



Réf:.....

**Mémoire de Fin d'Etudes  
En vue de l'obtention du diplôme:**

**MASTER**

**Filière : Electrotechnique**

**Option : - Commande Electrique**

***Thème***

Etude d'un composite a base PU Application micro générateur

**Présenté par : -REBAH Yousera**

**- NEGHMOUCHI Zohra**

**Devant le jury:**

**Président** : ZAHAR Djamila Université de Bordj Bou  
Arreridj

**Examineur 1** : CHERIF Aida Université de Bordj Bou  
Arreridj

**Examineur 1** : Benhadouga Seddik Université de Bordj  
Bou Arreridj

**Année Universitaire 2020/2021**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi

Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'Electromécanique

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI  
BORDJ BOU ARRERIDJ

**Filière : ELECTROTECHNIQUE**

**Option : Commande électrique**

**Mémoire de Fin d'Etudes**

**En vue de l'obtention du diplôme:**

**MASTER**

***Thème***

Etude d'un composite a base PU Application micro générateur

**Présenté par :**

*Etudiant(1)* REBAH

Yousera

*signature*

*Etudiant(2)* NEGHMOUCHI

Zohra

*signature*

# **Avis favorable du Président du Jury**

*Nom Prénom*

*Signature*

**Année Universitaire 2020/2021**

## **Remerciements**

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr Meddad Mounir, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur, sa disponibilité, pour ses efforts fournis, pour ses conseils et pour le soutien si précieux Afin d'achever ce travail.*

*Nous ne manquerons pas non plus de dire un grand merci aux membres du jury, à tous les professeurs qui par leurs conseils et leurs efforts durant tous les années passées nous sommes là. Ainsi tous les membres du département d'électrotechnique de l'université El Bachir El ibrahimi, BBA, Algérie.*

*Nous adressons un infini remerciement à toute la famille, à nos parents spécialement ce modeste travail est une gratitude pour vos sacrifices.*

*Enfin que tous ceux qui, de près ou de loin, ont bien voulu apporter leur part active à la réalisation de ce travail et que ma mémoire trop faible n'a pu honorer à travers ces lignes, trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude.*

## ***Dédicace***

*En témoignage d'amour et d'affection, je dédie ce modeste travail  
avec une grande fierté à tous ceux qui me sont chers :*

***A ma chère mère,***

***A mon cher père,***

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et  
de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. J'espère qu'un jour, je  
puerai leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que Dieu leur prête tout  
le bonheur.*

***A mes chères sœurs,***

*Hanane, Fatima, Ghozlène, Romaiça*

*Pour ses soutiens moral leurs amours et leurs conseils précieux tout au long de  
mes études.*

***A mon cher binôme,***

*Neghmouchi Zohra*

*Pour son entente et sa sympathie.*

***A mon cher futur époux,***

*Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.*

***A mes chères amies,***

*Spécialement Rahma, noudjoud, wiam, nadia.*

***A toute ma famille,***

*Spécialement mon oncle **GUERRAOUNNI AMMAR.***

*Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.*

***À tous mes enseignants,***

*Spécialement mon cher encadreur*

***MR : Mounir Meddad.***

***Rebah Yousra***

## ***Dédicace***

*En témoignage d'amour et d'affection, je dédie ce modeste travail avec une grande fierté à tous ceux qui me sont chers :*

### ***A mes chers parents***

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. J'espère qu'un jour, je pourrai leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que Dieu leur prête tout le bonheur.*

### ***A ma chère sœur, Mes chers Frères :***

*Imane, Alae Eddine et Mahdi*

*Pour ses soutiens moral leurs amours et leurs conseils précieux tout au long de mes études.*

### ***A mon cher binôme,***

**Rebah yousera**

*Pour son entente et sa sympathie.*

### ***A mes chères amies,***

*Spécialement Asma, Yasmine, Wissal, Nadia.*

### ***A toute ma famille,***

*Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.*

### ***À tous mes enseignants,***

*Spécialement mon cher encadreur*

***MR: Mounir Meddad.***

***NEGHMOUCHI Zohra***

## **Liste des tableaux :**

Chapitre II :

Tableau II.1: Classification des polymères électro-actifs

Tableau II.2: Principales caractéristiques des deux familles d'EAP

Chapitre III :

Tableau III-1 : Synthèses des différentes méthodes d'élaboration

Tableau III-2 : Paramètres théoriques du composite PU-PZT

Tableau III.3 : Les propriétés principales d'un nano feuillet de graphène

Tableau III.4 : Paramètres théoriques du composite PU-33%PZT-Graphène

## **Liste des figures :**

Chapitre I :

Figure I.1 : Cycle thermomécanique typique d'un alliage a mémoire de forme

Figure I.2 : Lithographie polychrome : une impression par couleur donc une pierre par couleur Ici avec la pierre pour la couleur bleue Image ARTEnovance [7]

Figure I.3 : Masque utilisé en recherche en laboratoire. Les motifs ont une précision inférieure au micromètre. Image SATIE-groupe BIOMIS [6]

Chapitre II :

Figure II.1 : Structure typique des (Electronics EAP)

Figure II.2: Effet piézoélectrique

Figure II.3: Exemple d'actionnement de type flexion obtenu avec un polymère ferroélectrique : dans l'état initial (partie gauche) et dans l'état actionné (partie droite).

Figure II.4 Systèmes d'actionneurs EAP

Figure II.4 : Exemple de structure de polymère ionique (source [web gsc]).

Figure II.5: Gel ionique à l'état initial (a) et une fois activé (b) ; Les flèches indiquent le sens de la déformation.

Figure II.6 : Exemple de pince composée de quatre bras indépendants réalisés en IPMC.[2]

Figure II.7: "Fleur" micro-origami à base de polymère conducteur par Smela et al. [17], [18].

Figure II.8: Illustration d'une réponse élastique lors d'un essai en traction uni-axiale

Figure II.9 :Les conformations des différentes phases de PVDF

Figure II.10: Structure de l'Estane 58 888. Les chiffres en italique sont utilisés pour désigner les différents carbones, *n* est le degré moyen de polymérisation du POTM et *p* le nombre moyen d'unités MDI-BDO.

### Chapitre III

Figure III-1 : Schématisation de la micro séparation de phase entre domaines souples et rigides dans un polyuréthane segmenté

Figure III-2 : Schéma représentant (a) la structure d'une chaîne de PU en domaines riches en segments rigides et (b) domaines riches en segments souples

Figure III-3 : Le circuit électrique équivalent du composite PU/PZT

Figure III.4 : La Tension générée à partir du composite PU-PZT avec différents pourcentages et  $S=0.6\%$

Figure III-5 La Puissance récupérée à partir du composite PU-PZT avec différents pourcentages et  $S=0.6\%$

Figure III-6 : Le graphène c'est le bloc de construction

Figure III-7: La Tension générée à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.3\%$

Figure III-8: La puissance récupérée à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.3\%$

Figure III-9: La Tension générée à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.4\%$

Figure III.10: La puissance récupérée à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.4\%$

Figure III .11 : La Tension générée à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.29\%$



Figure III.12 : La puissance récupérer à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.29\%$



Liste des abréviations :

Symboles	Signification
AMF	Alliages à Mémoire de Forme
Ti-Ni	Titane-Nickel
Cu-Zn-Al	Cuivre-Zinc-Aluminium
Cu-Al-Ni	Cuivre- Aluminium- Nickel
Cu-Al-Be	Cuivre- Aluminium-barium
AF	Austénite finish
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MST	Micro Systèmes Technologies
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
EAP	Electro-Active Polymère
IPMC	Ionic Polymer-Metal Composite
CP	Polymère conducteur
PVDF	Les polyvinylidene fluoride
P(VDF-TrFE-CTFE)	Fluorure de Polyvinylidene de trifluoroéthylène chlorofluoroéthylène
PU	Polyuréthane
BaTiO <sub>3</sub>	Le Titane de Bayrum
ZnO	Oxyde de Zinc
GaN	Nitride de Gallium
DRS	Domaine Riche en Segment Rigides
DSS	Domaine Riche en Segment Souples
DRAM	Mémoire Dynamique Diélectrique
SWNT	Nanotubes de carbone à simple paroi

## **Résumé :**

Parmi les challenges des années à venir en termes de recherche et d'innovation, le développement de dispositifs autonomes d'énergie tient une large place. Par « dispositif autonome », on entend un système capable de générer et/ou récupérer de l'énergie à partir de conditions extérieures (vibrations mécaniques, pression, vent, vagues, température...) auxquelles ce système va être soumis. Dans le domaine des matériaux pour les nouvelles technologies de l'énergie, l'évolution est très rapide. Il s'agit, en particulier, des procédés d'élaboration, de la simulation numérique ou encore de la caractérisation avancée pour le développement de matériaux fiables durables et recyclables.

Les Titano-Zirconate de Plomb (PZT) sont des céramiques connues par leur caractéristique piézoélectrique, autrement dit, elles ont la capacité de générer un champ électrique lors de l'application d'une contrainte mécanique, et inversement, se déformer lors de l'application d'un champ électrique. Grâce à cette caractéristique, ces matériaux sont des candidats prometteurs qui permettent de récupérer l'énergie à partir de sources mécaniques. Par contre la rigidité des céramiques limite l'utilisation de ces derniers pour des applications industrielles.

Afin de remédier à ce problème, de nouveaux matériaux ont été développés, il s'agit d'un composite de matrice de Polyuréthane (PU) chargée de particules de PZT. Ces matériaux intelligents sont très flexibles et ils ont montré une grande capacité de conversion électromécanique.

Dans ce travail nous allons en premier temps étudier un état de l'art des matériaux intelligents et d'explorer la potentialité des polymères électro actifs pour une application de récupération d'énergie mécanique ambiante. Puis une modélisation d'un composite PU-PZT a été simulée. Des grains de différentes tailles de céramique ont été utilisés jusqu'à 41%. Pour l'amélioration de ce composite, à ce propos, la phase piézoélectrique devient plus efficace, et permet donc d'améliorer les caractéristiques diélectriques du composite et de récolter plus d'énergie.

Second axe de recherche de cette thèse s'est attelé à développer un modèle haut niveau simple mais précis par l'ajout d'une petite quantité des nano feuilles de graphène au composite de base PZT/PU permet une meilleure polarisation des grains de PZT et par la suite une amélioration des caractéristiques du composite qui agissent sur la quantité et la qualité de tension générée et la puissance récupérée. Enfin ; la motivation principale était de développer des nanocomposites à haute efficacité pour la récupération d'énergie.

**Mots- clés :** *Polymère électro-actifs, céramique piézoélectrique, nano feuille de graphène, récupération d'énergie.*

**Abstract:**

Among the challenges of the coming years in terms of research and innovation, the development of autonomous energy devices holds a large place. By "autonomous device", we mean a system capable of generating and/or recovering energy from external conditions (mechanical vibrations, pressure, wind, waves, temperature, etc.) to which the system is subjected. In the field of materials for new energy technologies, the evolution is very fast. This is particularly true for elaboration processes, numerical simulation and advanced characterization for the development of reliable, durable and recyclable materials.

Lead Titano-Zirconate (PZT) are ceramics known for their piezoelectric characteristics, i.e. they have the ability to generate an electric field when a mechanical stress is applied, and conversely to deform when an electric field is applied. Thanks to this characteristic, these materials are promising candidates to recover energy from mechanical sources. However, the rigidity of ceramics limits their use for industrial applications.

In order to solve this problem, new materials have been developed, namely a composite of a polyurethane (PU) matrix loaded with PZT particles. These smart materials are very flexible and they have shown a great capacity of electromechanical conversion.

In this work we will first study the state of the art of smart materials and explore the potentiality of electro active polymers for an application of ambient mechanical energy recovery. Then a modeling of a PU-PZT composite was simulated. Grains of different sizes of ceramic were used up to 41% for the improvement of this composite, In this regard, the piezoelectric phase becomes more efficient, and thus allows improving the dielectric characteristics of the composite and harvesting more energy.

The addition of a small amount of graphene nanosheets to the basic PZT/PU composite allows a better polarization of the PZT grains and therefore an improvement of the characteristics of the composite which act on the quantity and quality of the generated voltage and the recovered power. Finally; the main motivation was to develop high efficiency nanocomposites for power harvesting.

**Key-words:** *Electro active polymer, piezoelectric ceramic, graphene nanosheet, power harvesting.*

## Sommaire :

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications.....	3
I. Introduction .....	3
I.1. Définition des matériaux intelligents.....	3
I.2. DIFFERENTS TYPES DES MATERIAUX INTELLIGENTS.....	4
I.2.1. Les Alliages à Mémoire de Forme .....	4
I.2.1.1. Définition .....	4
I.2.1.2. Historique .....	4
I.2.1.3. Caractéristiques d'un alliage à mémoire de forme .....	5
I.2.1.4. Les applications des AMF .....	6
a) Secteur aérospatial .....	6
b) Secteur industriel .....	6
c) Secteur biomédical.....	6
I.2.2. Les matériaux piézoélectriques et électrostrictifs.....	6
I.2.2.1. Le phénomène de la piézoélectricité .....	6
I.2.2.2. Principales classes de matériaux .....	7
a) Céramiques massives.....	7
b) Céramiques multicouches.....	7
c) Composites piézoélectriques.....	7
I.2.2.3. Application.....	7
a) Des structures quasi-statiques.....	7
b) Des structures résonnantes.....	7
I.2.3. Les matériaux magnétostrictifs .....	8
I.2.3.1. Définition.....	8
I.2.3.2. Historique .....	8
I.2.3.2. Application .....	8

a) Capteur magnétostrictif.....	8
b) Les actionneurs.....	9
c) Émetteurs-récepteurs d'ondes élastiques.....	10
II. Les MEMS .....	10
II .1.Historique.....	10
II.2 Définition des micro-systèmes.....	10-11
III .Les principes physiques du microsysteme .....	11
IV .Production des MEMS .....	12
V. Production des MEMS.....	13
VI. Conclusion .....	13
Chapitre II : Généralités sur les polymères electroactifs.	
I. Introduction.....	14
II. Classifications des polymères .....	15
II.1 : La famille électronique.....	15
II.1.1 : Les polymères ferroélectriques .....	16-17
II.1.2. Les élastomères diélectriques .....	17
II.2. Les EAPS ioniques .....	18
II.2.1 Les gels ioniques .....	19
II.2.2 : Les composites polymères-métal ioniques (IPMC) .....	19-21
II.2.3 : Les polymères conducteurs ioniques.....	21
III. Principales caractéristiques des deux familles .....	21-23
IV. Description des paramètres intrinsèques des polymères électro-actifs	23
IV.1 : Les paramètres diélectriques des polymères .....	23
IV.1.1 : La permittivité diélectrique et Pertes diélectriques .....	23
V. Le comportement mécanique des polymères .....	24
V.1. Le comportement élastique.....	25
V.1.1 : Définition .....	25
V.2.Le comportement viscoélastique.....	25
VI. Qu'est-ce qu'un nano-composite ?.....	26

VII.1. La matrice de ter polymère P(VDF-TrFE-CFE) .....	26
VII.2. La matrice de polyuréthane (PU) .....	27-28
V.III.Conclusion .....	28
Chapitre III: Elaboration et caractérisation d'un nano composite	
I-Introduction.....	29
II-Composites piézoélectriques PU /PZT .....	29
II-1-Pourquoi le PU ? .....	29-30
II.2 .Choix de charges .....	31
II.2.1 : Particule conductrice ou semi-conductrice .....	31
II.2.2 : Les nano charges de carbone .....	31
II .2.3 : Particules diélectriques .....	32
II .2.3 : Particules diélectriques.....	32
II .2.3 : Particules diélectriques .....	32
III-Elaboration de composite .....	33
III.1.Dispersion par voie solvant .....	33-34
III .2.Dispersion par voie fondu.....	34
III.3.Dispersion par polymérisation in-situ .....	34
VI-PROCÉDURE DE MODÉLISATION .....	35-39
V.II. Histoire et propriétés du graphène.....	40
V.II.1.Histoire et découverte du graphène .....	40-41
V.II.2.Propriétés du graphène .....	41-42
V.II.3.Composite PU-PZT/Graphène .....	42-47
V.III.Conclusion .....	47-48
Conclusion général et perspectives .....	49-50





### INTRODUCTION GENERALE :

Nous sommes par nature antagonistes, nous souhaitons réduire notre impact écologique sur la planète, tout en conservant notre qualité de vie. Nous créons de la technologie pour notre plaisir. Dont le principal inconvénient réside dans les utilisations néfastes pour l'environnement. L'idée développée depuis le début des années 2000, consiste à récupérer l'énergie mécanique ou thermique et à la convertir par l'intermédiaire de matériaux actifs. L'idée de base est d'utiliser l'énergie électrique convertie afin de réaliser des micro-générateurs de très faible puissance, c'est-à-dire de quelques  $\mu\text{W}$  à quelques centaines de mW. Ces micro-générateurs répondent à un besoin croissant lié à la prolifération des capteurs, micro-actionneurs et autres dispositifs électroniques embarqués. La récupération de l'énergie vibratoire ambiante, au moyen de polymères électrostrictifs, ouvre la voie à de nouvelles applications, grâce à leurs caractéristiques intrinsèques telle leur grande souplesse qui permet leur intégration dans des textiles intelligents, mais aussi la facilité de les déposer sur de grandes surfaces. La récupération d'énergie à l'aide de ce type de matériaux permet de constituer des systèmes, respectueux de l'environnement en exploitant une énergie renouvelable. L'objectif principal de cette thèse était de développer des nano composites polymères à haute efficacité pour la récupération d'énergie et l'actionnement. La motivation principale était d'utiliser des particules de PZT sur des polymères pour améliorer la dispersion et l'adhésion interfaciale dans le PU, et comprendre comment cela peut changer les propriétés électro actives du PU/PZT. En d'autres termes, il s'agissait d'un projet pluridisciplinaire comprenant une optimisation du procédé d'élaboration, des physiques -y compris les comportements microstructuraux, électriques et mécaniques dans une large gamme de fréquences et la détermination des propriétés électro actives. Ce manuscrit est divisé en quatre parties principales.

Dans la première partie (chapitre 1), Le but de ce chapitre est de situer le travail présenté dans le contexte scientifique actuel. Une description de l'état de l'art en matière de récupération d'énergie est ainsi proposée. De plus il sera également abordé la mise en commun de cette thématique, par la présentation de dispositifs autonomes déjà réalisés, voire déjà commercialisés. De même, l'autre objectif de cette partie est de présenter les nouveaux matériaux intelligents, basés sur des technologies innovantes et alternatives aux solutions classiques connues, telle que la piézoélectricité, l'électromagnétisme et l'électrostatique.

Le second s'intéresse sur la nouvelle problématique de recherche, qui concerne les polymères électro-actifs. Nous présenterons les PAE, notamment leur principe, les différents types, leurs

## INTRODUCTION GENERALE

---

avantages et leurs inconvénients. Ensuite, les principales propriétés physiques et électromécaniques des polymères seront présentées ainsi une brève définition des nano composites et enfin le choix de la matrice polymère.

Dans le troisième chapitre nous étudierons deux parties, la première partie de ce chapitre final propose un récapitulatif des techniques, principes, interprétations et résultats proposés dans l'ensemble de ce manuscrit. Il présente également une analyse des performances et la caractérisation d'un nano composite puis une simulation d'un modèle mathématiques par les différentes manières possibles d'améliorer les propriétés électromécaniques des PAE en utilisant des nanomatériaux à base de PZT.

En suite une esquisse des futurs développements autour des polymères électro-actifs est abordée on pense d'élaborer un nouveau nano composite à base de PU/PZT et avec un pourcentage des particules de Graphene.

Au final, une conclusion générale rappellera les principes exposés ainsi que les différents résultats obtenus. De même, les enjeux futurs et perspectives en termes de récupération d'énergie et d'actionnement à l'aide de polymère seront dégagés.

# **Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications**

---

## **Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications**

### **I. Introduction :**

Le développement et le changement rapide des technologies sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux. Parmi ces matériaux les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui, soit le moins coûteux possible soit le plus performant, ou bien les deux à la fois[1]. De plus dans un souci de protections de l'environnement et de santé publique les composites tendent à intégrer un caractère écologique. Ces matériaux occupent aujourd'hui une place importante dans la nouvelle industrie.

Les matériaux intelligents ou aussi appelés adaptatifs sont composés de entre autre de matériaux piézoélectriques, de matériaux électrostrictifs, de matériaux magnétostrictifs, des Alliages à Mémoire de Forme, ils modifient leur propriété physique comme la rigidité ou la viscosité en fonction d'un stimulus extérieur tel que la contrainte mécanique, un champ électrique et magnétique ou un changement de température. Chaque type de matériau a des qualités différentes qui sont mises à profit, au mieux, selon les domaines d'utilisation demandés les matériaux sur lesquels nos efforts se portent ce sont les matériaux magnétostrictifs qui ont la capacité de transformer une énergie mécanique en énergie magnétique et vice-versa, ces matériaux sont notamment beaucoup utilisés comme actionneurs et capteurs.

### **I.1. Définition des matériaux intelligents :**

Les matériaux intelligents ou "smart materials" sont de plus en plus sujets de recherche dans de nombreux domaines scientifiques. Elles sont innovantes et permettent le développement de technologies dans des domaines très divers tels que l'informatique, la robotique et le médical. Un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Il s'oppose au matériau classique, inerte par définition, car ses caractéristiques restent toujours les mêmes quel que soient les sollicitations auxquelles ce matériau est soumis. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations). Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, notamment sa forme, sa connectivité, sa viscosité ou sa couleur, en réponse à des excitations naturelles ou provoquées. Celles-ci peuvent venir de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau : variations de température, de contraintes mécaniques, de champs électriques ou magnétiques. Le matériau va donc adapter sa réponse, signaler une modification apparue dans

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

l'environnement et dans certains cas, provoquer une action de correction. Il devient ainsi possible de détecter des faiblesses de structure dans le revêtement d'un avion, des fissures apparaissant dans un bâtiment ou un barrage en béton. Les différents matériaux intelligents sont divisés en trois catégories qui connaissent de nombreuses applications dans des secteurs divers : les Alliages à Mémoire de Forme (AMF), les matériaux piézoélectriques, et magnétostrictifs.

## I.2. DIFFERENTS TYPES DES MATERIAUX INTELLIGENTS :

### I.2.1. Les Alliages à Mémoire de Forme :

#### *I.2.1.1. Définition :*

Il existe plusieurs familles d'AMF. Les plus connues sont les alliages titane-nickel (Ti Ni) et les alliages cuivreux (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be), car ils possèdent de bonnes propriétés thermomécaniques tout en ayant des prix industriellement compétitifs.

Les AMF doivent leurs caractéristiques à la présence de deux phases à l'état solide.

Comme pour l'acier, la phase basse température est appelée martensite tandis que la phase haute température, dite phase mère, est appelé austénite. Le changement de phase dans les aciers et les alliages à mémoire de forme est similaire. [3]

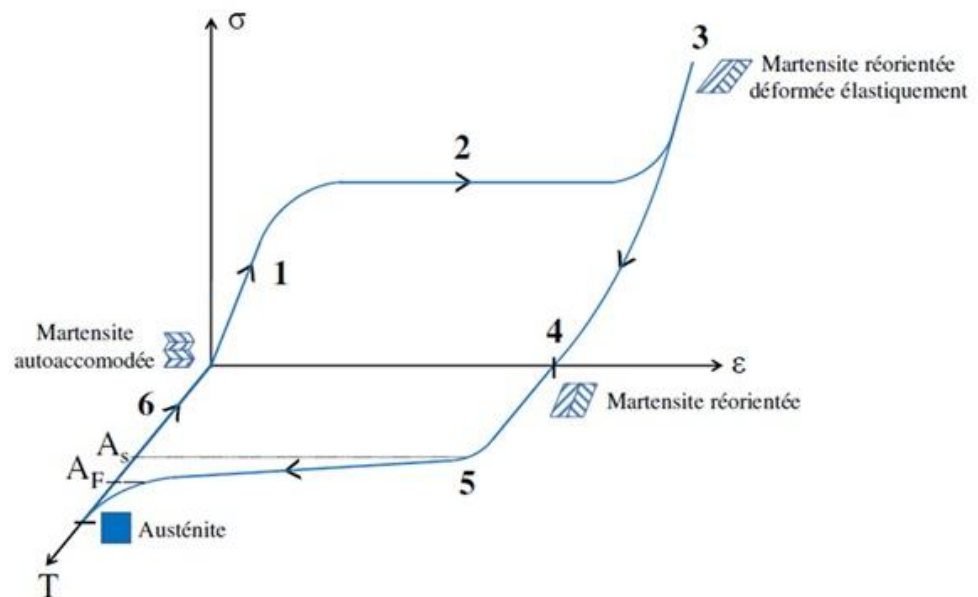
#### *II.2.1.2. Historique :*

L'effet mémoire de forme a été observé pour la première fois vers 1939 par des chercheurs russes sur des alliages de type cupro-aluminium. Une décennie plus tard, des chercheurs américains montrent qu'une énergie non négligeable est associée à la restitution de forme par chauffage d'un alliage or-cadmium. En 1961, Buehler et al. découvrent cette même propriété sur un alliage équiatomique nickel-titane. Dans la foulée, le premier développement d'applications commerciales, avec l'effet mémoire de forme est utilisé sur les raccords de tuyauterie des avions F-14. Toutefois la connaissance réelle de ce comportement thermomécanique fut lente, limitant le développement de nouveaux alliages et leur utilisation pérenne dans les années 1970-1980. Les recherches scientifiques sur la compréhension de ce phénomène ont réellement commencé dans les 80's avec les premières investigations expérimentales et les premières tentatives de modélisation associées. [3]

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

## I.2.1.3. Caractéristiques d'un alliage à mémoire de forme :

Cette propriété AMF (Alliage à Mémoire de Forme) est définie comme l'aptitude d'un échantillon ayant subi une déformation importante à l'état martensitique, donc un changement de forme notable, à récupérer sa forme initiale à l'état austénitique, dont il a gardé le « souvenir », par chauffage à température supérieure à la température « austénite finish » (Af)



**Figure I.1 :** Cycle thermomécanique typique d'un alliage à mémoire de forme

Une représentation schématique de l'effet mémoire de forme est montrée ci-dessus, et son mécanisme peut être résumé comme suit. L'application d'une contrainte sur une microstructure martensitique auto-accommodante (1) entraîne le mouvement des interfaces mobiles des différentes variantes, de sorte que les variantes de martensite accommodant au mieux la déformation progressent au détriment des autres (2). Ce changement d'orientation des variantes permet d'obtenir la meilleure accommodation possible de la déformation, jusqu'à atteindre une déformation maximum (3). Lorsque la contrainte cesse, une faible partie de la déformation est recouverte : elle correspond à un retour partiel des interfaces inter-variantes.

Il subsiste une déformation permanente car la martensite est stable à cette température (4). Pour obtenir le retour à l'état initial du matériau, il est nécessaire d'effectuer un

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

chauffage à contrainte nulle jusqu'à une température supérieure à  $A_f$  afin d'atteindre une transformation inverse complète (5). Le recouvrement de la déformation s'explique par le retour du matériau en phase austénitique. Enfin le retour à température ambiante entraîne une transformation de phase sous contrainte nulle. Le phénomène d'accommodation prend alors place et reforme le mélange de variantes de martensite initial (6) : c'est l'effet mémoire de forme simple sens. [3]

## **I.2.1.4. Les applications des AMF :**

Il est à noter qu'elle ne constitue pas une revue exhaustive de toutes les applications.

### **a) Secteur aérospatial :**

L'industrie aérospatiale doit minimiser le volume et le poids de toutes leurs composantes afin de minimiser les coûts de lancement. Puisque les AMF offrent un rapport force / densité et énergie / poids excellent, ils sont des outils par excellence.

### **b) Secteur industriel :**

Ce secteur, tout comme l'industrie aérospatiale, utilise également la reprise de forme des AMF afin de créer des actionneurs les plus compacts possible. Par contre, on utilise aussi les AMF pour leur effet amortissant et leur effet super élastique

### **c) Secteur biomédical :**

Ce secteur d'activité a des exigences très élevées par rapport aux matériaux utilisés. D'ailleurs, ce secteur est probablement le plus actif de nos jours et il utilise particulièrement l'effet super élastique avec les alliages de nitinol qui sont évidemment biocompatibles.

## **I.2.2. Les matériaux piézoélectriques et électrostrictifs :**

Ces matériaux présentent la faculté de se déformer sous l'application d'un champ électrique d'origine extérieure. Réciproquement, ils développent une polarisation électrique lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique.

### **I.2.2.1. Le phénomène de la piézoélectricité :**

Repose sur la propriété particulière de certains matériaux qui peuvent se polariser sous l'application d'une contrainte, et qui inversement se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Dans certains matériaux, comme le quartz, cet effet est naturellement observable. L'application d'une force provoque l'apparition d'un champ électrique (effet piézoélectrique direct), tandis que l'application d'un champ électrique provoque la déformation du matériau (piézoélectrique inverse) [4, 5,6].

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

Les caractéristiques piézoélectriques de ces céramiques résultent de la polarisation initiale dans un champ électrique à température contrôlée. Les céramiques massives ainsi produites peuvent générer des contraintes de l'ordre de 40 MPa avec des déformées relatives de 1000 à 2000 ppm.

## ***1.2.2. Principales classes de matériaux***

### ***a) Céramiques massives :***

On distingue des céramiques dures, que l'on utilise pour des applications nécessitant l'application de tensions importantes (actionneurs) et des céramiques douces nécessitant des tensions plus réduites et plutôt adaptées à des applications faible puissance (petits actionneurs ou capteurs).[6]

### ***b) Céramiques multicouches :***

Afin de réduire les niveaux de tensions requis, sans pour autant limiter l'intensité du champ électrique, on peut avoir l'idée d'intercaler au sein du matériau un système d'électrodes de taille micrométrique. L'actionneur est alors constitué d'un empilement de plaques ou de disques de faible épaisseur entre lesquels sont intercalées des électrodes inter digitées permettant d'obtenir sous tension réduite (typiquement de l'ordre de 100 à 200 V) des valeurs de  $E$  et donc des déplacements relativement importants.[7]

### ***c) Composites piézoélectriques :***

De manière générale, les actionneurs constitués de céramiques massives ou multicouches présentent l'inconvénient d'être fortement cassants : il est par exemple fort peu recommandé de faire travailler une céramique multicouches en traction ou en torsion, et le montage mécanique doit donc éviter l'application de tout effort mécanique autre qu'une compression.

Par conséquent, l'utilisation de ces actionneurs est moins adaptée à des structures où l'application des efforts se fait selon des géométries complexes.

C'est pourquoi les fibres piézoélectriques offrent de nouvelles possibilités pour la conception d'actionneurs piézoélectriques avec une bonne conformabilité. [7]

## ***1.2.2.3. Application :***

### ***a) Des structures quasi-statiques :***

La réalisation d'actionneurs quasi-statiques à base de céramiques multicouches suppose un dispositif d'ampliation externe des déplacements. Il est fait appel le plus



# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

souvent à des bras de levier ou à des structures métalliques de précontrainte et d'ampliation, comme les extenseurs développés par la société CEDRAT Technologies.

## ***b) Des structures résonnantes :***

Les actionneurs exploitant des céramiques multicouches ou des bis morphes peuvent également être sollicités à des fréquences correspondant aux modes de résonance de la structure pour obtenir une amplification significative des déformations disponibles. D'autres structures sont quant à elles typiquement résonnantes, comme les transducteurs de type Langevin. Il s'agit d'actionneurs constitués de disques de céramiques piézoélectriques placés entre deux contre masses métalliques et alimentés pour exciter les contre masses à la résonance mécanique, ce qui permet de produire des vibrations d'amplitude significative .[7]

## **I.2.3. Les matériaux magnétostrictifs :**

### ***I.2.3.1. Définition :***

Les alliages magnétostrictifs sont au champ magnétique ce que les piézoélectriques sont au champ électrique. Sous l'effet d'un champ magnétique, un barreau de fer s'allonge tandis qu'il subit une striction dans le sens transversal. Inversement, l'effet Villari correspond à l'aimantation du barreau sous l'effet d'un allongement. Selon la géométrie considérée, il est aussi possible d'exploiter des déformations en flexion ou en torsion. [9]

### ***I.2.3.2. Historique :***

Le physicien anglais Joule découvrit en 1842 qu'un barreau de fer soumis à un champ magnétique longitudinal s'allongeait suivant ce champ, en même temps qu'il se contractait transversalement, comme sous l'effet d'une traction mécanique. Il donna à ce phénomène le nom de magnétostriction. Depuis lors, d'autres effets mécaniques du champ magnétique ont été mis en évidence. Soumis à un champ magnétique, des échantillons de certaines substances subissent non seulement des dilatations ou des contractions, mais encore des flexions, des torsions, des modifications de densité, voire des variations de leur module d'Young. À la suite de Joule, on a continué à classer tous ces phénomènes magnéto élastiques sous le vocable de magnétostriction. La magnétostriction se présente, au sens le plus général du terme, comme l'ensemble des relations liant les propriétés mécaniques d'un corps à ses propriétés magnétiques. [9]

### ***I.2.3.2. Application :***

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

## a) *Capteur magnétostrictif :*

Les matériaux ferromagnétiques exposent un effet magnétostrictif inverse qui se traduit par la modification de la susceptibilité magnétique en présence de contraintes mécaniques dans le matériau. C'est cet effet inverse que l'on va aussi exploiter dans les capteurs de déplacement. [9]

## b) *Les actionneurs :*

Un actionneur constitue le composant actif mécaniquement d'une chaîne d'asservissement d'une grandeur contrôlée par le déplacement d'une pièce. Les actionneurs à mouvement longitudinal ou transversal sont le plus souvent à base d'empilements piézoélectriques en PZT. [8]

## c) *Émetteurs-récepteurs d'ondes élastiques :*

Un résonateur magnétostrictif peut être utilisé comme transducteur émetteur ou récepteur d'ondes élastiques. C'est dans le domaine des projecteurs ultrasonores basse fréquence (500 Hz par exemple) pour applications sous-marines que le Terfenol-D présente des avantages importants par rapport aux céramiques piézoélectriques PZT. La puissance crête ultrasonore que peut émettre un transducteur sans détérioration des performances est limitée par d'une part l'énergie volumique élastique de rupture ou de seuil de non-linéarité élastique du matériau, d'autre part l'énergie volumique magnétique maximale que supporte le matériau sans dépolarisation et non-linéarités magnétiques excessives. [7]

## II. Les MEMS :

### II .1.Historique :

Le concept de micro-système ou MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) est apparu à la fin des années 80 aux Etats-Unis. Des actions ont été conduites à l'Université de Berkeley

Pour intégrer sur une même puce de silicium, les capteurs, le traitement du signal et les actionneurs. Il constitue une suite logique du progrès réalisé en microélectronique sur silicium, qui a permis la réduction des dimensions, l'augmentation de la qualité des composants et la réduction des coûts par l'emploi de procédés collectifs [10]

Depuis le début des années 90, de nombreux microsystèmes ayant des fonctionnalités très diverses ont été développés : gyroscopes, magnétomètres, microphones, micro-moteurs, micro-pompes, etc... Bien qu'ayant nécessité un temps de développement plus important, à cause de leur plus grande complexité, ces micro-systèmes aient eu

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

beaucoup plus de difficulté à s'imposer sur le marché. D'autres micro-systèmes ont, par contre, connu un grand succès commercial avec un marché important. Citons l'exemple des têtes d'imprimante à jet d'encre ainsi que les têtes de lecture/écriture pour disques durs et dans une moindre mesure, les systèmes de projection d'image.

## II.2 Définition des microsystèmes :

On peut définir les micro-systèmes ou les micro-électromécaniques comme des systèmes de petite dimension (plus petites qu'un centimètre cube) et qui accomplissent des fonctions de précision [11]. Ce concept a très rapidement suscité un vif intérêt dans le monde. Ils sont appelés MEMS aux Etats-Unis, Micro-machines au Japon et MST (Micro-systèmes Technologies) en Europe. On utilise en France le terme de microsystème [10].

Les microsystèmes se composent de capteurs pour acquérir les informations du monde extérieur et d'actionneurs qui réagissent avec le monde extérieur. Très souvent l'électronique associée est intégrée sur le même substrat pour le traitement de données. Le terme micro système est aussi utilisé pour décrire des systèmes hybrides dont les différents composants sont fabriqués indépendamment (avec différente technologie et différents substrats), ainsi pour décrire des systèmes monolithiques dont les composants sont fabriqués sur le même substrat. Les capteurs et les actionneurs sont fabriqués sur des microstructures de silicium, tandis que les parties de traitement de signal sont fabriquées avec les processus microélectroniques ordinaires.

## III. Les principes physiques du microsystème :

Le principe de conception d'un microsystème ne diffère pas fondamentalement de celui d'un macro-système puisque les lois physiques et les équations qui les décrivent restent principalement les mêmes. Cependant, au regard des lois d'échelle, l'importance des effets physiques dans ces équations changent en lien avec la taille du système. En effet les rapports entre les différentes forces en jeu sont modifiés avec les réductions des dimensions : les forces de gravité sont proportionnelles au volume des objets, diminuer les dimensions diminue le poids dans des proportions au cube ; une pression s'exerçant sur une surface, la force résultante diminue avec les dimensions dans des proportions au carré. On peut aussi évoquer la capillarité dont l'impact sur un système à dimensions réduites a un impact prédominant. La microélectronique s'intéresse à l'étude et à la fabrication de composants électroniques à l'échelle sub-micrométrique. Hors une adaptation aux dimensions, l'architecture microélectronique

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

n'a pas de différences fondamentales avec l'électronique. La différence est dans la conception puisque l'électronique nécessaire au capteur est directement intégrée au capteur. Les technologies de production permettent de fabriquer des composants à partir de matériaux semi-conducteurs comme le silicium, les fonctions électroniques sont intégrées directement en surface de ce substrat. [10]

## IV. Production des MEMS :

Les étapes de fabrication des technologies MEMS sont calquées sur celle de la production des circuits intégrés et s'appuient sur les procédés de photolithographie (insolation UV de résine photosensible). Des procédés de gravure et de structuration du silicium (substrat) ont été développés afin d'intégrer des fonctions mécaniques à des fonctions électriques [12]

**La photolithographie** : permet la délimitation des zones accessibles à la gravure et des zones non accessibles.

**La lithographie** : est une technique d'impression créée à la fin du 18<sup>e</sup> siècle par Aloys Senefelder. Du grec lithos (pierre) et graphein (écrire) le principe est de reporter sur une pierre calcaire plane un motif à l'aide d'un mélange gras (cire, suif et noir de fumée). La pierre est ensuite passée à l'eau forte (acide nitrique en solution aqueuse) le gras du motif repousse la solution, il sert de masque à l'attaque de la pierre. Le motif est alors en relief et une fois encre peut être imprimé. La technique évolue ensuite tout le long du 19<sup>e</sup> siècle passant de la pierre, à la plaque de cuivre ou de zinc, les techniques du report de motif et de sa gravure s'industrialisent.

## Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---



**Figure I .2 :** Lithographie polychrome : une impression par couleur donc une pierre par couleur Ici avec la pierre pour la couleur bleue Image ARTEnovance [7]

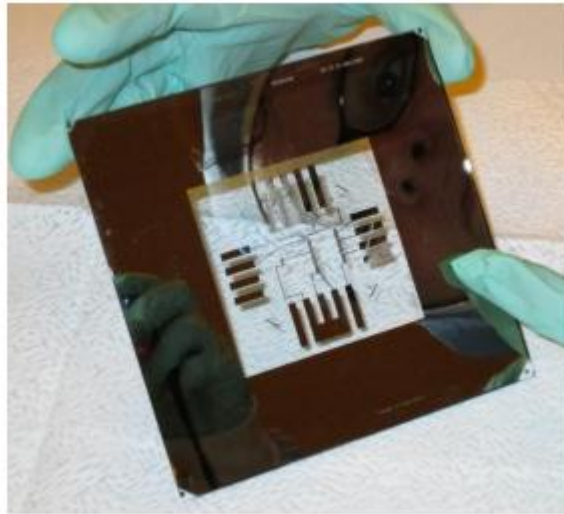
**Le procédé de photolithographie** est employé pour la première fois par l'inventeur de la photographie Nicéphore Niepce vers 1815. Il permet le report d'une épreuve photographique sur une pierre lithographique. Celle-ci est recouverte d'une couche fine d'une émulsion sensible. Le négatif de la photographie est posé sur la surface séchée, puis lesté par une plaque de verre.

L'ensemble est exposé à la lumière pendant quelques heures, les zones sombres du négatif protègent l'émulsion. Toutes ces parties non exposées sont ensuite dissoutes mettant à nu la pierre qui est ensuite attaquée par le mordant. Toute l'émulsion est ensuite évacuée avant encrage et impression. Le négatif a servi de masque pour délimiter les zones. [12]

**La photolithographie dans la production des MEMS** découle des mêmes principes à des échelles micrométriques. Sur le substrat est déposée une couche de résine photosensible, puis le masque comportant le motif est posé. Une insolation est réalisée sur l'ensemble La zone insolée voit sa solubilité augmenter ou diminuer selon qu'elle est positive ou négative.

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---



**Figure I.3 :** Masque utilisé en recherche en laboratoire. Les motifs ont une précision inférieure au micromètre. Image SATIE-groupe BIOMIS [6]

Le procédé est collectif : un même substrat sert de support à la réalisation de plusieurs dispositifs qui sont ensuite séparés pour obtenir les composants élémentaires. Cette production collective diminue les coûts de production et facilite le développement de solutions innovantes. Les microtechniques (gravure, dépôt...) mises en œuvre pour la production des MEMS sont développées dans la ressource « les MEMS : Réalisation de capteurs résonants »

## V. Les principes physiques du microsysteme

Le principe de conception d'un microsysteme ne diffère pas fondamentalement de celui d'un macro-systeme puisque les lois physiques et les équations qui les décrivent restent principalement les mêmes. Cependant, au regard des lois d'échelle, l'importance des effets physiques dans ces équations changent en lien avec la taille du système. En effet les rapports entre les différentes forces en jeu sont modifiés avec les réductions des dimensions : les forces de gravité sont proportionnelles au volume des objets, diminuer les dimensions diminue le poids dans des proportions au cube ; une pression s'exerçant sur une surface, la force résultante diminue avec les dimensions dans des proportions au carré. On peut aussi évoquer la capillarité dont l'impact sur un système à dimensions réduites a un impact prédominant. La microélectronique s'intéresse à l'étude et à la fabrication de composants électroniques à l'échelle sub-micrométrique. Hors une adaptation aux dimensions, l'architecture microélectronique

# Chapitre I : Etat de l'art des matériaux intelligent et leurs applications

---

n'a pas de différences fondamentales avec l'électronique. La différence est dans la conception puisque l'électronique nécessaire au capteur est directement intégrée au capteur. Les technologies de production permettent de fabriquer des composants à partir de matériaux semi-conducteurs comme le silicium, les fonctions électroniques sont intégrées directement en surface de ce substrat [12]

## **VI. Conclusion :**

La plupart des générateurs et actionneurs existant ont des structures rigides fabriquées à base de métaux comme les structures électrostatiques ou encore celles à base de céramiques piézoélectriques très fragile [3]. De plus, les bobines et les aimants restent des éléments rigides même s'il est possible de les réaliser sur des supports de plus en plus flexibles. Ainsi, les polymères électro-actifs, matériaux souples possédant des propriétés physiques particulières, sont les meilleurs candidats pour développer des générateurs flexibles et des actionneurs souples.

## Chapitre II : Généralités sur les polymères electroactifs.

### I. Introduction :

Même si les céramiques piézoélectriques plus classiques restent plus efficaces en termes de conversion d'énergie par unité de poids, leur rigidité et leur capacité à se déformer sont plus importantes que celles des polymères, leur rigidité et leur fragilité limitent leur utilisation. De plus, le traitement des matériaux polymères est souvent plus facile car il ne nécessite pas de hautes températures, comme les céramiques [13]. Le potentiel du marché est donc important.

Plusieurs efforts de recherche se sont concentrés sur la transformation de la vibration mécanique en énergie électrique. La plupart des activités de recherche se réfèrent aux céramiques piézoélectriques classiques matériaux, mais plus récemment, un nouveau type de matériaux prometteurs est représenté par des polymères (EAP) [14]. Au cours des 20 dernières années, ces derniers ont fait l'objet d'une grande attention car ils subissent d'énormes déformations lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques externes [15].

L'utilisation des polymères dans les systèmes électro actifs était en pleine expansion. Cela a conduit à la démonstration de la capacité du principe d'actionnement utilisant des polymères ainsi qu'à de nombreuses réalisations à l'échelle macroscopique et méso scopique les matériaux polymères présentent un intérêt remarquable, en raison de leur grande déformabilité sous l'action d'un champ électrique. Ils sont d'autant plus intéressants qu'ils sont faciles à fabriquer à faible coût, très flexibles et de dimensions très facilement modulables.

Les polymères électro actifs ou plus communément « EAP », sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications. Ces polymères répondent à une stimulation électrique par un changement de taille ou un changement de forme significatif. [16, 17, 18-22]. Les EAP ont attiré beaucoup l'attention des ingénieurs et des scientifiques dans diverses disciplines. Même si Les applications des EAP sont encore à un stade embryonnaire, plusieurs recherches ont été entamées [17]au milieu des années 90 sur ces polymères stimulés électriquement, En effet, plusieurs groupes de recherche ont misé sur ce type de technologie se fondant sur la capacité de ces matériaux à imiter le muscle naturel. De nombreux projets de recherches ont été amorcés pour réaliser des insectes robotisés, des éléments pilotage de cathéter, des bras robotisés miniature...

Les polymères électro-actifs, ou « muscles artificiels », sont définis comme des composés organiques légers, flexibles et capables de répondre à une stimulation électrique par un changement de dimension et de forme.



Généralement l'électro-activité dans un matériau est définie par une réponse réversible d'une ou plusieurs propriétés physico-chimiques.

### II. Classifications des polymères :

Historiquement, les premiers matériaux électro-actifs durs ont été découverts en 1880 (Pierre et Jacques Curie) avec la piézoélectricité. Mais, il faut attendre 1949 et Katchalsky pour obtenir des polymères stimulés chimiquement. Mais ce n'est que depuis la fin des années 90 [23] [24] que les scientifiques et industriels s'intéressent aux polymères stimulés électriquement. Bar-Cohen [25] a développé une classification de ces polymères, adoptée depuis par la communauté scientifique et qui sert de base à notre étude. La classification est reportée dans le tableau II.1

La dénomination « polymère électro actif » est très générale et cette classification permet de visualiser les matériaux englobés sous ce terme.

Deux grandes catégories se distinguent selon leur actionnement : la famille électronique et la famille ionique [26].

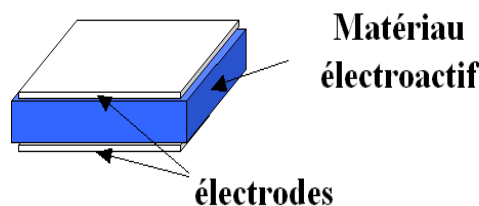
**Tableau II.1:** Classification des polymères électro-actifs

<i>Famille électronique</i>	<i>Famille ionique</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Elastomère diélectrique</li><li>• Elastomère électrostrictif greffé</li><li>• Papier électrostrictif</li><li>• Elastomère électro-viscoélastique</li><li>• Polymère ferroélectrique</li><li>• Electrets</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Gel ionique</li><li>• Nanotubes de carbone</li><li>• Polymère conducteur ionique (CP)</li><li>• Composite ionique (IPMC)</li><li>• Fluide électrorhéologique</li></ul>

#### II.1 : La famille électronique :

Définis par Bar-Cohen [24] [25] en anglais comme « Electronics EAP », les polymères de cette famille sont activés par un champ électrique extérieur.

La structure typique de ce type de polymère est composée d'un matériau électro-actif pris en sandwich entre deux électrodes (Figure II.1). Il faut noter que le couplage peut être linéaire (piézoélectrique) ou non linéaire, par exemple avec une dépendance quadratique (électrostriction, force électrostatique).



**Figure II.1 :** Structure typique des « Electronics EAP ».

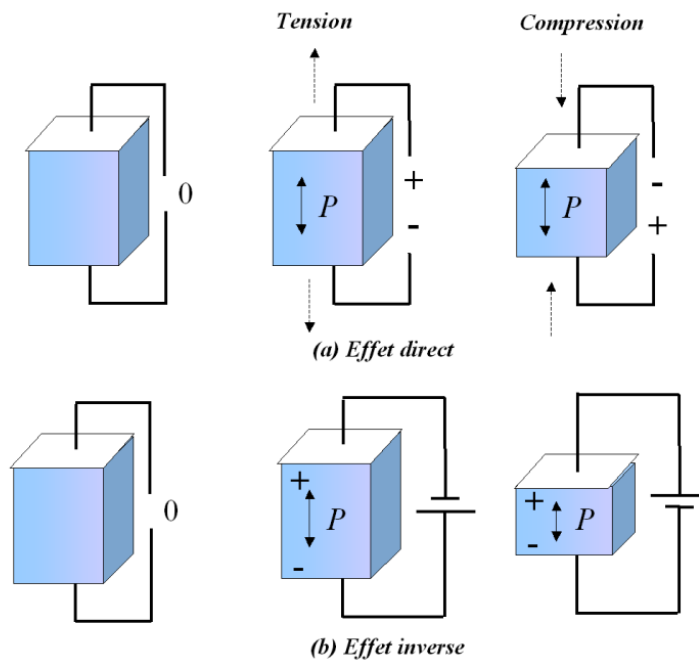
Exemple d'EAP électronique sont brièvement présenté ici :

**II.1.1 : Les polymères ferroélectriques :**

Découverts en 1969, les films polymères piézoélectriques de type polyfluorure de vinilydène (PV F2 ou PVDF) sont apparus sur le marché au début des années quatre-vingt. Son élaboration nécessite une phase d'étirement mécanique avant l'étape de polarisation, afin de disposer les chaînes macromoléculaires dans une seule direction. Son faible facteur de couplage électromécanique (0.2 à 0.3) et sa faible tension de claquage sont compensés par quelques propriétés remarquables [27] :

- Découpage facile en formes complexes ;
- Flexibilité, appréciée en cas de surfaces non planes ;
- Haute résistance mécanique ;
- Epaisseur possible de quelques micromètres à une centaine de micromètres ;
- Activité piézoélectrique équilibrée dans le plan du film ;

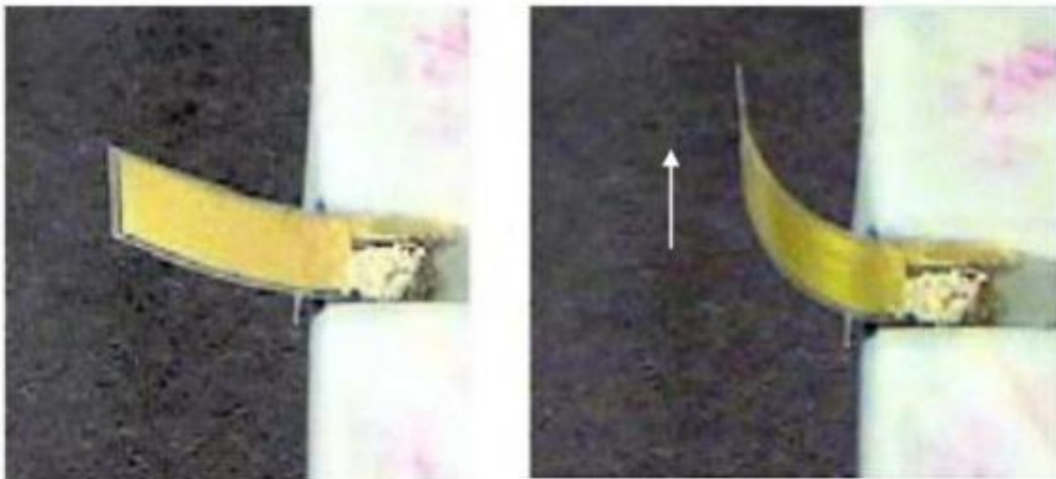
L'effet inverse correspond à l'apparition d'une déformation lors de l'application d'un champ Électrique (figure II.2)



**Figure II.2:** Effet piézoélectrique

Généralement, une structure à base de polymère électronique est composée du matériau électro-actif pris en sandwich entre deux électrodes. Ces polymères ont des performances attractives au niveau de la conversion électromécanique. Le couplage peut être linéaire (piézoélectricité) ou non linéaire, tel une évolution au carré (électrostriction, force électrostatique type pression de Maxwell).

Les polyvinylidene fluoride (PVDF) et ses copolymères sont les matériaux les plus exploités dans la famille des ferroélectriques [12]. Beaucoup d'entre eux ont été appliqués comme capteurs, transducteurs, actionneurs et transducteurs acoustiques sous-marins [28]. Leur déformation électrostrictive est près de 2 %. Elle n'est pas importante mais suffisamment pour être comparée à celle des capteurs/actionneurs électro traditionnels, les PZT, qui génèrent une déformation électrostrictive d'environ 0,2 % au maximum. Le PVDF a un module élastique élevé (~1GPa), et la déformation induite par le champ peut fonctionner à des fréquences supérieures à 100 kHz. Des champs électriques importants, de l'ordre de 200 MV/m, sont toutefois nécessaires, au lieu de quelques centaines de MV/m pour le PZT. L'inconvénient principal de ce type de polymère est l'effet d'hystérésis.



**Figure II.3:** Exemple d'actionnement de type flexion obtenu avec un polymère Ferroélectrique : dans l'état initial (partie gauche) et dans l'état actionné (partie droite).

### ***II.1.2. Les élastomères diélectriques :***

Les actionneurs en élastomère diélectrique sont constitués d'un film polymère pris en sandwich entre deux électrodes souples.

Un modèle schématique du système d'actionneur en polymère diélectrique est présenté à la figure II.4 Lorsqu'une différence de tension est placée entre les électrodes supérieure et

inférieure, le polymère est comprimé en épaisseur et étiré en surface par la pression du champ électrique [29].

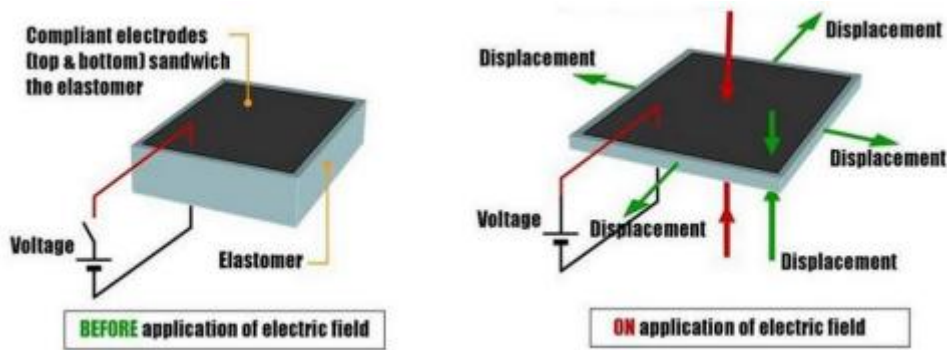
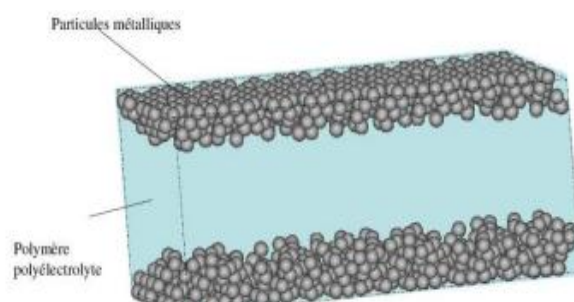


Figure II.4 Systèmes d'actionneurs EAP.

### II.2. Les EAPS ioniques :

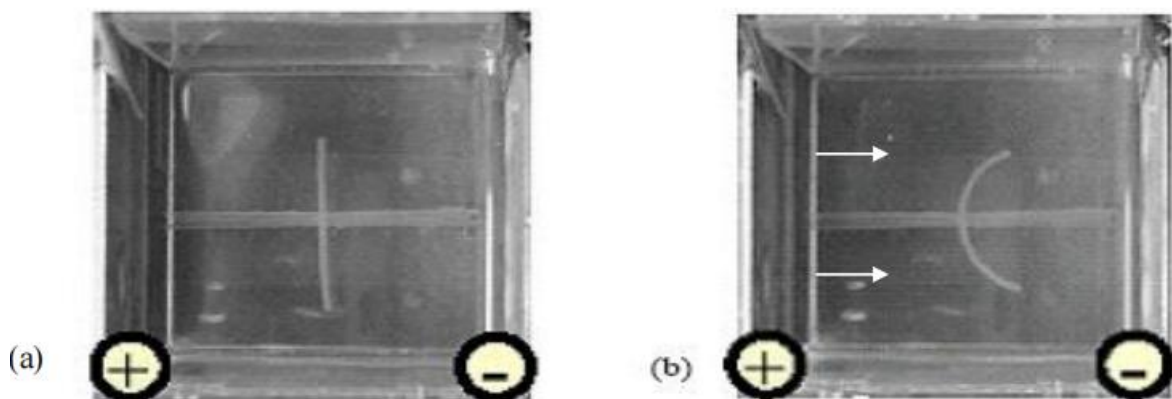
Nommé « Ionic EAP » en anglais par Bar-Cohen [25], le principe de fonctionnement de cette famille est basé sur une diffusion d'ions ou de molécules au sein du matériau. L'application d'un champ électrique entre les électrodes entraîne un déplacement d'ions à l'intérieur du matériau qui, au final, change la répartition du solvant près de chaque électrode : Les cations (ions positifs) migrent vers la cathode (électrode négative) alors que les anions (ions négatifs), qui sont immobiles dans le polymère, subissent une force attractive de l'anode (électrode positive). Au même instant, les molécules d'eau se diffusent vers les régions de grande concentration d'ions positifs, soit près de l'anode, pour équilibrer la distribution de charge. En conséquence, la région proche de la cathode augmente de volume alors que celle proche de l'anode diminue de volume. L'ensemble de ces phénomènes entraîne une flexion de l'échantillon du polymère ionique vers l'anode. Leur architecture est équivalente à celui d'une pile, soit deux électrodes séparées par un électrolyte. La Figure II.4 donne un exemple de polymère ionique, il s'agit d'un polymère polyélectrolytes réticulés remplis d'eau. Les deux faces opposées contiennent du métal en grains fins sur une épaisseur d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Les particules métalliques, réparties au hasard, se concentrent essentiellement en surface, formant par percolation deux électrodes à large surface de contact.



**Figure II.4 :** Exemple de structure de polymère ionique (source [30]).

### II.2.1 Les gels ioniques :

Appelés « Ionic EAP » en anglais, ces polymères se basent sur une diffusion d'ions ou de Molécules au sein du matériau. Les actionneurs utilisant des « ioniques polymères » ont généralement la même structure qu'une pile, soit deux électrodes séparées par un électrolyte. L'application d'une différence de potentiel à un gel ionique tel que le gel d'acide acrylique par exemple cause le mouvement des ions hydrogène à l'intérieur ou hors du gel. Ceci modifie l'environnement et induit une transition de l'état acide à l'état alcalin se traduisant par une modification de la densité. Le matériau peut alors passer d'un état dense à un état enflé [31]. La Figure II.5 donne un exemple de polymère ionique, il s'agit d'un polymère poly électrolyte réticulés remplis d'eau. Les deux faces opposées contiennent du métal en grains fins sur une épaisseur d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Les particules métalliques, réparties au hasard se concentrent essentiellement en surface, formant par percolation deux électrodes à large surface de contact.

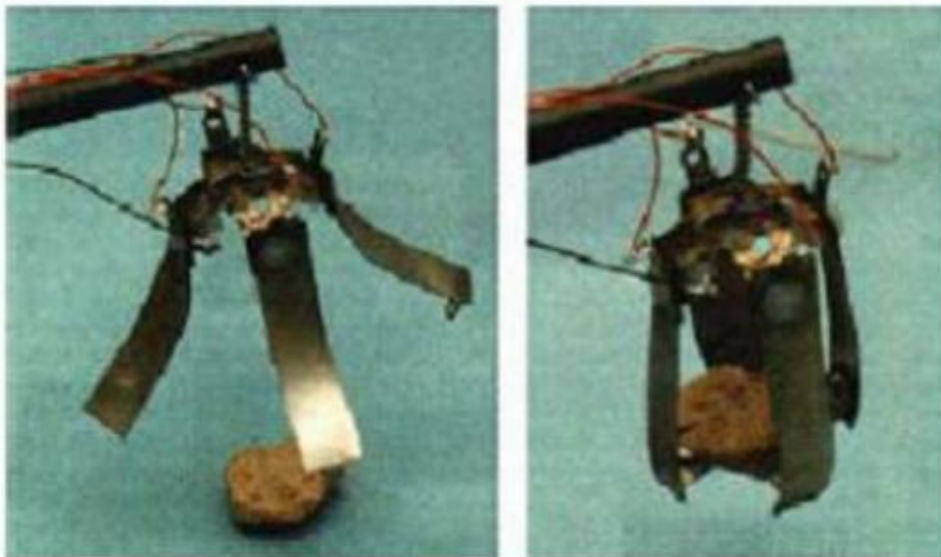


**Figure II.5:** Gel ionique à l'état initial (a) et une fois activé (b) ; Les flèches indiquent le sens de la déformation.

### II.2.2 : Les composites polymères-métal ioniques (IPMC) :

Les composites polymère-métal ionique (Ionic Polymer Metal Composites : IPMC) sont une Des variétés d'EAP [32] [33], et sont utilisés essentiellement pour des déplacements infléchissements à des faibles valeurs en tension. Ces systèmes sont réalisés à partir de membranes organiques conductrices d'ions telles que le Nafion et le Flemmion sur lesquelles sont déposées des électrodes. L'application d'un champ électrique entre les électrodes

entraîne un déplacement d'ions à l'intérieur du matériau qui, au final, change la répartition du solvant près de chacune des Électrodes. Une étape importante démontrant la potentialité applicative des EAP a été franchie en 2003 avec l'émergence du premier produit commercial. Ce produit est un poisson-robot qui est mu par un actionneur utilisant un polymère électro-actif de type IPMC. L'énergie pour l'actionnement est transmise au poisson-robot par l'intermédiaire de bobines d'induction électromagnétique dans le haut et le bas de l'aquarium, induisant un courant dans un solénoïde situé à l'intérieur du poisson. Le poisson-robot et l'aquarium ont été développés conjointement par les sociétés Ikeda-Eamex Corporation et DaiichiKogei, au Japon. Les IPMCs montrent également leurs potentiels au travers d'une pince à quatre bras permettant la saisie d'objet comme représenté à la Figure II.6



**FigureII.6** : Exemple de pince composée de quatre bras indépendants réalisés en IPMC.[34]

Il existe deux types de modèles expliquant le mécanisme d'actionnement propre au IPMC :

- Un modèle électrostatique : l'application d'un champ électrique crée des forces électrostatiques d'attraction et de répulsion. La redistribution des cations génère une densité de charge non homogène ce qui produit une force interne sur la chaîne carbonée du polymère. Cette dernière se relâche dans les zones riches en anions et se tend dans les zones riches en cations, ce qui crée la courbure du matériau.
- Un modèle hydraulique : l'application d'un champ électrique crée une migration des cations qui entraînent avec eux des molécules d'eau. Ces dernières engendrent des pressions sur la membrane du polymère ce qui le fait courber.

**II.2.3 : Les polymères conducteurs ioniques :**

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui se gonflent sous l'action d'un champ électrique induit par l'application d'une différence de potentiel. Suivant le sens de cette différence, il y aura insertion ou réjection d'ions entre le matériau et le milieu environnant.

Ceci correspond à une oxydation ou une réduction, ce qui induit un changement de volume en raison de l'échange d'ions avec l'électrolyte.



**FigureII.7 :** "Fleur" micro-origami à base de polymère conducteur par Smela et al. [35], [36].

Pour réaliser un polymère électro-actif ionique, le polymère conducteur est mis en association Avec un électrolyte afin d'engendrer des réactions d'oxydo-réductions. Ces dernières traduisent une absorption/expulsion d'ion et de solvant au sein du polymère conducteur, soit un changement de volumes au sein du matériau électro-actif. Les polymères conducteurs développent d'importantes forces utiles (>350kN/m<sup>2</sup>) et des déplacements modérés (2%) sous de faibles tensions d'alimentation (2V). Ils sont flexibles car leur module de Young vaut 0,8GPa, et travaillent sur une très large plage de fréquence de 10-3à 105Hz.

**III. Principales caractéristiques des deux familles :**

Aucun polymère ne surpasse les autres, chacun a leurs avantages et leurs inconvénients, les principaux sont résumés dans le Tableau II.2 extraits de [24][25].

<i>Famille</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Famille électronique</i>	+ force générée importante + temps de réponse court + fonctionne dans des conditions ambiantes + durée de vie importante	- champ électrique d'actionnement élevé (De 20MV/m à 150MV/m) - sens de la déformation unique pour les Couplages quadratique

<b><i>Famille ionique</i></b>	+ déplacements importants + champ électrique d'alimentation faible 10MV/m + sens de la déformation en fonction de la polarité de la tension	- temps de réponse lent - faible force générée - condition d'utilisation particulière (Milieux humides...) - couplage électromécanique faible
-------------------------------	---	---

**Tableau II.2:** Principales caractéristiques des deux familles d'EAP.

Les matériaux Ionique EAP (gels, composites polymères-métaux, polymères conducteurs, etc.) ils nécessitent un électrolyte pour le mécanisme d'actionnement. Leur Principal avantage est l'exigence de tensions de commande aussi basses que 1-2 V. L'une des contraintes de ces matériaux est qu'ils doivent fonctionner à l'état humide ou dans des électrolytes solides. Les EAP ioniques produisent principalement des actions de flexion qui induisent des forces d'actionnement relativement plus faibles que les EAP électroniques. Le fonctionnement dans des systèmes aqueux est souvent entravé par l'hydrolyse de l'eau.

De plus, les EAP ioniques ont des caractéristiques de réponse lentes par rapport aux EAP électroniques.

En revanche, les matériaux électroniques EAP (électrostrictifs, électrostatiques, piézoélectriques et ferroélectriques) sont mus par des forces électrostatiques. Ils sont capables d'avoir une densité d'énergie mécanique élevée et ils peuvent être utilisés dans l'air sans contraintes majeures. Cependant, ils nécessitent en général un champ d'activation élevé, proche du niveau de claquage électrique, tel que 100 MV/m. La propriété de Ces matériaux à la propriété de maintenir le déplacement induit, lorsqu'une tension continue est appliquée.

Et ces matériaux peuvent être utilisés dans l'air sans contraintes majeures. Les EAP électroniques ont des densités d'énergie élevées ainsi que des temps de réponse rapides, de l'ordre de quelques millisecondes. En général, ces matériaux ont des températures de transition vitreuse inadéquates pour les applications d'actionnement à basse température.

Une autre façon de classer les actionneurs est basée sur les mécanismes d'actionnement

Les différents mécanismes par lesquels les PAE produisent un actionnement sont la polarisation, le transport de masse/ion, le changement de forme moléculaire et le changement de phase... Les élastomères diélectriques et les polymères piézoélectriques produisent un Actionnement par polarisation. Les polymères conducteurs et les polymères gélifiés produisent un actionnement essentiellement par le transport d'ions ou de masse. Les élastomères à cristaux liquides et les polymères à mémoire de forme produisent une action par changement de phase. Produisent une activation par changement de phase. Comme on peut



l'observer, divers stimuli peuvent actionner des polymères actifs. Le développement de polymères qui peuvent répondre à des stimuli sans contact tels que l'électricité, le magnétisme et la lumière peut permettre d'améliorer la qualité de la vie. Peut conduire à la diversification des applications des polymères actifs.

La stimulation électrique est considérée comme la plus prometteuse, en raison de sa disponibilité et des progrès réalisés dans les systèmes de contrôle.

Parmi les différents PAE électroniques, les élastomères de PU sont de bons candidats pour la fabrication des actionneurs électromécaniques pour plusieurs raisons : (1) leur forte polarité, et (2) leur capacité à développer une électrostriction intrinsèque, en plus de l'effet Maxwell.

### **IV. Description des paramètres intrinsèques des polymères électro-actifs :**

Les propriétés intrinsèques des polymères électro-actifs (permittivité électrique, pertes Électrique, module de Young...) jouent un rôle crucial sur leurs performances dans le but D'améliorer la réponse en mode actionneur mais aussi sur la densité de puissance récupérable En mode générateur. L'objectif de cette partie est de donner un aperçu sur le comportement Électrique et mécanique des polymères électro-actifs qui est basé sur la description des Paramètres intrinsèques de chaque comportement.

#### **IV.1 : Les paramètres diélectriques des polymères :**

##### ***IV.1.1 : La permittivité diélectrique et Pertes diélectriques :***

Un diélectrique parfait est un milieu non conducteur susceptible de se polariser sous l'effet d'un champ électrique extérieur [37]. Ces phénomènes se traduisent macroscopiquement par l'apparition des charges à la surface du polymère. Il résulte du Déplacement des différentes entités présentes dans le milieu considéré (électrons, ions, Dipôles...). Mais dans la plupart des cas il faut plus parler de diélectrique parfait, la Polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques Sous l'influence d'un champ électrique. Cela se traduit par le fait que dans un champ Électrique alternatif, la polarisation ne suit pas de façon instantanée. Cette relaxation induit Une perte d'énergie. Dans le cas un condensateur ces pertes se traduisent par une résistance en parallèle avec une capacité. La description la plus simple des diélectriques « vrais » est abordée en introduisant le concept de permittivité complexe. En générale, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\varepsilon * (\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T) \quad (1)$$

Où :  $\epsilon'$  est la partie réelle de la constante diélectrique.

$\epsilon$  Est la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe

$\omega$  est la fréquence angulaire et  $T$  est la température.

Les deux parties sont fixées pour une fréquence et une température donnée. Le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle ( $\epsilon''/\epsilon'$ ) est appelé facteur de dissipation diélectrique qui est représenté par  $\tan\delta$ , où  $\pi/2 - \delta$  est l'angle entre la tension et le courant de charge. L'angle  $\delta$  est connue sous le nom "angle de perte".

En pratique, il n'est pas possible de s'affranchir des pertes par conduction ; en régime harmonique de fréquence  $f(Hz)$ .

À l'interface de deux matériaux diélectriques ayant une constante et/ou une conductivité diélectrique différente, les charges sont accumulées en fonction d'une excitation extérieure.

Ainsi, une couche de dipôles induits par le champ électrique externe est formée à l'interface, ce qui entraîne une augmentation du champ de polarisation totale qui tend à augmenter la constante diélectrique. Ainsi, la conductivité ohmique est incluse dans la formule de la permittivité comme suit :

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon'(\omega, T) - i [\epsilon''(\omega, T) + (T)/\epsilon \omega] \quad (2)$$

La conductivité résultante du transport de charges est généralement indépendante de la fréquence angulaire. En augmentant la température, la conductivité augmente exponentielle [38].

### **V. Le comportement mécanique des polymères :**

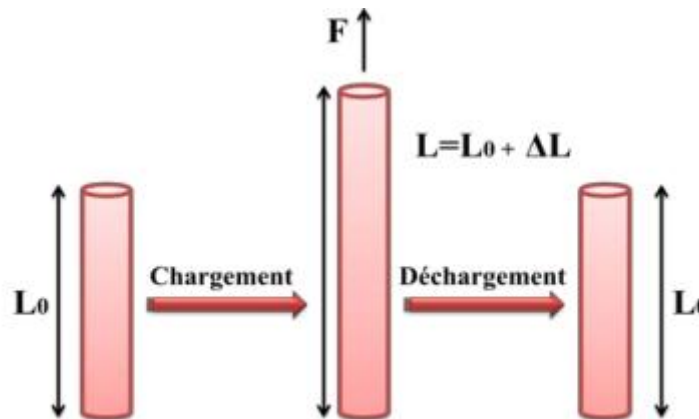
Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons intra et intermoléculaires. Un tel polymère montre nécessairement un comportement à la fois élastique (qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de sollicitation élevées) et visqueux (qui devient dominant dans les conditions inverses). Toutefois, les matériaux polymères combinent ces deux aspects. Cette dualité du comportement nommée viscoélasticité constitue l'un des avantages fondamentaux des matériaux polymères. En revanche, elle demande aussi une attention particulière étant donné la sensibilité du comportement des polymères à la température, de la vitesse de déformation ou de la fréquence de sollicitation. Donc, il est nécessaire d'expliquer ces comportements dans le but de définir une loi de comportement macroscopique qui relie les grandeurs mécaniques (déformation et la contrainte).

## V.I. Le comportement élastique :

### V.I.1 : Définition :

Un matériau est dit élastique s'il retrouve entièrement sa forme ou son volume après avoir subi un cycle de charge/décharge quelconque. Cette notion est implicitement liée à la réversibilité totale et au fait qu'au cours du chargement et du déchargement (i.e. au bilan pour tout le cycle) le matériau ne dissipe aucune énergie. On peut aussi dire que lors du chargement, le chemin suivi sera le même que lors de la décharge.

La figure II.8 illustre la réponse élastique d'une éprouvette cylindrique soumise à un essai mécanique en traction uni-axiale.



**Figure II.8:** Illustration d'une réponse élastique lors d'un essai en traction uni-axiale.

### V.II. Le comportement viscoélastique :

La viscoélasticité est la propriété des matériaux qui présentent à la fois des caractéristiques visqueuses et élastiques au moment de les déformés. Les polymères sont des matériaux typiquement viscoélastiques : ils comportent une composante élastique, réversible conservative, doublée d'une composante visqueuse, irréversible dissipative et la relation entre la contrainte et la déformation dépend du temps. De plus, un cycle d'hystérésis est observé dans la courbe contrainte/déformation lorsque le matériau viscoélastique soumis à une charge, puis retiré et qui caractérise l'énergie perdue pendant le cycle de chargement/déchargement. L'énergie dissipée au cours d'un cycle d'hystérésis sous forme de chaleur traduit les propriétés d'amortissement du matériau. Dans le cas d'oscillations libres, cet aspect se traduit par une diminution de l'amplitude des vibrations au cours du temps. Pour caractériser l'amortissement d'une structure, on définit les notions fondamentales d'angle de perte et de module complexe.

### **VI. Qu'est-ce qu'un nano-composite ?**

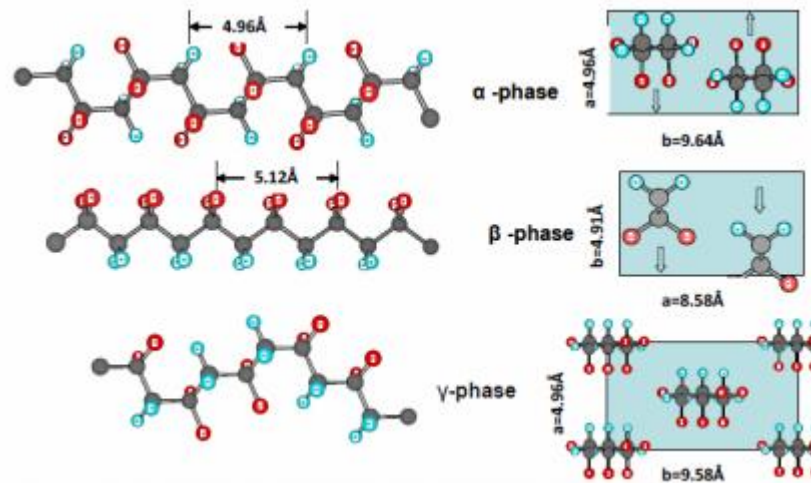
Un matériau composite résulte de l'association de matériaux de nature différente qui, de ce fait, ne se mélangent pas (non miscibles) et constituent une structure hétérogène. Cet assemblage confère au matériau résultant des propriétés qu'aucun des matériaux de départ ne possède individuellement. On utilise le terme nano-composite dès que l'un des matériaux insérés a au moins une de ses trois dimensions géométriques de l'ordre de quelques nanomètres, nommé couramment nano-renforts. On compte trois types de nano-renforts classés selon leur géométrie : des nanoparticules (souvent de forme sphérique), des nano-fils ou nanofibres (de longueurs variables) et des nano-feuillets (ayant la forme d'une feuille de papier).

### **VII.I. La matrice de ter polymère P(VDF-TrFE-CFE) :**

Les matrices de bases choisies sont des polymères électro actifs : ce sont des composés organiques légers, flexibles et capables de répondre à une stimulation électrique par un changement de dimension et de forme. Parmi ces polymères on compte les élastomères electrostrictifs qui ont la particularité d'être composés d'une matrice flexible et d'une matrice cristalline (semi-cristallin).

#### **VII.1. La matrice de ter polymère P(VDF-TrFE-CFE) :**

Les polymères ferroélectriques depuis plus d'une vingtaine d'années ont été un important sujet et enjeu de recherche scientifique. Il a été choisi de travailler sur cette matrice basée sur une nouvelle classe de ter polymères semi-cristallin comprenant du fluorure de vinyldène (PVDF) et du trifluoroéthylène (TrFE), Dans le copolymère avec TrFE ces polymères ferroélectriques présentent une transition de Curie, où une transition de phase entre le ferroélectrique et les phases para électriques se produisant lorsque la température augmente. La figure montre les conformations moléculaires pour le polymère à base de PVDF. [39]



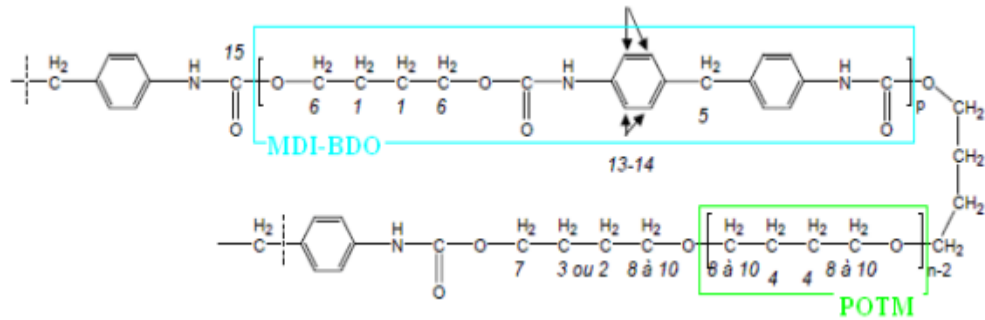
**Figure II.9 :** Les conformations des différentes phases de PVDF.

De bonnes caractéristiques électromécaniques avec conservation des avantages de souplesse, de légèreté et de résistance mécanique élevée ont été observées. Cette matrice présente une permittivité relativement élevée (autour de 30) et un module d'Young autour de 80 MPa.

## VII.2. La matrice de polyuréthane (PU) :

Cette matrice présente une permittivité plus faible que celle du ter polymère (6 environ) et un module d'Young plus bas également (30 MPa), donc une plus grande souplesse. Le mot polyuréthane fait référence aux macromolécules comportant le motif constitutif de la fonction Chimique uréthane : NHCOO. L'uréthane est produit par la réaction d'un isocyanate et d'un alcool. Il occupe une place importante dans l'industrie des matières plastiques en raison d'une grande diversité, selon la nature des monomères de départ et l'ajout d'autres substances. Le polyuréthane présente une grande résistance à la rupture et une haute flexibilité dont la structure est présentée à la figure II.10 est constitué de trois segments :

- Le d'isocyanate (c'est-à-dire 4,4 méthylène bis (phenylisocyanate) (MDI) segments rigides,
- L'allongeur de chaines est le 1,4-butane diol (BDO) segments rigides,
- Le macrodiol est un polyéther, le poly(oxytetramethylene) (POTM), segments souples.



**Figure II.10:** Structure de l'Estane 58 888. Les chiffres en italique sont utilisés pour désigner les différents carbones, n est le degré moyen de polymérisation du POTM et p le nombre moyen d'unités MDI-BDO.

### V.III.Conclusion :

Les polymères électro actifs (EAPs), dont les réponses sont stimulées par des champs électriques externes, ont attiré une attention considérable ces dernières années. Ces EAP sont intéressants pour une large gamme d'applications telles que les capteurs, les actionneurs, les muscles artificiels, les systèmes micro électromécaniques (MEMS), etc. de haute performance, car ils peuvent présenter une déformation élevée induite par un champ en réponse à une stimulation électrique.

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons présenté les différentes classes de Polymères électro-actifs, leurs principales propriétés et leur domaine d'application.

Parmi les différents PAE disponibles, les élastomères de polyuréthane (PU) présentent un grand intérêt pour une large gamme de transducteurs et d'actionneurs tenu compte de leurs importantes déformations électrique, de leur énergie spécifique élevée et de leur faible temps de réponse.

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

---

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

#### **I-Introduction :**

La piézoélectricité est simplement la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique ou le processus inverse, Dans le cas de la piézoélectricité, la génération de charges électriques par un matériau est proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée. Le changement des dimensions physiques du matériau est lié au champ électrique appliqué.

Cette propriété a été observée dans divers matériaux, par exemple des matériaux céramiques tels que le titanate de zirconate de plomb (PZT) et le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) les oxydes et les nitrures tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et le nitrure de gallium (GaN) et les matériaux polymères comme le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF).

Ces matériaux employés sont souvent rigides et dangereux a la sante. Actuellement, ces matériaux sont progressivement remplacés par les polymères électro-actifs(PEA) dans plusieurs secteurs d'activités comme l'automobile et l'aéronautique. Ils présentent des propriétés intéressantes telles qu'ils sont légères, peu couteux et pliables. Nous avons utilisé une matrice élastomère électro active de type électronique. Ce genre de matériaux a montré de très bonnes performances en plus de leur facilité d'intégration dans les microsystèmes électromécaniques (MEMS). Le polymère électro actif le plus utilisé est l'élastomère Polyuréthane (PU) grâce à ses caractéristiques intéressantes [40 ,41] et parce qu'il est disponible au niveau industriel sous différents formes. Dès les années 1960, les PUs ont été largement étudiés. Ils ont montré des caractéristiques uniques grâce à leur composition chimique. Ce genre de matériaux est généralement constitué de deux segments avec des caractéristiques différentes (polarisabilité et solubilité). La chaîne de PU est constituée de deux types de domaines : domaines riches en segments rigides (DSR) et des domaines riches en segments souples (DSS).

L'objectif de ce chapitre concerne l'amélioration du rendement de conversion de l'énergie mécanique en énergies électriques au moyen des composites PU/PZT.

#### **II-Composites piézoélectriques PU /PZT :**

##### **II-1-Pourquoi le PU ?**

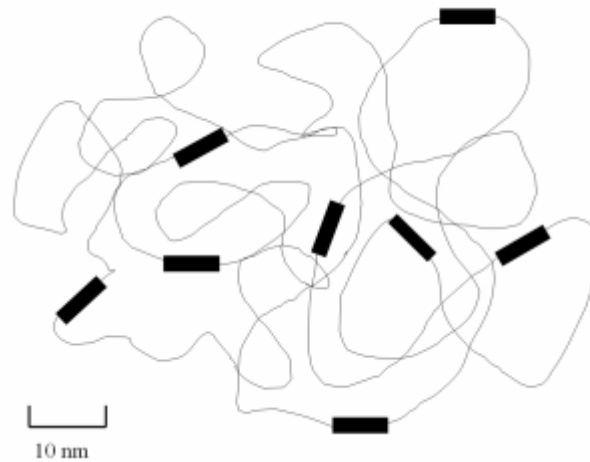
Le mot polyuréthane fait références aux macromolécules comportant les motifs constitutifs de la fonction chimiques uréthane.

Les matériaux polyuréthane occupent une place importante dans l'industrie des matières plastiques en raison de leurs grandes diversités :

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

- **De structure :** Ils peuvent être linéaires, éventuellement segmentés (ce sont des thermoplastiques) ou réticulés (ce sont des thermodurcissables)
- **De composition chimique :** Un grand nombre de précurseurs existent et peuvent être combinés pour aboutir aux propriétés désirées. Outre le groupement uréthane, ces polymères peuvent contenir des groupements ester, éther (chaîne de segment souple), ainsi que urée, biuret, allophanat (souvent produits de réactions secondaires). En raison de cette diversité, il est possible d'adapter les propriétés chimiques et physiques des matériaux aux applications qu'ils trouvent dans de nombreux domaines : caoutchoucs, peintures, vernis, revêtement...

Les propriétés physiques des matériaux polyuréthanes ne seront donc pas déterminées uniquement par la structure chimique des composants mais également par le degré de séparation de phase entre les domaines souples et rigides, les deux paramètres étant liés. C'est notamment cette séparation de phase, à l'échelle microscopique, entre domaines souples et domaine rigides qui détermine les propriétés mécanique et électrique de ces matériaux [42].

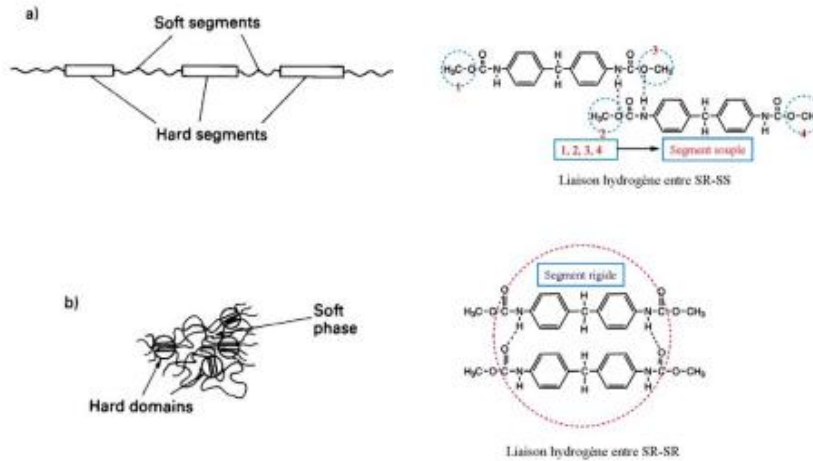


**Figure III-1 :** Schématisation de la micro séparation de phase entre domaines souples et rigides dans un polyuréthane segmenté

Au vu de cette structure particulière, l'ajout de nano-charge dans une matrice de polyuréthane semble très prometteur, car cela permet d'accroître les espaces de piégeage des charges.



## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite



**Figure III-2 :** Schéma représentant (a) la structure d'une chaîne de PU en domaines riches en segments rigides et (b) domaines riches en segments souples

### II.2 .Choix de charges :

#### II.2.1 : Particule conductrice ou semi-conductrice :

L'utilisation de particules conductrices est une solution intéressante pour l'augmentation de la permittivité. La dispersion de particules conductrices provoque une accumulation de charges à la frontière entre les deux milieux (matrice, particules). Ces charges libres présentes dans le polymère ne contribuent pas seulement à la conduction, mais elles augmentent la polarisation interrassiale, donc la permittivité. Or l'ajout de particules dans une matrice diffuse fortement sur les caractéristiques mécaniques des polymères. Les interactions entre les charges et la matrice se matérialisent par deux effets : l'existence d'élastomère liée aux charges et la présence d'une couche d'élastomère immobilisée au voisinage de la surface des charges. D'autres phénomènes sont également importants, comme la percolation des charges dans le matériau. L'ensemble des phénomènes se conjugue et renforce la matrice de départ, la rendant ainsi plus rigide.

#### II.2.2 : Les nano charges de carbone :

Le noir de carbone appartient à une forme amorphe du carbone obtenu industriellement.

Il se présente sous forme de très petites particules. À cause de sa grande utilisation, il est la forme de carbone élémentaire la plus fortement répandue. Le noir de carbone est produit dans des conditions minutieusement contrôlées.

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

---

### ***II.2.3 : Particules diélectriques :***

L'utilisation des matériaux inorganiques, avec de grande permittivité diélectrique, est une technique largement développée depuis une vingtaine d'année pour accroître la permittivité d'un composite. Les poudres à base de céramique ferroélectrique ou piézoélectrique en font des candidats de choix pour leur grande permittivité (2000 PMN).

### ***II.2.4 : Les charges piézoélectriques de PZT :***

Les matériaux piézoélectriques sont caractérisés par leur polarisation intrinsèque. Cette propriété est due à leur stabilité thermodynamique sous l'effet d'un champ électrique. La réversibilité de la polarisation et le couplage électromécanique de ce genre de matériaux sont très importants pour plusieurs applications technologiques. Les matériaux piézoélectriques peuvent être classés en cristaux, céramiques et polymères. Le cristal le plus connu est le quartz  $SiO_2$ , mais, la plupart des matériaux piézoélectriques sont des céramiques [43, 44].

### ***II.3. Le choix du zirconate-titanate de plomb (PZT) :***

Le choix d'étudier, dans ce mémoire, les transducteurs du type PZT est motivé par leurs excellentes propriétés piézoélectriques [45].

- Les coefficients piézoélectriques du PZT peuvent être 10 fois supérieurs à ceux de matériaux non ferroélectriques.
- Les PZT présentent d'autre part des propriétés pyroélectriques importantes permettant d'envisager des applications comme capteurs de température ou infrarouges.
- La grande différence qu'ils présentent par rapport aux autres piézoélectriques est le très grand constant diélectrique relatif des PZT, pouvant atteindre 4000 pour le matériau massif. Les applications des PZT en couches minces sont nombreuses et variées.
- Le constant diélectrique très élevée est très utile pour la conception de mémoires dynamiques diélectriques (DRAM).
- Le PZT présente un coefficient pyroélectrique très élevé ( $3.8 \times 10^{-4} \text{ Cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ). Ainsi, il peut être utilisé dans la détection des infrarouges pour faire par exemple de la cartographie de température.
- Les propriétés piézoélectriques du PZT en couches minces sont utilisées le plus souvent pour des applications micro-capteurs, plus que pour des micro-actionneurs. En effet, les épaisseurs de PZT les plus intéressantes pour des applications comme les micromoteurs ou les micros pompes se situe entre 10  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

---

### **III-Elaboration de composite :**

Compte tenu des résultats précédents où nous avons obtenu des lames piézoélectriques avec d'assez bonnes performances piézoélectriques mais avec des niveaux de souplesses assez faibles, nous avons testé d'autres configurations. Nous avons donc élaboré des composites à base d'une matrice polyuréthane (PU) chargée par des particules de PZT.

Les méthodes d'élaboration des composites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des particules dans un liquide (polymère seul ou polymère + solvant)

Pour optimiser les propriétés mécaniques et électriques des composites, il est nécessaire d'assurer une dispersion homogène des particules et une bonne adhésion entre les particules et la matrice. En effet, une mauvaise dispersion et donc la présence d'agrégats va entraîner une diminution du rapport de forme moyen dans l'échantillon et une concentration de contraintes.

Les méthodes principales de préparation des composites sont :

-La dispersion par voie solvant :

-La dispersion par voie fondu

-La polymérisation in-situ

#### ***III.1.Dispersion par voie solvant :***

La méthode de dispersion par voie solvant comprend plusieurs étapes mais celles-ci peuvent être résumées en trois étapes principales :

- Dispersion des particules ou particules/polymère dans un solvant avec un apport énergétique.

- Ajout du polymère dissout dans le solvant et nouvelle étape de mélange.

- Évaporation du solvant. Les méthodes d'agitation utilisées sont : mécaniques avec pales ou barreau magnétique et les ultrasons. La plus utilisée, pour une meilleure dispersion, consiste à homogénéiser par l'utilisation des ultrasons. L'inconvénient de toutes ces méthodes est la coupure des charges [46] et leur dégradation [47] au cours du traitement.

Les ultrasons induisent des défauts de différents types, dislocations, courbures, boucles, fractures conduisant à la formation de fragments de particules [47]. La diminution de longueur a été mesurée au cours du temps par Badaire et al. [46] par diffusion dynamique de la lumière pour des dispersions aux ultrasons. Un autre inconvénient est que le choix du solvant est le plus souvent imposé par la nature du polymère constituant la matrice finale, indépendamment de ces qualités à disperser les particules. Un surfactant est alors employé pour faciliter la dispersion, celui-ci restant dans le composite final peut entraîner une

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

---

diminution ou une modification des propriétés [48, 49]. Par contre, l'utilisation d'un solvant permet de diminuer significativement la viscosité du composite et ainsi de préparer des composites à teneur élevée. L'étape d'évaporation lente peut entraîner une ré agglomération des particules, c'est pourquoi d'autres méthodes ont été utilisées comme la précipitation ou le spin coating ou le drop-casting. Lors de la précipitation, les chaînes de polymères enrobent les charges et empêchent ainsi une agglomération.

### ***III.2.Dispersion par voie fondu :***

La mise au point de nano composites charge/polymère par voie fondue en insérant directement les nanoparticules fondu au sein de la matrice polymère, est un des sujets de recherche les plus populaires ces dernières années. Cette dispersion est réalisée à haute température dans une extrudeuse ou un mélangeur interne induisant des forces de cisaillement permettant la dispersion des nano charges. En effet, la voie fondue est très intéressante d'un point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre et l'absence d'utilisation de solvants organiques [50]. Cette technique présente l'avantage d'être couramment rencontrée dans l'industrie et donc d'être couplée si besoin, à toutes les techniques habituelles de mise en forme : l'extrusion, l'injection, le soufflage. L'inconvénient de la voie fondu est qu'elle conduit souvent à une plus mauvaise dispersion que la voie solvant. De plus, la teneur en nanotubes est limitée à cause de l'augmentation très importante de la viscosité. La dispersion peut être améliorée grâce à une augmentation de l'énergie de cisaillement soit en augmentant le temps de cisaillement soit en augmentant la vitesse de cisaillement, mais comme pour la voie solvant, le cisaillement imposé pour la dispersion entraîne une diminution de la longueur des particules [51].

### ***III.3.Dispersion par polymérisation in-situ :***

La polymérisation par voie in situ consiste à disperser les particules dans une solution contenant le monomère ou une solution de monomères qui est ensuite polymérisée l'avantage de cette méthode est qu'elle peut être employée avec tous les polymères indépendamment de leur solubilité ou de leur dégradation thermique. Les particules sont dispersées dans une solution contenant le monomère ou une solution de monomères qui est ensuite polymérisée. Cette méthode permet aussi le greffage de chaînes polymères sur les nano charges par liaison covalente obtenant ainsi une meilleure adhésion entre les nano charges et la matrice.

Le tableau résume les avantages et inconvénients de chaque méthode en vue de choisir la plus adaptée pour la réalisation des composites.

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Voie solvant	+ faible viscosité. + possibilité de concentration élevée. + bonne dispersion.	- dégradation des nano charges. - interaction entre les charges et le solvant.
Voie fondue	+ couramment utilisée dans l'industrie.	- mauvaise dispersion. - teneur limitée à cause de l'augmentation de la viscosité
Polymérisation in situ	+ utilisable avec tout type de polymère.	- dispersion difficile à contrôler.

**Tableau III-1** : Synthèses des différentes méthodes d'élaboration

### IV-PROCÉDURE DE MODÉLISATION :

Le processus de modélisation du courant peut être décrit par les équations constitutives d'un couplage électromécanique. L'électrostriction est généralement indiquée comme un couplage quadratique entre la déformation et le champ électrique. On a supposé que le champ électrique est appliqué parallèlement à l'épaisseur (axe 3). Et que la contrainte était appliquée dans le sens orthogonal (axe 1). la direction orthogonale (axe 1) Ainsi, dans ces conditions les équations constitutives d'un matériau électrostrictif peuvent s'écrire comme suit

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1 = M_{31} \cdot E_3^2 + S_{11}^E \cdot T_1 \\ D_3 = \epsilon_{33}^T \cdot E_3 + 2 \cdot M_{31} \cdot E_3 \cdot T_1 \end{array} \right\} \quad (1)$$

De même, le piézoélectrique est décrit à l'aide des équations constitutives qui peuvent être exprimées comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1 = d_{31} \cdot E_3 + s_{11}^E \cdot T_1 \\ D_3 = \epsilon_{33}^T \cdot E_3 + d_{31} \cdot T_1 \end{array} \right\} \quad (2)$$

L'expression du déplacement total  $D_3$  qui circule à travers comportement électrostrictif piézoélectrique donné par l'équation suivante :

$$D_3 = \left( \epsilon_{33}^T + \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} + \frac{2 \cdot M_{31} \cdot S_1}{S_{11}^E} \right) \cdot E_3 + \frac{d_{31} \cdot S_1}{S_{11}^E} - \frac{3 \cdot M_{31} \cdot d_{31} \cdot E_3^2}{S_{11}^E} - \frac{2 \cdot M_{31}^2 \cdot E_3^3}{S_{11}^E}$$

Le courant induit par la vibration transversale a été mesuré comme suit :

$$I = \int_A^{+\infty} \frac{\partial D_3}{\partial t} \cdot dA \quad (4)$$

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

$$I = \int_A^{+\infty} \left[ \left( \varepsilon_{33}^T + Y \cdot (d_{31}^2 + 2M_{31} \cdot S_1 - 6M_{31} \cdot d_{31} \cdot E_3 - 6 \cdot M_{31}^2 \cdot E_3^2) \right) \cdot \frac{\partial E_3}{\partial t} + y \cdot (2 \cdot M_{31} \cdot E_3 + d_{31} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial t}) \right] \cdot dA \quad (5)$$

Où A correspond à la surface du polymère et D3 à la densité de flux électrique.

Ici,  $\partial E_3 = \partial t$  et  $\partial S_1 = \partial t$  sont les dérivées temporelles du champ électrique et de la déformation, respectivement. Nous utilisons une valeur minimale du champ électrique, car un champ électrique continu ( $E_{dc}$ ) a été appliqué à l'échantillon de sorte que  $\partial E_3 = \partial t = 0$ , le courant de court-circuit dans les composites PU/PZT peut être donné par :

$$I = I_1 + I_2 = (2 \cdot M_{31} \cdot E_3 + d_{31}) \cdot Y \cdot \int_A^{+\infty} \frac{\partial S_1}{\partial t} \cdot dA \quad (6)$$

Ici, Y est le module d'Young. Ainsi, la puissance récupérer par les composites peut être exprimée par :

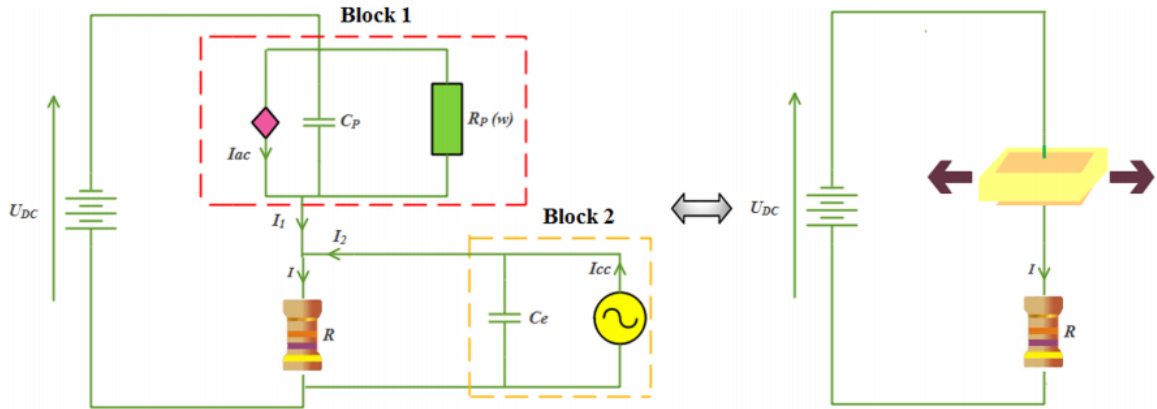
$$P_{rec} = RI^2 \quad (7)$$

La modélisation électromécanique qui permet de coupler deux comportements piézoélectriques/électrostrictifs devient une nécessité dans le domaine de la récupération d'énergie vibratoire. Cette approche permet d'améliorer la densité de puissance récupérer par l'état de couplage. On peut ainsi représenter l'impédance électrique d'un composite vibrant à une fréquence donnée par un circuit électrique équivalent. La figure 3 présente la forme la plus couramment adoptée d'un schéma électrique équivalent pour deux comportements, dans lequel R est la charge électrique. Où  $R_p(\omega)$  est une résistance représentant les pertes diélectriques. Selon ce schéma, le premier bloc est associé au comportement électrostrictif et le second est associé au comportement piézoélectrique. Ainsi, nous avons ajusté les courants générés par ces deux blocs afin d'obtenir le courant total généré par la conversion électromécanique via le composite, qui est ensuite transféré à la charge électrique.

Il a été démontré dans des travaux précédents [18] qu'il était possible de négliger la résistance de fuite  $R_p$ . Le modèle dynamique du courant est donc simplifié par :

$$I = \beta \cdot \frac{\partial S_1}{\partial t} - (C_p - C_e) \frac{\partial U}{\partial t} \quad (8)$$

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite



**Figure III-3** : Le circuit électrique équivalent du composite PU/PZT

Où :

$$\beta = (2.M_{31}.E_3 + d_{31}).Y \quad (9)$$

$C_p$  est la capacité de la matrice PU,  $C_e$  est la capacité de la particule céramique PZT, et où  $S_1$  est la déformation. La tension dynamique sur les composites PU/PZT dans le domaine de fréquence est donnée par :

$$U\check{U} = \frac{\beta.R}{1+JR.(C_p+C_e).2.\pi.f} \cdot j.2.\pi.f.\check{S}_1 \quad (10)$$

D'après l'équation (10), la puissance récupérée peut être exprimée en fonction de l'amplitude de la déformation  $S_M$  :

$$P_{rec} = \frac{\check{U}.\check{U}^*}{2.R} = \frac{\beta^2.R}{1+(R.(C_p+C_e).2.\pi.f)^2} \cdot \frac{(2.\pi.f)^2.S_M^2}{2} \quad (11)$$

D'après l'équation (11), il existe une résistance de charge optimale à laquelle la puissance de conversion est maximale. La résistance de charge optimale peut être calculée comme suit :

$$\frac{\partial P_{rec}}{\partial R} = \frac{1-(R.(C_p+C_e).2.\pi.f)^2}{(1+(R.(C_p+C_e).2.\pi.f)^2)^2} \cdot \frac{\beta^2.(2.\pi.f)^2.S_M^2}{2} \quad (12)$$

$$\frac{\partial P_{rec}}{\partial R} = 0 \text{ ou } R_{opt} = \frac{1}{((C_p+C_e).2.\pi.f)} \quad (13)$$

Par conséquent, pour la charge adaptée, la puissance maximale récupérée peut s'écrire par :

$$P_{rec\_max} = \frac{\beta^2.S_M^2}{4.(C_p+C_e)} \cdot 2.\pi.f$$

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

A partir de l'équation (14), nous pouvons voir que la puissance maximale ne dépend pas seulement des paramètres intrinsèques du composite mais également de la géométrie du film polymère, des propriétés mécaniques et électriques. En outre, l'ajout de la particule PZT s'est extrêmement intéressant. Comme le montre le tableau 1, l'incorporation de microparticules PZT a permis une augmentation de la constante diélectrique, ce qui a conduit à une amélioration de l'efficacité de la technologie. une amélioration de la densité de puissance récupérer. Nous nous intéresserons donc à l'évaluation des performances de notre modèle en comparant les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales en fonction de la variation des différents paramètres mécaniques et du pourcentage de PZT où un bon accord a été trouvé.

Pour répondre à cet objectif, nous avons pris en considération les contributions des deux effets d'électrostriction et piézoélectrique dans les puissances électriques récupérer par les composites PU/PZT.

Matériau	$\epsilon_r$	M31	Y(MPa)	A(mm)	e( $\mu\text{m}$ )
<b>PU-33%PZT</b>	23.8	$1.508 \cdot 10^{-18}$	209	640	50
<b>PU-37%PZT</b>	27.03	$1.508 \cdot 10^{-18}$	285.95	640	50
<b>PU-41%PZT</b>	28.75	$1.508 \cdot 10^{-18}$	331.23	640	50

**Tableau III-2** : Paramètres théoriques du composite PU-PZT

Les données théoriques illustrées dans le tableau ci-dessous montrent les paramètres théoriques du composite PU/PZT avec des différentes fractions volumiques, et la simulation de ces paramètres nous a donné les résultats suivants :



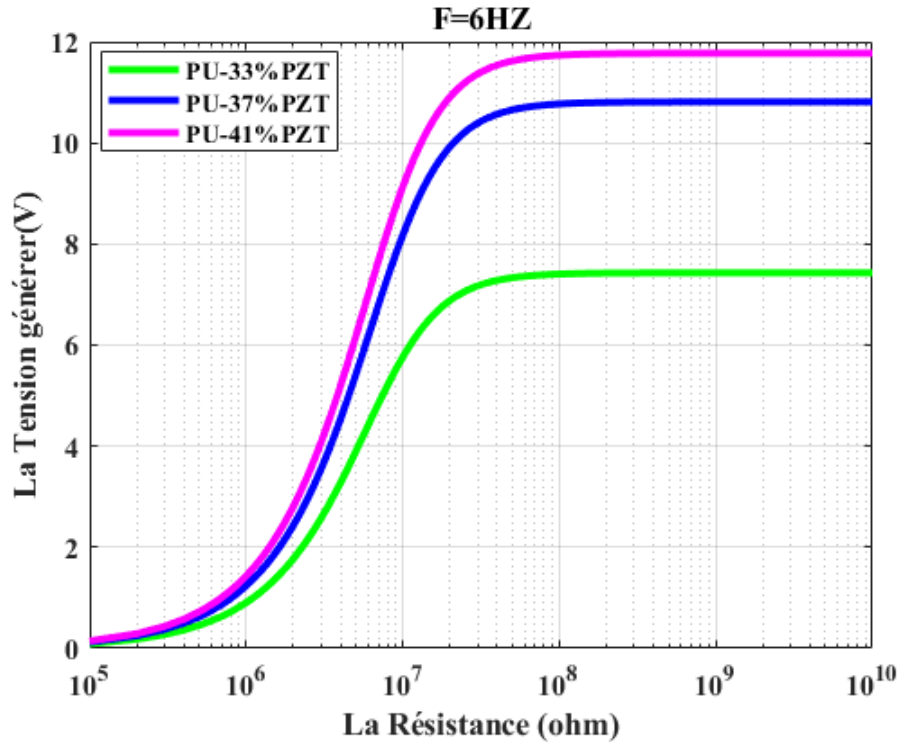


Figure III-4 : La Tension générée à partir des composites PU-PZT avec différents pourcentages et  $S=0.6\%$

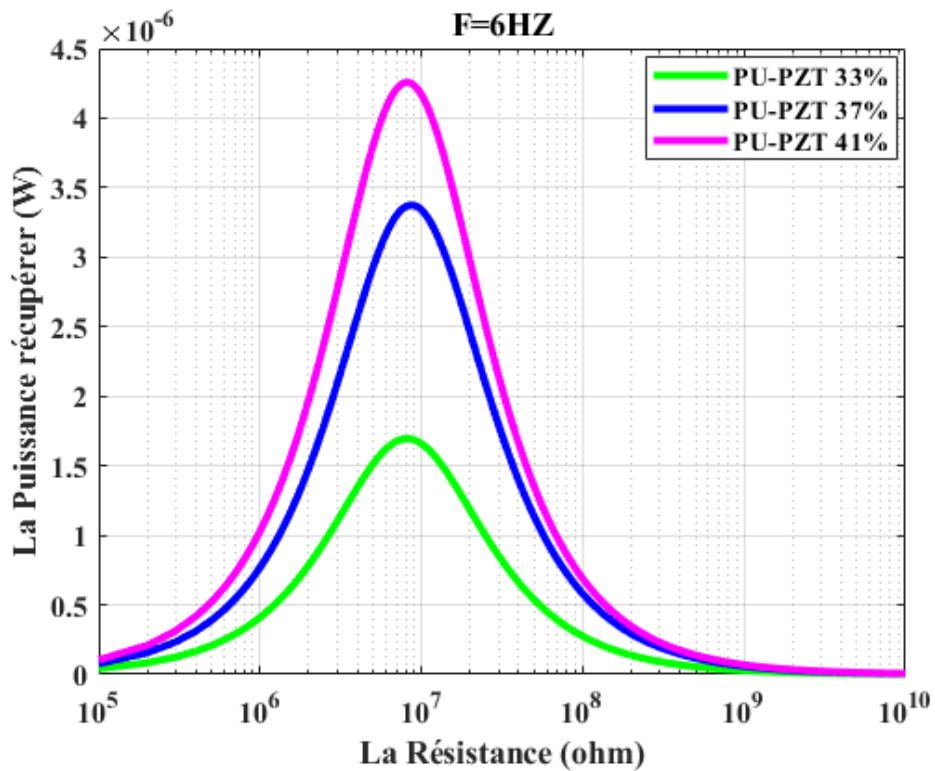


Figure III-5 : La Puissance récupérée à partir des composites PU-PZT avec différents pourcentages et  $S=0.6\%$

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

### **Commentaire :**

Les résultats obtenus à partir du modèle mathématique pour le composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  et une fréquence  $F=6\text{HZ}$  sont montrés dans les figures (III.4) qui est la tension générée par rapport à la variation de la charge et la figure (III.5) qui représente le graphe de la puissance récupérée

- La tension générée par un composite PU33%PZT atteint une valeur de 7.8V sur un intervalle supérieur à  $10^7$  (Ohm), on remarque que la tension augmente avec l'augmentation du pourcentage PZT ajouté, elle atteint 10.5V pour 37% PZT et 11.9V pour 41% PZT sur le même intervalle de la résistance
- La simulation nous a permis aussi de prédire la puissance récupérée par ce composite comme montrent les figures (III.5) on remarque l'augmentation de la puissance jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale  $4.5 \cdot 10^{-6}$  lorsque on ajoute 41% PZT sur le même intervalle de la résistance  $>10^6$

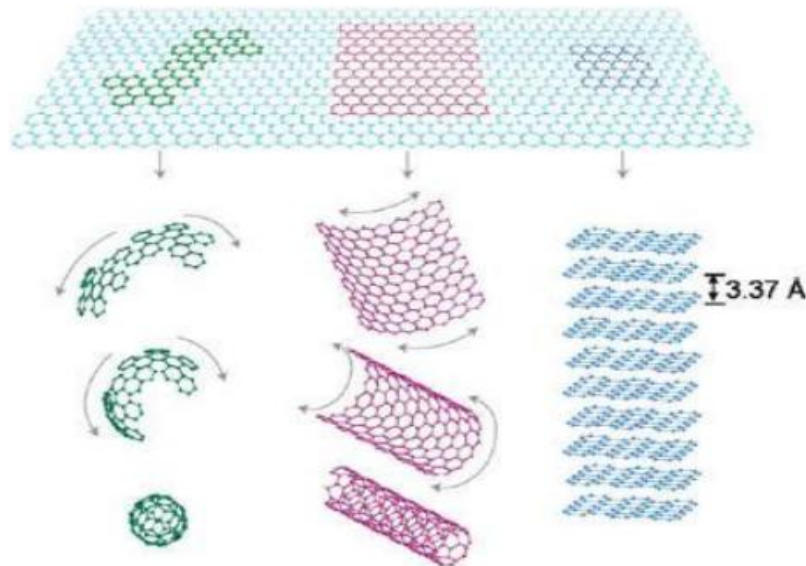
### **V. Histoire et propriétés du graphène :**

#### ***V.1. Histoire et découverte du graphène :***

Le graphène est une couche à l'échelle atomique, un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone  $sp^2$  disposés en une structure en nid d'abeilles (Figure III.6). Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitiques à différentes dimensionnalités [52]. Par exemple, le graphite (allotropie de carbone de 3 D) est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées par une distance de  $3,4 \text{ \AA}$  (Figure III.6). Le fullerène (allotropie de carbone de 0 D) peut être envisagé pour être fait en enveloppant une section de feuillet de graphène. Les nanotubes de carbone (NTC) et les nano rubans (allotropies de carbone de 1 D) peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène. En réalité ces allotropies de carbone, à l'exception des nano rubans, ne sont pas synthétisées à partir de graphène. Le graphite est un matériau naturel, il a été premièrement découvert dans un gisement près de Borrowdale [53], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé 4000 ans avant cette date [55]. Les nanotubes de carbone ont été premièrement synthétisés en 1991 [54] suite à la découverte du fullerène en 1985 [56]. En 1940, il a été établi théoriquement que le graphène est le bloc de construction (par empilement) de graphite [57]. En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester a réussi à réaliser expérimentalement une seule couche de graphène dans une expérience de table simple,

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

lorsque le graphène a été séparée à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [58]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte.



*Figure III.6 Le graphène c'est le bloc de construction*

### **V.2. Propriétés du graphène :**

Avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, le graphène est le matériau le plus résistant mécaniquement [59]. Il a une conductivité thermique de 5000 W/(m.K), qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées reportés pour les nanotubes de carbones à simple-parois (SWNT) [60]. En outre, le graphène présente une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [61], et contrairement aux NTC, la chiralité n'est pas un facteur dans sa conductivité électrique. Aussi, le graphène a une forte surface spécifique (la valeur mesurée théoriquement est 2600 m<sup>2</sup>/g) et une grande imperméabilité aux gaz [62]. Les propriétés les plus importants d'un nano feuillet de graphène sont résumées dans le Tableau III.2.

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D [4]
Module de Young	~1 (TPa) [11]
Résistance mécanique	~130 (MPa) [11]
Conductivité thermique	5. 10 <sup>3</sup> W/(m.K) [12]
Mobilité des charges	~2.10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) [15]
Conductivité électrique	6.10 <sup>3</sup> (S/cm) [13]
Surface spécifique	2600 (m <sup>2</sup> /g) [16]
Perméabilité aux gaz	Imperméable [14]

**Tableau III.2** : Les propriétés principales d'un nano feuillet de graphène

### V.3.Composite PU-PZT/Graphène :

On a ajouté un pourcentage des nanographene pour avoir un nouveau nano composite de haute performance structurale.

Matériau	$\epsilon_r$	M31	Y(MPa)	A(mm)	e( $\mu\text{m}$ )
PU-PZT- Graphène	10	1,508 <sup>e-18</sup>	381	640	50

**Tableau III.3** : Paramètres théoriques du composite PU-PZT-Graphène

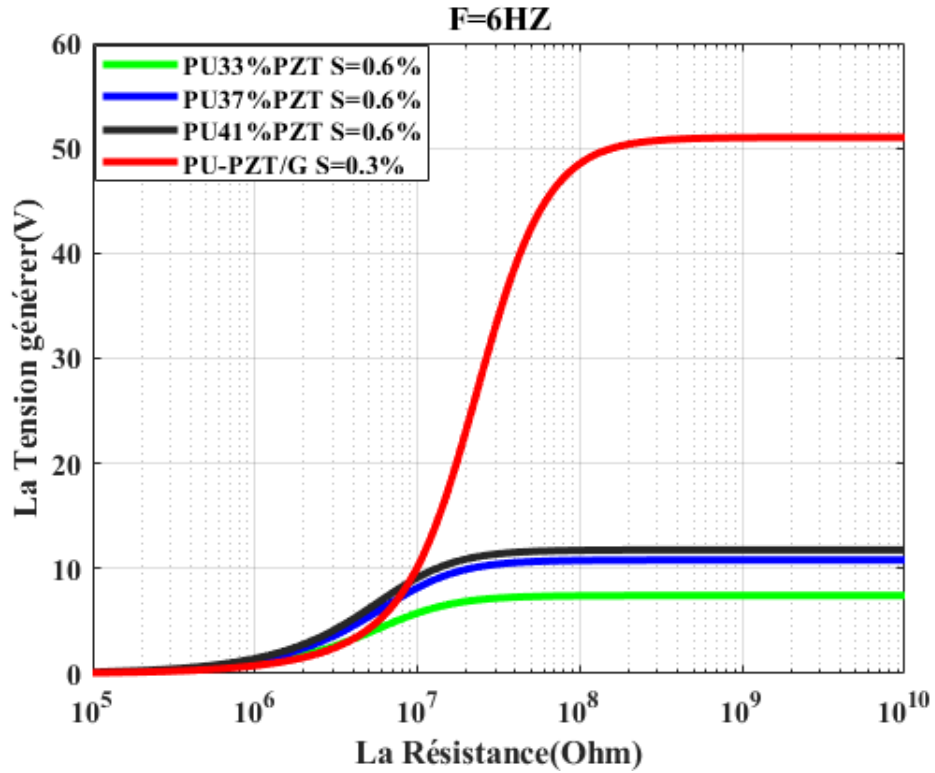


Figure III .7 : La Tension générer à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec S=0.6% Et S=0.3%

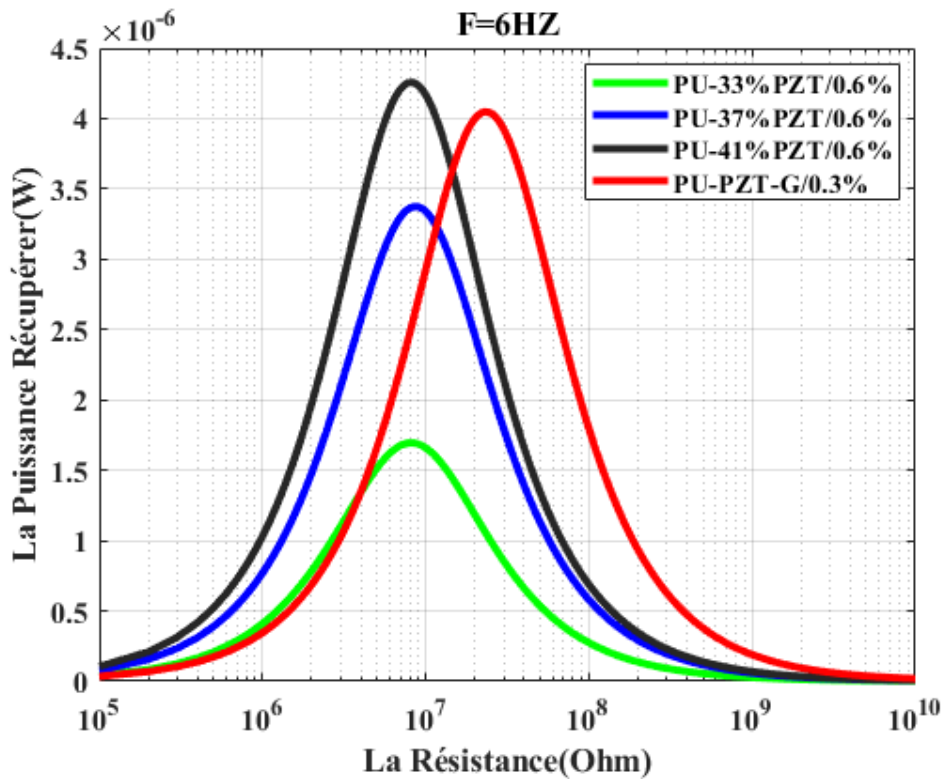


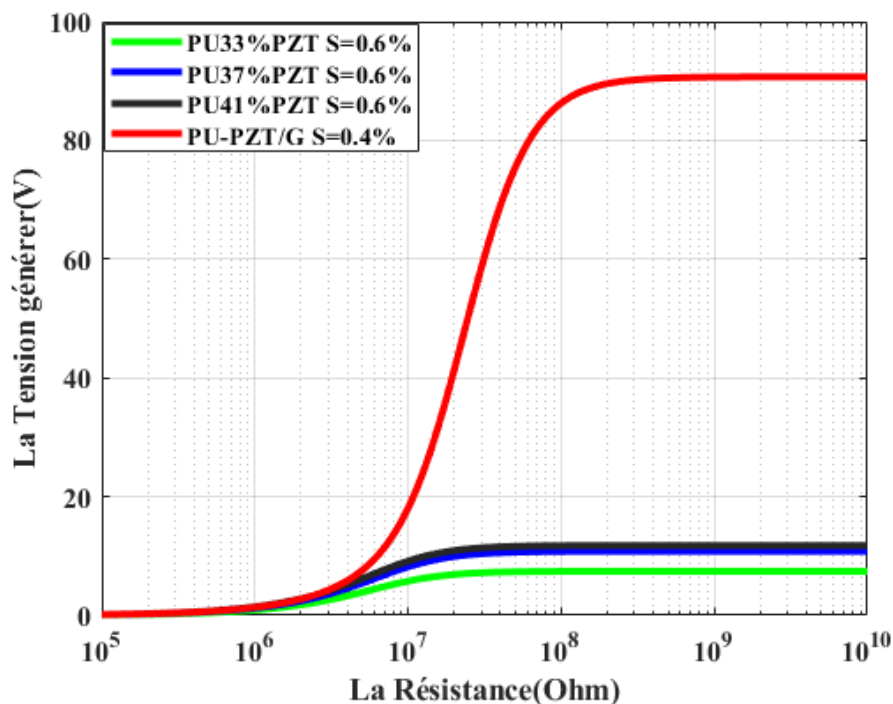
Figure III .8 : La puissance récupérer à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec S=0.6% Et S=0.3%

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

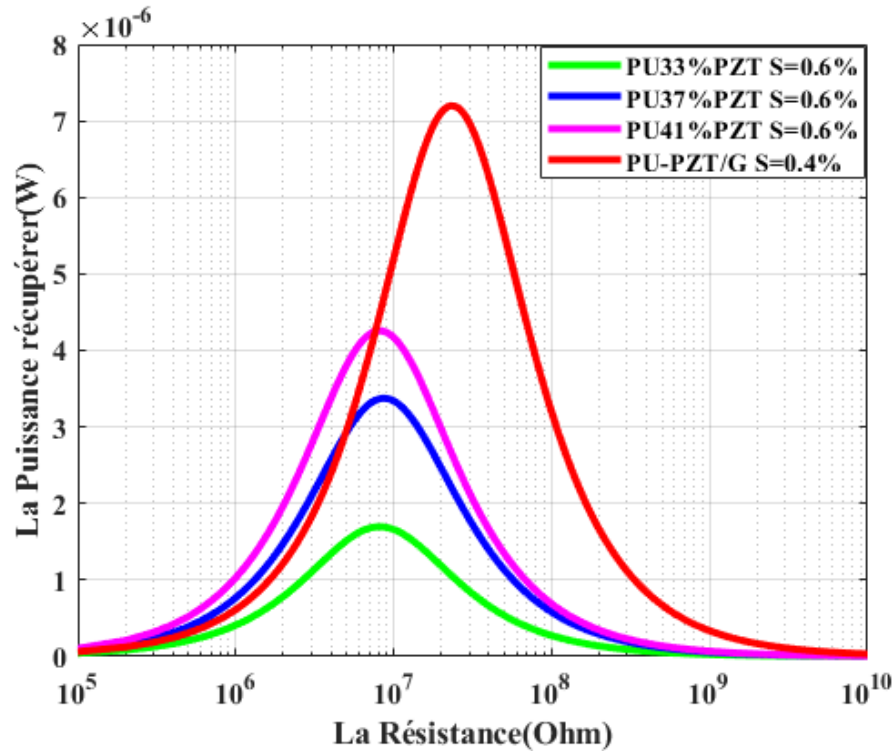
### Commentaire :

Les figures (III.7) et (III.8) montrent la comparaison la tension générée et la puissance récupérée à partir de deux différents composites PU-PZT avec plusieurs pourcentages de PZT et le composite PU-PZT /Graphène avec  $S=0.6\%$  et  $S=0.3\%$  respectivement

- Dans la figure (III.7) qui représente la tension générée, dans l'intervalle  $R \in [10^5, 10^7]$  on remarque que la tension dominée est celle du composite PU-PZT avec des valeurs entre  $U \in [0, 10[$ , au point  $R=10^7 \text{ Ohm}$  les tensions sont égales  $U=10 \text{ V}$ , À partir de  $R > 10^7$  La tension du composite PU-PZT se stabilise  $U=6.8 \text{ V}$  (PU33%PZT),  $U=10.5 \text{ V}$  (PU37%PZT) et  $U=12 \text{ V}$  (PU41%PZT), Par contre la tension de celle du graphène augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale  $U=50 \text{ V}$  lorsque  $R > 10^8$
- Dans la figure (III.8) qui représente la puissance récupérée, on remarque que dans l'intervalle  $R \in [10^5, 10^7] \text{ Ohm}$  la puissance dominée est celle du PU-PZT avec une valeur de  $P \in [0, 4.3] \mu \text{ W}$ , Au point  $R=10^7 \text{ Ohm}$  la puissance de ce dernier se stabilise avec une valeur de  $P=1.65 \mu \text{ W}$  (PU33%PZT),  $P=3.4 \mu \text{ W}$  (PU37%PZT) et  $P=4.3 \mu \text{ W}$  (PU41%PZT), Par contre la puissance du composite à base de graphène augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale  $P=4.1 \mu \text{ W}$  lorsque  $R > 10^7$



**Figure III .9:** La Tension générée à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.4\%$



**Figure III .10 :** La puissance récupérer à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec S=0.6% Et S=0.4%

**Commentaire :**

Les figures (III.9) et (III.10) montrent la comparaison la tension générée et la puissance récupérer à partir de deux différentes composite PU-PZT avec plusieurs pourcentage de PZT et le composite PU-PZT /Graphène avec S=0.6% et S=0.4% respectivement

- Dans la figure (III.7) qui représentent la tension générée , dans l'intervalle  $R \in [10^5, 10^7]$  on remarque que la tension dominé est celle du composite PU-PZT avec des valeurs entre  $U \in [0, 10[$ , au point  $R = 10^7 \text{ Ohm}$  les tension sont égale  $U = 10 \text{ V}$  , A partir de  $R > 10^7$  La tension du composite Pu-PZT se stabilise  $U = 6.8 \text{ V (PU33\%PZT)}$ ,  $U = 10.5 \text{ V (PU37\%PZT)}$  et  $U = 12 \text{ V (PU41\%PZT)}$  , Par contre la tension de celle du graphène augmente jusqu'à ce qu'elle sa valeur maximale  $U = 90 \text{ V}$  lorsque  $R > 10^8$
- Dans la figure(III.8) qui représente la puissance récupérer , on remarque que dans l'intervalle  $R \in [10^5, 10^7] \text{ Ohm}$  la puissance dominé est celle du PU-PZT avec une valeur de  $P \in [0, 4.3] \mu \text{ W}$  , Au point  $R = 10^7 \text{ Ohm}$  la puissance de ce dernier ce stabilise avec une valeur de  $P = 1.65 \mu \text{ W (PU33\%PZT)}$ ,  $P = 3.4 \mu \text{ W (PU37\%PZT)}$  et

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

$P=4.3\mu\text{W}$ (PU41%PZT), Par contre la puissance du composite a base du graphène augmente jusqu'à ce qu'elle attient sa valeur maximale  $P=7.2\mu\text{W}$  lorsque  $R>10^7$

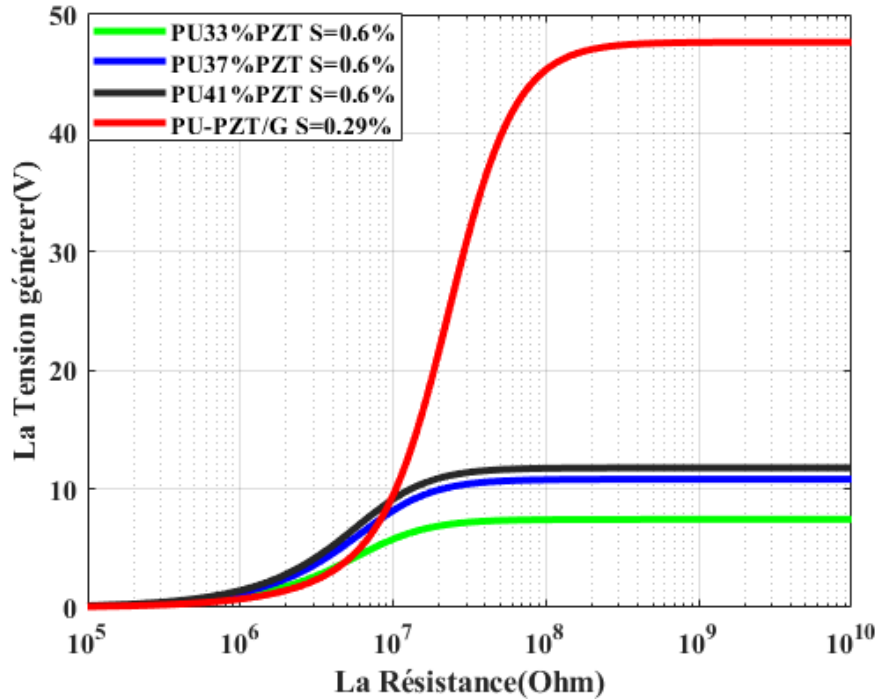
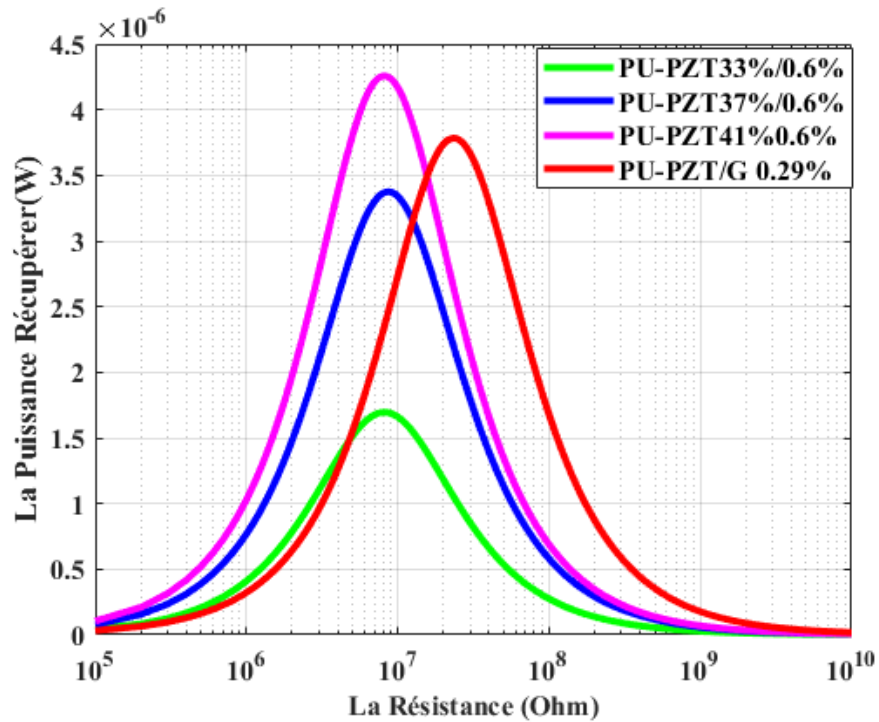


Figure III .11 : La Tension générer à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec  $S=0.6\%$  Et  $S=0.29\%$





## Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite

**Figure III .12:** La puissance récupérer à partir du composite PU-PZT-Graphène Et du composite PU-PZT avec S=0.6% Et S=0.29%

### Commentaire :

Les figures (III.11) et (III.12) montrent la comparaison la tension générée et la puissance récupérée à partir de deux différents composites PU-PZT avec plusieurs pourcentages de PZT et le composite PU-PZT /Graphène avec S=0.6% et S=0.29% respectivement

- Dans la figure (III.7) qui représente la tension générée, dans l'intervalle  $R \in [10^5, 10^7]$  on remarque que la tension dominée est celle du composite PU-PZT avec des valeurs entre  $U \in [0, 10]$ , au point  $R=10^7 \text{ Ohm}$  les tensions sont égales  $U=10 \text{ V}$ , à partir de  $R > 10^7$  la tension du composite PU-PZT se stabilise  $U=6.8 \text{ V (PU33\%PZT)}$ ,  $U=10.5 \text{ V (PU37\%PZT)}$  et  $U=12 \text{ V (PU41\%PZT)}$ , Par contre la tension de celle du graphène augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale  $U=59 \text{ V}$  lorsque  $R > 10^8$
- Dans la figure (III.8) qui représente la puissance récupérée, on remarque que dans l'intervalle  $R \in [10^5, 10^7] \text{ Ohm}$  la puissance dominée est celle du PU-PZT avec une valeur de  $P \in [0, 4.3] \mu \text{W}$ , Au point  $R=10^7 \text{ Ohm}$  la puissance de ce dernier se stabilise avec une valeur de  $P=1.65 \mu \text{W (PU33\%PZT)}$ ,  $P=3.4 \mu \text{W (PU37\%PZT)}$  et  $P=4.3 \mu \text{W (PU41\%PZT)}$ , Par contre la puissance du composite à base de graphène augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale  $P=3.8 \mu \text{W}$  lorsque  $R > 10^7$

### **V.I. Conclusion :**

Pour remédier à la fragilité des céramiques piézoélectriques, et afin de les adapter aux applications qui demandent plus de flexibilité, nous avons développé des composites à base de polymère PU chargé de grains de céramique de PZT à différentes fractions volumiques.

Effectivement, le module de Young du composite est évidemment beaucoup plus faible que celui du PZT propre, mais également plus grand que celui du polymère. Pour cette raison nous n'avons pas dépassé un pourcentage de 41% de PZT dans la matrice, ce qui a permis de garder la flexibilité du matériau. Suite à la caractérisation des différents composites la quantité de PZT ajoutée est un paramètre primordial pour la récupération d'énergie ; plus celle-ci est grande, plus la puissance récupérée est grande. En effet à un pourcentage élevé des charges piézoélectriques dans le composite, les paramètres intrinsèques s'améliorent,

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un nano composite**

---

notamment le coefficient de piézoélectricité et la constante diélectrique. Par ailleurs, le composite à base de polyuréthane chargé de 41% de PZT donne les meilleures puissances récupérées pour nos matériaux. L'influence de l'incorporation de charge piézoélectrique est clairement mise en évidence. Par contre, d'autres paramètres Intrinsèques du matériau rentrent en compte dans la conversion mécano-électrique, notamment le module d'Young qui freine la limite d'élasticité du matériau.

Puis on a ajouté le nanographene à ce dernier comme un matériau de renforcement multifonctionnel qui a amélioré les propriétés physicochimique des matrices polymères (Mécanique, Thermique, Electrique).

On a conclu que le composite a base du graphène ne nécessite pas une grande déformation pour générer une quantité d'énergies considérables.

## Conclusion général et perspectives

---

### Conclusion général et perspectives :

L'objectif général de ce travail de fin d'étude concernant la conception d'un nouveau matériau composite piézoélectrique. Le but était de combiner les caractéristiques piézoélectrique et élastique afin de pouvoir adapter un composite à des applications qui nécessitent pas une grande déformation. L'application de ces matériaux dans le domaine de la récupération d'énergie à partir des sources mécaniques.

L'état de l'art présenter sur les différentes familles des polymères, des céramiques et des composites piézoélectriques ainsi leurs propriétés a permis de faire le bon choix des matériaux utiliser pour la fabrication du composite.

En effet, les charges choisis sont connues comme étant des céramiques ayant le plus grand coefficient de piézoélectricité.

La matrice polyuréthane était choisi d'une part pour sa grande flexibilité et d'autre part pour son effet électro\_actif cela permettra de profiter de l'effet piézoélectrique inverse des deux composants formant le composite.

Ces caractéristiques nous ont permis de comprendre le fonctionnement de tels composites et aussi les variations possibles de ses constantes intrinsèques en fonction des paramètres extérieurs tels que la fréquence et la déformation.

La simulation des paramètres théoriques ont été réalisé pour différentes composites (PU-33%PZT, PU-37%PZT, PU-41%PZT) une augmentation de la tension générer et la puissance récupérer a été observer lorsque le pourcentage des charges PZT augmente dans le composite. Mes résultats obtenus ont montré une amélioration de la caractéristique diélectrique et piézoélectrique lors d'augmentation des charges PZT ajouté

Dans la dernière partie et pour améliorer les propriétés électromécaniques des composites PU-PZT on a ajouté des nano charges de graphène qui a permis une grande amélioration de la capacité intrinsèque du matériau, à partir de la simulation numérique de ce dernier on a conclus que le nouveau composite ne nécessite pas une grande déformation pour générer une quantité d'énergies considérables.

D'autre part, le travail à venir consistera au développement et la réalisation des circuits de transfert et de stockage d'énergie récupérée par les matériaux fabriqués afin de minimiser les pertes électriques et mécaniques, et par la suite augmenter la conversion électromécanique dans des conditions optimales.

En particulier lors de l'usage de sources d'énergie renouvelables. Ces systèmes permettent de diversifier les sources (électrostriction et piézoélectricité) afin de bénéficier de chacune

## **Conclusion général et perspectives**

---

d'entre elles en respectant leurs propres caractéristiques, ce qui permet de récolter plus d'énergie. Par conséquent, la réalisation des nouvelles configurations alimentées par plusieurs sources d'énergie sera une nécessité afin d'obtenir un meilleur bilan énergétique.

Finalement, selon le caractère émergent des composites électro-actifs, la recherche de nouveaux types des charges ainsi que des nanoparticules conductrices à incorporer seront envisagés tout en respectant leurs compatibilités dans le but d'améliorer les propriétés de conversion électromécanique de nos matériaux.

**Bibliographie :**

- [1] BERTHLOT J.M, Matériaux composites – Comportement mécanique et Analyse des structures.  
Tec&Doc Eds. Paris 1999
- [2] BAKER A.A. Advances in bonded composite repair of metallic aircraft structures Volume 2, Editors: Defence Science and Technology Organisation.
- [3] Patoor E. et Berveiller M., Technologie des alliages à mémoire de forme, comportement mécanique et mise en œuvre, Paris: Hermès, 1994
- [4] B. Nogarède, Machines tournantes, principe et constitution, Techniques de l'ingénieur, vol. D3411, 2001
- [5] B. Clephas, Adaptronics and smart structures, Hartmut Janocha éditeur, Springer-Verlag, chap. 6.2 : piezoelectric actuator, 1999.
- [6] J. Salenson, Motorisations piézoélectriques à fonctionnement quasi-résonant ou quasi-statique : analyse des contraintes d'alimentation et expérimentation de structures innovantes, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2000.
- [7] V. Monturet, Conception optimale des actionneurs piézoélectriques à l'aide d'une méthodologie de type « problème inverse » - Application au cas des actionneurs répartis, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2002.
- [8] F. Claeysen, R. L. Letty, N. Lhermet, F. Barillot, H. Fabbro et T. Maillard, Actionneurs piezoélectriques pour du positionnement précis et rapide, dans 2e colloque sur les matériaux électroactif et leurs applications en génie électrique (MAGELEC), pp. 157-162, Toulouse, 2001.
- [9] G. Fournet, Electromagnétisme à partir des équations locales, Masson, 1985.
- [10] B. Estibals, J. L. Sanchez, C. Alonso, H. Camon, J. P. Laur, « Vers l'intégration de convertisseurs pour l'alimentation des microsystemes ». Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systemes (LAAS-CNRS).
- [11] K.Moussa, « Elaboration des modèles mathématiques pour l'étude de la Dégradation du polyéthylène dans les câbles d'énergie électrique ». Thèse de Magister de Institut de l'Electrotechnique, UFAS, 1995.
- [12] P. Gaucher, « Microsysteme et matériaux piézoélectrique », article au Laboratoire Central de Recherches du groupe THALES, 2002
- [13] Paolo Colombo. Polymer-Derived Ceramics : 40 Years of Research and Innovation in

## Bibliographie

Advanced Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2010, 93, 1805–1837.

[14] L. Lebrun, D. Guyomar, B. Guiffard, P-J : Cottinet, C. Putson. Sensors and actuators A 153 (2009) 251-257.

[15] José Oscar Mur Miranda : Electrostatic Vibration-to-Electric Energy Conversion. PhD thesis. 2004.

[16] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba, &quot;High-field deformation of Elastomeric dielectrics for actuators,&quot; Materials Science and Engineering, vol. 11, pp. 89-100, 2000.

[17] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, &quot;High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%,&quot; Science, vol. 287, pp. 836-839, 2000.

[18] P. Heuillet and L. Dugautier, Modélisation du comportement hyperélastique des élastomères compacts, Génie mécanique des caoutchoucs ed : APOLLOR, 1997.

[19] E. Laine, &quot;Lois de comportement isotropes non-linéaires en grandes transformations Application aux caoutchoucs,&quot; Université de Poitiers, 1998.

[20] F. T. Wall, &quot;Statistical thermodynamics of rubber,&quot; Journal of Chemical Physics, vol. 10, pp. 485–489, 1942.

[21] L. R. G. Treloar, The physics of rubber elasticity: Oxford, G.B. : Clarendon Press, 1975.

[22] I. M. Ward and D. W. Hadley, An introduction to the mechanical properties of solid polymers : Wiley, Chichester, 1993.

[23] Q. M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene) copolymer. Science vol. 280, 1998.

[24] Y. Bar-Cohen. Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality,

## Bibliographie

potential, and challeng.

[25] Y. Bar-Cohen. Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality, potential, and challenges. SPIE Press, 2001.es. SPIE Press, 2001.

[26] Y. Bar-Cohen&quot;Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality, potential, and challenges&quot;SPIE Press, 2001.

[27] H. Frayssignes, Etude des effets non linéaires et des pertes dans les moteurs ultrasonores,

Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 9 novembre 2001, pp. 18-20.

[28] A. M. Vinogradov, V. H. Schmidt, G. F. Tuthill and G. W. Bohannan, Damping and electromechanical energy losses in the piezoelectric polymer PVDF, *Mechanics of Materials*, 36 (2004) 1007-1016.

[29] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydi, Q. Pei and S. Chiba, High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators, *Materials Science and Engineering C*, 11 (2000) 89 100.

[30] <http://gsc11.cemif.univ-evry.fr> (figure 2.4).

[31] Y. OSADA and J. GONG, &quot;Stimuli-responsive polymer gels and their application to Chemomechanical systems,&quot; *Progress in polymer science*, vol. 18, pp. 187-226, 1993.

[32] Y. Bar-Cohen, S. Leary, A. Yavrouian, K. Oguro, S. Tadokoro, J. Harrison, J. Smith, and J. Su, &quot;Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary Mechanisms,&quot;

presented at International Symposium on Smart Structures and Materials, 2000.

[33] M. Shahinpoor, &quot;Conceptual Design, Kinematics and Dynamics of Swimming RobotSict

## Bibliographie

Structures using Ionic Polymeric Gels muscle,&quot; Smart Materials and Structures, vol. 1, pp. 91-94, 1992.

[34] Q. M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior

In electron-irradiated poly (vinylidene fluoridetrifluoroethylene) copolymer. Science vol. 280,1998.

[35] E. Smela, &quot;Microfabrication of PPy microactuators and other conjugated polymer devices,&quot; Journal of Micromechanical Microengineering, vol. 9, pp. 1-18, 1999.

[36] Y. Lid, L. Oh, S. Fanning, B. Shapiro, and E. Smela, &quot;Fabrication of folding microstructures actuated by polypyrrole/gold bilayer,&quot; presented at The 12th international Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, 2003.

[37] S.H. Foulger, Electrical properties of composite in the vicinity of the percolation threshold, J.Appl Polym. Sci., 72, 1573, 1999.

[38] Hari Singh Nalwa, Ferroelectric polymers chemistry, physics and Applications, (Marcel Dekker, Inc. 1995).

[39] Bret P. Neese, The multifunctional properties of PVDF-based Polymers, PhD Thesis, The Pennsylvania State University .2009.

[40] R.E.Tenhorst H.G.Scholten, J.G.Schuhmann. Urethane polyether prepolymers and foams. influence of chemical and physical variables on reaction behavior. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 5(3) :395–400, 1960.

[41] C.L.Mehlretter F.H.Otey, B.L.Zagoren. Rigid urethane foams from glycoside polyethers. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 2(4) :256–259, 1963

[42] J.Ferguson Z.S.Petrovic. Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*, 16(5) :695–836, 1991.



## Bibliographie

- [43] H.A.Sodano S.R.Anton. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). *Smart materials and Structures*, 16(3) :R1, 2007.
- [44] G.Park H.A.Sodano, D.J.Inman. A review of power harvesting from vibration using piezoelectric materials. *Shock and Vibration Digest*, 36(3) :197–206, 2004.
- [45] C.K Soh S.Bhalla. Structural health monitoring by piezo-impedance transducers. i :Modeling. *Journal of Aerospace Engineering*, 17(4) :154–165, 2004.
- [46] Y.W.Wong F.G.Shin K.S.Lam, Y.Zhou. Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites. *Journal of applied physics*, 97(10) :104112, 2005.
- [47] Y.K.Chen M.L.Green-P.JHarris S.C.Tsang K.L.Lu, R.M.Lago. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6) :814–816, 1996.
- [48] M.F.Islam J.MKikkawa-A.G.Yodh M.B.Bryning, D.E.Milkie. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*, 87(16) :161909, 2005.
- [49] M.Moniruzzaman P.R.Sundararajan, S.Singh. Surfactant-induced crystallization of polycarbonate. *Macromolecules*, 37(26) :10208–10211, 2004.
- [50] M.Elbaum M.Schick L.A.Wilen, J.S.Wettlaufer. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice. *Physical Review B*, 52(16) :12426, 1995.
- [51] E.Fukada T.Furukawa, K.Fujino. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and pzt ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15(11) :2119, 1976.
- [52] . A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Mater.* (2007); **vol. 6**: p. 183.
- [53] A. Lax, R. Maxwell. *Natl. Trust Ann. Archaeol. Rev.* (1998-1999), 18.
- [54] S. S. Weinberg. *The Stone Age in the Aegean, 10th ed.*; Cambridge University Press: Cambridge (2007); **vol. 1**.
- [55] S. Iijima. *Nature* (1991); **vol. 354**: p. 56.
- [56] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. *Nature* (1985); **vol. 318**: p. 162.
- [57] P. R.Wallace. *Phys Rev* (1947); **vol. 71**: p. 622.

## Bibliographie

[58] . K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. *Science* (2004); **vol. 306**: p. 666.

[59] . C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science* (2008); **vol. 321**: p. 385.

[60] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 902.

[61] . X. Du, I. Skachko, A. Barker et al. *Nature Nanotechnol.* (2008); **vol. 3**: p. 491

[62] . J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 2458.

## Bibliographie