le transport de minerais et de charbon.

Au Japon et aux Etats-Unis, les produits sont SHS auraient été produites par certaines entreprises.

En Espagne, une usine de fabrication de nitrure de silicium (une phase-) et les poudres de nitrure de bore est en marche.

### **7,3. Efficacité**

Le rapport coût-efficacité de SHS est normalement associée à (1) l'utilisation de la chaleur de réaction, au lieu de l'énergie électrique, (2) combustion à haute température et la vitesse de brûlure, (3) la simplicité des installations, et (4) de haute qualité des produits

- La cinétique de frittage pour  $\text{Si}_3\text{N}_4$  poudres,

- Conducteur de la chaleur articles  $\text{AlN}$ .

SHS est souvent un processus matériel de sauvetage. Il peut également être utilisé pour la production nette-forme de pièces de machines finis. Un inconvénient est une gamme limitée de réactifs peu coûteux et accessible, qui réagissent avec un dégagement de chaleur suffisant.

---

## **8. Historique et état de l'art-**

### **8,1. Découverte**

SHS naturellement volé hors de la découverte du phénomène de flamme solide. Cette découverte (officiellement désigné comme "Le phénomène de la localisation vague de réactions Autoretarding Solid-State") a été faite (en 1967) par AG Merzhanov, IPBorovinskaya, et V.M. Shkiro au Centre de recherche de l'Académie des sciences d'URSS (canton de Chernogolovka, 30 miles au nord-est de Moscou).

Le papier tout premier sur l'auto-propagation à haute température de synthèse peut être vu ici (Ce document en MS format Word97, zip compressé, 16.1Kb).

La découverte a été faite lors d'une recherche d'un modèle de la combustion dite sans gaz (fer-aluminium thermité avec de l'alumine ajoutée comme ballast). Une autre ligne de cette recherche était la synthèse de acetylenides cuivre et d'argent qui pourraient être attendus à brûler sans dégagement de gaz.

De l'avis de l'auteur, les précurseurs de SHS sont les Beketov-Goldschmidt out-of-four

métallothermie et la théorie Semenov-Zel'dovich de combustion.

### **8,2. SHS dans l'ex-Union soviétique**

1967-1979 de recherche non pris en charge dans Chernogolovka puis à Tomsk, Erevan, Kiev, etc

Résultats de base: les fondamentaux, la méthodologie et l'idéologie de la recherche SHS

1979-1992 appuyé par l'Etat de la recherche et le développement

Les résultats de base:

- De nouveaux bâtiments dans Chernogolovka;
- Conseil consultatif sur la théorie et la pratique des SHS au sein du Comité d'État sur la science et de la technologie;
- Etat gouverné Programme sur la R &D; SHS
- Consortium interdisciplinaire TERMOSINTEZ affilié au Isman

### **8,3. SHS dans les pays de la CEI**

Après l'effondrement de l'Union soviétique et les réformes économiques, les centres suivants SHS est restée active (dans les pays de la CEI):

- Institute de Macrokinetics structurels et science des matériaux (Isman), Chernogolovka, la Russie
- Centre scientifique de Tomsk, branche sibérienne de l'Académie des Sciences de Russie, Tomsk, en Russie
- Les scientifiques et éducatifs SHS-Center de Moscou acier et des alliages Institute (Université Technologique) et Institute de Macrokinetics structurels et science des matériaux, Moscou, Russie
- SHS Centre d'ingénierie, Université Technologique, Samara, en Russie
- Institut de Chimie-Physique, Académie Nationale des Sciences d'Arménie
- Problèmes Combustion Institute, Almaty, au Kazakhstan
- Institut de métaux Problèmes superplasticité, Ufa, Russie
- Institut de recherche pour la métallurgie des poudres, Minsk, Biélorussie
- chaleur et de masse (Institut HMTI), Minsk, Biélorussie
- L'Institut pour le problème de la science des matériaux, Kiev, Ukraine
- Institute of Acoustics techniques, l'Académie nationale des sciences du Bélarus, Vitebsk, en Biélorussie
- Institut de la métallurgie, de l'Académie nationale des sciences de la Géorgie, la Géorgie

### **8,4. SHS partout dans le monde**

1982 Initiation des études SHS au Centre de l'armée américaine de la recherche et le

Lawrence Livermore National Laboratory

Impetus: Crider JF, qui s'auto-propagent à haute température de synthèse: une méthode soviétique pour la production de matériaux céramiques, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1982, vol. 3, n °. 9-10, pp 519-528.

Initiation des études SHS au Japon dans le début des années 80.

Depuis les années 80: "self-propagation» de SHS R & D en Pologne, la Corée, la Chine, l'Italie, l'Espagne, la France, l'Inde, etc Le plus haut lieu de l'avance est réalisée en Chine. À ce jour, les publications SHS ont été soumis par des chercheurs de 47 pays partout dans le monde.

Plus actif dans le domaine sont les institutions suivantes:

- Assemblage et soudure Institut de recherche Université d'Osaka, au Japon  
Centre de recherche • High-tech et Département de chimie des matériaux, Faculté des sciences et de la technologie, l'Université Ryukoku, Japon
- Le Centre pour l'application commerciale de la combustion dans l'espace, les écoles des Mines du Colorado, Golden CO, Etats-Unis
- Département de génie chimique et de science des matériaux vice-doyen, Faculté de génie, Université de Californie à Davis, Davis CA, USA
- Université de Notre Dame, Notre-Dame, aux États-Unis
- Département de génie des sciences et de mathématiques appliquées, NorthwesternUniversity, Evanston, IL États-Unis
- Département de chimie / génie chimique du Sud Dakota School of Mines et de la technologie, aux Etats-Unis
- Université des sciences et de la technologie, Beijing, Chine
- Dipartimento di IngegneriaChimica e Materiali, Université de Cagliari, Piazza d'Armi, Italie
- Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israël
- Département de génie métallurgique et des matériaux, Université Sunmoon, la Corée
- SHS CERAMICAS, Espagne

La propagation dans le monde entier de la recherche SHS a été invité par régulière (depuis 1991) Symposium international sur les SHS et la publication (depuis 1992) of *Int. J. SHS* par AllertonPress, New York.

### **8.5. Réalisations les plus importantes**

- Les originaux des techniques expérimentales
- investigation de combustion dans le solide-solide, solide-gaz, et solide-solide-gaz

systèmes

- Théorie de la flamme de combustion solide (sans gaz, l'infiltration, etc)
- Principes fondamentaux de la théorie thermique pour la combustion instable (auto-oscillations, les vagues de filature, etc)

Idéologie • et la méthodologie de macrokinetics structurelles

- base de données thermodynamiques pour les processus de SHS
- Synthèse de nombreux composés et matériaux de haute qualité
- Les nouvelles méthodes de production pour les produits chimiques, les poudres, les matériaux et objets, de soudage et de SHS dépôt de revêtements
- Les applications des produits de SHS en matière de technologie et de l'ingénierie

### **8,6. Certains directions de recherche important**

- Phase et les transformations de structure au cours de SHS
- Théorie des modes de SHS multidimensionnels
- La modélisation mathématique et l'optimisation des processus concrets SHS
- Synthèse de poudres spécialisés (composite, nanophase, etc)
- Préparation et utilisation de matériaux non-équilibre
- mécano-chimie de SHS dans les conditions de quasi-statique et dynamique (choc) de chargement
- Les méthodes de production en ligne (avec l'utilisation de la chaleur dégagée)
- Net-forme de production de pièces de machines avec des paramètres de service requis
- Les méthodes de production SHS basées sur le gaz-gaz et gaz-suspension des systèmes
- Les SHS dans les systèmes biologiques et élément organique

### **8,7. Symposiums-Ateliers-Séminaires**

Tous les ateliers de l'Union SHS et Séminaires

- Juin 5-12, 1975, Arzakan
- 11-20 Octobre 1977, Arzakan
- Septembre 19-28, 1979, Kirovokan
- 26 Octobre - Novembre 3, 1983, Dilizhan
- Septembre 10-19, 1985, Agavnadzor
- 21-30 Juin 1988, Chernogolovka
- Juin 11-18, 1991, Makhatchkala

Des sessions thématiques du Conseil scientifique de l'Académie des sciences d'URSS sur le

Théorie et pratique de l'auto-multiplication à haute température de synthèse



- Les processus de l'EDM pour la production d'outils abrasifs / 14-16 mai, 1980, Zaporozh'e
- SHS science des matériaux / Octobre 13-15, 1980, Tachkent
- Chimie et de la technologie des poudres SHS / 30 mai - Juin 2, 1981, Bakou
- Les SHS comme une méthode pour produire des matériaux Instrumental / 28 septembre - 2 octobre 1981, Borzhomy
- La combustion dans le mode SHS / Juin 22-25, 1982, Odessa
- Application de produits de SHS et les processus dans mashin bâtiment/June 28-30, 1983, Kuybyshev
- SHS métallurgie / 29-31 mai 1984, Kutaisy
- Matières premières pour SHS / Octobre 4-6, 1988, Alma-Ata
- Conception de l'équipement pour les SHS / Avril 19-20, 1989, Dnepropetrovsk
- Symposium international sur l'auto-multiplication à haute température de synthèse
- Septembre 23-28, 1991, Alma-Ata, URSS
- Novembre 7-10, 1993, Honolulu, Hawaii, USA
- Octobre 23-27, 1995, Wuhan, Chine
- Octobre 6-7, 1997, Tolède, Espagne
- Août 16-19, 1999, Moscou, Russie

# CHAPITRE 3.

# LES NANOCOMPOSITES

## 1- Les nano-composite

Un nano-composite est comme matériau multiphasique solide où l'une des phases a une dimensions, deux ou trois moins de 100 nanomètres (nm) ou des structures ayant des distances répétées à l'échelle nanométrique entre les différentes phases qui composent le matériau. Dans le sens le plus large de cette définition peut inclure des milieux poreux, les colloïdes, les gels et les copolymères, mais elle est plus généralement pris pour signifier la combinaison d'une matrice solide en vrac et nano-dimensionnelle de phase (s) différente dans les propriétés dues à des dissemblances dans la structure et la chimie. Les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques, électrochimiques, catalytiques du nano-composite diffèrent nettement de celle des matériaux qui le composent. Les limites de taille pour ces effets ont été proposées moins 5 nm pour l'activité catalytique, moins de 20 nm pour la fabrication d'un chiffon doux matériau magnétique dur, moins de 50 nm pour des changements d'indice de réfraction, et moins de 100 nm pour la réalisation de super paramagnétisme, le renforcement mécanique ou restreindre le mouvement des dislocations de matrice. Nano-composites sont trouvés dans la nature, par exemple dans la structure de la coquille d'ormeau et d'os. L'utilisation de nanoparticules riches matériaux est bien antérieure à la compréhension de la nature physique et chimique de ces matériaux. Jose-Yacaman et al. ont étudié l'origine de la profondeur de la couleur et la résistance aux acides et aux bio corrosion de la peinture bleue Maya, l'attribuant à un mécanisme de nanoparticules. De milieu des années 1950 nanométriques organo-argiles ont été utilisés pour contrôler le débit des solutions de polymères (par exemple, comme viscosifiants peinture) ou la constitution de gels (par exemple, comme une substance épaississante dans les produits cosmétiques, en gardant les préparatifs en forme homogène). Dans les années 1970 polymère / argile composites ont été le sujet des manuels scolaires, Le terme «nano-composites» n'était pas d'usage courant. Sur le plan mécanique, les nano-composites diffèrent classiques matériaux composites en raison de la surface exceptionnellement élevée par rapport au volume de la phase de renforcement et / ou son rapport d'aspect exceptionnellement élevée. Le matériau de renforcement peut être constitué de particules (par exemple minéraux), les feuilles (p.ex. piles argile exfoliées) ou des fibres (par exemple des nanotubes de carbone ou des fibres électro filées). La zone de l'interface entre la phase de matrice et de renforcement (s) est typiquement un ordre de grandeur plus grand que pour les matériaux composites classiques. Les propriétés du matériau de matrice sont sensiblement affectée au voisinage de l'armature. Ajayan et al. avec noter que nano-composites polymères, les propriétés relatives à la chimie locale, le degré

de durcissement thermo durci, la mobilité de chaîne polymère, la conformation de la chaîne polymère, le degré de commande de chaîne polymère ou cristallinité peuvent tous varier sensiblement et continuellement à partir de l'interface avec l'armature dans la masse de la matrice. Cette grande quantité de surface de renfort signifie qu'une quantité relativement faible de renfort nanométrique peut avoir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du composite. Par exemple, en ajoutant des nanotubes de carbone améliore la conductivité électrique et thermique. D'autres types de nanoparticules peuvent provoquer l'amélioration des propriétés optiques, propriétés diélectriques, résistance à la chaleur ou les propriétés mécaniques telles que la rigidité, la force et la résistance à l'usure et les dommages. En général, le renforcement nano est dispersé dans la matrice au cours du traitement. Le pourcentage en poids (appelé fraction massique) des nanoparticules introduites peuvent rester très faible (de l'ordre de 0,5% à 5%) en raison de la seuil de percolation de remplissage faible, surtout pour les plus couramment utilisés non-sphériques, élevés charges ratio d'aspect (p.ex. nanométrique minces plaquettes, comme les argiles, ou nanomètres de diamètre des cylindres, tels que des nanotubes de carbone).

## **2- Nano-composites à matrice céramique**

Dans ce groupe le composés de la partie principale du volume est occupé par une céramique, à savoir un composé chimique dans le groupe des oxydes, des nitrures, des borures, des silicides, etc. Dans la plupart des cas, nano-composites à matrice céramique englobent un métal comme le second composant. Idéalement deux composants, l'un métallique et l'autre céramique, sont finement dispersées afin d'obtenir les propriétés particulières nano scopiques. Nano-composite à partir de ces combinaisons ont été démontrés dans l'amélioration de leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques ainsi que tribologique, résistance à la corrosion et d'autres propriétés protectrices. Le diagramme de phase binaire du mélange doit être pris en compte dans la conception de céramique-métal nano-composites et des mesures doivent être prises pour éviter une réaction chimique entre les deux composants. Le dernier point a plus d'importance pour le composant métallique qui peut facilement réagir avec la céramique et de ce fait perdre son caractère métallique. Ce n'est pas une contrainte facilement obéi, parce que la préparation de la composante en céramique nécessite généralement des températures de procès élevées.

La mesure la plus sûre est donc de choisir avec soin en métal non miscible et phases céramiques. Un exemple pour une telle combinaison est représentée par le composite

céramique-métal de TiO<sub>2</sub> et Cu, les mélanges de ce qui ont été trouvés sur de grandes surfaces non miscible dans le triangle Gibbs de Cu-O-Ti. Le concept de nano-composites à matrice céramique a également été appliquée à des films minces qui sont des couches solides de quelques nm à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposé sur un substrat sous-jacent e qui jouent un rôle important dans la fonctionnalisation des surfaces techniques. Écoulement de gaz par la technique de pulvérisation cathodique à cathode creuse s'est avéré comme une technique assez efficace pour la préparation de couches nano-composites. Le procédé fonctionne en tant que technique de dépôt sous vide à base et est associée au taux de dépôt élevée jusqu'à une certaine  $\mu\text{m} / \text{s}$  et la croissance des nanoparticules dans la phase gazeuse. Nano-composite couches dans la gamme de composition céramique ont été préparés à partir de TiO<sub>2</sub> et Cu par la technique de cathode creuse qui ont une dureté mécanique élevée, de faibles coefficients de friction et une résistance élevée à la corrosion

### 3- Nano-composites à matrice métallique

Les nano-composites à matrice métallique peut également définir comme une sorte de composite renforcé par le métal. Cette matrice de matériaux composites peuvent être classer comme un matériau renforcé continu et non continue. Un des nano-composites importants est composites à matrice métallique de nanotubes de carbone qui est émergents de nouveaux matériaux qui sont en cours de développement pour tirer parti de la résistance à la traction élevée et la conductivité électrique des nanotubes de carbone. Critique à la réalisation de la CNT-MMC possédant des propriétés optimales dans ces domaines sont le développement de techniques de synthèse qui sont (a) économiquement productible, (b) prévoient une dispersion homogène de nanotubes dans la matrice métallique, et (c) à entraîner l'adhérence inter faciale forte entre la matrice métallique et l'addition des composite à matrice métallique avec carbone nanotubes. le nitrure de bore composites à matrice métallique renforcée et de carbone composites, les matrices métalliques renforcé par le nitrure de carbone et le nitrure de borure sont des nouvelles zones de recherche sur les nano-composites à matrice métallique. Un autre type de nano-composite est le nano-composite énergétique, généralement comme un hybride sol-gel à base de silice, qui, lorsqu'il est combiné avec des oxydes métalliques à l'échelle nanométrique et de poudre d'aluminium, peut former des matériaux super thermites.

# CHAPITRE 4. Nano-composites à matrice métallique renforcés par nanotube de carbone

---

## 1- Nano composites à matrice métallique renforcé par nanotube de carbone

---

Composites à matrice métallique (CMM) renforcé avec l'offre attrayante en céramique combinaison de résistance, de rigidité, de l'usure et résistant au fluage caractéristiques plus alliages monolithiques. Les composites ont été initialement développé pour les militaires et l'espace demandes. Cependant, la demande récente pour les matériaux d'fonctionnel spécifié propriétés a conduit à de vastes applications dans leurs transports terrestres, de l'automobile, chimique, électronique et de loisirs des renforts industries. Céramique introduit dans des matrices métalliques pourraient être des fibres continues, discontinues fibres courtes, les moustaches ou des particules. Les fibres de céramiques renforcé MMC généralement possèdent plus résistance mécanique et la rigidité, mais le coût élevé de fibres et de complexes méthodes de traitement les rendre non rentable pour les applications les plus industrielles. À cet égard, les particules renforcés MMC ont reçu une attention croissante en raison de leur facilité de fabrication, moins coûteuse et quasi-isotropes propriétés Le tableau 2.1 énumère les matériaux de renforcement représentatifs des cartes MMC. En plus de renfort en fibres de céramique continue, fibres de carbone (CF) peuvent également être utilisé pour renforcer des métaux pour former des composites avec une force spécifique élevée et rigidité, à faible coefficient de dilatation thermique, à haute conductivité thermique et électrique. Les fibres de carbone sont produites principalement à partir de poly acrylonitrile (PAN), et plusieurs les étapes de traitement sont nécessaires pour former CF partir de ce précurseur polymère. Ces comprennent la stabilisation, de carbonisation et de graphitisation. Dans le processus, PAN précurseur solution est filée en fibres initialement dans lequel les chaînes moléculaires de polymères s'alignent avec la direction des fibres. Ces fibres sont oxydés à 220? C sous tension, pour donner le fracture de liaisons hydrogène et le réarrangement des nitrile polaire (CN) dans un groupe collage échelle thermiquement stable. Les fibres de PAN sont ensuite stabilisés à pyrolyse 1000-1500? C dans une atmosphère inerte pour former une structure cyclique de carbone. Carbonisées fibres avec la teneur en carbone force 85-99% à la traction exposition élevée, faible module, et souche très faible à l'échec. L'étape de graphitisation est un traitement optionnel pour obtenir fibres à haut module, la résistance à la traction faible et déformation à la rupture extrêmement faible. Dans le procédé, des fibres carbonisées sont en outre chauffé à ou supérieur à 2000? C dans une atmosphère inerte atmosphère pour produire hautement orientées couches de graphite avec la teneur en carbone plus de 99%.

Tableau 1 : Type des matériaux de renforcement pour MMC.

Continu de fibre	C, B, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Des fibres courtes de	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Moustache	TiB, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Particules de	SiC, TiC, B <sub>4</sub> C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiB <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlN

Les propriétés physiques et mécaniques des SADC préparée à partir d'un PAN précurseur sont énumérés dans le tableau 2.2, ce qui montre que de qualité commerciale SADC utiliser un moindre coût, modifiée textile de type PAN. Trois grades différents de fibres pour le catégorie aérospatiale provenant de différentes combinaisons de étirement mécanique, traitement thermique et de filage précurseurs. Les fibres de carbone peuvent également être préparés à partir de brai à travers des filières et le traitement thermique ultérieur à peu près semblable à ceux de fibres à base de PAN. Les Sources de hauteur comprennent le pétrole, de goudron de houille et l'asphalte. Il est à noter que la taille des cristallites grande et une meilleure orientation de la hauteur des fibres à base donner lieu à module plus élevé, conductivité thermique et faible dilatation thermique lorsque par rapport à des fibres à base de PAN. Ces MMC sont généralement fabriquées par métallurgie des poudres (PM) et le métal liquide routes. La route PM est principalement utilisée pour faire des cartes MMC de façon discontinue renforcés avec une capacité près de net pour faisait Le processus implique le mélange initial de poudres métalliques et les particules céramiques, suivie par pressage à froid et frittage, ou pressage à chaud / chaude pressage isostatique. Dans certains cas, un traitement secondaire mécanique, tels que l'extrusion ou forgeage est nécessaire pour façonner les compacts en pleine densité des produits. Le principal inconvénient de la route PM est le coût élevé des poudres brutes. L'itinéraire de métal liquide offre un rendement de production élevé et à faible coût, mais souffre de la ségrégation de remplissage et la formation de pores. Deux techniques de traitement de liquides sont actuellement utilisées pour préparer des composites d'aluminium renforcé par CF, c'est-à-imprégnation de métal liquide et squeeze castine. Faire fondre l'infiltration implique l'infiltration de l'aluminium en fusion dans une préforme de fibre dans une atmosphère d'azote de protection. Cependant, le carbone a tendance à réagir avec de l'aluminium et forme un cassante Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> de phase due à la température élevée



l'environnement, le traitement long et temps de solidification. Cela conduit à une mauvaise mécanique propriété des composites résultantes. Une réaction chimique nocive entre de carbone et de l'aluminium, mouillant pauvre en carbone par l'aluminium fondu et la formation d'une phase intermétallique sont les points principaux rencontrés dans le traitement de l'Al / FC composites par la transformation des métaux liquides.

**Tableau 2.2 Propriétés des fibres de carbone à base de PAN-**

propriété	Module commercial, standard	Module standard	module intermédiaire	Module supérieur
Module de traction / GPa	<b>280</b>	<b>220-241</b>	<b>290-297</b>	<b>345-448</b>
Résistance à la traction / MPa	<b>380</b>	<b>3450-4830</b>	<b>3450-6200</b>	<b>3450-5520</b>
Allongement à la rupture, %	<b>1.6</b>	<b>1.5-2.2</b>	<b>1.3-2.0</b>	<b>0.7-1.0</b>
La résistivité électrique / mΩ cm	<b>1650</b>	<b>1650</b>	<b>1450</b>	<b>900</b>
conductivité thermique / Wm-1K-1	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>50-80</b>
Coefficient de dilatation thermique, direction axiale, 10 <sup>6</sup> K	<b>-0.4</b>	<b>-0.4</b>	<b>-0.55</b>	<b>-0.75</b>
Densité, g cm-3	<b>1.8</b>	<b>1.8</b>	<b>1.8</b>	<b>1.9</b>
La teneur en carbone, %	<b>95</b>	<b>95</b>	<b>95</b>	<b>+99</b>
Diamètre du filament, mm	<b>6-8</b>	<b>6-8</b>	<b>5-6</b>	<b>5-8</b>
Les fabricants	Zoltek, Fortafil, SGL	BPAmoco, Hexcel, Mitsubishi Rayon, Toho, Toray, Tenax, Soficar,		

## 2- Importance de nano composites à matrice métallique

Les fibres de carbone d'afficher une grande résistance et la rigidité, mais présentent très faible fracturer souches. L'incorporation d'une fraction du volume important de rigide CF en métaux détériore leur ductilité à la traction et la ténacité de manière significative. À cet égard, les carbones nanotubes (NTC) avec résistance à la traction encore plus élevé, la rigidité et la flexibilité sont de loin supérieurs à la SFC en renfort pour les métaux. L'ajout du niveau de chargement bas des nanotubes de carbone à métaux améliore la résistance et la rigidité des nano composites. Incorporation des nanotubes de carbone ne semble pas porter atteinte à la ténacité à la rupture des métaux. Dans certains cas, une amélioration spectaculaire de la ductilité à la traction dans la CNT-renforcés nano composites sur les métaux non armé a été rapportée [5]. En outre, avec NTC une excellente conductivité thermique sont des charges thermiques efficaces de dissipation pour les métaux pour la production de composants de gestion thermique dans les dispositifs électroniques. À l'heure actuelle, céramique MMC particules renforcé Al-base sont largement utilisés dans l'emballage électronique et les applications de gestion thermique. Cependant le contenu du volume, de très grandes (> 50%) des particules de céramique sont nécessaires pour atteindre l'dissipation thermique requise effet. Récemment, l'escalade des prix des combustibles fossiles et la nécessité de réduire de carbone émissions de dioxyde de ont poussé la recherche de matériaux légers structurelles industries de l'aérospatiale et l'automobile pour la réduction de la consommation de carburant. Conventionnel particules renforcés MMC pour des applications structurales contiennent en céramique charges allant jusqu'à 25% en volume. Une telle grande quantité de micro charge augmente le poids des composites et dégrade leur capacité de transformation et les performances mécaniques de manière significative. La taille des particules de céramique varient généralement de quelques-uns à plusieurs centaines de micromètres. Fracture de microparticules se produit facilement au cours de mécanique déformation, avec des fissures perpendiculaires à la charge appliquée à la traction et parallèle à il en compression .MMC Par conséquent, microparticules renforcés toujours possèdent faible résistance et la ductilité. Pour minimiser ou éviter la fissuration de particules, Il est nécessaire de réduire la taille des particules de renfort céramique à partir micromètre à l'échelle du nanomètre. Beaucoup d'efforts ont été orientés vers le développement de la haute composites de performance à haute résistance et le module en ajoutant en céramique nanoparticules. Tjong et ses

collaborateurs [13] ont démontré que la résistance à la traction aluminium pur augmente de façon marquée en ajoutant seulement 1% vol Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (15 nm) des nanoparticules. La résistance à la traction d'un tel nano composite est légèrement supérieur à celui de d'aluminium composite renforcé avec 15% en volume de SiC (3,5 μm) des particules. En outre, la limite d'élasticité de Al / 1% en volume Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano composite est significativement plus élevée que de l'micro composite Al/15 vol SiC%. L'amélioration dans la limite d'élasticité du nano composite à base d'Al est attribuée au mécanisme de renforcement Orowan.

En outre, l'allongement à la traction de nano composite est supérieur à celle de micro composite (Tableau 2.3). Apparemment, réduisant la taille des microparticules de céramique à échelle du nanomètre est très efficace pour éviter la fissuration de particules, améliorant ainsi la ductilité à la traction de nano composite. Un effet bénéfique similaire de nanoparticules de céramique ajouts à l'amélioration des performances de traction de magnésium a également été rapportés dans la littérature .Il est considéré que l'incorporation de nanotubes de carbone avec un taux de plus grande dimension, une plus grande résistance à la traction et rigidité ainsi qu'une meilleure la flexibilité, en métaux peut produire des performances encore beaucoup mieux que mécanique nanoparticules de céramique.

**Tableau 2.3 Propriétés de la traction de PM Al et ses composites**

matériels	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)
Al pur	68	103	—
Al/1vol.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (15 nm)	144	180	17.4
Al/15 vol% SiC (3.5 μm)	94	176	14.5

### 3- Préparation de composite à matrice métallique renforcé par nanotube de carbone

Peu de recherches ont été menées dans la préparation, structurelle, physique et propriétés mécaniques du métal-CNT nano composites en raison de l'absence de appropriée technique de traitement, de la difficulté des nanotubes de carbone dans des matrices métalliques de dispersion et le manque d'une compréhension adéquate de la question interrassiale entre NTC et des métaux. Comme mentionné précédemment, CVD augmenté MWNTs avec des rapports d'aspect de grandes présentent comme des spaghettis caractéristiques enroulés, et SWNT

souvent s'agglomérer en des cordes de plusieurs dizaines de nanomètres. En conséquence, les NTC ont tendance à former des amas dans les métaux au cours du traitement, conduisant à de mauvaises propriétés mécaniques. Par exemple, Kuzumaki et al. Étudié les propriétés de microstructure et de la traction de Al / 5% en volume CNT et Al/10% vol CNT nano composites Poudre préparée par mélange classique, le pressage à chaud suivie d'extrusion à chaud [16]. Très peu d'amélioration de la résistance à la traction a été trouvée dans la deux composites en raison de la dispersion homogène des nanotubes de carbone dans la matrice métallique.

Cela implique l'absence d'effet de transfert de charge efficace de la matrice métallique de nanotubes de carbone lors de la déformation de traction.

En plus de la dispersion homogène de nanotubes, l'interface entre le renfort et la matrice joue un rôle crucial dans le transfert de charge et de crack mécanismes de déviation. Une interface contrôlée avec de fortes interactions matrice-CNT favorise généralement efficace effet de transfert de charge. Plus récemment, Ci et al. Enquête la réaction interraciale entre MWNTs et de l'aluminium par Al pur pulvérisation sur le surface de tableaux alignés MWNTs Les échantillons ont ensuite été en couches minces recuites à 400-950° C [17]. Transmission d'électrons microscopie TEM examen a révélé que le carbure d'aluminium ( $Al_4C_3$ ) a été formé au niveau des interfaces MWNT-Al et les conseils des MWNT après recuit. Ces particules de carbure de améliorer la interraciale liaison entre NTC et des couches d'Al. Comme l'a reconnu, les conditions de traitement peuvent affectent la structure et la propriété de l'interface des nanotubes-matrice. généralement NTC ont une mauvaise compatibilité et de mouillage avec des matériaux métalliques. Traitements de surface spéciaux des NTC et / ou la modification des techniques de traitement classiques sont adoptées par certains chercheurs à obtenir une plus grande liaison interraciale entre NTC et des métaux.

Un autre facteur important à considérer dans la fabrication de CNT-métalliques nano composites est la sélection des matériaux CNT correctes. En général, l'utilisation de SWNT comme renforts est préférable et avantageux pour les propriétés mécaniques en raison de leur une plus grande résistance mécanique. De point de vue, les économiques des MWNTs et VGCFs offrent des avantages distincts par rapport aux SWNTs. Toutefois, le renforcement de l'efficacité des MWNT est loin de la valeur attendue. L'utilisation de MWNTs comme renforts intrinsèques pour les matériaux composites peuvent ne pas permettre à la force maximale à atteindre raison du non-uniforme déformation axiale à l'intérieur des tubes. MWNTs sont

constitués des feuilles de graphène concentriques, reliées seulement par la faiblesse des forces de Van Der Waals. Tout l'intérieur feuilles peut pivoter et coulisser librement à de faibles forces appliquées, ce qui peut se détacher de extérieure murs dans un? Épée et le fourreau? Mécanisme à l'heure actuelle, CNT-métalliques nano composites peuvent être traitées par des moyens de thermique jet de formation, de la transformation du métal liquide, la métallurgie des poudres, sévère déformation plastique, par friction-malaxage de traitement, dépôt électrochimique et au niveau moléculaire de mélange techniques. Les effets bénéfiques et les inconvénients de ces techniques dans la formation MMC sont discutés dans les sections suivantes.

#### **4- Nano composites à matrice céramique renforcé par nanotube de carbone**

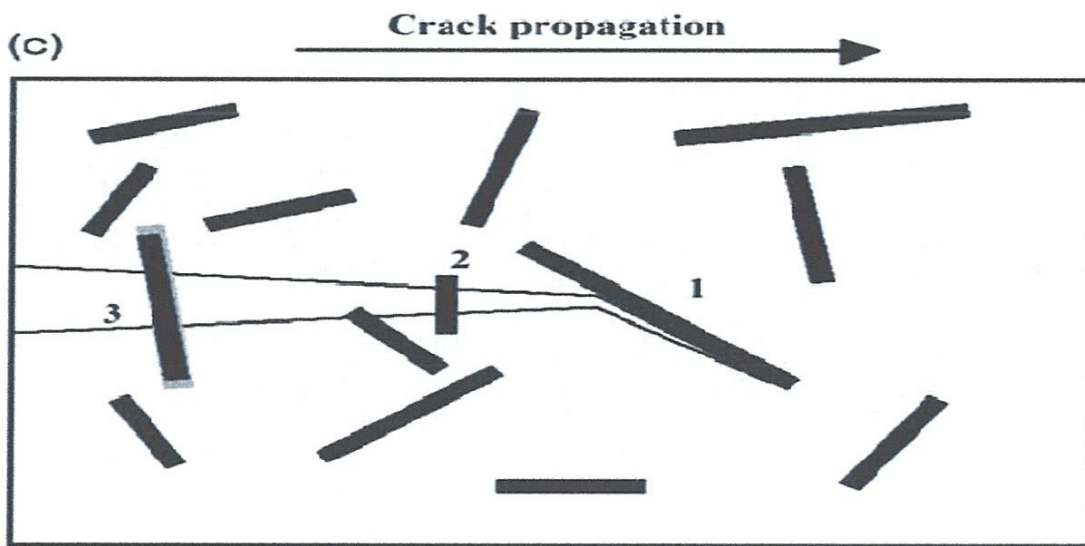
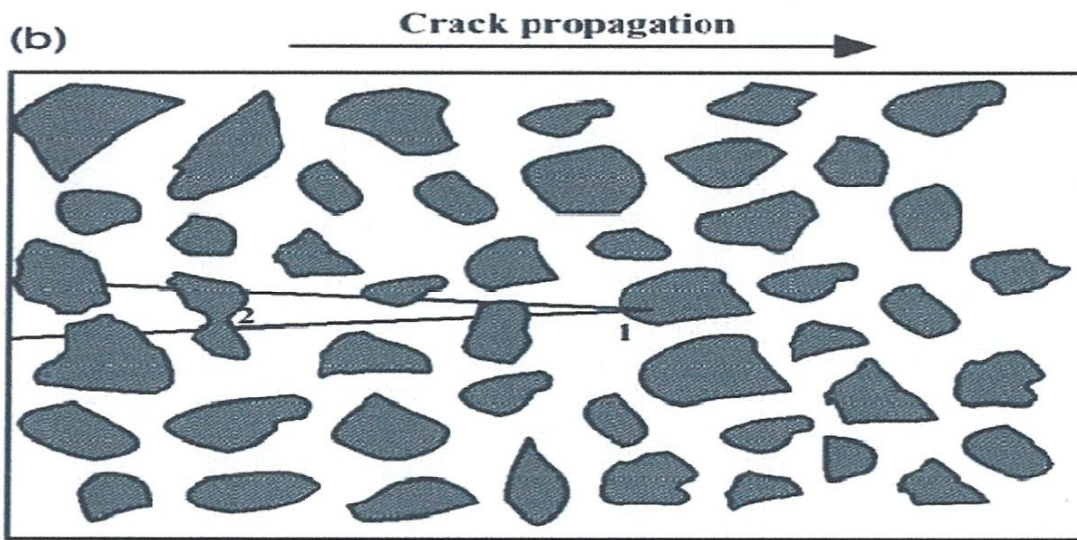
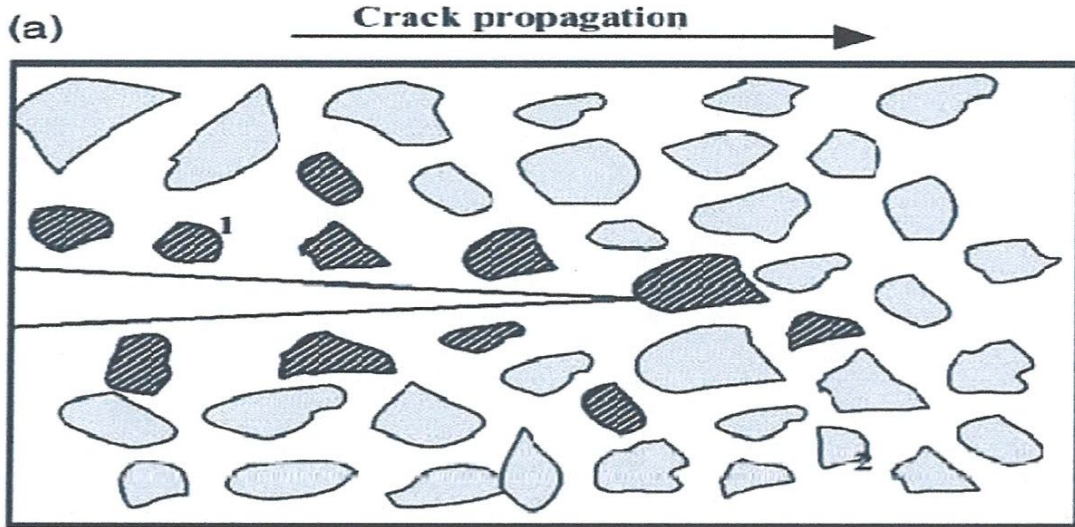
Le développement des technologies de pointe dans l'aéronautique, l'espace et l'énergie secteurs nécessite des matériaux de haute performance avec d'excellentes propriétés mécaniques, une conductivité thermique élevée et une bonne résistance à l'usure. Composites métalliques peuvent se rencontrer ces exigences, mais ils souffrent de la corrosion et l'oxydation lors de l'exposition à graves des environnements agressifs. En outre, les matériaux composites à base d'aluminium un point de fusion bas (? 643? C) qui empêche leur utilisation en tant que matériaux de structure à températures élevées. Céramique à base de matériaux tels que la zircone ( $ZrO_2$ ), l'alumine ( $Al_2O_3$ ), le carbure de silicium (SiC), de nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) et le carbure de titane (TiC) ont été utilisé dans les secteurs industriels à haute température en raison de leur thermique intrinsèque la stabilité, une bonne résistance à la corrosion, la force mécanique à haute température et basse densité. Toutefois, la céramique sont connus pour présenter une ténacité faible depuis plastique la déformation de la céramique est très limitée. Plusieurs approches ont été adoptées pour améliorer la ténacité à la rupture de la céramique. Il s'agit notamment de la trempe de transformation, ductile phase de durcissement et de [1] trempe de renfort (Figure 5.1).

Transformation trempe comprend la survenance d'une transformation de phase dans à base de zircone céramique pour arrêter la propagation des fissures. Pur expositions zircone trois différentes structures cristallines: monoclinique (température ambiante à  $1170^\circ C$ ?), les tétragonale ( $1170-2370^\circ C$ ) et cubique ( $> 2370^\circ C$ ). Plusieurs stabilisateurs ou dopants sont connue pour stabiliser les phases tétragonale et cubique à température ambiante dans le état métastable. La stabilisation partielle permet la rétention de l'métastable phase tétragonale de la zircone à température ambiante en ajoutant des dopants appropriés

tel que MgO, CaO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (désigné en tant que M-TZP, C-TZP et Y-TZP). Sous chargement contrainte extérieure, la transformation de phase à partir du tétragonale à l' monoclinique de phase se produit dans le champ de contrainte autour de la pointe de la fissure. Cette tétragonale induite par le stress à la transformation monoclinique est communément appelé? Transformation martensitique ? Et à peu près semblable à celle des aciers au carbone. Accompagnant cette transformation est une augmentation importante dans l'expansion du volume. La souche résultante a tendance à soulager le champ de contrainte à travers la pointe de la fissure, ce qui facilite l'absorption de grandes fracturer l'énergie.

La trempe de la phase ductile comprend l'incorporation d'une phase de métal ductile dans céramiques cassants pour faciliter le relâchement de la particule de métal et de l'émoussant propagation des fissures. À cet égard, l'énergie est dissipée par la déformation de la phase ductile et le crack à émousser la particule ductile. Dans la plupart des cas, combler ligaments le long des profils de crack est également produites .En général, les grandes quantités

de particules métalliques (30-70%) sont nécessaires pour améliorer la ténacité de céramiques. Addition d'une quantité importante de microparticules métalliques se détériore la frittabilité de la céramique de manière significative. En outre, l'échec de ces cartes MMC provient decavités dans les inclusions métalliques de grande taille.



La ténacité à la rupture de la céramique peut également être améliorée par l'ajout des céramiques renforts dans les formes de particules, de trichites, de fibres et de former les composites à matrice céramique (CMC). L'effet de renforcement de fibres est beaucoup plus élevé que celle de particules et de moustaches. Le carbure de silicium et les fibres de carbone ont été largement utilisés pour renforcer les céramiques. Les mécanismes de durcissement renforcés par les nanotubes de carbone CNT sont principalement attribués à la déviation de fissure à l'interface fibre-matrice, colmatage des fissures et des fibres gigogne. Il a été démontré

que la faiblesse de durcissement de la fibre-matrice de liaison interracial de la fibre gigogne facilite le fonctionnement des mécanismes. C'est parce que la forte liaison interracial permet à la fissure de propager directement à travers les fibres, résultant par ténacité faible. Le renforcement par des fibres continues CMC sont généralement fabriqués par la chimique en phase vapeur ou d'un polymère et la pyrolyse (PIP). Toutefois, ces traitements techniques sont coûteux et longues.

#### **5- Importance de Nano composites à matrice céramique renforcé par nanotube de carbone**

Dans les dernières années, une attention considérable a été accordée au développement des céramiques nanocristallines ayant une résistance mécanique améliorée et une rigidité, et résistance à l'usure accrue. Diminution de la taille des grains de céramique à l'échelle micrométrique / échelle nanométrique conduit à une augmentation marquée de la dureté et la fracture la force. Toutefois, la céramique nanocristallins présentent généralement une ténacité pire fracture que leurs homologues microcristallines. La ténacité de nano céramiques peut être améliorée par l'ajout de renforts de la deuxième phase. Raffinement taille des grains dans les céramiques et leurs composites peuvent donner superplasticité à vitesses de déformation élevées. La superplasticité est un processus de flux dans lequel cristallin matériaux présentent une ductilité à la traction très élevée ou l'allongement avant la rupture finale à haute température. La déformation superplastique est à un intérêt technologique, car elle à permet abaisser la température de traitement et le temps, et permet la formation des Produits céramiques. La capacité de prévenir une défaillance prématurée de la céramique à haute tension taux peut avoir un impact important sur les processus de production.

La notion de conception de nouveaux matériaux, Niihara classé les nano composites en quatre types en fonction de leurs aspects microstructuraux qui est, intra, inter, intra / inter et nano-



nano .Les trois premiers types décrivent la dispersion de la seconde phase nanoparticules au sein de micro grains dans la matrice, aux joints de grains, ou les deux. Ces composites sont généralement connus comme les nano composites céramiques, mais sont plus précisément appelés alors de micro-nano composites. Pour le type de nano-nano, la deuxième phase nanoparticules sont noyées dans la matrice nano grains. La plupart des nano composites rapportés dans la littérature appartiennent au type de micro-nano. Moins d'informations est disponible pour les composites céramiques nano-nano. Mukerjee a proposé une nouvelle classification des céramiques composites: nano-nano, nano-micro, nano fibres et nano-nano couche. Dans ce classement, la phase de matrice est constituée de grains nanocristallins de moins de 100 nm tandis que la deuxième phase peut être dans la sous forme de nanoparticules, des microparticules, des fibres (ou trichites) ou un joint de grain nano couche (Figure 5.2).

Niihara et al. a signalé que l'incorporation de 5% de SiC dans des nanoparticules d'alumine microcristalline a augmenté la résistance à la flexion de 350MPa à 1.1GPa, et un autre recuit a augmenté la force de plus de 1.5GPa. La ténacité améliorée, passant de  $3.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  à  $4.8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . L'ajout de nanoparticules de SiC à matrice d'alumine a également produit un changement dans le mode de rupture de la matrice à partir principalement inter granulaire en mode transgranulaire.

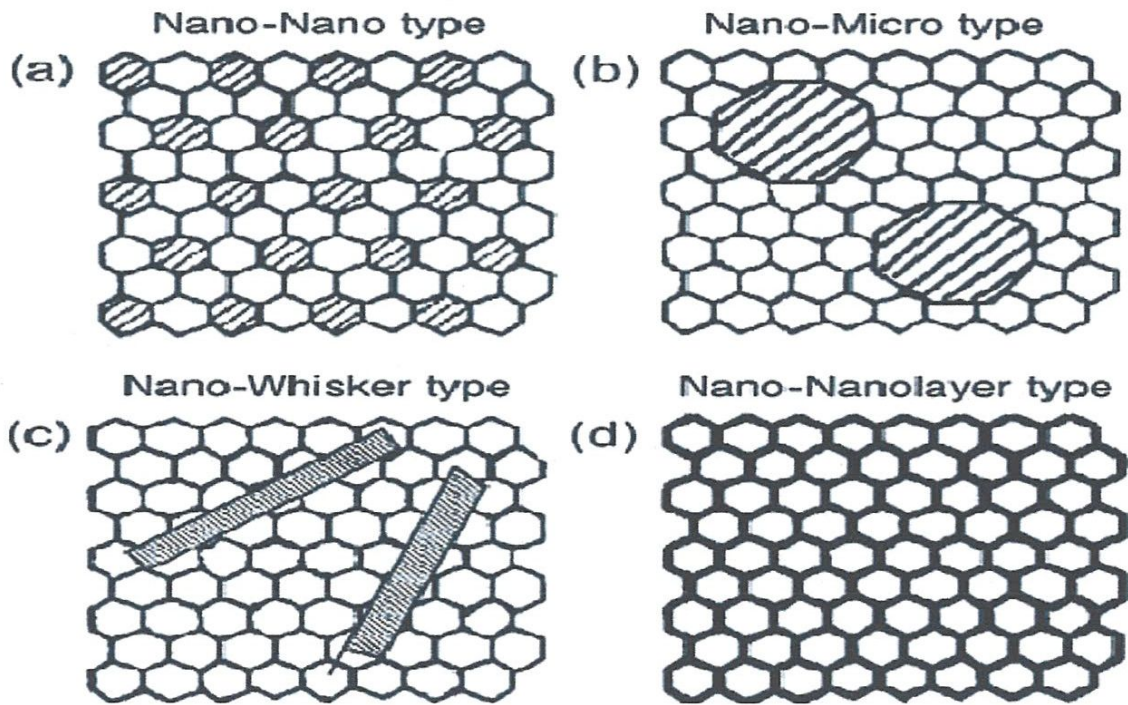


Figure 5.2 Mukherjee? S classification des types de nanocomposites, à base de grains de taille nanométrique et la matrice de la deuxième phase des particules de morphologies et des tailles différentes

L'échec transgranulaire a également été signalé par d'autres chercheurs pour la micro-nano composites céramique. Le passage de l'inter granulaire à l'échec transgranulaire est un bon indicateur pour les améliorations de résistance et de ténacité dans les nano composites céramiques. Deuxième phase des nanoparticules en améliorer les propriétés des joints de grains de la céramique par induire une contrainte résiduelle en tant que résultat de différence de dilatation thermique entre le matrice et des particules. Ce stress interne provoque une fissure avance pour propager dans un de manière tortueuse plutôt qu'un chemin catastrophique droite. En outre, la deuxième phase ajouts nanoparticules également conduire à l'affinage du grain de la matrice céramique. Réduire la taille des grains favorise la résistance mécanique des matériaux cristallins conformément à la relation de Hall-Petch. Dans certains cas, la deuxième phase des nanoparticules également produire un allongement des grains de la matrice. Les grains de matrice allongés à l'aspect haute rapport augmenter la ténacité à la rupture en dissipant l'énergie de rupture par fissuration déviation et des mécanismes de transition. Tableau 5.1 répertorie les propriétés de type micro-nano et nano-nano composites céramiques.

Les nanotubes de carbone (NTC) avec un rapport d'aspect élevé, extraordinaire mécanique résistance et la rigidité, une excellente conductivité thermique et électrique sont attrayants nano charges qui produisent des composites à haute performance en céramique avec multifonctionnel propriétés. L'effet de renforcement des nanotubes de carbone avec un rapport d'aspect élevé est considéré comme est analogue à celle fibre continu ou de fibres courtes de La supérieure hiérarchique souplesse des nanotubes de carbone est très efficace dans l'amélioration de la ténacité à la rupture des fragiles céramiques. Ceci est accompli par des moyens de déviation de fissure à la CNT-matrice l'interface, de pontage des fissures et de la CNT gigognes mécanismes. Récemment, Huang et al a signalé que SWNTs présentent une déformation superplastique avec un allongement apparent de 280% à des températures élevées. Cette constatation montre l'application potentielle des nanotubes de carbone comme charges de renforcement pour CMC avec une ductilité améliorée. Ainsi, par exemple en céramique-CNT nano composite pourrait posséder déformabilité Peigney et al. Enquête les caractéristiques d'extrusion de métal oxyde-CNT nano composites à haute température.

Ils ont indiqué que le formage superplastique des nano composites est facilitée par ajoutant NTC.

Toutes ces propriétés attrayantes et uniques des nanotubes de carbone permettent de matériaux les scientifiques à créer de nouveaux forts et durs nano composites céramiques. En outre, les conductivités électrique et thermique de la céramique peut être nettement améliorée par ajoutant des nanotubes. La conductivité électrique de l'alumine des CNT composites peut atteindre jusqu'à douze ordres de grandeur plus élevés que leurs homologues monolithique. Récent étude a montré que la conductivité thermique de l'alumine-CNT nano composites comportement anisotrope des expositions. Les nano composites conduire la chaleur dans un sens, le long de l'alignement de la direction axiale de nanotubes, mais réfléchir la chaleur à droite angles à des nanotubes. Ce comportement anisotrope thermique permet d'alumine-CNT matériaux nano composites potentiels pour l'application de couches barrières thermiques en dispositifs microélectroniques, des dispositifs à micro-ondes, des cellules à combustible solide, les capteurs chimiques, et ainsi de suite

**Tableau 5.1 Propriétés mécaniques des micro-nano typique et nano-nano composites céramiques.**

Les enquêteurs	matériels	Pliage force (MPa)	fracturer dureté (MPa <sup>m<sub>1/2</sub></sup> )
Anya Ref [25]	<i>Micro-nano type:</i> Monolithic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5 μm)	430	3.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.0 μm)/5 vol% SiC (200 nm)	646	4.6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.9 μm)/10 vol% SiC (200 nm)	560	5.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.6 μm)/15 vol% SiC (200 nm)	549	5.5
Gao <i>et al.</i> Ref [26]	Monolithic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	3.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.8 μm)/5 vol% SiC (70 nm)	1000	~ 4.0
Zhu <i>et al.</i> Ref [30]	Monolithic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	3.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15vol%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (200 nm, inter, 80 nm, intra)	820	6.0
Isobe <i>et al.</i> Ref [33]	Monolithic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.95 μm)	450	3.7
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.91 μm)/2.8vol% Ni (150 nm, inter, 300 nm, intra)	766	4.6
Bhaduri Ref [34]	<i>Nano-nano type:</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (44 nm)/10 vol% ZrO <sub>2</sub> (12.7 nm)	—	8.38

## 6- Préparation de Nano composites à matrice céramique renforcé par nanotube de carbone

Malgré le fait que les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques remarquables, l'effet de renforcements des nanotubes de carbone dans la céramique est bien en deçà de nos attentes. Les problèmes proviennent de dispersion homogène des nanotubes de carbone dans la matrice céramique, l'insuffisance densification des composites et des comportements mauvais mouillage entre NTC et la matrice. Toutes ces questions sont étroitement liées aux procédés de fabrication pour fabrication de la céramique des CNT nano composites. Comme l'a reconnu, les NTC sont difficiles à disperser dans céramiques. Ils ont tendance à former des amas causés par des interactions Van Der Waals de force. Ce regroupement donne un effet négatif sur la santé physique et mécanique propriétés des composites résultantes. Les nanotubes individuels au sein des clusters peuvent coulisser contre l'autre lors de la déformation mécanique, ce qui diminue la charge d'efficacité du transfert. En outre, le durcissement de la matrice céramique est difficile à réaliser si les nanotubes de carbone s'agglomèrent en amas. Grappes de nanotubes de carbone minimiser pontage des fissures et un canapé-effets grandement. Par conséquent, homogène la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice céramique est une condition sine qua non de la poursuite de l'objective propriété mécaniques.

Dans la plupart des cas, de la céramique-CNT composites ont été préparés par de la poudre classique techniques de mixage et de frittage tels que frittage sans pression, pressage à chaud et à chaud pressage isostatique (HIP). Les propriétés mécaniques des céramiques CNT nano composites fritté à partir de ces techniques montrent une amélioration modeste, voire la détérioration. C'est parce que les méthodes de frittage classiques nécessitent un traitement prolongé à haute températures pour densifier les comprimés crus. Un tel environnement à haute température provoque l'oxydation et la détérioration des propriétés des nanotubes de carbone. Par exemple, Ma et al. a préparé le nano composite SiC/10 vol MWNT% par ultrasons le mélange de SiC nanoparticules avec NTC et pressage à chaud à 2000 ° C. Ils ont rapporté une modeste amélioration de la résistance à la flexion et la ténacité des nano composites sur un monolithe Spécimen SiC fabriqué dans des conditions de traitement similaires. Une personne raisonnable densité relative de? 95% a été atteint par pressage à chaud. Peigney? S du groupe fabriqués nano composites Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT par pressage à chaud de mélanges de poudres composites à 1335-1535°C. La densité relative de Fe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT nano composites est inférieure à celui de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. Les nanotubes de carbone ont

tendance à inhiber la densification des nano composites, en particulier pour les matériaux de remplissage avec des charges plus élevées. Bundles des nanotubes de carbone se trouvent dans les nano composites pressé à chaud. La fracture force de nano composites Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT n'est que marginalement supérieure à celle de alumine monolithique, mais inférieur à celui des matériaux composites Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En outre, l' ténacité à la rupture de nano composites Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT est inférieure à celle d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Spark Plasma Sintering (SPS) est reconnu comme un processus efficace pour atteindre supérieur densification de la céramique à une température relativement basse à court temps de maintien. En conséquence, plusieurs chercheurs ont utilisé la méthode SPS consolidée en céramique-CNT nano composites. Par exemple, Balazsi et al. Comparé les effets des traitements HIP et SPS sur la microstructure et mécanique propriétés de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MWNT nano composites. De grandes différences dans les propriétés des composites préparés par ces deux techniques de frittage ont été trouvés. Pleinement nano composites denses avec des propriétés mécaniques améliorées peuvent être obtenus en utilisant le procédé SPS. En revanche, HIP-traités composites présentent une partie dense structure avec des grains plus grossiers.

Céramique-CNT à un comportement interracial est un autre facteur clé dans le contrôle des mécaniques les propriétés physiques des nano composites. Une mauvaise compatibilité et la mouillabilité entre les NTC et le résultat de la céramique dans la force interraciale faible. L'interface ne peut pas transférer la charge appliquée efficacement sous faible résistance au cisaillement interraciale. Ainsi des liens plus forts entre les NTC et la matrice céramique sont nécessaires pour la charge effective transférer de se produire. Liaison interraciale en céramique-CNT nano composites est moins bien comprise par rapport à celle du polymère-CNT nano composites. Les deux covalente et liaison non covalente entre le polymère CNT et peut être établie en formant groupes fonctionnels de surface sur des nanotubes par traitement à l'acide, de fluoration et fonctionnalisation.

Une approche possible pour améliorer la mouillabilité entre NTC et inorganiques d'accueil en céramique est de manteau surfaces CNT avec des tensioactifs appropriés.

Toutefois, tensioactifs peuvent introduire des impuretés indésirables qui peuvent influencer sur le frittage processus et résultant en céramique de la CNT les propriétés des composites. Il a été rapporté que niveau moléculaire le mélange, aqueuse de colloïdes et polymères dérivés du céramique processus peut donner de CNTs dispersion homogène et de fortes interraciales la force dans les nano composites en céramique de la CNT. Par exemple,

Fan et al. A signalé que la ténacité des nano composites alumine / SWNT est deux fois celle de alumine monolithique. Ils attribuent cela au forte interracial CNT-alumine une liaison obtenue par hétéro coagulation.

En général, une forte liaison interraciale facilite efficace effet de transfert de charge, mais il empêche de nanotubes gigognes durcissement de se produire. Faible liaison interraciale favorise NTC arrachement mais échoue à renforcer la matrice céramique. Ainsi, un équilibre doit être maintenu entre nanotube gigogne et le renforcement des mécanismes. Il est bien reconnu que l'amélioration de la ténacité continues composites renforcés de fibres céramiques

est obtenu en vertu modérée de fibres de céramique liaison inter faciale. À cet égard, convient de liaison (ni trop fort ni trop faible) en céramique-nanotube inter faciale est nécessaires pour assurer le transfert efficace de la charge, et d'améliorer la ténacité et la force de la céramique de la CNT nano composites.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## MATERIAUX :

On utilise les poudres suivantes NaN<sub>3</sub>, CF (Téflon) avec un pourcentage massique 70% et 30%.

## BROYAGE :

Les poudres ont été broyées dans un broyeur planétaire dans une jarre en inox avec 6 billes de 10 mm.

Le broyage est effectué afin d'homogénéiser la charge des matériaux en poudre du départ.

## CARACTERISTIQUES DE LA REACTION :

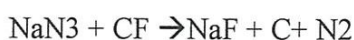


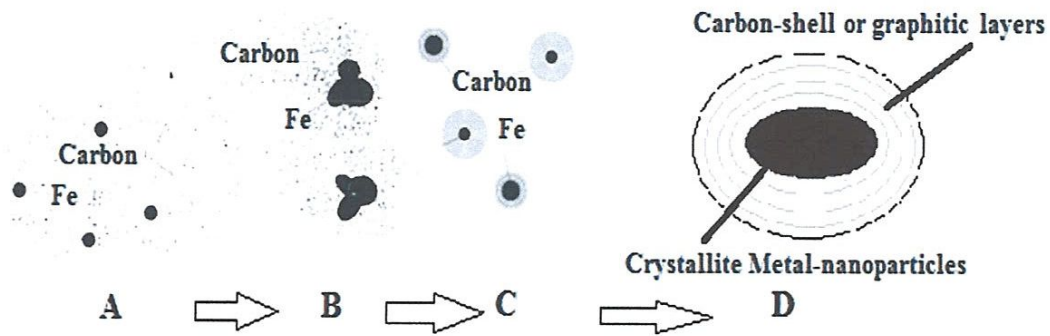
Tableau des caractéristiques thermodynamiques de la réaction : l'hypothèse des réactions, la composition des mélanges, leurs paramètres thermodynamiques standard et mesurées des chaleurs de réactions

Hypothese de reaction	Composition, wt. %	$\Delta_r S^\circ$ , J/kg·K	$\Delta_r H^\circ$ , kJ/kg	$\Delta_r G^\circ$ , kJ/kg	$T_{ad}$ , K	$Q_r$ , kJ/kg
$\text{C}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NaN}_3 = 2\text{C} + 6\text{NaCl} + 9\text{N}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ (37.8/62.2)	2392	-3750	-4463	2300	2388
$\text{C}_6\text{Cl}_6 + 6\text{NaN}_3 = 6\text{NaCl} + 6\text{C} + 9\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ (42.2/57.8)	2007	-3513	-4111	2175	3100
$2\text{CF} + 2\text{NaN}_3 = 2\text{NaF} + 2\text{C} + 3\text{N}_2$	$\text{CF}/\text{NaN}_3$ (67.8/32.2)	947	-4005	-4288	3125	3700
$\text{C}_2\text{F}_4 + 4\text{NaN}_3 = 4\text{NaF} + 2\text{C} + 6\text{N}_2$	$\text{C}_2\text{F}_4/\text{NaN}_3$ (72.2/27.8)	2626	-4203	-4986	3325	3500

## AMORCAGE DE LA REACTION :

La réaction a été amorcée en chauffant une fibre de carbone en corde. On a utilisé une intensité de 60 Ampères afin d'amorcer cette réaction.





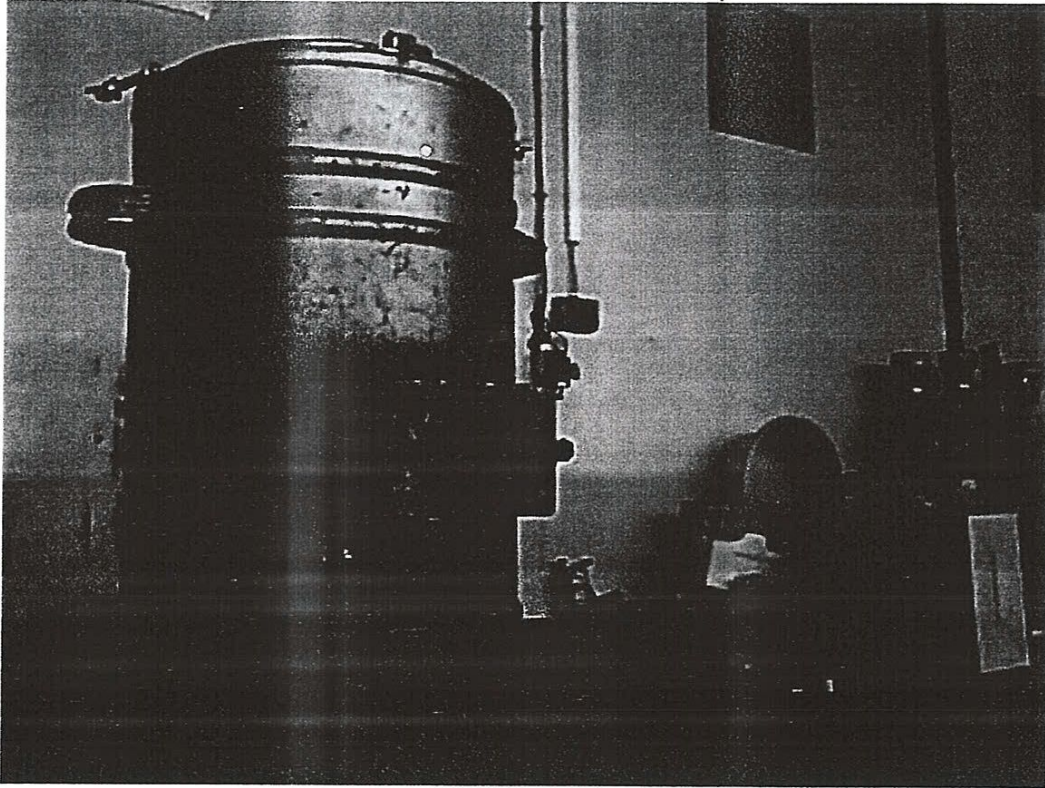
Modèle du modèle de la formation cinétique de la molécule pharmacologique  
basée sur nanocapsule de carbone ferromagnétique

### DESCRIPTION DU REACTEUR :

Ce réacteur permet de faire une combustion en mode SHS ou Self Propagating High temperature Synthesis.



Figure : Demonstration des deux tubes cathodiques Et l'emplacement de la poudre Qu'on a utilisé pour réaliser les réactions..



**Figure : Demonstration du réacteur .**

## CARACTERISATION :

Les poudres obtenues après réaction ont été caractérisé dans un diffractometre type (Philipe) à l'université de sétif.

### Echantillon 1 :

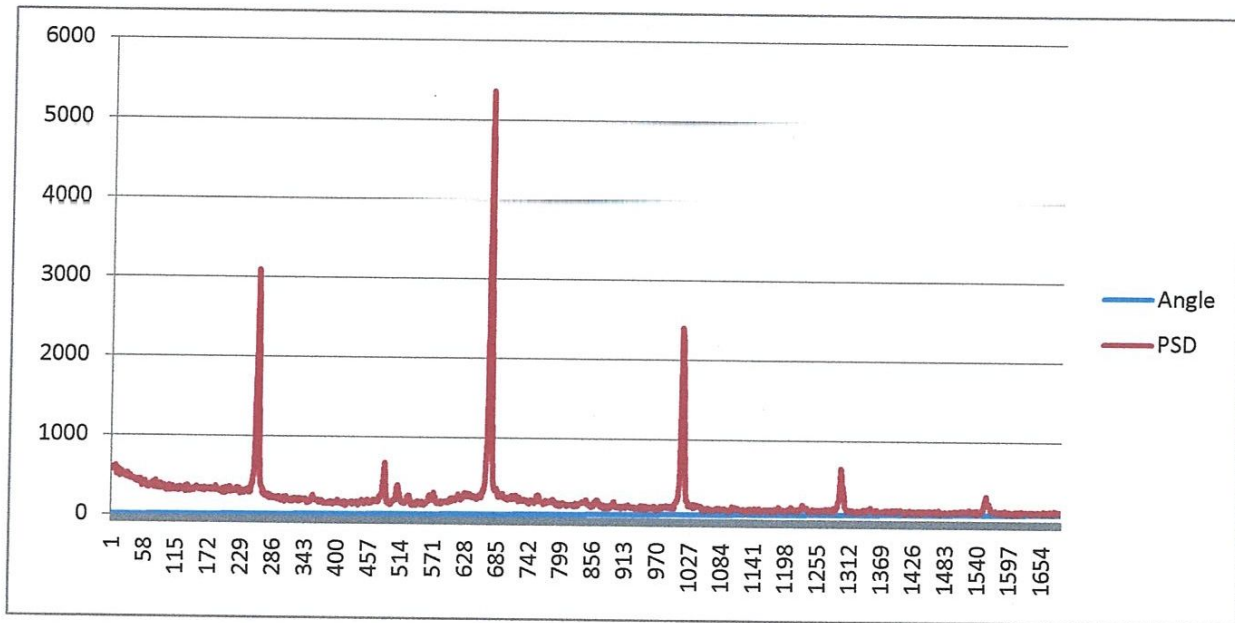
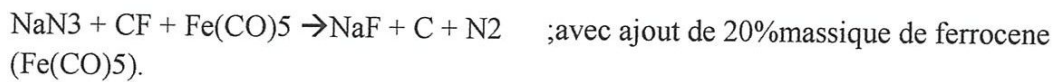
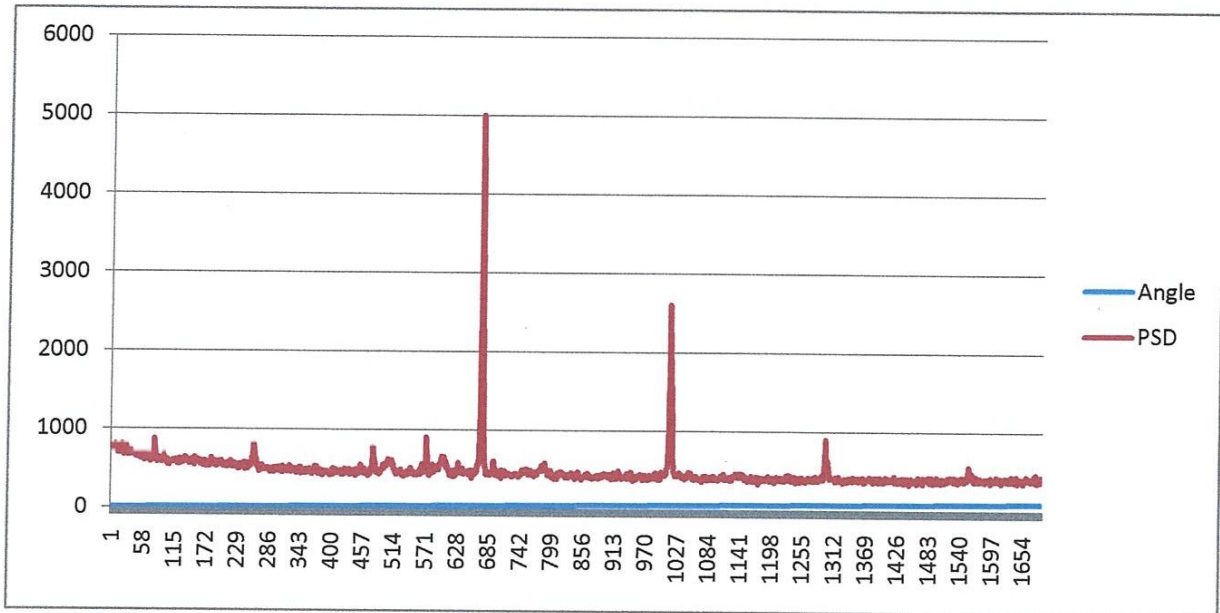


Fig01

### Echantillon2 :



Cette réaction permet d'obtenir un nanocomposite de Fer nanoparticules de Fer et nanocarbone (graphite ou amorphe) dans une structure CORE-SHELL

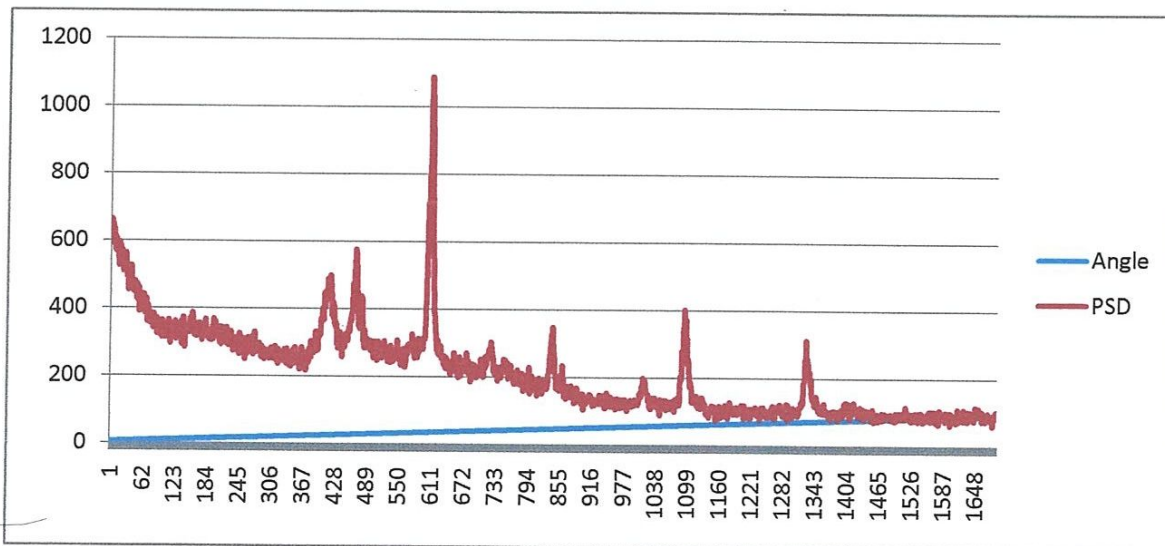


Cette structure sous forme d'une molécule pharmaceutique trouvée dans les applications en biotechnologie (traitement anti-cancer).

Echantillon3 :



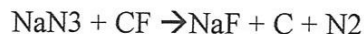
Nous avons obtenu du carbone de silicium qui servira comme renfort dans une matrice de resin afin de fabriquer une nancomposite (SiC-Résine).



## RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons élaboré la molécule nanostructurée de carbone d'après nos analyses de diffraction des rayons X.

Ces molécules nanostructurées issues des deux réactions :



Les températures de ces réactions sont au voisinage de 3000°C.

Ces deux réactions produisent des molécules nanostructurées de carbone.

Donc nous avons atteint deux buts :

- 1- Elaboration d'un nanocomposite (Nanoparticule de Fer, Carbone nanotube)
- 2- Une molécule pharmaceutique coquille de carbone amorphe en graphite qui en vèlage une nanoparticule de Fer pour des applications en biomédicale.

Nous avons arrivé à élaborer du carbone de silicium(SiC) par combustion en mode SHS qui servira comme renfort pour des nanocomposites à matrice de résine par pressage.

L'ordre de l'échelle nanométrique a été calculé par la formule de Sherrer (Voir conclusion générale).

Nous avons aussi proposé un modèle de diffusion  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pour former la molécule pharmaceutique.

## CONCLUSION GENERALE :

Nous avons élaboré par synthèse combustion en mode SHS des molécules nanostructurées de carbone et des nanocapsules de nanocarbone et des nanoparticules de métaux catalyseurs .

Nous avons élaboré ces molécules en phase vapeur. Le catalyseur qui a été utilisé possède une faible température de fusion ce qui lui permet de diffuser à l'intérieur d'une coquille formée de carbone graphite ou graphite dans une structure appelée (CORE-SHELL). Le CORE présente la nanoparticule de Fer et le SHELL est le carbone amorphe ou graphite.

Les spectres de diffraction de rayon X, ont montré la présence de carbone en nanostructure d'après nos calculs par la formule de Sherrer

$$\lambda L : 0.9 \lambda / D \cdot \cos \theta$$

$$\lambda \sim 1.5418 \text{ \AA}$$

L : Taille des grains

$\lambda$  : Longueur d'onde de diffraction

D : Largeur à mi-hauteur de pic de diffraction.

Nous avons obtenu dans les deux réaction amorcée par combustion en mode SHS avec ou sans catalyseur ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) Férocène la nanostructure de carbone.

Dans la second réaction celle avec le catalyseur  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nous estimons qu'on a élaboré la molécule pharmaceutique (Coquille de nanocarbone qui enveloppe une nanoparticule de Fer).

En même temps, on a élaboré une nanocomposite de nanoparticules de Fer et carbone nanotubes.

Le carbone de silicium a été aussi élaboré par synthèse combustion ( $\text{SiC}$ ) qui va servir par la suite comme renfort dans une matrice de résine par pressage.

## REFERENCE BEBLIOGRAPHIQUE

- [1]. »Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology". Journal of Physics: Conference Series 61: 643. 2007.  
[http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/61/1/129/jpconf7\\_61\\_129.html](http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/61/1/129/jpconf7_61_129.html).
- [2]. Abrahamson, John; Wiles, Peter G.; Rhoades, Brian L. (1999). "Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes". Carbon 37: 1873.
- [3]. US 4663230, Tennent, Howard G., "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", issued 1987-05-05
- [4]. Iijima, Sumio (7 November 1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". Nature 354: 56–58.
- [5]. Carbon nanotubes (IBM research)  
<http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>.
- [6]. Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. (2009). "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". Nano Letters 9 (9): 3137–3141.
- [7]. Mintmire, J.W.; Dunlap, BI; White, CT (3 February 1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". Physical Review Letters 68 (5): 631–634
- [8]. Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J.; Avouris, Ph. (2001). "Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes". Physical Review Letters 87: 256805.
- [9]. Flahaut, E.; Bacsá, R; Peigney, A; Laurent, C (2003). "Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes". Chemical Communications 12 (12): 1442–1443.
- [10]. "A Better Way to Make Nanotubes". Berkeley Lab... January 5, 2009.  
<http://newscenter.lbl.gov/feature-stories/2009/01/05/better-way-to-makenanotubes/html>.
- [11]. Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Andol, Y. (2004). "Smallest Carbon Nanotube is 3 Å in Diameter". Physical Review Letters 92 (12): 125502.
- [12]. Guan, Lunhui; Suenaga, Kazu; Iijima, Sumio (2008). "Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy". Nano Letters 8 (2): 459–462.
- [13]. Yu, Min-Feng; Lourie, Oleg; Dyer, Mark J.; Moloni, Katerina; Kelly, Thomas F.; Ruoff, Rodney S. (28 January 2000). "Strength and Breaking Mechanism of

- Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load". *Science* 287 (5453): 637–640..
- [14]. Les nanotubes mat' eriaux du futur (Annick Loiseau)  
<http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/trans33.html>
- [15]. K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, and A. Zettl. Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 76, (2007).
- [16]. M. Popov et al. (2002). "Superhard phase composed of single-wall carbonnanotubes». *Phys. Rev. B* 65:033408.
- [17]. Chae, Han Gi; Kumar, Satish (26 January 2006). "Rigid Rod Polymeric Fibers". *Journal of Applied Polymer Science* 100 (1): 791–802
- [18]. a b Lu, X.; Chen, Z. (2005) "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes".  
*Chemical Reviews* 105 (10): 3643–3696..
- [19]. Iijima, Sumio (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* 354: 56–58.doi:10.1038/354056a0.
- [20]. Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. (1992). "Large-scale synthesis of carbon nanotubes". *Nature* 358: 220–222.
- [21]. Guo, Ting; Nikolaev, Pavel; Rinzler, Andrew G.; Tomanek, David; Colbert, Daniel T.; Smalley, Richard E. (1995)."Self-Assembly of Tubular Fullerenes".*J. Phys. Chem.* 99: 10694–10697.
- [22]. Guo, Ting; Nikolaev, P; Thess, A; Colbert, D; Smalley, R (1995). "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization" (PDF). *Chem. Phys. Lett.* 243: 49–54.
- [23]. Beckman, Wendy (2007-04-27). "UC Researchers Shatter World Records with Length of Carbon Nanotube Arrays".University of Cincinnati.  
<http://www.uc.edu/news/NR.asp?id=5700.html>
- [24]. N. Ishigami; Ago, H; Imamoto, K; Tsuji, M; Iakoubovskii, K; Minami, N (2008).  
"Crystal Plane Dependent Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire". *J. Am. Chem. Soc.* 130 (30): 9918–9924.
- [25]. Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Lazaro M, Echevoyen Y, Palacios J (2007).  
"Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor". *International Journal of Hydrogen*



Energy 32: 4821.

[26]. Eftekhari, A.; Jafarkhani, P; Moztarzadeh, F (2006). "High-yield synthesis of carbon nanotubes using a water-soluble catalyst support in catalytic chemical vapor deposition". Carbon 44: 1343.

[27] [© Russe Original N.I. Alekseev, S.G. Izotova, Yu.G Des Textes. Osipov, S.V. Polovtsev, K.N. Semenov, A.K. Sirotkin, N.A. Charykov, S.A. Kernozhitskaya, 2006, édité dans ZhurnalTekhnicheskoiFiziki, 2006, vol. 76, numéro 2, pp 84 –89

[28] [Ivan P. Parkin, Quentin A. Pankhurst, Louise Affleck, Marco D. Aguas and Maxim V. KuznetsovJ. Mater. Chem., 2001, 11, 193-199]

[29]. T. Kuzumaki, O. Ujiie, H. Ichinose, and K. Ito, "Mechanical characteristics and preparation of carbon nanotube fiber-reinforced Ti composite," AdvEng Mater, vol. 2(7)

2000, pp. 416–8.

[30]. E. Carreno-Morelli, J. Yang, K. Hernadi, J. W. Seo, , et al., "Carbon nanotube/magnesium composites", Physica Status Solidi (a), vol. 201 (8), 2004, pp. 53-55.

[31]. Sie Chin Tjong, "Carbon Nanotube Reinforced Composites", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, pp.40-140 .