Fibres de carbone et matériaux composites

Pierre Delhaes et Pierre Olry

Résumé Les différents types de fibres de carbone produites industriellement ou au laboratoire sont présentés. Ces fibres issues de divers précurseurs sont ensuite classées en fonction de leurs propriétés physiques. Dans la seconde partie de cet article, les propriétés interfaciales de ces fibres sont analysées en considérant leur adhésion et les traitements de surface qui permettent de contrôler le comportement des composites élaborés.

Mots-clés Fibres de carbone, module d'élasticité, interface fibre-matrice, adhésion, traitement de surface.

AbstractCarbon fibers and composite materials
The different types of carbon fibers produced on either an industrial or a pilot scale are reviewed; then these
fibers, issued from several precursors, are classified according to their physical properties. In a second part,
the interfacial properties are analyzed considering their adhesion properties and surface treatments
necessary to control the final composite achievement.KeywordsCarbon fibers, elasticity modulus, fiber-matrix interface, adhesion, surface treatments.

e concept de matériau composite répondant à une sollicitation mécanique soulève deux questions fondamentales : d'une part la nature fibreuse du renfort, et d'autre part son interaction physique et chimique avec la matrice sélectionnée. Le choix d'un filament présentant une grande anisotropie de forme correspond à une optimisation opérationnelle que l'on trouve déjà dans les milieux naturels. En effet, aussi bien le fil de soie dans le domaine animal, que les fibres de cellulose, constituant des composites bois et papiers, dans le domaine végétal, sont des exemples significatifs. Leurs remarquables propriétés mécaniques sont essentiellement dues à plusieurs facteurs allant de l'échelle moléculaire des chaînes polymères orientées vers des structures hiérarchisées complexes à base de fibrilles. Cette observation a conduit les chercheurs à tenter de réaliser des matériaux artificiels en s'en inspirant par biomimétisme [1].

Une approche historique des fibres de carbone montre qu'elles n'étaient pas très connues il y a une quarantaine d'années alors que plusieurs autres formes de carbones graphitiques, massives ou pulvérulentes, étaient déjà largement utilisées [2]. Les premiers travaux pour réaliser des fibres de carbone avec des caractéristiques thermomécaniques prometteuses sont inspirés de fibres naturelles ex-cellulose, ou synthétiques ex-polyacrylonitrile (PAN), transformées par traitement thermique contrôlé [3]. L'intérêt majeur des fibres de carbone a été de présenter d'excellentes propriétés mécaniques avec une valeur élevée du module de Young (E) défini comme la force de traction par unité de surface divisée par l'allongement relatif sous la contrainte. En effet, la résistance à la fracture provient à l'échelle moléculaire de la rupture des liaisons chimiques covalentes dans un plan de graphène; l'énergie de liaison entre deux atomes de carbone étant élevée, celle-ci peut s'allonger de 10 ou 20 % avant de rompre et présenter une résistance à la traction importante [4]. De plus, un plan de graphène idéal est un genre de macromolécule bidimensionnelle qui va s'orienter préférentiellement le long de l'axe de la fibre ; son développement et son organisation vont conditionner une texture, paramètre déterminant lié au type de précurseur et aux conditions de fabrication [5].

Le choix du type de filament est prépondérant, son diamètre et sa forme pouvant varier de l'échelle nanométrique (les nanotubes de carbone) à l'échelle micrométrique plus classique pour former ensuite des arrangements et architectures textiles : ces notions sont résumées dans l'*encadr*é et introduites dans la première partie. Dans la deuxième partie, seront présentées les avancées concernant les différentes gammes de fibres, de plus en plus spécialisées en fonction de leur application finale. Ceci a entraîné une caractérisation physique plus sophistiquée des différentes fibres, en particulier à haute température dans les conditions opérationnelles pour des composites réfractaires. Un problème fondamental sera ensuite abordé : l'interaction fibre/matrice, en considérant l'affinité chimique et l'interaction physique entre la surface d'une fibre et celle d'une matrice en contact.

Les fibres de carbone

Présentation des grandes familles

Pour les procédés de fabrication développés ensuite, il est commode de classer les fibres de carbone en deux grandes classes : celles issues d'un précurseur à l'état condensé, liquide ou solide, et celles provenant d'un cracking en phase vapeur.

Les premières résultent des précurseurs polymères déjà cités et également des résidus à haut poids moléculaire que sont des brais de houille et de pétrole. Ils peuvent présenter une phase liquide isotrope ou bien une mésophase, sorte de phase cristal liquide dont l'apparition et la texture dépendent des conditions de pyrolyse et de carbonisation [5].

Les secondes sont issues d'une décomposition thermique d'un gaz hydrocarboné avec dépôt orienté en phase vapeur. Sous l'action d'un catalyseur métallique, des filaments de carbone de diamètres variables sont obtenus (voir

Les formes filamentaires du carbone et leur utilisation

Les fibres de carbone sont à la base des variétés de textiles artificiels comportant aussi des filaments ou fibres discontinues, des fils et des tissus¹. Leurs techniques de fabrication découlent des recherches classiques sur les fibres et tissus naturels qui ont une origine lointaine avec la création des premiers vêtements humains. Pour ce qui concerne ces matériaux carbonés, voici les principaux types de carbones filamentaires, caractérisés par un rapport d'anisotropie (longueur/diamètre) très grand, puis leurs assemblages et architectures possibles : Les filaments de carbone

Les récents travaux de recherche ont permis de réaliser des filaments de diamètre variant du nanomètre à la dizaine de microns par croissance catalytique en phase vapeur. Un simple plan atomique de graphène recourbé sur lui-même donne un nanotube monofeuillet d'environ 1 nm de diamètre ; ensuite plusieurs plans enroulés concentriquement les uns autour des autres vont fournir une morphologie idéale de nanotubes multifeuillets, il existe également d'autres morphologies de croissance plus complexes. Si les conditions de dépôt en phase vapeur sont modifiées, il est alors possible de fabriquer des filaments de diamètres plus conséquents en fonction de la couche de pyrocarbone déposée.

· Les assemblages de fibres de carbone

Les fibres fabriquées en continu à partir d'une phase condensée (ex-PAN par exemple) utilisent les techniques de filature habituelles. Ces filaments unitaires sont filés ensemble et forment des fils ou des torons qui en comprennent quelques milliers (nombre variable selon le fabriquant). A l'heure actuelle, des câbles comprenant jusqu'à 320 000 filaments sont fabriqués industriellement.

Ces fibres industrielles sont ensimées ; à la sortie du bain de fabrication, le filament est enrobé par mouillage dynamique d'une fine pellicule protectrice, en général un polymère, pour faciliter les opérations ultérieures. Dans l'industrie textile, le Tex (masse par unité de longueur) est l'unité standard de caractérisation dimensionnelle de ces fils.

Les architectures textiles

On peut assembler les fibres en nappes unidirectionnelles étalées et nappées multiaxialement. Le choix d'une architecture fibreuse est conditionné par les modes de sollicitation mécanique et la forme de la structure composite finale. La création de directions de renforcement peut se faire avec des fibres distribuées au hasard (des fibres courtes formant des mats) ou orientées dans une, deux ou les trois directions de l'espace. En général, ce sont les techniques classiques de tissage ou de tressage qui sont utilisées industriellement². Nous citerons un seul exemple basé sur une technique d'aiguillage qui permet de réaliser des plaques épaisses ou des pièces de révolution : le procédé Novoltex³, à la base de la fabrication des disques de freins d'avion en composite carbone-carbone (fabrication Messier-Bugatti du groupe Safran).

¹Tervoot T., Smith P., Pour la Science, **1999**, 266, p. 20. ²Némoz G., Fibres et textiles, *L'Act. Chim.*, mars **2002**, p. 36.
 ³Olry P., Brevets français n° 2584 106 et 2584 107, **1976**.

encadré). Leurs avantages et inconvénients résultent des principales avancées dans les procédés de fabrication, liées en particulier à la plus haute température de traitement atteinte (HTT). Pour cela, nous avons choisi des fibres types, représentatives de ces familles, présentées en coupe transverse sur la figure 1.

Les fibres ex-PAN

Depuis les premières études dans les années 60 [6], le procédé, assez complexe, a considérablement évolué, avec notamment l'emploi de co-monomères, un filage par voie humide et le contrôle des différentes étapes thermiques nécessaires [7]. A l'heure actuelle, toute une gamme de fibres ex-PAN est commercialisée. Pour l'essentiel, deux types génériques de filaments sont fabriqués, appelés à haut module de Young après traitement thermique, ou à haute résistance quand l'allongement à la rupture est plus important (voir figure 2). Les fibres continues de ce type, arrangées en fils, trames ou tissus, sont utilisées comme renforts. Cette utilisation correspond à plus de 95 % de la production mondiale qui atteindra 25 000 tonnes/an en 2005 avec une croissance annuelle de 20 % et un coût de 10 à 20 euros/kg.

• Les fibres ex-brais

Les brais naturels sont des résidus aromatiques de la distillation du pétrole ou des distillats du charbon. Leur valorisation a conduit les chercheurs à fabriquer des fibres par filage à haute température d'une phase liquide isotrope ou d'une mésophase avec un traitement thermique ultérieur [5]. Des fibres fabriquées à partir d'un brai isotrope, peu coûteuses mais peu performantes du point de vue mécanique, avaient été initialement développées aux charbonnages de France dans les années 1970. Celles réalisées à partir d'une mésophase chimiquement contrôlée présentent un module de



Figure 1 - Sections transverses de différentes fibres continues (voir tableau I). (a) : fibre ex-cellulose FC2 ; (b) : fibre ex-brai isotrope XN05 ; (c) : fibre ex-PAN Panex 33 ; (d) : fibre ex- brai mésophase P100.

Young très élevé, après graphitation vers 3 000 °C sous traction, ce qui les rapproche des propriétés du monocristal de graphite.

• Les fibres ex-cellulose

Ces fibres, historiquement les premières (à partir de l'invention de la lampe à filament de coton carbonisé par Edison en 1879), ont été très étudiées en jouant sur la matière première, des polysaccharides. Ainsi, les travaux à la



Figure 2 - Comportement mécanique de quelques variétés de fibres commerciales.

Les traits pointillés représentent les valeurs en % de l'allongement à la rupture pour différentes situations et les flèches donnent les évolutions en fonction de HTT dans une famille donnée. Les fibres Dupont, Amoco, Mitsubishi-Kasei sont de type ex-brai mésophase, et les fibres Toray-Soficar et Hercules sont ex-PAN [10].

Snecma ont permis de montrer l'importance d'adjuvants comme des composés organosiliciés avant les traitements thermiques sous traction [8]. De nouvelles fibres et tissus ont été créés pour des applications comme matériaux d'ablation ou comme fibres activées après traitement chimique adéquat.

• Les fibres vapodéposées (VGCF : « vapor grown carbon fibers »)

Ces filaments discontinus sont fabriqués par croissance catalytique en phase vapeur à partir d'un précurseur tel que le benzène ou le méthane ; des études très approfondies ont été réalisées, en particulier en France, pour contrôler les mécanismes de croissance qui peuvent conduire à des nanotubes [9]. De longueurs finies mais très graphitables, elles sont valables pour des applications particulières liées à leur grande conductivité, tant électrique que thermique.

Caractérisations physiques et structurales

D'un diamètre moyen d'une dizaine de microns, leur faible densité leur procure des caractéristiques physiques intéressantes par comparaison aux composés minéraux plus traditionnels. Plusieurs travaux ont démontré que leurs propriétés physiques sont étroitement liées à la texture transverse et à la morphologie radiale associée. La présence de rubans de graphène, leur distribution et interpénétration observées dans une section de fibre ainsi que leur orientation axiale pour en faire une texture continue en sont les paramètres structuraux fondamentaux [5, 10].

L'examen du *tableau l* conduit à remarquer que toutes les valeurs des propriétés physiques, d'origine électronique, thermique et mécanique, varient considérablement. En effet, suivant le précurseur et le procédé choisis, incluant ou pas une étape de graphitation, des changements de plusieurs ordres de grandeur sont observés. Des travaux détaillés [13] sur plusieurs séries de fibres ont démontré que ces propriétés sont reliées au développement des ensembles polyaromatiques plans constituant des cristallites.

Pour les propriétés mécaniques, le module de Young E et la résistance à la rupture α sont reliés par l'allongement relatif possible de l'ordre de 1 % seulement, notablement inférieur aux prévisions théoriques (voir *figure 2*). Comme nous l'avons indiqué, les fibres sont arbitrairement divisées en deux classes : « haute ténacité » et « haut module », mais beaucoup de comportements intermédiaires existent, rendant cette séparation obsolète.

Enfin, de grands progrès ont été réalisés ces dernières années concernant leur caractérisation physique, en particulier à haute température afin d'optimiser leur utilisation. Citons les études morphologiques par diffraction optique de type Fraunhofer qui permettent d'étudier la section des fibres et l'utilisation des nouvelles microscopies à champ proche (STM et AFM) [14] pour fournir des images de leur état de surface. L'étude de leurs caractéristiques thermiques (chaleur spécifique, diffusion thermique) et thermomécaniques (dilatation sous traction) sur des monofilaments portés *in situ* jusqu'à

Tableau I - Principales caractéristiques physiques à 295 K de différents filaments de carbone (avec la température de traitement thermique subie, HTT en °C) [11-12].

| Type de fibres de carbone | HTT | Diamètre filaments | Densité | Résistivité électrique | Conductivité thermique | E : module d'élasticité | α : résistance à la rupture |
|---|----------------|-----------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| | °C | μm | | µohms.m | W/m.K | GPa | MPa |
| Ex-PAN Zoltek (Panex33) Toray (T1000) | 1 350 1 600 | 7 5 | 1,80 1,85 | 15 14 | 20 32 | 235 300 | 3 100 6 500 |
| Ex-brai : isotrope Nippon graphite fiber (XN05) | 1 800 | 10 | 1,65 | 20 | 4 | 50 | 1 300 |
| P100 | 2 500 | 12 | 2,10 | 3 | 500 | 690 | 2 100 |
| Ex-cellulose : Snecma TC2 FC2 | 1 200 2 100 | 6,5 6,0 | 2,0* 1,6 | 50 5 | 3 nd | 35 70 | 1 200 2 100 |
| Fibres vapodéposées**: Ex-benzène | 2 700 | 10-15 | 2,0 | 10 | 1 000 | 7: | 50 |

2 500 °C ont permis de quantifier ces comportements. Enfin, des travaux en microspectroscopie Raman, technique extrêmement sensible pour caractériser ces matériaux, ont été d'un apport considérable [12].

Interfaces fibre/matrice et composites

Le transfert des sollicitations mécaniques est conditionné par l'interface fibre/matrice et par la nature de la matrice choisie qui est fonction de l'application souhaitée. Les études sur leur comportement mécanique optimal ont montré que cette liaison entre fibre et matrice doit être contrôlée pour obtenir une contrainte à la rupture satisfaisante. Nous allons d'abord examiner les problèmes fondamentaux d'interfaces pour lesquels des avancées significatives ont été accomplies ces dernières années. Schématiquement, une interface fibre/matrice dépend de deux sortes de paramètres : soit d'origine physique, essentiellement les coefficients de dilatation thermique qui peuvent être très différents et anisotropes, soit d'origine chimique, avec une réactivité de surface à contrôler et des problèmes de mouillage et d'adhésion, fondamentaux pour optimiser les interactions présentes. Nous allons décrire ces derniers en les associant aux techniques de traitement des surfaces.

Les propriétés interfaciales

Le mouillage d'une surface solide par un adsorbat et le phénomène d'adhésion entre deux solides sont régis par la nature des interactions moléculaires présentes [15]. Les différents mécanismes d'origine physique sont :

- les interactions faibles de type Van der Waals et dipolaires, à la base de la physisorption,
- les interactions électrostatiques formant une double couche ionique,
- les interactions purement mécaniques dues à la rugosité de la surface initiale et à la pénétration partielle de l'adsorbat dans les cavités accessibles (l'effet Lotus).

Il faut y ajouter les réactions avec formation de liaisons chimiques fortes qui peuvent donner une chimisorption par la formation de liaisons covalentes fournissant une grande énergie d'interaction ou des mécanismes d'interdiffusion d'espèces mobiles entre les deux surfaces avec d'éventuelles réactions.

Tous ces mécanismes peuvent agir simultanément et sont expliqués par des modèles d'adhésion plus ou moins complexes. Nous allons détailler le cas d'une surface graphitique en présence de différentes matrices, notamment des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. Un plan de graphène idéal est une surface de basse énergie, comportant une composante polaire et une autre dispersive, avec un fort caractère hydrophobe pour le mouillage [16]. Les défauts de réseau et toutes les imperfections cristallines sur les faces prismatiques, estimées par la taille des cristallites, vont donner lieu à des sites actifs et des fonctions de surface avec une augmentation de l'énergie moyenne de surface. Le concept de densité de sites actifs de surface [17] permet de quantifier le mécanisme de formation possible des liaisons covalentes.

Des travaux sur les mécanismes et modèles d'adhésion entre fibres de carbone et matrices polymères ont permis d'établir une relation entre la résistance au cisaillement interfacial (τ), mesurée par un test de fragmentation sur composite monofilamentaire, et l'énergie réversible d'adhésion [18]. Cette énergie réversible (W) est de nature physique, c'est la somme des interactions dispersives et de type donneuraccepteur électronique à l'interface.



Figure 3 - Résistance au cisaillement d'un microcomposite en fonction de l'énergie réversible d'adhésion pour trois couples fibres de carbone ex-PAN/matrices polymères : 1 et 2 avec des matrices époxy thermodurcissables, 3 avec une matrice thermoplastique PEEK (« polyether-ether-keton ») [18].

La relation τ .(Ef/Em)^{1/2} = W/ λ , présentée sur la *figure 3* pour trois séries de résultats, montre que la résistance au cisaillement normalisée par les modules d'élasticité de la fibre et de la matrice (Ef et Em) est proportionnelle à l'énergie d'adhésion thermodynamique divisée par une distance intermoléculaire caractéristique (λ) de l'ordre de 0,5 nm. Cette relation permet d'estimer les propriétés micromécaniques des composites en l'absence de liaisons chimiques de surface qui donnent un caractère irréversible au phénomène d'adhésion. Des travaux complémentaires ont montré que le transfert des contraintes peut être optimisé grâce au contrôle des sites actifs de surface et à la formation de liaisons covalentes.

Les traitements de surface

Deux grandes familles de traitements chimiques existent, par voie sèche ou par voie humide. Outre des traitements mécaniques comme l'abrasion [15], les procédés d'oxydation modifient l'état de surface et créent des fonctions chimiques spécifiques. Parmi les nombreuses études accomplies [19], nous retiendrons pour les traitements en phase gazeuse, les combustions contrôlées par l'oxygène ou les gaz oxydants et les traitements par divers plasmas réactifs. Pour les attaques par voie humide, l'utilisation d'acides ou de bases est concluante, mais il faut minimiser la perte de masse afin de ne pas détériorer les propriétés intrinsèques des fibres. Les méthodes électrochimiques (traitements d'oxydation anodique) sont également développées car elles peuvent être plus spécifiques pour sélectionner certains groupements chimiques adéquats. A côté de ces procédés de gravure, il existe aussi la possibilité d'ajouter de la matière par dépôt pour modifier l'interface, comme par exemple la croissance de « whiskers » (trichites), le dépôt de polymères par électropolymérisation ou par ensimage, ou encore une couche d'adaptation par dépôt en phase vapeur.

La tendance actuelle est de passer des modèles macroscopiques de l'adhésion à des aspects locaux, voire moléculaires, dans ce problème multiéchelles. Un exemple de faciès après rupture par décohésion entre fibre et matrice de



Figure 4 - Exemple de faciès à la rupture sous traction d'un composite fibres de carbone ex-cellulose/matrice brai de houille imprégné sous autoclave et graphité à HTT = 2 800 °C, montrant la croissance d'un « whisker » de type « Bacon », dans une fibre désorganisée (P. Olry, communication privée).

carbone est présenté sur la *figure 4* où dans une fibre ex-cellulose désorganisée, un nanofilament de type « whisker » est visible. Le développement de nouvelles techniques expérimentales permet une meilleure compréhension des phénomènes ; c'est le cas de la microscopie Raman, permettant d'analyser les contraintes interfaciales dans un carbonecarbone. A l'échelle nanométrique, les microscopies à effet tunnel ou à force atomique associées à des mesures de friction ou d'indentation sont prometteuses. En effet, l'étude des nanocomposites, nanofilaments et nanotubes de carbone dans des matrices polymères montre que le rôle des interfaces est amplifié et que leur analyse est cruciale pour améliorer les caractéristiques de ces nouveaux matériaux [20].

Conclusion

Depuis plus de trente ans, nous avons assisté à une évolution permanente des fibres de carbone. Le premier critère de choix demeure le très bon rapport performance mécanique/poids, qui est supérieur à celui des autres fibres textiles ou céramiques. Dans ce contexte, de nombreuses études fondamentales ont été menées, en France notamment, qui ont permis une caractérisation approfondie de ces fibres en liaison avec leur structure et leur texture. De plus, les études sur les propriétés interfaciales ont permis de mieux comprendre les paramètres importants de l'adhésion fibre/matrice, clés de l'optimisation de la fabrication de ces matériaux et fonction du type d'application et de matrice choisies. Enfin, le rôle de renfort structural est finalisé par des études de comportement mécanique à la rupture, sujet qui n'a pas été abordé ici.

Ainsi, de nouveaux développements voient le jour dans le domaine des matériaux de structure pour lesquels les aspects durabilité et environnement sont de plus en plus pris en compte. Un autre aspect est une utilisation plus fonctionnelle des fibres entrant dans les protections plastiques conductrices ou adsorbantes qui ouvrent de nouvelles voies pour l'emploi des nanofilaments de carbone.

Références

- 1] Mann S., Biomimetic Materials Chemistry, VCH, 1996.
- Les Carbones vol. I et II, ouvrage collectif du Groupe Français d'Étude des Carbones, Masson, Paris, **1963** et **1965**.
 Bacon R., *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker (ed),
- [3] Bacon R., Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker (ed), Marcel Dekker, New York, **1973**, 9, p. 1-102.
 [4] Salvetat-Delmotte J.-P., Rubio A., Mechanical properties of
- [4] Salvetat-Delmotte J.-P., Rubio A., Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners, *Carbon*, 2002, 40, p. 1729.
- [5] Oberlin A., Bonnamy S., Lafdi K., Carbon Fibers (3rd ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 2, p. 85-159.
- [6] Watt W., Johnson W., High temperature resistant fibers form organic polymers, J. Preston (ed), *Appl. Polymer Symp.*, **1969**, 9, p. 229.
- [7] Eddie D., Fibers and composites, series World of Carbon, P. Delhaes (ed), Taylor et Françis, Londres, 2003, chap. 2, p. 24.
- [8] Plaisantin H., Étude de la carbonisation de fibres cellulosiques, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1999; Soumaille C., thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2004.
- [9] Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L., Morphology and cristalline order in catalytic carbons, *Carbon*, **1981**, *19*, p. 217.
 [10] Bourrat X., Sciences of Carbon Materials, H. Marsh,
- [10] Bourrat X., Sciences of Carbon Materials, H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso (eds), Publicaciones Universidad de Alicante, 2000, chap. 1, p. 1-97.
- [11] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A., Graphite fibers and filaments, Springer-Verlag, New York, 1988.
- [12] Pradère C., Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2004 ; Sauder C., Relation microstructure-propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2001.
- [13] Issi J.-P., Nysten B., Carbon Fibers (3rd ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 6, p. 371-461.
- [14] Bouchard E., Étude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1999.
- [15] Baldan A., Adhesively bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials, *J. of Materials Science*, **2004**, 39, p. 1.
- [16] Wang T.K., Donnet J.-B., Peng J.C.M., Rebouillat S., Carbon Fibers (3rd ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 4, p. 231-310.
- [17] Vix-Guterl C., Ehrburger P., Fibers and composites, série World of Carbon, 2003, chap. 9, p. 188-218.
- [18] Nardin M., Schultz J., Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites, *Composite Interfaces*, **1993**, 1, p. 177.
- [19] Peng J.C., Donnet J.-B., Wang T.K., Rebouillat S., Carbon Fibers (3rd ed), J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**, chap. 3, p. 85-160.
- [20] Pecastaings G., Delhaes P., Derré A., Saddaoui H., Carmona F., Cui S., Role of interfacial effects in carbon nanotube/epoxy nanocomposites behaviour, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **2004**, *4(7)*, p. 838.



est directeur de recherche au Centre de recherche Paul Pascal*.

Pierre Olry

est ingénieur expert émérite, consultant à la Snecma*.



P. Olry

P. Delhaes

Centre de recherche Paul Pascal, CNRS et Université Bordeaux 1, 115 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac. Courriel : delhaes@crpp-bordeaux.cnrs.fr

** Snecma Propulsion Solide, 33187 Le Haillan. Courriel : pierre.olry@neuf.fr