

Elaboration, caractérisation et vieillissement d'adhésifs conducteurs hybrides époxy / microparticules d'argent / nanotubes de carbone

Marcq Fabien

► To cite this version:

Marcq Fabien. Elaboration, caractérisation et vieillissement d'adhésifs conducteurs hybrides époxy / microparticules d'argent / nanotubes de carbone. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00723854

HAL Id: tel-00723854 https://theses.hal.science/tel-00723854

Submitted on 16 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier* **Discipline ou spécialité :** *Science et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par Fabien MARCQ

Le 9 Mars 2012

Titre :

Elaboration, caractérisation et vieillissement d'adhésifs conducteurs hybrides époxy/microparticules d'argent/nanotubes de carbone

JURY

Pr. Christophe Derail, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Examinateur

Dr. Gisèle Boiteux, Directrice de Recherche au CNRS, Université de Lyon 1, Rapporteur

Pr. Eric Devaux, Professeur à l'ENSAIT Roubaix, Rapporteur

Dr. Sophie Barrau, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1, Examinatrice

Pr. Wolfgang Bacsa, Professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, Examinateur

Pr. Christophe Laurent, Professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, Examinateur

Dr. Philippe Monfraix, Ingénieur Thales-Alenia-Space, Examinateur

Pr. Philippe Demont, Professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, Directeur de Thèse

Ecole doctorale : Sciences de la Matière

Unité de Recherche : CIRIMAT/Physique des Polymères, UMR CNRS 5085 Directeur de Thèse : Pr. Philippe Demont Rapporteurs : Dr. Gisèle Boiteux, Directrice de Recherche au CNRS, Université de Lyon 1 Pr. Eric Devaux, Professeur à l'ENSAIT Roubaix, Rapporteur

à Pauline...

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'équipe Physique des Polymères du laboratoire CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier sous la direction du Professeur Philippe Demont. Je le remercie pour sa confiance et pour m'avoir transmis sa rigueur scientifique.

Ce travail doit aussi beaucoup à Philippe Monfraix de Thalès Alénia Space. Je le remercie pour son soutien sans faille, sa bonne humeur et tous les bons moments que nous avons passés ensemble.

Je tiens à remercier le Professeur Christophe Derail pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance de cette thèse. Gisèle Boiteux et Eric Devaux trouvent ici ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteur de ces travaux et de participer au jury.

Merci aux autres membres du jury : Sophie Barrau et Wolfgang Bacsa.

Une attention toute particulière à Christophe Laurent et Alain Peigney. Je remercie Christophe pour son aide précieuse tout au long de ces trois années pour la synthèse des DWCNTs, pour leur caractérisation et plus généralement pour toutes les conversations scientifiques ou non que nous avons pu avoir. Je remercie Alain Peigney pour son aide pour les travaux de microscopie présentés dans ce manuscrit. Les images sont magnifiques et c'est grâce à lui.

Même s'ils ne comprendront jamais les lignes que je vais écrire, je remercie vivement nos partenaires polonais du projet CANOPY : le professeur Jan Felba, Tomasz Falat et Bartosz Platek du LIPEC et Andrzej Moscicki de la société Amepox. Ce partenariat franco-polonais fut à la fois enrichissant humainement et scientifiquement.

Nos amis du CNES m'ont aussi fourni une aide précieuse. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Thierry Jamin pour son aide bibliographique et Frédéric Courtade pour les multiples travaux de caractérisation que nous avons effectués ensemble.

Un grand merci à Antoine Lonjon qui partagea son bureau et son expérience avec moi pendant ces trois années.

Une bise sur les deux joues à Charlotte David et Aurélie Léornardi.

Enfin je remercie Eric Dantras et Colette Lacabanne pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

<u> Résumé :</u>

Ce travail de thèse a permis le développement d'adhésifs conducteurs électrique et thermique pour des applications spatiales. Il commence par la synthèse des nanotubes de carbone double paroi (DWCNTs) par CCVD. Ces DWCNTs ou des MWCNTs commerciaux sont dispersés par voie solvant avec des microparticules d'argent (μ Ag) dans une matrice époxy (EP). Une caractérisation des composites (EP + μ Ag + DWCNTs et EP + μ Ag + MWCNTs) s'ensuit : étude de la microstructure, des conductivités électrique et thermique et des propriétés mécaniques. Deux types d'essais de vieillissement permettent enfin de montrer des propriétés électriques stables dans le temps et des propriétés de tenue mécanique supérieures aux adhésifs conducteurs thermiques actuellement utilisés dans le domaine spatial.

Abstract :

The aim of this PhD work was the development of electrically and thermally conductive adhesives for space applications. It begins with the manufacturing by CCVD of double-walled carbon nanotubes (DWCNTs). These DWCNTs or commercial MWCNTs are dispersed by solvent route with micrometric silver flakes (μ Ag) in an epoxy matrix (EP). A characterization of resulting composites (EP + μ Ag + DWCNTs and EP + μ Ag + MWCNTs) follows: study of the microstructure, the electrical and thermal conductivities and the mechanical properties. Two types of reliability tests show lastly stable electrical properties over the time and higher mechanical properties than commercial thermally conductive adhesives currently in use in space industry.

Table des Matières

INTRODUCTION4				
СНА	PITRE	1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6	
١.	Les	NANOTUBES DE CARBONE	6	
	I.1	Structure des nanotubes de carbone	7	
	1.2	Synthèse des nanotubes de carbone	9	
	1.3	Les propriétés électriques des nanotubes de carbone	9	
	1.4	Les propriétés thermiques des nanotubes de carbone1	0	
	I.5	Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone1	2	
II.	Pro	PRIETES DES RESINES EPOXY	.3	
	II.1	Composition chimique 1	3	
	II.2	La réaction de réticulation 1	4	
	II.3	La cinétique de réticulation1	5	
	II.4	Propriétés physiques des résines époxy1	6	
Ш	. 1	Mecanismes d'adhesion	.7	
	III.1	L'ancrage mécanique 1	7	
	III.2	Adhésion chimique1	8	
	III.3	Adsorption thermodynamique 1	9	
١V	י. ד	RANSPORT ELECTRONIQUE DANS LES POLYMERES CHARGES 2	0	
	IV.1	Les modèles de désordre homogène2	!1	
	IV.2	Les modèles de désordre hétérogène 2	!3	
	IV.3	Conductivité électrique des polymères chargés2	24	
V	. Т	RANSPORT THERMIQUE DANS LES POLYMERES CHARGES 2	7	
	V.1	Régimes diffusif et balistique	8	
	V.2	Transport de chaleur aux interfaces	9	
	V.3	Conductivité thermique dans les polymères chargés3	2	
V	I. F	Renfort mecanique grace aux nanotubes de carbone	3	
СНА	PITRE	2 : METHODES DE CARACTERISATION	6	
١.	ANA	ALYSES THERMIQUES	6	
	I.1	Analyse calorimétrique diatherme (ACD) 3	6	
	1.2	Analyse Thermogravimétrique (ATG) 3	!7	

	II. A	ANALYSES MECANIQUES	37
	<i>II.1</i>	Analyse mécanique dynamique (AMD)	37
	11.2	2 Essais de traction	38
	III.	CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	40
	<i>III.</i>	1 Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD)	40
	<i>III.</i>	2 Mesure quatre fils	42
	IV.	CONDUCTIVITE THERMIQUE	43
	IV.	1 Mesure par gradient thermique TAS-F	43
	IV.	2 Mesure par gradient thermique LIPEC	46
	IV.	3 Mesure par la méthode Laser Flash	48
	IV.	4 Conclusion sur les mesures de conductivité thermique	50
	V.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	52
	V.1	Microscopie électronique à balayage	52
	V.2	2 Microscopie électronique à transmission	52
	V.3	3 Microscopie électronique à transmission Haute Résolution	52
	VI.	Spectroscopie Raman	53
	VI.	1 Principe	53
	VI.	2 Spectre Raman des nanotubes de carbone	54
	VII.	Mesure de surface specifique par la methode BET	55
	VIII.	MESURE DU POURCENTAGE DE CARBONE	55
	IX.	TOMOGRAPHIE PAR ABSORPTION DE RAYONS X	55
	X. F	PROTOCOLES DE VIEILLISSEMENT	56
	X.1	Méthode LIPEC	56
	X.2	? Méthode TAS-F	58
СН	APITE	RE 3 : MATERIAUX ET ELABORATION DES COMPOSITES HYBRIDES	61
	I. L	ES NANOTUBES DE CARBONE	61
	I.1	DWCNTs	61
	1.2	MWCNTs	67
	1.3	Tableau récapitulatif des caractéristiques des CNTs	71
	II. L	ES MICROPARTICULES D'ARGENT	72
	<i>II.1</i>	Microparticules brutes	72
	11.2	2 Microparticules traités à l'acide sulfurique	73
	111.	LA MATRICE EPOXY	74
	IV.	DISPERSION DES CHARGES HYBRIDES DANS LA MATRICE EPOXY	76
	IV.	1 Essai préliminaire	76
	IV.	2 Dispersion optimale des particules	78
	v.	ETUDE DE LA CINETIQUE DE RETICULATION	80

СНА	PITRE 4	CARACTERISATION ET PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSITES HYBRIDES	.84
١.	Етис	DE DE LA MICROSTRUCTURE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	. 84
	I.1	Les composites hybrides DWCNTs + μ Ag	. 84
	1.2	Les composites hybrides MWCNTs + μ Ag	. 85
	1.3	Dispersion des CNTs dans les composites hybrides	. 87
١١.	Етис	DE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES COMPOSITES HYBRIDES	. 88
	II.1	Conductivité électrique à température ambiante	. 88
	II.2	Dépendance en température de la conductivité électrique	. 90
	II.3	Traitement à l'acide sulfurique	. 94
Ш	. E1	TUDE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES COMPOSITES HYBRIDES	. 96
	III.1	Conductivité thermique des composites hybrides à température ambiante	. 96
	III.2	Dispersion des valeurs de conductivité avec les méthodes de mesure	. 97
١v	. Ε1	TUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES HYBRIDES	100
	IV.1	Analyse dynamique mécanique	100
	IV.2	Essais de traction	102
СНА	PITRE 5	: VIEILLISSEMENT DES ADHESIFS HYBRIDES	104
١.	VIEIL	LISSEMENT SUIVANT LE PROTOCOLE TAS-F	104
	I.1	Inspection qualitative des collages	104
	1.2	Etude du cisaillement mécanique	109
	I.3	Etude de la conductivité électrique	115
	1.4	Conclusion sur le vieillissement suivant la méthode TAS-F	117
11.	VIEIL	LISSEMENT SUIVANT LE PROTOCOLE LIPEC	118
	II.1	Aspect des collages avant vieillissement (T ₀)	119
	II.2	Résultats après 100 heures de vieillissement	120
CON	CLUSIC	DN	122
BIBI	IOGRAI	PHIF	123

Introduction

La loi de Moore prévoit la miniaturisation des puces dans la micro- puis nano-électronique à un rythme effréné. L'assemblage de ces circuits de plus en plus denses engendre des contraintes de plus en plus fortes au niveau des conductivités électrique, thermique et des propriétés mécaniques. Les adhésifs conducteurs couramment utilisés sont chargés à plus de 30 vol% (80 wt%) en micro-particules d'argent. Ces adhésifs ont certes des propriétés électriques satisfaisantes ($\approx 10^5$ S.m⁻¹) mais leur conductivité thermique (≈ 1 W.m⁻¹.K⁻¹) reste peu élevée. De plus, la fraction volumique d'argent élevée entraine des fissures de l'adhésif ce qui limite la surface des composants collés.

Des brevets indiquant d'autres particules conductrices que l'argent telles que le cuivre [1] ou le nickel recouvert d'or [2] ont été déposés. Tekce et al. [3] ont mesuré des conductivités thermiques de l'ordre de 12 W.m⁻¹.K⁻¹ mais les taux de charge atteignaient au moins 50 vol% de cuivre. Pinto et al. [4] ont montré que le seuil de percolation électrique varie entre 23 et 34 vol% pour des particules d'aluminium ayant différentes géométries. Ces exemples montrent que l'amélioration des propriétés électriques et thermiques des résines chargées en utilisant d'autres particules métalliques que l'argent reste difficile.

Un travail intéressant sur des particules conductrices recouvertes d'un métal à bas point de fusion a été publié par Kang et al. [5]. Des particules d'argent recouvertes d'étain ou d'un alliage bismuthétain ont été dispersées dans une matrice polymère. Lors de la polymérisation, la fusion de la couche enveloppant les particules d'argent permet de créer un lien physique métallique. Ce nouveau type d'adhésif présente une amélioration des propriétés électriques et mécaniques.

Pour s'orienter vers des adhésifs plus conducteurs et mécaniquement moins fragiles, une nouvelle voie semble se dessiner, celle de l'utilisation de plusieurs charges conductrices complémentaires. La Figure 1 représente la conductivité électrique en fonction de la conductivité thermique pour les principales charges conductrices. L'argent est le métal le plus conducteur des points de vue électrique et thermique. Le cuivre en est proche mais il s'oxyde très facilement et ses oxydes ne sont pas conducteurs, tout comme l'aluminium. L'or possède également une place de choix dans les métaux conducteurs mais il a l'inconvénient d'être beaucoup plus onéreux que l'argent.

Les valeurs associées aux nanotubes de carbones sont représentés avec des incertitudes importantes. Ceux-ci sont néanmoins de très bons conducteurs thermiques et électriques et ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques. L'association de particules micrométriques d'argent et de nanotubes de carbone semble une voie intéressante pour améliorer à la fois les propriétés

4

électriques, thermique et mécaniques des adhésifs conducteurs. Quelques travaux [6-10] ont déjà montré l'intérêt de la combinaison microparticules / nanotubes de carbone. L'objectif de cette thèse est d'étudier le mélange de microparticules d'argent et de nanotubes de carbone dans une résine époxy afin d'obtenir un adhésif conducteur à hautes performances électrique, thermique et mécanique.



Figure 1 : Conductivité électrique en fonction de la conductivité thermique pour les principales charges conductrices.

Graphite : σ = 7.10⁴ S.m⁻¹ ; λ = 2.10³ W.m⁻¹.K⁻¹ / Diamant : σ = 10⁻¹¹ S.m⁻¹ ; λ = 2,3.10³ W.m⁻¹.K⁻¹

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres :

- Le premier est une étude bibliographique des différents thèmes étudiés ;
- Les différentes méthodes de caractérisation utilisées sont décrites dans le deuxième ;
- Dans le troisième chapitre, les matériaux utilisés sont caractérisés. La méthode d'élaboration des composites hybrides est également décrite ;
- Les composites hybrides sont caractérisés dans le chapitre quatre et leurs propriétés physiques discutées;
- Le dernier chapitre est consacré à l'étude du vieillissement des adhésifs hybrides.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

I. Les nanotubes de carbone

L'élément carbone se situe sur la quatorzième colonne et la deuxième période du tableau périodique des éléments. Il possède donc 6 électrons qui peuvent s'associer de trois manières différentes appelées hybridations. Seules les hybridations sp^2 et sp^3 engendrent les formes allotropiques du carbone solide. Dans le cas du diamant, le carbone est hybridé sp^3 et chaque atome est lié à quatre autres atomes dans un arrangement tétraédrique. Les quatre liaisons σ donnent au diamant sa dureté, sa transparence et sa propriété d'isolant électrique [11]. Le graphène possède une hybridation sp^2 où chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes suivant un motif plan hexagonal. Plusieurs plans de graphène sont maintenus par des forces de Van der Waals et forment le graphite. Celui-ci est connu pour ses propriétés de conductivité électrique suivant les plans du graphène associée aux orbitales π délocalisées [11]. Sur ces mêmes plans, des propriétés mécaniques et de conductivité thermique élevées ont été mesurées [12, 13].

En 1985, Smalley et son équipe mettent en évidence une autre forme allotropique du carbone hybridé sp^2 : le C₆₀ fullerène ou "bucky ball" [14]. Ces molécules, composées de 60 atomes de carbone, ont la forme arrondie d'un ballon de football contrairement au graphite composé de plans. Cette nouvelle organisation des atomes de carbone a fait naître l'idée qu'une structure tubulaire était aussi possible. C'est lijima en 1991 qui fut crédité de la première observation de ce nouvel objet appelé nanotube de carbone [15].

Les travaux sur les fullerènes ont servi de base aux études fondamentales des nanotubes de carbone. Leur structure proche à la fois du graphène et du fullerène leur confère des propriétés de conductivité électrique et thermique et des propriétés mécaniques comparables à celle du graphite tout en étant un objet quasi-unidimensionnel. Les différentes formes allotropiques du carbone précédemment discutées sont présentées sur la Figure 2.

6



Figure 2 : Différentes formes allotropiques du carbone

I.1 Structure des nanotubes de carbone

Le nanotube de carbone est un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. La géométrie du feuillet permet de nombreux enroulements différents. Ceux-ci sont définis de manière unique par un couple d'entiers (n,m) définissant le vecteur chiral tel que :

$$\vec{\mathcal{C}} = n.\,\overrightarrow{a_1} + m.\,\overrightarrow{a_2}$$





7

Suivant leurs vecteurs chiraux, les nanotubes de carbone sont classés en trois catégories :

- Armchair lorsque n = m ;
- Zigzag lorsque m = 0;
- Chiraux dans les autres cas.

Les nanotubes de carbone monoparois ont des diamètre compris entre 0,4 [16] et 6 nm. Leurs longueurs vont de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres suivant les méthodes de synthèse. Ils peuvent donc atteindre des facteurs de forme (rapport longueur sur diamètre) allant jusqu'à 50 000.

Les nanotubes multiparois sont constitués soit de plusieurs nanotubes monoparois concentriques, imbriqués à la manière de poupée russe, soit d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, soit d'une combinaison des deux (voir Figure 2). L'espace entre chaque feuillet est de 0,34 nm [15], leurs diamètres peuvent donc atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.



Figure 4 : Différentes morphologies de nanotubes de carbone multiparois – (a) MWCNT concentrique, (b) MWCNT enroulé, (c) MWCNT mixte [17]

Dorénavant les nanotubes de carbone seront désignés par leurs sigles anglo-saxon : CNTs (carbon nanotubes), SWCNT (single-walled carbon nanotube) pour les nanotubes mono-parois, DWCNTs (double-walled carbon nanotubes) pour les nanotubes double-parois et MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes) pour les nanotubes multi-parois.

I.2 Synthèse des nanotubes de carbone

Plusieurs méthodes existent pour synthétiser des nanotubes de carbone [11, 18]. Iijima synthétisa ses premiers nanotubes par arc électrique. Cette méthode consiste à placer deux électrodes en graphite dans une atmosphère inerte sous forte pression (100-1000 torrs) sous une faible différence de potentiel (12-25 V) et une grande intensité (50-120 A) [11]. Un dépôt carboné contenant de la suie, des fullerènes et des nanotubes de carbone se forme alors sur la cathode.

L'ablation laser, mise au point en 1996 par l'équipe de Smalley [19], fut la première méthode permettant d'obtenir de plus grandes quantités de nanotubes de carbone (de l'ordre du gramme). Une source de graphite placée dans un four à 1200 °C avec une atmosphère inerte est vaporisée par un faisceau laser donnant des nanotubes de carbone et d'autres impuretés.

Les principaux inconvénients de l'arc électrique et l'ablation laser sont les très hautes températures nécessaires aux réactions, les rendements qui restent faibles tout comme les quantités produites et la diversité des diamètres et du nombre de parois des nanotubes produits. Les méthodes dites "thermiques" furent développées afin de pallier ces insuffisances. Elles sont nombreuses et diverses [11]. Seule la méthode dite de dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD en anglais), retenue pour la synthèse des nanotubes utilisés dans cette étude, sera décrite en détail dans le chapitre 3 au paragraphe l.1.1.

I.3 Les propriétés électriques des nanotubes de carbone

Le nanotube de carbone est un plan de graphène enroulé sur lui-même. Puisque le graphène est un semi-conducteur avec un gap nul, nous pourrions nous attendre à des propriétés similaires pour les nanotubes de carbone. Des calculs théoriques ont infirmé cette idée et montré que les propriétés électriques des nanotubes de carbone sont dépendantes de leurs chiralités. Le couple d'indice (*n*,*m*) permet de déterminer le caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube de carbone.

Dresselhaus et al. [20] indiquent que les structures (n,n), c'est-à-dire armchair, sont métalliques, tous les autres sont semi-conducteurs. Cependant, les CNTs ayant des indices chiraux tels que n - m = 3j où j est un entier non nul ont un faible gap. Ceux-ci peuvent aussi être considérés comme métalliques à température ambiante à cause de l'agitation thermique subie par les porteurs de charges.

De nombreuses équipes ont tenté de mesurer la conductivité électrique d'un nanotube de carbone unique. La réalisation de telles mesures est difficile et elle se fait généralement à l'aide d'un

9

microscope à force atomique et de deux ou quatre pointes permettant l'injection du courant et la mesure de la tension. Bachtold et al. [21] ont montré que seuls les SWCNTs métalliques avait un régime de conduction électrique balistique. Toutes les autres formes de CNTs ont un régime diffusif. Le Tableau 1 rassemble les conductivités électriques relevées dans la littérature. Elles sont comprises entre 10⁴ et 10⁷ S/m. La dispersion des valeurs vient de la complexité et des incertitudes inhérentes à de telles manipulations mais aussi, comme nous venons de le voir, de la grande versatilité des propriétés électriques des nanotubes de carbone due à leur géométrie. Cette géométrie n'est jamais parfaite et les défauts les plus courants sont les pentagones, les heptagones, les atomes manquants et les dopants [20, 22]. Ceux-ci modifient aussi les propriétés électroniques des nanotubes de carbone.

Réf.	Type de CNT	Diamètre (nm)	Longueur (µm)	Conductivité électrique (S/m)	Méthode de mesure
[23]	MWCNT	13,9	1	1,4.10 ⁵	Lithographie et AFM avec pointe conductrice
[24]	MWCNT	3,6 - 10.2	0,3 - 1	1,7.10 ¹ - 2,0.10 ⁷	Mesure à quatre fils
[25]	MWCNT	31,1	1	1,9.10 ⁵	Mesure à deux fils
[26]	MWCNT	20	3,4	6,3.10 ⁴ - 1,9.10 ⁵	Mesure à deux fils
[27]	Ruban de MWCNTs	-	-	7,9.10 ⁴ - 2,3.10 ⁵	Mesure à quatre fils
[28]	MWCNT	-	15-50	1.10 ⁴ - 4.10 ⁴	Mesure à deux fils
[29]	MWCNTs désordonnés	-	-	1,7.10 ⁴	Mesure à quatre fils

Tableau 1 : Mesures expérimentales de la conductivité électrique de MWCNTs

I.4 Les propriétés thermiques des nanotubes de carbone

Dans de nombreuses publications, des conductivités thermiques toujours plus élevées que celle du graphite (2000 W.m⁻¹.K⁻¹ [30]) sont mises en avant pour les nanotubes de carbone. Si l'on se penche sur les quelques publications qui traitent de ce sujet délicat, on se rend compte que des valeurs très différentes sont avancées suivant le type de nanotube, la méthode de mesure ou de modélisation. Le Tableau 2 présente les valeurs de conductivité thermique mesurées expérimentalement tandis que le Tableau 3 regroupe des valeurs de conductivité thermique calculées par modélisation.

Réf.	Type de CNT	Diamètre (nm)	Longueur (µm)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Méthode de mesure
[28]	MWCNT	-	15-50	200	Réflexion photothermique pulsée
[31]	MWCNT	9,8	-	2069	Echantillon attaché à un capteur en T
[32]	SWCNT	1,7	2,6	3500	(I – V)
[33]	MWCNT	20	1,4	300 ± 20	Méthode 3 ω
[34]	MWCNT	60-150	20	750	Laser flash
[35]	MWCNT	10	15	950	Delta V(gs)
[20]	SWCNT	1,8	20,5	2400 ± 400	Downon an other shift
[30]	MWCNT	8,2	32	1400 ± 250	Raman spectra shift

Tableau 2 : Mesures expérimentales de la conductivité thermique de CNTs

Réf.	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Méthode de mesure
[37]	6600	Dynamique moléculaire
[38]	2980	Dynamique moléculaire
[39]	4000	Equation de transport des phonons de Boltzmann-Peierls
[40]	200	Dynamique moléculaire
[41]	340	Méthode de Müller-Plathe
[42]	474	Equation de transport des phonons de Boltzmann-Peierls

Tableau 3 : Valeurs de conductivité thermique de CNTs calculées par modélisation

Les valeurs présentées vont de 200 à 6600 W.m⁻¹.K⁻¹. Cette dispersion montre combien il est difficile de faire de telles mesures ou de trouver un modèle pour simuler le transport de chaleur à l'échelle du nanomètre.

D'un point de vue général, on rappelle que la conductivité thermique (λ) s'exprime :

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(c_e v_e L_e + c_{ph} v_{ph} L_{ph} \right) = \lambda_e + \lambda_{ph}$$

où c_e et c_{ph} sont les capacités thermiques respectives des électrons et des phonons, v_e et v_{ph} leurs vitesses moyennes et L_e et L_{ph} leur parcours libre moyen. Dans les matériaux non métalliques, λ_e , la conductivité thermique des électrons, est négligeable. Ce sont donc les phonons qui régissent les phénomènes de conduction thermique au sein des CNTs. Au-delà de ces considérations, rien ne permet à l'heure actuelle de donner une valeur précise de la conductivité thermique des nanotubes de carbone. Néanmoins, on s'accorde que la conductivité thermique des CNTs est élevée, certainement supérieure à 200 W.m⁻¹.K⁻¹.

I.5 Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

Depuis la mise en évidence des nanotubes de carbone, de nombreux travaux ont été effectués afin de connaître les propriétés mécaniques de ces nouveaux objets. Ruoff et Laurents [43] ont montré que le module d'Young des MWCNTs peut théoriquement atteindre 1,5 TPa. D'autres travaux cités par Thostenson et al. [18] prédisent des valeurs théoriques du module d'Young proche de 1 TPa.

Ces propriétés mécaniques exceptionnelles ont été mesurées par Yu et al. [44]. Des MWCNTs furent fixés à des pointes AFM grâce à un dépôt de matière carbonée. Des valeurs de module d'Young allant de 270 à 950 GPa ont été mesurées. Le mécanisme de rupture "*Sword in Sheath*" (épée dans son fourreau) a été mis en évidence par des images de microscope électronique.

lijima et al. [45] ont également montré grâce à de la modélisation moléculaire dynamique que la flexion de SWCNTs, jusqu'à un angle de 110°, était réversible.

II. Propriétés des résines époxy

Les résines époxy furent découvertes presque simultanément à la fin des années 30 par le Suisse Castan et l'Américain Greenlee. Ces polymères thermodurcissables ont connu une recherche intensive et sont utilisés dans de nombreux domaines tels que les revêtements, les adhésifs ou encore dans la composition de matériaux structuraux.

II.1 Composition chimique

Les résines époxy commerciales ont souvent des formulations complexes et contiennent en plus de la résine et du durcisseur des additifs, charges, plastifiants, etc. permettant d'orienter les propriétés finales du polymère. Seuls la résine et le durcisseur, nécessaires à la formation du réseau tridimensionnel, seront traités dans ce paragraphe.

II.1.1 La résine époxy

Le groupement époxyde (ou oxirane), placé en bout de chaîne, est constitué d'un atome d'oxygène formant deux liaisons covalentes avec deux atomes de carbone adjacents :





Ces groupements sont très réactifs mais ne sont pas toujours les seuls à réagir lors de la réaction de polymérisation. Les groupes hydroxyles –OH peuvent également réagir [46].

La résine époxy la plus ancienne et la plus répandue, synthétisée à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine, est la résine DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A). Plus récemment sont apparues d'autres résines telles que la DGEBF synthétisée avec du bisphénol F. Ce nouveau type de résine sert à abaisser la viscosité tout en maintenant les propriétés thermiques [46]. Ces deux types de résines sont souvent mélangés pour obtenir des propriétés plus intéressantes. Elles sont généralement appelées prépolymères.

II.1.2 Le durcisseur

Le groupement époxyde étant très réactif, de nombreux durcisseurs amines ou anhydride d'acide peuvent être utilisés afin d'obtenir un réseau tridimensionnel. Nous nous limiterons aux amines car c'est un durcisseur aminé qui est utilisé dans cette étude.

On distingue trois principaux types de durcisseurs amines [46] : les polyamines aliphatiques, qui possèdent deux ou plusieurs radicaux amines en bout de chaîne, les polyamino-amides, qui confèrent au polymère réticulé une plus grande flexibilité que les aliphatiques, et les polyamines aromatiques, qui ont la particularité d'être solides à température ambiante mais qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques à haute température et une très bonne stabilité aux agents chimiques.

II.2 La réaction de réticulation

Le processus de réticulation des résines époxy est la polyaddition. Contrairement aux résines phénoplastes et aminoplastes qui réticulent suivant une réaction de polycondensation, aucun produit tiers n'est formé. Les résines époxy se caractérisent donc par un très faible retrait.

Les réactions entre une amine primaire ou secondaire et un cycle époxyde sont représentées sur la Figure 6. L'amine primaire ouvre le cycle époxyde pour former une amine secondaire. L'amine secondaire réagit avec un autre cycle époxyde et forme un nœud de réticulation tridimensionnel. Les deux groupes époxydes restant pourront réagir par la suite, développant un réseau à trois dimensions.

En plus de la réaction d'addition entre une amine et un cycle époxyde, une réaction d'éthérification est possible. Elle est représentée sur la Figure 7. Cette réaction semble cependant négligeable pour beaucoup d'auteurs [47]. Elle est en effet plus lente que la réaction de polyaddition décrite précédemment mais peut s'avérer importante pour des températures supérieures à 150 °C [48].



Figure 6 : Réactions d'addition entre une amine primaire ou secondaire et un groupe époxyde



Figure 7 : Réaction d'éthérification entre un groupement hydroxyle et un groupe époxyde

II.3 La cinétique de réticulation

La cinétique de réticulation des résines époxy est déterminée par l'étude du flux de chaleur que dégage la réaction. Deux méthodes, l'une statique via des isothermes, l'autre dynamique via des balayages en température, permettent de déterminer le degré d'avancement de la réaction noté α . La première est plus rigoureuse car elle s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.

Le taux de réticulation à l'instant *t* (α_t) se calcule de la manière suivante :

$$\alpha_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} \, dt}{\Delta H_{tot}}$$

où ΔH_{tot} est l'enthalpie totale de réaction.

Pour des temps de réticulation longs, il est possible d'observer une enthalpie de réaction $(\Delta H_{réaction})$ et de mesurer ensuite une enthalpie résiduelle ($\Delta H_{résiduelle}$). Comme l'ont montré Ishida et

Rodriguez [49], la somme de ces deux enthalpies reste constante pour des isothermes ne dégradant pas les réactifs.

Les résines époxy réagissent de manière autocatalytique [50] et l'avancement de la réaction s'exprime :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.\,\alpha^m.\,(1-\alpha)^n$$

où *m* et *n* représentent les ordres de réaction et *k* la constante de réaction. Il existe cependant plusieurs publications montrant que plusieurs constantes de réaction interviennent [48]. Le modèle cinétique le plus utilisé est celui de Kamal et Sourour [51] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2, \alpha^m). (1 - \alpha)^n$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de réaction.

II.4 Propriétés physiques des résines époxy

Les principales caractéristiques physiques des résines époxy sont présentées dans le tableau cidessous [47] :

Densité	1.15 – 1.3
Résistance à la traction	80 – 120 MPa
Module d'élasticité	2.2 – 5.2 GPa
Allongement à la rupture	1.4 – 4 %
Coefficient d'expansion thermique linéaire	40 μm.m ⁻¹ .°C ⁻¹
Conductivité électrique	$10^{-10} - 10^{-15} \text{S.m}^{-1}$
Conductivité thermique	0,1 – 0,2 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Reprise d'humidité	0.1-0.15 %
Coefficient de Poisson	0.4
Température de transition vitreuse (Tg)	60 – 160 °C

Tableau 4 : Propriétés physiques des résines époxy

III. Mécanismes d'adhésion

L'adhésion est l'interaction physique et/ou chimique à l'interface de deux surfaces. Ce phénomène permet le collage, c'est-à-dire l'assemblage de deux matériaux différents par le biais d'un troisième matériau.

Les industries automobile et aéronautique ont permis une forte croissance de ce domaine, notamment au travers de l'utilisation des polymères et en particulier des résines époxy. Malgré une recherche intensive, les phénomènes d'adhésion ne sont pas encore parfaitement compris. Plusieurs théories ont émergé et leur but ultime est d'identifier un mécanisme unique expliquant l'adhésion. Les différentes théories reprises dans ce paragraphe, tirées des références [48, 52, 53].

III.1 L'ancrage mécanique

L'adhésion par ancrage mécanique résulte de la pénétration de l'adhésif à l'intérieur des aspérités du substrat. Elle est donc directement liée à la rugosité de la surface à coller.



Figure 8 : Ancrage mécanique d'un adhésif sur un substrat

Un débat existe cependant concernant ce mécanisme d'adhésion. Certains soutiennent que ce mécanisme est un mécanisme à part entière tandis que d'autres pensent que l'augmentation de la rugosité entraine de fait une augmentation de la surface d'interaction entre l'adhésif et le substrat et donc permet un plus grand nombre d'interactions chimiques à l'origine du mécanisme d'adhésion sous-jacent.

III.2 Adhésion chimique

L'adhésion chimique est le fait de réactions chimiques conduisant à des liaisons fortes (covalentes ou ioniques) ou d'interactions moléculaires, de type Van der Waals ou hydrogène.

III.2.1 Liaisons fortes

Les liaisons fortes sont difficiles à obtenir et demandent une préparation adéquate. Il faut en effet traiter la surface avant le collage afin de créer des groupes réactifs. Les prétraitements de type chimique (acide, oxydant, solvant...) ou plasma sont les plus couramment utilisés.

III.2.2 Liaisons faibles

III.2.2.1 Forces de Van der Waals

Elles se divisent en trois catégories :

- Les forces de London ou effet de dispersion : elles résultent de l'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux de deux molécules en interaction. La mobilité des électrons est à l'origine de dipôles induits qui interagissent et exercent une force sur la molécule. Elles sont présentes au sein de tout groupe d'atomes ou de molécules polaires ou apolaires. Ce sont les principales forces mises en jeu à l'interface entre un métal et un polymère.
- Les forces de Keesom ou effet d'orientation : elles résultent d'interactions électrostatiques entre dipôles permanents. Elles sont principalement liées à l'électronégativité et apparaissent entre des molécules polaires.
- Les forces de Debye ou effet d'induction : elles résultent de l'apparition d'un dipôle induit dans une molécule neutre au voisinage d'une molécule polaire. Les dipôles permanents et induits s'attirent. Ces forces sont cependant plus faibles que les deux décrites précédemment.

III.2.2.2 Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène sont vingt fois plus faibles que les liaisons covalentes mais dix fois plus fortes que les liaisons de Van der Waals. Elles se développent entre un atome lié à un atome hydrogène et un atome électronégatif qui possède au moins un doublet libre d'électrons (O, F, Cl...).

Ce doublet est mis en commun avec l'hydrogène pour former une liaison de type "accepteurdonneur".

III.3 Adsorption thermodynamique

L'adsorption thermodynamique, aussi appelée mouillage, caractérise la capacité de l'adhésif non réticulé à s'étaler sur la surface du substrat. Certains auteurs (listé par [52]) pensent que ce modèle prévaut sur les autres car ils n'ont qu'un impact marginal sur le phénomène d'adhésion.

L'adsorption met en jeu des forces d'interaction faibles de types Van der Waals ou hydrogène qui minimisent l'énergie de surface libre de l'adhésif. A l'équilibre, le mouillage d'un substrat solide par un adhésif liquide est caractérisé par l'angle de contact Θ défini sur la Figure 9.



Figure 9 : Angle de contact entre le substrat et un liquide

En 1855, Young définit les paramètres γ_{SV}, γ_{SL} et γ_{LV} :

- γ_{sv} est l'énergie libre de surface du substrat en contact avec la vapeur du liquide,
- γ_{LV} est l'énergie libre de surface du liquide en contact avec la vapeur du liquide,
- γ_{sL} est l'énergie d'interaction solide/liquide.

On a donc la relation :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}.\cos\theta$$

Le travail d'adhésion a été défini tel que :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

La relation d'Young permet de déduire la relation de Young-Dupré :

$$W_a = \gamma_{LV}. \left(1 + \cos\theta\right)$$

Le travail d'adhésion traduit donc l'étalement de l'adhésif liquide sur le substrat. Plus l'angle Θ est proche de 0 plus le travail est élevé. Un travail d'adhésion élevé est donc significatif d'une bonne mouillabilité.

IV. Transport électronique dans les polymères chargés

Dans tous les matériaux que nous allons traiter ici, les phénomènes de conduction électrique sont dus aux déplacements des électrons. La conductivité électrique σ dépend de la charge q du porteur, de la densité de porteurs de charge n et de leur mobilité μ :

$\sigma = nq\mu$

De par la répartition des électrons dans des niveaux d'énergie, on distingue, dans les solides ordonnés, trois types de comportements :

- <u>Métallique</u>: la bande valence et la bande conduction se chevauchent. Les électrons peuvent se déplacer librement dans un nuage électronique et leur nombre est constant quel que soit la température. La conductivité ne dépend que de leur mobilité. Lorsque la température augmente, leur mobilité et donc la conductivité diminuent du fait des collisions électron-électron et des interactions électron-phonon.
- <u>Isolant :</u> les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande de niveaux d'énergie interdits importante (≈ 5 eV). Les électrons sont donc cantonnés dans la bande de valence. Leur mobilité est très faible tout comme la conductivité.
- <u>Semi-conducteurs</u>: tout comme les isolants, une bande interdite sépare la bande de conduction de la bande de valence. Dans ce cas cependant, l'énergie du gap est plus faible (≈ 1 3 eV). Les électrons de la bande de valence peuvent accéder aux niveaux d'énergie de la bande de conduction par excitation thermique. La conductivité ne dépend que du nombre de porteurs de charge qui croit de manière exponentielle avec la température.

Dans les solides ordonnés, les états électroniques sont délocalisés. Les électrons se déplacent donc de manière balistique et seuls les vibrations du réseau (les phonons) ou d'autres électrons peuvent limiter leur déplacement.

Dans les composites polymères chargés par une faible fraction volumique de particules conductrices, les électrons ne se comportent pas de la même manière. Le système ne peut plus être considéré comme ordonné et son désordre engendre la localisation spatiale des états électroniques

[54]. La conduction électronique ne se fait plus de manière balistique mais par "saut" ("hopping") d'un grain conducteur à un autre au travers d'une barrière isolante.

Ce phénomène de "saut" a été modélisé de plusieurs manières suivant le type de désordre. On distingue les modèles dits de "désordre homogène" et ceux dits de "désordre hétérogène".

IV.1 Les modèles de désordre homogène

IV.1.1 Le modèle de Mott

Le modèle de Mott [55] décrit la conduction due aux impuretés dans les semi-conducteurs à basse température. Ces impuretés induisent des niveaux d'énergie localisés de manière isotrope de part et d'autre du niveau de Fermi comme représenté sur le schéma de bande de la Figure 10. Le transport par saut est alors possible entre ces états électroniques localisés (saut 1 et 2). Les niveaux d'énergie proche spatialement et énergétiquement sont accessibles par effet tunnel assisté par des phonons suivant le processus de saut à distance variable (*Variable Range Hopping ,VRH*). La conductivité électrique obéit à une loi de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot exp \left(-\frac{T_0}{T} \right)^{\gamma}$$

où σ_0 est une constante, γ est un exposant dépendant de la dimensionnalité du système (1/4, 1/3, 1/2 pour un transport respectivement suivant 3, 2 ou 1 dimension(s)). T_0 est la température caractéristique de Mott. Pour un système à trois dimensions, elle s'exprime :

$$T_0 = \frac{18}{k_B \cdot \xi^3 \cdot N(E_F)}$$

où ξ est la longueur moyenne de localisation des électrons et $N(E_F)$ la densité d'états localisés au niveau de Fermi.



Figure 10 : Schéma de bande du modèle de Mott et processus de saut à distance variable

IV.1.2 Le modèle d'Efros et Shklovskii

Mott dans son modèle néglige les interactions coulombiennes. Elles ne sont cependant pas négligeables à basse température et Efros et Shklovskii [56, 57] ont développé un modèle prenant en compte ce paramètre. Ils ont montré que la densité d'états des électrons avait une forme parabolique s'annulant au niveau du niveau de Fermi. Le schéma de bande associé est représenté sur la Figure 11. Dans ce cas, les électrons ne peuvent plus avoir une énergie égale au niveau de Fermi et la probabilité du saut 2 est plus faible que celle du saut 1.





La conductivité suit alors une loi du même type que le modèle de Mott mais l'exposant γ dans le cas tridimensionnel vaut 1/2 et T₀ :

$$T_0 = \frac{2, 8. e^2}{k_B. \xi. \varepsilon_0. \varepsilon}$$

où k_B est la constante de Boltzman, ξ est la longueur moyenne de localisation, ε_0 la permittivité du vide et ε la permittivité du solide considéré.

IV.2 Les modèles de désordre hétérogène

Sheng introduit le concept de désordre hétérogène dans les milieux granulaires où des grains métalliques très conducteurs sont dispersés dans une matrice isolante. Cette représentation correspond à celles des nanocomposites conducteurs étudiés. Suivant la taille des îlots conducteurs, Sheng développe deux modèles différents pour expliquer le passage des électrons par effet tunnel au travers des zones isolantes.

IV.2.1 Le modèle CELT

Le modèle CELT (*Charging Energy Limited Tunneling*) [58] s'applique lorsque la conductivité électrique est limitée par l'énergie électrostatique induite lors du transfert d'un électron d'un grain conducteur à un autre. Ce modèle repose par conséquent sur l'hypothèse que l'énergie de charge est supérieure à l'énergie thermique pour chaque électron. Cette hypothèse est particulièrement vérifiée dans le cas d'îlots conducteurs de tailles réduites devant l'épaisseur de la barrière isolante. La conductivité électrique suit alors une loi en température identique à celle proposée par Efros et Shklovskii :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

IV.2.2 Le modèle FIT

Le modèle FIT (*Fluctuation-Induced Tunneling*) [59, 60] s'applique dans le cas contraire, lorsque l'énergie thermique est supérieure à l'énergie de charge. Dans ce cas, la distance entre les grains conducteurs est faible et l'énergie thermique permettant les mouvements des électrons à l'intérieur des grains fait varier la différence de potentiel entre les grains conducteurs. Les sauts entre grains

métalliques se font alors sans excitation thermique, ce sont les fluctuations thermiques au sein des grains métalliques qui engendrent un champ électrique facilitant aux électrons le passage des barrières isolantes. La conductivité électrique s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_t \cdot \exp\left(-\frac{T_t}{T + T_s}\right)$$

où σ_t est une constante que décrit la conductivité à très basse température, T_t est la température à laquelle les fluctuations thermiques deviennent suffisamment grandes pour permettre aux porteurs de charge de franchir la barrière de potentiel et T_s est la température en dessous de laquelle l'effet tunnel est indépendant des fluctuations thermiques. L'effet tunnel seul est donc un cas particulier du modèle FIT présent à basse température.

IV.3 Conductivité électrique des polymères chargés

IV.3.1 Le phénomène de percolation électrique

Le phénomène de percolation est la modélisation mathématique d'une transition d'un état vers un autre. Dans le cas présent, nous allons nous focaliser sur la percolation électrique au sein des polymères chargés. Suivant le taux de charges conductrices dispersées dans la matrice polymère, le comportement électrique du composite est isolant ou conducteur. Comme le montre la Figure 12, la transition s'effectue au-delà d'un taux critique appelé : seuil de percolation (p_c).





Kirckpatrick [61] puis Stauffer [62] ont modélisé, au-delà du seuil de percolation, la variation de la conductivité (σ) du composite avec la fraction volumique de charges avec la loi de puissance suivante :

$$\sigma = \sigma_0.\,(p - p_c)^t$$

où σ_0 est une constante, *p* la fraction volumique des particules conductrices, *p_c* la fraction volumique au seuil de percolation et *t* un exposant critique. Cet exposant critique traduit la dimensionnalité du système. Pour un système isotrope dans les trois directions de l'espace, il est compris entre 1,6 et 2 [63].

IV.3.2 La théorie du volume exclu

La théorie du volume exclu décrite par Balberg [64, 65] montre la dépendance de la valeur du seuil de percolation avec le facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) des particules conductrices utilisées.

Le volume exclu d'une particule est le volume à l'intérieur duquel le centre d'une autre particule ne peut pas appartenir. En d'autres termes, cette théorie interdit l'interpénétration des particules considérées. Dans son modèle Balberg utilise des particules conductrices ayant la forme de bâtonnets cylindriques rigides. Ceux-ci peuvent être assimilés aux nanotubes de carbone qui font l'objet de notre étude.

Dans le cas d'un bâtonnet assimilé à un cylindre de longueur *L* fermé aux deux extrémités par deux demi-sphères de rayon *r*, le volume exclu est :

$$V_{exclu} = \frac{32}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + 8 \cdot \pi \cdot L \cdot r^2 + 4 \cdot L^2 \cdot r \cdot \langle sin\theta \rangle$$

où Θ est l'angle entre l'axe de deux bâtonnets. Dans le cas de bâtonnets ayant un très grand facteur de forme (*L* >> *r*), les deux premiers termes de l'équation précédentes sont négligeables devant le troisième. Dans le cas d'une orientation aléatoire, *<sin* Θ > est égal à $\pi/4$. Le volume exclu d'un bâtonnet de haut facteur de forme peut donc s'approximer de la manière suivante :

$$V_{exclu} = \pi. L^2. r$$

Au seuil critique de percolation, le nombre de particules conductrices est notée N_c . Balberg [64] a montré que le volume exclu total ($V_{exclu(tot)}$) est invariant quel que soit les dimensions du bâtonnet si ses dimensions vérifient L >> r. On peut donc écrire :

$V_{exclu(tot)} = \pi. L^2. r. N_c = constante$

Ceci signifie que le seuil de percolation est inversement proportionnel au facteur L².r. Balberg a montré par la méthode Monte-Carlo que la valeur de cette constant était comprise entre 1,4 et 1,8 [64, 65].

Foygel, selon une étude similaire mais n'excluant pas l'interpénétration des particules, montre que la valeur de cette constante est de 1,2 [66]. En prenant pour hypothèse un facteur de forme très élevé, il lie la fraction volumique au seuil de percolation (p_c) au facteur de forme f par la formule :

$$p_c = 0.6 \times \frac{1}{f}$$

IV.3.3 Les résines époxy chargées avec des nanotubes de carbone

La fraction volumique au seuil de percolation est inversement proportionnelle au facteur de forme, *i.e.* plus le facteur de forme est élevé, plus le seuil de percolation est bas. Les nanotubes de carbone ont l'avantage d'un haut facteur de forme. Des composites conducteurs sont donc réalisables à très faible taux de charge.

L'allure de la courbe de percolation est un excellent moyen pour connaître l'état de la dispersion des particules dans le matériau. La valeur du seuil de percolation déterminé expérimentalement permet de calculer un facteur de forme apparent des particules. Plus cette valeur est éloignée du facteur de forme réel, moins la dispersion est homogène. La loi de puissance de la percolation énoncée par Kirckpatrick permet de calculer l'exposant critique *t*. Si celui-ci n'est pas compris entre 1,6 et 2, la dispersion n'est pas homogène.

La conductivité électrique au-delà du seuil de percolation n'est pas un paramètre significatif de la dispersion mais du niveau de conductivité intrinsèque des particules utilisées. Dans le cas des nanotubes de carbone, la valeur intrinsèque longitudinale de la conductivité électrique est comprise entre 10⁴ et 10⁷ S.m⁻¹. Dans les composites chargés avec des nanotubes de carbone, Bauhofer et Kovacs [67] ont relevé des valeurs de conductivité électrique de l'ordre du 1 S.m⁻¹ voire de 10 S.m⁻¹.

Lonjon [68] a montré que la dispersion de nanofils de nickel (dont la conductivité électrique intrinsèque de l'ordre de 10⁷ S.m⁻¹) dans une matrice isolante permet d'atteindre des conductivités électriques de l'ordre de 100 S.m⁻¹.

La courbe de percolation électrique des MWCNTs dispersés dans la matrice époxy (tous deux utilisés pour notre étude) est présentée sur la Figure 13. On observe un seuil de percolation très bas, un facteur de forme apparent égal à 150, proche du facteur de forme réel de 175, un exposant

critique compris entre 1,6 et 2, caractéristique d'une bonne dispersion et un niveau de conductivité maximale de l'ordre de 1 S.m⁻¹.



Figure 13 : Courbe de percolation électrique et détermination expérimentale de l'exposant critique pour une matrice époxy chargée avec des MWCNTs

V. Transport thermique dans les polymères chargés

Trois modes de transfert de la chaleur existent : la conduction, la convection et le rayonnement. Dans les matériaux composites, la convection et le rayonnement sont considérés comme négligeables devant la conduction.

Le flux de chaleur Q qui traverse un matériau de manière unidirectionnelle obéit à la loi de Fourier [69]:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda.S.\frac{dT}{dx}$$

où t représente le temps, S la surface perpendiculaire à la direction du flux de chaleur et λ la conductivité thermique du matériau.


Figure 14 : Transfert de chaleur à travers un matériau d'épaisseur e

La conductivité thermique λ peut s'écrire [69] :

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(c_e v_e L_e + c_{ph} v_{ph} L_{ph} \right) = \lambda_e + \lambda_{ph}$$

où c_e et c_{ph} sont les capacités thermiques respectives des électrons et des phonons, v_e et v_{ph} leurs vitesses quadratiques respectives et L_e et L_{ph} leurs libres parcours moyens respectifs.

Dans les métaux, ce sont les électrons qui régissent le transport de chaleur, par conséquent les propriétés électriques et thermiques sont liées. La loi de Wiedmann-Franz décrit cette interdépendance :

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L.T$$

où λ est la conductivité thermique du matériau, σ sa conductivité électrique, L le nombre de Lorenz et T la température. Le ratio entre la conductivité thermique et électrique est donc proportionnel à la température et le facteur de proportionnalité est le nombre de Lorenz.

Dans les matériaux non-métalliques, ce sont les phonons qui transportent la chaleur. Leurs modes de déplacement à l'intérieur d'un milieu homogène et à l'interface entre deux milieux homogènes sont décrits dans les paragraphes suivants.

V.1 Régimes diffusif et balistique

Le régime de transport des phonons se définit par le rapport entre le libre parcours moyen (L_{moyen}) de la quasi-particule et la dimension caractéristique du milieu (D). Ce rapport est appelé le nombre Knudsen [70]. Si ce nombre est petit devant 1, le mode de transport est diffusif. De nombreuses

collisions ont lieu et les porteurs se déplacent de manière aléatoire. Dans le cas contraire, les phonons traversent le milieu de part en part suivant un mouvement rectiligne sans aucune interaction, c'est le régime balistique (voir Figure 15).



Régime diffusif

Régime balistique

Figure 15 : Illustration des régimes diffusif et balistique

A température ambiante dans les solides ordonnés, le libre parcours moyen des phonons varie entre une dizaine et une centaine de nanomètres tandis qu'il est de l'ordre du nanomètre dans les solides amorphes tels que les polymères.

Les nanotubes de carbone ont des dimensions comparables au libre parcours moyen des phonons. De nombreux travaux ont été menés pour déterminer le régime de transport dans ces nanoparticules. Les distances de libre parcours moyen varient de quelques nanomètres à quelques microns. Certains auteurs concluent que le régime est balistique ou quasi-balistique [71-73]. Cependant Mingo et Broido [74] précisent que la modélisation du déplacement des phonons dans les CNTs est complexe et que la mesure du libre parcours moyen difficile. Leurs travaux montrent que le régime balistique n'est valable que pour des températures bien inférieures à la température ambiante.

V.2 Transport de chaleur aux interfaces

A l'interface entre deux milieux de conductivité thermique différente, on peut mesurer la résistance R_{κ} qui est le ratio entre le gradient de température ΔT et le flux de chaleur traversant cette interface ϕ :

$$R_K = \frac{\Delta T}{\phi}$$

Cette résistance thermique interfaciale est appelée la résistance de Kapitza [75]. Le modèle de disparité acoustique (*Acoustic Mismatch Model*), schématisé sur la Figure 16, interprétant ce phénomène est basé sur les lois de Snell-Descartes, faisant une analogie entre le phonon et le photon. Un phonon incident suivant un angle θ_i par rapport à la normale à l'interface peut être soit réfléchi avec le même angle θ_i soit transmis avec un angle θ_t . Lors de la réflexion ou de la transmission un changement de mode peut avoir lieu. La loi liant les valeurs θ_i et θ_t est celle de Snell-Descartes :

$$\theta_1 . sin(\theta_t) = \theta_2 . sin(\theta_i)$$

où Θ_1 et Θ_2 sont les vitesses respectives des phonons dans les milieux 1 et 2. La probabilité de transmission du phonon du milieu 1 vers le milieu 2 est alors :

$$\alpha_{1 \to 2} = \frac{4 \, Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

Les valeurs Z_1 et Z_2 représentent des impédances acoustiques égales au produit de la masse volumique du milieu par la vitesse du phonon dans ce milieu.

Ce modèle est basé sur deux hypothèses très restrictives : une interface parfaitement plane et l'absence de diffusion des phonons à l'interface. D'un point de vue expérimental, il n'a pu être vérifié qu'à très basses températures (inférieures à 1 K) sur des surfaces provenant de clivages de monocristaux. Les limitations de ce modèle ont été élargies par Swartz en proposant le modèle de disparité diffusif (*Diffuse Mismatch Model*) [75]. Dans ce modèle (schématisé sur la Figure 17), tous les phonons incidents diffusent à l'interface et la probabilité de transmission dans le milieu 2 ou de réflexion dans le milieu 1 est uniquement proportionnelle aux densités d'états des phonons dans chaque milieu. Ainsi, après la diffusion, le phonon "oublie" d'où il vient et dans quel mode il était et se propage uniquement en fonction de la probabilité de trouver un niveau d'énergie disponible.







Figure 17 : Modèle de disparité diffusif

V.3 Conductivité thermique dans les polymères chargés

Nous allons traiter ici le cas des polymères chargés avec des nanotubes de carbone afin de comprendre les phénomènes de conduction thermique à l'échelle nanométrique. Deux types d'interfaces sont possibles : l'interface CNT-CNT et l'interface CNT-polymère. Des travaux de modélisation [76] ont montré que la résistance thermique à l'interface CNT-CNT dépend de la surface de contact entre les nanotubes : plus la surface est petite, plus la résistance est grande. Cette dépendance est associée aux faibles interactions physiques qui lient les nanotubes (forces de Van der Waals). Ce cas est minoritaire dans le cas d'une dispersion isotrope, il est donc négligeable. On peut noter que dans le cas des DWCNTs regroupés en faisceaux, la résistance thermique interfaciale entre les nanotubes est négligeable.

Gojny et al. [77] ont montré l'influence de la surface spécifique de particules carbonées (dont différents types de CNT) sur la conductivité thermique de polymères chargés. Les valeurs de conductivité thermique les plus élevées ont été mesurées pour les particules ayant les surfaces spécifiques les plus petites. L'interface CNT-polymère est donc primordiale dans le phénomène de conduction thermique. Les résistances thermiques interfaciales à ce niveau ont été mesurées et s'avèrent très élevées [78]. Des études de modélisation dynamique moléculaire permettent d'interpréter ce phénomène. L'énergie transmise par les phonons de haute fréquence est faible [79]. Le réseau époxy, à cause de sa structure amorphe, agit comme un filtre passe-bas, ne permettant qu'aux fréquences les plus basses (\leq 25 GHz) de traverser l'interface [75]. La conductivité thermique au travers de cette interface est donc dominée par les phonons de basses fréquences. Les phonons de hautes fréquences doivent donc changer de mode pour atteindre des fréquences plus basses et pouvoir ainsi participer au transfert thermique [80].

La conductivité thermique de polymères chargés avec des nanotubes de carbone a été mesurée par différentes équipes [77, 81-83]. A chaque fois la conductivité thermique augmente de façon quasi-linéaire avec la concentration en nanoparticules. Les valeurs atteintes restent toujours relativement faibles (< 0,5 W.m⁻¹.K⁻¹) quand elles sont comparées à celles observées avec des particules de taille micrométrique où les surfaces spécifiques sont beaucoup plus faibles.

Un moyen de réduire les résistances thermiques interfaciales est avancé par Shenogin et al. [84] en conclusion de son étude de modélisation : créer un lien fort entre la nanoparticule et la matrice. Il est possible de fonctionnaliser les nanotubes de carbone, c'est-à-dire de greffer des groupes réactifs sur leurs parois externes. Ceux-ci peuvent ensuite réagir avec la matrice qui les entoure afin d'établir des liaisons covalentes. L'étude expérimentale de Hu et al. [85] confirme cette hypothèse.

32

VI. Renfort mécanique grâce aux nanotubes de carbone

Les excellentes propriétés mécaniques des nanotubes de carbone ont été détaillées dans le paragraphe I.5. Ces nanoparticules à haut facteur de forme sont un renfort de choix pour les matrices polymères.

Coleman et al. [86] dénombrent quatre conditions nécessaires au renforcement effectif par des particules :

- un haut facteur de forme ;
- une dispersion homogène ;
- l'alignement des charges dans la direction de la contrainte ;
- un transfert de charge maximal à l'interface matrice/particule.

Suivant le type d'application des polymères chargés, ces quatre conditions peuvent ne pas être remplies. Dans le cas des polymères chargés ayant pour application la conductivité électrique, l'alignement des charges tend à augmenter la valeur de la fraction volumique au seuil de percolation [87]. Allier à la fois un renfort mécanique optimal et un niveau de conductivité maximal est donc impossible.

Le transfert de la contrainte mécanique à l'interface nanotube de carbone/matrice est faible lorsque la surface des nanotubes n'est pas traitée. Aucune liaison chimique n'existe entre la particule et le polymère. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone permet de greffer à leur surface des groupes réactifs (Figure 18) qui vont réagir avec les groupes oxiranes ou amines lors de la réaction de réticulation (Figure 19). Un lien chimique fort (liaison covalente) est alors créé, permettant un transfert de la contrainte mécanique efficace. L'inconvénient de cette méthode est la diminution des propriétés électroniques et thermiques des nanotubes fonctionnalisés. Le traitement chimique modifie en effet la structure en y créant des défauts. C'est pour cette raison que les nanotubes de carbone ayant plusieurs parois sont souvent privilégiés. Bien qu'ayant un facteur de forme plus faible, leurs propriétés électroniques et thermiques ne sont pas trop altérées après ce type de traitement. Les nanotubes de carbone double-parois sont le meilleur compromis. La paroi externe peut subir un traitement chimique sans altérer la paroi interne qui reste intacte.



Figure 18 : Fonctionnalisation de SWCNT-NH₂ [88]



Figure 19 : Intégration des SWCNT-NH₂ dans le réseau époxy [88]

La présence de nanotubes de carbone permet également de ralentir la propagation des fissures à l'intérieur du matériau composite [89]. Ce phénomène se mesure grâce à la ténacité (facteur de contrainte K_{IC}). La Figure 20 présente des images de microscopie électronique où le "pontage" des nanotubes de carbone entre les deux surfaces d'une micro-fracture est bien visible.



Figure 20 : MWCNTs dispersés dans une matrice Polyamide 6. Les images C et D sont des images à plus fort grossissement des zones apparaissant sur A et B. Dans le cas A et C les MWCNTs ne sont pas fonctionnalisés alors qu'ils le sont dans le cas B et D. [90]

Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation

I. Analyses thermiques

I.1 Analyse calorimétrique diatherme (ACD)

L'analyse calorimétrique diatherme permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques endo- ou exothermiques au sein d'un matériau. Dans notre étude, le calorimètre DSC/MDSC 2920 de TA Instrument a été utilisé. Il est schématisé sur la Figure 21.

L'échantillon est placé dans une coupelle en aluminium et une autre coupelle en aluminium vide sert de référence. L'échantillon et la référence sont placés dans la même enceinte fermée et subissent le même traitement thermique (balayage en température ou isotherme). Des thermocouples permettent de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence afin de calculer le flux de chaleur. L'étude du thermogramme permet de visualiser les processus endo- ou exothermiques et de déterminer la nature de ces phénomènes : transition vitreuse, fusion, cristallisation, réticulation... et leur cinétique.

Après une calibration avec du saphir, l'analyse calorimétrique diatherme modulée permet de mesurer la chaleur spécifique à pression constante (C_p) d'un matériau.



Figure 21 : Schéma de la cellule du DSC/MDSC 2920 de TA Instrument

I.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à placer un échantillon dans une coupelle en céramique et à suivre la perte de masse en fonction d'un cycle de température (isotherme ou un balayage en température). L'isotherme permet de déterminer la cinétique de dégradation. Le balayage permet de déterminer la composition du matériau de par la température de vaporisation de ses constituants.

Dans notre étude, la Q50 de TA Instruments est utilisée. Les échantillons sont placés dans une coupelle en céramique et soumis à un flux d'azote de 10 L/min pendant un balayage en température allant de la température ambiante à 700 °C avec une vitesse de 10 °C/min.

II. Analyses mécaniques

II.1 Analyse mécanique dynamique (AMD)

L'analyse mécanique dynamique permet de déterminer les propriétés rhéologiques d'un polymère à l'état liquide (avant polymérisation ou à l'état fondu) ou solide (après polymérisation). Dans cette étude nous n'étudierons que les propriétés à l'état solide.

Le rhéomètre à déformation imposée utilisé est l'ARES de TA Instrument. Des échantillons parallélépipédiques (de dimensions L x a x b : $45 \times 10 \times 1$ mm) sont placés entre deux mors et sollicités en torsion rectangulaire (Figure 22) afin de déterminer le module mécanique complexe G* en fonction de la température et de la pulsation.



Figure 22 : Principe de fonctionnement du rhéomètre à déformation imposée ARES en torsion rectangulaire

Lors de la mesure, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale γ^* de pulsation ω :

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0. e^{i\omega t}$$

Cette déformation induit une contrainte σ^* de même pulsation mais déphasée d'un angle δ , appelé angle de perte :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t + \delta}$$

Le module mécanique complexe est le rapport entre la contrainte et la déformation :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G'(\omega) + i.G''(\omega)$$

La partie réelle $G'(\omega)$ du module mécanique complexe est le module de conservation ou élastique. Il est représentatif de l'énergie emmagasinée de manière réversible par le matériau lors de la déformation. La partie imaginaire $G''(\omega)$ est le module de perte, caractéristique de l'énergie dissipée dans le matériau par frottement. La tangente de l'angle de perte est le rapport des parties réelle et imaginaire de $G^*(\omega)$.

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

Le module mécanique complexe $G^*(\omega)$ est déterminé par la mesure du couple de torsion transmis par l'échantillon entre les mors inférieurs et le capteur solidaire des mors supérieurs :

$$G^*(\omega) = K \cdot \frac{T_0}{\theta} \cdot e^{i\delta(\omega)}$$

où K est un facteur géométrique dépendant des dimensions de l'échantillon, T_0 est le couple de torsion mesuré par le capteur et Θ est l'angle de torsion par unité de longueur.

Avant chaque mesure, il faut s'assurer que la déformation se situe dans le domaine linéaire. Un premier balayage en déformation permet de déterminer la limite de ce domaine à température ambiante pour une pulsation ω donnée (généralement 1 rad.s⁻¹). Pour les composites étudiés, la déformation imposée est de 0,1 %.

II.2 Essais de traction

L'objectif des adhésifs développés durant cette étude est l'assemblage de composants pour la microélectronique. Des essais de traction sur des alumines collées ont été effectués suivant la méthode 2027.2 "Substrate Attach Strength" de la norme MIL-STD-883G.

Les alumines sont collées sur un substrat multicouche polyimide simple face d'épaisseur 1,6 mm comportant des plots de cuivre recouvert d'une faible épaisseur de nickel et d'or. L'or permet un contact électrique avec de faibles résistances de contact et le nickel fait barrière à la diffusion de l'or dans le cuivre. Cette configuration des contacts électriques est typique en microélectronique [91].

La face inférieure du substrat et la face supérieure de l'alumine sont collées avec une colle forte respectivement au mors inférieur et supérieur comme indiqué sur le schéma de la Figure 23. Un logiciel permet d'enregistrer la force axiale en fonction du déplacement des mors. La vitesse de déplacement des mors est de 0,1 mm.min⁻¹. On peut observer une éprouvette avant et après les essais de traction sur les photographies de la Figure 23.



Figure 23 : Schéma des éprouvettes de traction et photos d'une éprouvette avant et après les essais de traction

La norme MIL-STD-883G définit une charge X_{min} (en Newton) telle que :

$$X_{min} = 14,8 \times log(x) + 47,2$$

où x est la surface de l'élément collé en cm².

Dans notre cas, les alumines ont une surface de 4 cm², on en déduit X_{min} = 51,6 N.

Si la rupture a lieu au sein de l'adhésif étudié, le test est un succès si la valeur de la force axiale à la rupture est supérieure à X_{min} . Si la rupture a lieu au sein de la colle forte, le test est un succès si la valeur de la force axiale à la rupture est supérieure à $2.X_{min}$.

III. Conductivité électrique

III.1 Spectroscopie diélectrique dynamique (SDD)

III.1.1 Principe de la mesure

La spectroscopie diélectrique dynamique permet de mesurer les propriétés diélectriques d'un matériau par application d'un champ électrique variable dépendant du temps. La détermination de l'impédance complexe Z^* permet d'accéder à la variation de la conductivité complexe σ^* et à la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence et à température constante.

L'échantillon cylindrique est caractérisé par sa surface *S* et son épaisseur *e*. Les deux surfaces planes sont recouvertes de laque d'argent afin de minimiser la résistance électrique de contact. Il est placé entre deux électrodes métallisées à l'or. Une tension électrique sinusoïdale $U^*(\omega)$ de faible amplitude U_0 (inférieure à 3 V) et de pulsation ω est appliquée à l'échantillon :

$$U^*(\omega) = U_0 \cdot e^{i\omega t}$$

Cette tension sinusoïdale induit un courant sinusoïdal I* de même pulsation mais déphasé d'un angle $\phi \neq \pi/2$ car le matériau étudié n'est pas un diélectrique parfait :

$$I^*(\omega) = I_0.e^{i\omega t + \phi}$$

L'impédance complexe Z^* est le rapport entre ces deux grandeurs :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)}$$

La grandeur Z^* permet de déduire la permittivité complexe ε^* de la capacité complexe C^* :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)}$$

avec $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$.

La conductivité complexe σ^* peut être calculée de la manière suivante :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{C_0Z^*(\omega)} = \frac{1}{Z^*(\omega)} \times \frac{e}{S}$$

Les composites étudiés ne sont pas des isolants parfaits, des charges libres peuvent donc se déplacer au sein du matériau suite à l'application d'un champ électrique. La conductivité complexe s'écrit sous la forme suivante :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$$

La partie réelle σ' est associée aux pertes électriques d'origine dans le matériau. La partie imaginaire σ'' est associée au courant de déplacement, c'est-à-dire à la polarisation du matériau qui est déphasée de 90° par rapport au champ électrique appliqué. La relation qui lie la conductivité complexe à la permittivité complexe est :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)$$

III.1.2 Extrapolation σ_{dc}

Les spectres de différents composites chargés de 0 à 2 vol% de MWCNTs sont représentés sur la Figure 24. La partie réelle de la conductivité électrique complexe est représentée en fonction de la fréquence. Jonscher a montré [92] que cette grandeur pouvait s'exprimer de la manière suivante :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega)$$

 σ_{dc} représente la conductivité de courant continu et σ_{ac} de courant alternatif. On distingue deux comportements : le premier pour une fréquence inférieure à la fréquence de coupure ω_c , la conductivité électrique ne dépend pas de la fréquence ; le deuxième pour une fréquence supérieure à ω_c , la conductivité électrique dépend de la fréquence. Dans le deuxième cas, A est une constante dépendante de la température et s un exposant fonction de la température et de la fréquence avec $0 < s \leq 1$.

Pour les composites conducteurs, la dépendance en fréquence de la conductivité complexe $\sigma^*(\omega)$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^s \right]$$

avec :

$$\omega_c = \left(\frac{\sigma_{dc}}{\omega}\right)^{\frac{1}{s}}$$

Lorsqu'on extrapole la mesure à 10^{-2} Hz, $\sigma'(\omega)$ est assimilable à la conductivité de courant continu :

$$\sigma_{10^{-2}Hz}' \cong \sigma_{dc}.$$



Figure 24 : Dépendance en fréquence de la partie réelle de la conductivité complexe pour des composites époxy chargés de 0 à 2 vol% de MWCNTs. Mise en évidence des deux régimes de conduction dans les composites conducteurs

III.2 Mesure quatre fils

Le banc de SDD permet d'obtenir des mesures très précises de la conductivité de polymères chargés. Cette méthode est adaptée pour des composites peu conducteurs. Les conductivités électriques des adhésifs commerciaux chargés en argent est de l'ordre de 10⁴ S.m⁻¹. Cette valeur très élevée dépasse les capacités de mesure de très faibles impédances du banc de SDD.

Une autre méthode simple a été utilisée afin de mesurer les conductivités électriques élevées de composites chargés. Elle est fondée sur la mesure de la résistance électrique d'un barreau dont les dimensions sont connues. Comme indiqué sur la Figure 25, deux contacts sont établis de part et d'autre de l'échantillon. Les résistances de contact sont minimisées grâce au dépôt de laque d'argent à l'interface. Le courant injecté est de l'ordre de 20 mA et la fréquence de 1 kHz. La mesure de la tension permet de déterminer la résistance du barreau grâce à la loi d'Ohm. L'incertitude de mesure associée à ce banc de test est de $\pm 0,1$ m Ω . La conductivité électrique est calculée grâce à la relation suivante :

$$\sigma = \frac{L}{R.S}$$

où *R* est la résistance du barreau, *L* sa longueur et *S* sa section. Les échantillons ont pour dimensions : 3 mm de long, 1 mm de large et 1 mm d'épaisseur.



Figure 25 : Mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 fils

IV. Conductivité thermique

IV.1 Mesure par gradient thermique TAS-F

Cette mesure permet de déterminer la conductivité thermique d'un adhésif en condition d'utilisation. Ces mesures ont été effectuées au sein de Thalès Alénia Space - France (TAS-F).

La détermination de la conductivité thermique est basée sur la mesure en régime permanent du gradient thermique au travers d'un adhésif d'épaisseur et de surface calibrées. La mesure est dite "fonctionnelle" car la mise en œuvre de l'adhésif est proche des conditions d'utilisation (joint de colle de 200 µm d'épaisseur environ) et parce que les résistances thermiques interfaciales font partie de la valeur mesurée. Pour chaque échantillon, trois mesures sont effectuées avec différentes valeurs de flux.

IV.1.1 Présentation du dispositif de mesure

Le dispositif de mesure est présenté sur la Figure 26. Il est constitué d'une colonne en alliage d'aluminium 6061 de section circulaire. L'interface à mesurer se situe dans la partie centrale de la

colonne de mesure. Afin de maintenir l'assemblage, une pression mécanique est exercée sur la colonne au travers d'un cylindre en téflon isolé thermiquement.



Figure 26 : Schéma du dispositif de mesure de la conductivité thermique par gradient thermique TAS-F

La colonne est constituée de trois parties qui sont assemblées au moyen d'une graisse thermique.

IV.1.1.1 Partie supérieure : source de la puissance thermique

La partie supérieure présente à son extrémité large deux résistances électriques de type Sfernice. La puissance fournie est dissipée au travers de la colonne. La forme tronconique permet de diminuer la section de passage et donc d'augmenter la densité de puissance.

IV.1.1.2 Partie centrale : véhicule de test

La partie centrale interchangeable contient l'interface à mesurer. Deux disques en aluminium dorés sont collés avec l'adhésif à caractériser. Afin de maintenir un espacement défini, des billes de verre sont ajoutées à l'adhésif en faible quantité afin de ne pas perturber la mesure. Sur chaque face externe des disques en aluminium, deux thermocouples (TC 1 et TC 2) sont placée dans des rainures comme schématisé sur la figure suivante.



Figure 27 : Schéma de l'échantillon interchangeable pour la mesure de conductivité thermique TAS-F

IV.1.1.3 Partie inférieure : mesure du flux de chaleur

La partie inférieure est constituée d'un cylindre en alliage 6061 contenant trois thermocouples (TC 2, 3 et 4). Ceux-ci servent à calculer le flux de chaleur traversant réellement l'interface (qui peut être inférieur à celui émis par les résistances du fait des pertes par rayonnement et convection).

IV.1.1.4 Régulation en température

La base de la colonne est reliée à un puits thermique. Une régulation par circulation d'un fluide assure sa stabilité en température. Afin de limiter au maximum les phénomènes de convection et de rayonnement, la colonne de mesure est entourée par un cylindre d'isolation. Les résistances sont également recouvertes par un chapeau d'isolation.

IV.1.2 Calcul de la conductivité thermique

Du fait des pertes par conduction et par rayonnement, une partie de la puissance fournie par les résistances est dissipée en amont de l'échantillon. Afin de connaître le flux de chaleur ϕ le traversant réellement, il est calculé en utilisant les mesures faites par les thermocouples TC 2, 3 et 4 :

$$\phi = \frac{\lambda_{6061}.S.\Delta T_{TC2-4}}{l}$$

où λ_{6061} est la conductivité thermique de l'aluminium 6061, S la section de la colonne et l la longueur du cylindre entre TC 2 et TC 4.

A partir de cette mesure du flux, la conductivité thermique de l'échantillon est déterminée de la manière suivante :

$$\lambda_{\acute{e}chantillon} = \frac{\Phi.e}{S.\Delta T_{TC1-2}}$$

où e est l'épaisseur de l'adhésif.

IV.2 Mesure par gradient thermique LIPEC

Cette méthode de mesure permet de déterminer la conductivité thermique du matériau étudié en s'affranchissant des résistances thermiques interfaciales inhérentes dans un montage par gradient thermique. Ces mesures ont été effectuées au sein du laboratoire LIPEC de l'Université Technologique de Wroclaw en Pologne.

La détermination de la conductivité thermique est basée sur la mesure en régime permanent du gradient thermique au travers d'une couche d'adhésif calibrée en surface et en épaisseur. La mesure est effectuée sur deux échantillons afin de soustraire les résistances thermiques interfaciales.

IV.2.1 Présentation du dispositif de mesure

Le dispositif global est schématisé sur la Figure 28. Comme pour le montage précédent, le flux de chaleur est conduit au travers d'une colonne métallique contenant l'échantillon à mesurer. Une extrémité fournit la puissance au dispositif tandis que l'autre est un puits de chaleur régulé. Ici, la colonne est en alliage d'acier ARMCO de conductivité thermique connue (80,4 W.m⁻¹.K⁻¹) et elle contient sur les parties supérieure et inférieure respectivement quatre thermocouples permettant de déterminer le régime permanent et le flux de chaleur.

Pour chaque mesure, deux échantillons d'épaisseurs différentes (1 et 3 mm) sont nécessaires. Ils ont le même diamètre que la colonne, soit 35 mm. Afin d'obtenir un contact optimal, chaque face est polie et une graisse thermique est déposée à l'interface.

L'ensemble de la colonne est placée dans une enceinte sous vide primaire ($\approx 10^{-3}$ Pa) pour minimiser les pertes de chaleur par convection.



Figure 28 : Schéma global du dispositif de mesure intrinsèque de la conductivité thermique

IV.2.2 Calcul de la conductivité thermique intrinsèque

La résistance thermique d'un matériau est définie par la relation suivante :

$$R = \frac{e}{\lambda . S}$$

où *e* est l'épaisseur, *S* la section et λ la conductivité thermique.

Si l'on considère l'échantillon à mesurer par le dispositif, on peut identifier une résistance interfaciale sur sa partie supérieure ($R_{inter 1}$), la résistance intrinsèque de l'échantillon (R) et une autre résistance interfaciale sur sa partie inférieure ($R_{inter 2}$). Le dispositif étant symétrique, les deux résistances interfaciales sont supposées égales. La résistance totale s'écrit donc de la manière suivante :

$$R_{tot} = R_{inter 1} + R + R_{inter 2} = 2.R_{inter} + R = 2.R_{inter} + \frac{e}{\lambda.S}$$

En considérant les deux échantillons 1 et 2 d'épaisseur respective e et $e + \Delta e$, de résistances interfaciales identiques R_{inter} , les résistances thermiques $R_{tot 1}$ et $R_{tot 2}$ des deux échantillons 1 et 2 ont pour expression :

$$R_{tot 1} = 2. R_{inter} + \frac{e}{\lambda.S}$$
$$R_{tot 2} = 2. R_{inter} + \frac{e + \Delta e}{\lambda.S}$$

Le flux thermique Φ traversant le matériau s'écrit alors en fonction du gradient thermique ΔT et de la résistance thermique R:

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R}$$

Considérant les échantillons 1 et 2, on a :

$$\frac{\Delta T_1}{\Phi_1} - \frac{\Delta T_2}{\Phi_2} = (R_{tot \ 1} - R_{tot \ 2}) = \frac{\Delta e}{\lambda . S}$$

On en déduit la conductivité intrinsèque du matériau :

$$\lambda = \frac{\Delta e}{\left(\frac{\Delta T_1}{\Phi_1} - \frac{\Delta T_2}{\Phi_2}\right).S}$$

IV.3 Mesure par la méthode Laser Flash

Alors que les méthodes par gradient thermique sont des mesures de la conductivité en régime stationnaire, la mesure Laser Flash détermine la diffusivité thermique en régime transitoire. La diffusivité thermique (*a*) caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur. Cette grandeur est reliée à la conductivité thermique par la relation suivante :

$$\lambda(T) = a(T).\,\rho(T).\,\mathcal{C}_p(T)$$

où $\lambda(T)$ est la conductivité thermique en fonction de la température, ρ la masse volumique, et C_{ρ} la chaleur spécifique.

IV.3.1 Présentation du dispositif de mesure

Le banc de mesure utilisé est le modèle LFA 457 de Netzsch. Il est présenté sur la Figure 29. Les échantillons sont de forme parallélépipédique de dimensions 10 mm x 10 mm x 2 mm. Les surfaces servant à la mesure sont préalablement polies.

Le principe de mesure consiste à envoyer une impulsion énergétique de 18 Joules sur la face avant d'un échantillon. La chaleur absorbée diffuse au travers du matériau et la diffusivité est déterminée par l'analyse de l'évolution de la température de la face arrière de l'échantillon. La conductivité thermique est calculée grâce à la masse volumique et la chaleur spécifique. L'échantillon est placé dans un four, il est donc possible de déterminer la conductivité thermique à différentes températures.



Figure 29 : Banc de mesure Laser Flash – Modèle LFA 457 de Netzsch

IV.3.2 Détermination de la diffusivité thermique

Ce paragraphe reprend le développement plus complet exposé dans la référence [93].

On considère une impulsion thermique de courte durée et un flux thermique unidirectionnel sans perte de chaleur (expérience adiabatique). La réponse en température à l'instant t et à la profondeur x s'écrit :

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho \cdot C_p \cdot e} \left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n \cdot \pi}{e}x\right) \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot a \cdot t}{e^2}\right) \right) = T_{lim} \cdot f\left(\frac{x}{e}, \frac{a \cdot t}{e^2}\right)$$

où *a* est la diffusivité thermique, *e* l'épaisseur de l'échantillon, *Q* l'énergie absorbée, ρ la masse volumique, C_{ρ} la chaleur spécifique à pression constante, *t* le temps et *T* la température.

La température tend vers une valeur limite T_{lim} . Le thermogramme de la température sur la face arrière de l'échantillon en fonction de at/e^2 est tracé sur la Figure 30 ainsi que sa dérivée, c'est-dire la sensibilité. On remarque que celle-ci est maximale au temps de demi-montée $t_{1/2}$. C'est de cette manière que la diffusivité est déterminée avec une précision maximale (de l'ordre de ± 3%) suivant la relation de Parker :

$$\frac{a.\,t_{1/2}}{e^2} = 0,139$$



Figure 30 : Thermogramme sur la face arrière de l'échantillon, courbe de sensibilité et temps de demi-montée [93]

IV.4 Conclusion sur les mesures de conductivité thermique

Les trois méthodes de mesures décrites ici présentent des qualités et des défauts et s'avèrent complémentaires. La mesure par gradient thermique TAS-F est rapide de mise en œuvre, demande peu de matériau et est proche des conditions d'utilisation. Elle s'avère cependant peu précise (± 10%) et chaque mesure dure une journée. Elle permet donc de faire des mesures fonctionnelles et discriminantes.

La mesure par gradient thermique LIPEC permet de mesurer la conductivité intrinsèque du matériau étudié et ainsi de mieux comprendre les phénomènes de conduction mis en jeu. Elle est cependant beaucoup plus difficile à mettre en œuvre. Les échantillons sont de dimensions

importantes, donc sujets aux inhomogénéités (principalement des bulles d'air), ils demandent beaucoup de matériau (les échantillons étant très chargés en argent, le nombre d'échantillons est donc limité) et nécessitent une excellente planéité entre les deux faces de l'échantillon. Enfin, chaque mesure nécessite deux échantillons, donc deux jours de mesure.

La mesure Laser Flash est la plus pratique. L'échantillon est de faibles dimensions et simple à préparer mais il est nécessaire de connaitre avec précision sa masse volumique et sa chaleur spécifique, impliquant un pesage précis et des mesures par analyse calorimétrique diatherme. On peut cependant avec ce type de mesure déterminer très facilement la conductivité thermique à différentes températures.

Il existe d'autres méthodes de mesure de la conductivité thermique telles que la plaque chaude gardée ou le fil chaud. Comme le montre la Figure 31, chacune de ces méthodes n'est adaptée qu'à un certain domaine de conductivité thermique. Les méthodes par gradient thermique sont limitées aux faibles conductivités thermiques tandis que la méthode flash est particulièrement indiquée pour les conductivités thermiques élevées.





51

V. Microscopie électronique

La microscopie électronique permet d'atteindre des résolutions plus élevées que la microscopie photonique. Dans notre étude, trois types de microscopie ont été utilisées :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) : elle permet de caractériser la microstructure de composites ;
- La microscopie électronique à transmission (MET) : elle permet d'observer les particules dispersées dans la matrice polymère ;
- La microscopie électronique à transmission Haute Résolution (METHR) : elle permet d'observer les nanoparticules.

V.1 Microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à effet de champ JEOL JSM 6700 F. L'intérêt de ce type de microscope est de pouvoir travailler avec une faible tension d'accélération (entre 0,7 et 1 kV). Cela permet de limiter les effets de charges et de ne pas détériorer l'échantillon.

La préparation des échantillons est primordiale. Les composites sont cryo-fracturés dans l'azote liquide et des morceaux de très petites tailles sont placés sur une colle à base de carbone pour avoir le meilleur transfert de charge possible. Dans ces conditions, la matrice polymère apparaît de couleur grise tandis que les charges conductrices apparaissent blanches.

V.2 Microscopie électronique à transmission

Des coupes microtomiques de 90 nm d'épaisseur de composites sont faites à température ambiante avec un ciseau en diamant puis placées sur une grille métallique. Les coupes sont ensuite analysées par un microscope à transmission JEOL JSM 1400 avec une tension d'accélération de 100 kV.

V.3 Microscopie électronique à transmission Haute Résolution

Des nanotubes de carbone ont été caractérisés grâce à ce type de microscopie. Ceux-ci sont préalablement mis en suspension dans l'éthanol puis déposés sur une grille métallique. Le microscope électronique à transmission Haute Résolution utilisé est le JEOL 2010 et les images sont réalisées avec une tension d'accélération de 120 kV.

VI. Spectroscopie Raman

VI.1 Principe

La spectroscopie Raman permet d'observer les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule. Cette méthode est basée sur l'effet Raman, c'est-à-dire sur la diffusion inélastique d'un photon [94]. Un photon est dirigé vers une molécule. Si celui-ci a une fréquence ($v_{incident}$) très élevée par rapport à la fréquence de vibration de la molécule qu'il rencontre, le phénomène le plus probable est la diffusion. Si le photon est diffusé avec la même fréquence ($v_{incident} = v_{diffusé}$), le phénomène est élastique, c'est la diffusion de Rayleigh. Si le photon est diffusé avec une fréquence différente, le phénomène est inélastique, c'est la diffusion Raman. Deux cas sont distingués : la diffusion dite de Raman-Stokes ($v_{incident} < v_{diffusé}$) et celle dite de Raman-anti-Stokes ($v_{incident} > v_{diffuse}$). Le décalage de la longueur d'onde ne dépend donc pas de la longueur d'onde d'excitation. Ces phénomènes et les niveaux d'énergie mis en jeu sont schématisés sur la Figure 32.

Le spectre Raman renseigne sur la nature, l'agencement et l'environnement des molécules caractérisées. Il se présente comme un ensemble de raies dont les positions correspondent aux fréquences de vibration existantes dans la molécule.



Figure 32 : Interaction entre un photon et une molécule caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnels

VI.2 Spectre Raman des nanotubes de carbone

L'étude du spectre Raman de nanotubes de carbone est très riche et permet d'accéder à de multiples informations sur le plan structural, environnemental, géométrique... [95]. Dans ce travail nous ne intéresserons qu'à trois modes de vibration : RBM, bande D et bande G. Ceux-ci sont identifiés sur la Figure 33 pour des DWCNTs.

Les RBM (Radial breathing Modes ou modes de respiration radiaux) sont situés entre 100 et 400 cm⁻¹. A ces modes, les vibrations augmentent et réduisent le diamètre des nanotubes comme si ceux-ci respiraient, d'où leur appellation. Si les nanotubes ont un diamètre inférieur à 2 nm, la fréquence de vibration ω_{RBM} est associée au diamètre par une relation du type [95] :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B$$

Les valeurs de *A* et *B* déterminées expérimentalement dépendent des auteurs. Dans le cas de notre étude, les nanotubes ont des diamètres trop élevés pour être calculés grâce à une relation de ce type.

La bande G, située à environ 1580 cm⁻¹, est caractéristique de l'hybridation sp² des atomes de carbone. On la retrouve aussi dans le graphite et le graphène. Elle correspond à des modes de vibration tangentiels d'élongation des liaisons C-C.

La bande D, située à environ 1350 cm⁻¹, est associée au désordre dans la structure tubulaire des nanotubes. Elle est caractéristique du nombre de défauts. Le rapport des maxima d'intensité des bandes G et D permettent de caractériser les défauts de structure des nanotubes de carbone.



Figure 33 : Spectre Raman de DWCNTs

VII. Mesure de surface spécifique par la méthode BET

La méthode BET fut mise au point par Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller. Elle consiste à mesurer l'adsorption de molécules gazeuses à la surface d'un solide afin de calculer la surface spécifique d'un matériau.

La mesure de la surface spécifique des CNTs a été effectuée avec un appareil automatique Micromeritics Flow Sorb II 2300. Les CNTs ont été préalablement rincés jusqu'à un pH neutre puis séchés dans une étuve pendant 2 jours à 100 °C pour éviter tout phénomène d'oxydation. La précision des mesures est de 3 %.

VIII. Mesure du pourcentage de carbone

Les analyses de la teneur en carbone sont faites par combustion éclair de l'échantillon (chauffage de l'échantillon à 1800°C durant 1 seconde, après un préchauffage à 925°C) de manière à oxyder tout le carbone de l'échantillon pour ensuite doser les gaz carbonés produits. La précision sur ces mesures est évaluée à 2%.

IX. Tomographie par absorption de rayons X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet à trois dimensions. Une source de rayons X bombarde l'objet à étudier tandis qu'un capteur enregistre des images en deux dimensions du coefficient d'atténuation des rayons X. Ces cartes d'atténuation sont enregistrées pour différentes positions et un traitement mathématique permet de reconstruire en niveaux de gris l'objet en trois dimensions. Les différents matériaux composant l'objet ont des coefficients d'atténuation différents, plus le numéro atomique est élevé, plus l'absorption est élevée.

L'appareil utilisé pour caractériser les assemblages collés est le Nanome x 180 fabriqué par la société Phoenix x ray. L'angle de rotation maximal de la source est de 70°, sa tension maximale de 180 kV et sa puissance de 15 W. La sensibilité maximale du dispositif est de 200 nanomètres.

X. Protocoles de vieillissement

X.1 Méthode LIPEC

Le LIPEC est un laboratoire de l'Université Technique de Wroclaw située en Pologne. Une méthode de vieillissement accéléré d'assemblages collés y a été mise au point. Elle permet, en peu de temps, de faire une étude comparative des performances mécaniques d'adhésifs conducteurs dans des conditions de cyclage thermique ou de vieillissement hygrométrique (chaleur humide) associé à des vibrations.

X.1.1 Présentation des échantillons

Deux types de résistance 0 Ω sont collées en série sur un circuit imprimé. 20 résistances sont de type 0805 (taille : 2 mm x 1,25 mm x 0,85 mm), 20 résistances sont de type 1206 (taille : 3,20 mm x 1,60 mm x 1,35 mm) et elles forment deux boucles en série de 10 résistances chacune, comme l'indiquent les photographies de la figure suivante.



Figure 34 : Vue d'ensemble et détails des résistances 0805 et 1206 collées sur un circuit imprimé pour la méthode LIPEC

Chacune des boucles est reliée à un connecteur général qui permet d'y injecter un courant et d'y mesurer la tension. Les quatre plots connectés à chaque résistance permettent de vérifier l'assemblage grâce à des mesures électriques avant le début des tests de vieillissement. La mesure de chaque boucle en série permet de déterminer la valeur R_{lim} à partir de laquelle la boucle est considérée comme électriquement ouverte.

X.1.2 Protocoles de vieillissement

Deux protocoles de vieillissement ont été suivis :

- cyclage en température : 40 +130 °C, durée du cycle : 180 min,
- vieillissement humide : 85 °C avec 85 % d'humidité.

Ces deux types de vieillissement sont associés à des vibrations avec un bruit blanc sur une gamme de fréquences allant de 50 à 500 Hz avec une densité spectrale de puissance de 0,14 g²/Hz sur le support et 2 g²/Hz au centre de la carte du circuit imprimé.

Ces vibrations augmentent les contraintes mécaniques sur les collages et permettent d'identifier les dégradations progressives des joints collés des dégradations instantanées. Quatre cas peuvent se présenter comme l'indique la Figure 35.





X.2 Méthode TAS-F

La méthode TAS-F, élaborée par Thalès Alénia Space – France, s'inspire des normes et méthodes de l'industrie de l'électronique militaire et aérospatiale afin d'évaluer la résistance mécanique de joints collés dans des conditions plus sévères que celles qu'ils peuvent rencontrer à l'intérieur d'un satellite en fonctionnement. Ces tests ont trois objectifs principaux :

- L'évaluation du cisaillement de composants (résistances et alumines) ;
- L'évaluation de la conductivité électrique ;
- L'évaluation de la flexibilité mécanique.

X.2.1 Description des échantillons

Trois types de Véhicules de Test (VT) ont été conçus afin d'évaluer les trois objectifs cités précédemment. Les composants (résistances 1206 ou alumine) sont collés sur un substrat multicouche polyimide simple face d'épaisseur 1,6 mm comportant des plots de cuivre recouvert d'une faible épaisseur de nickel et d'or. L'or permet un contact électrique avec de faibles résistances de contact et le nickel fait barrière à la diffusion de l'or dans le cuivre. Cette configuration des contacts électriques est typique en microélectronique [91].

VT n°1 : L'évaluation du cisaillement mécanique est faite sur une série des résistances de type 1206. Une ligne de résistances est cisaillée à chaque étape.



Figure 36 : VT n°1 – Evaluation du cisaillement mécanique

VT n°2 : L'évaluation de la conductivité électrique est effectuée sur une boucle série de quatre résistances de 10 Ω de type 1206 par la méthode des quatre fils.



Figure 37 : VT n°2 – Evaluation de la conductivité électrique

VT n°3 : L'évaluation de la flexibilité mécanique se fait sur des alumines de différentes tailles : 4 x 4 mm, 8 x 8 mm, 16 x 16 mm, 20 x 20 mm. Une ligne de 6 alumines 4 x 4 mm est cisaillée à chaque étape tandis que les alumines plus grandes sont inspectées visuellement.



Figure 38 : VT n°3 – Evaluation de la flexibilité mécanique

X.2.2 Protocoles de vieillissement

X.2.2.1 Vieillissement à 125 °C

Le vieillissement thermique est effectué dans une étuve à la température de 125 °C. Les échantillons sont sortis de l'étuve et subissent les tests suivants à T_0 (avant le début du vieillissement thermique) puis après 100, 250, 500, 750 et 1000 heures :

- VT n°1 : Inspection visuelle et cisaillement de 6 résistances ;
- VT n°2 : Inspection visuelle et mesure quatre pointes ;
- VT n°3 : Inspection visuelle et cisaillement de 6 alumines 4 x 4 mm.

Les tests de cisaillement et les critères d'inspection visuelle sont effectués suivant la norme MIL STD 883 méthode 2019 ("Die shear strength").

X.2.2.2 Chocs thermiques -55 – +125 °C

Les chocs thermiques sont effectués dans la gamme de température (-55°C, +125°C) selon la norme MIL STD 883 méthode 1010 condition B. La température de l'enceinte doit passer d'une température extrême à l'autre en moins d'une minute. Des paliers de 15 minutes sont effectués à - 55°C et 125°C. Les échantillons sont sortis de l'étuve et subissent les tests suivants à T₀ (avant tout choc thermique) puis après 10, 100, 200, 350 et 500 cycles :

- VT n°1 : Inspection visuelle et cisaillement de 6 résistances ;
- VT n°2 : Inspection visuelle et mesure quatre pointes ;
- VT n°3 : Inspection visuelle et cisaillement de 6 alumines 4 x 4 mm.

Les tests de cisaillement et les critères d'inspection visuelle sont effectués suivant la norme MIL STD 883 méthode 2019 ("Die shear strength").

Chapitre 3 : Matériaux et élaboration des composites hybrides

I. Les nanotubes de carbone

Deux types de CNTs ont été utilisés dans le cadre de ce travail : des nanotubes de carbone doubleparoi (DWCNTs) et des nanotubes de carbone multi-paroi (MWCNTs). Les premiers sont synthétisés au CIRIMAT par CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) tandis que les deuxièmes sont fournis par la société Future Carbon. Leur fiche technique indique entre 8 et 10 parois en moyenne et un diamètre externe de 15 nm.

Ces deux lots de nanotubes ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission haute résolution (MET HR) afin de déterminer la distribution du nombre de parois et les diamètres internes et externes moyens. Une étude Raman a également permis d'effectuer une analyse qualitative de la structure de chaque lot. Le pourcentage massique d'impuretés a été déterminé par un dosage carbone et la surface spécifique par la méthode BET.

I.1 DWCNTs

I.1.1 Synthèse par CCVD

La première étape consiste à obtenir par combustion une poudre d'oxyde mixte de magnésium, cobalt et molybdène de formule chimique $Mg_{0.99}(Co_{0.65}Mo_{0.35})_{0.01}O$. Pour cela les composés $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ et $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ sont dissouts dans de l'eau désionisée avec de l'acide citrique en proportion stœchiométrique. La solution est ensuite placée dans un four à 550 °C sous une circulation d'air suffisante pour que la réaction de combustion puisse se dérouler correctement. Sur la Figure 39, on observe que la combustion complète dure environ 16 minutes. Du carbone, dû à la décomposition incomplète de l'acide citrique, est visible dans le produit de réaction. Une calcination à 550 °C pendant 2 heures sous un flux d'air permet d'éliminer ce carbone et d'obtenir une poudre de $Mg_{0.99}(Co_{0.65}Mo_{0.35})_{0.01}O$ parfaitement blanche, donc exempte de carbone.

Cette poudre constituant le matériau catalytique est placé dans un four à 1000 °C contenant une atmosphère H₂-CH₄. A cette température, les ions cobalt et molybdène se réduisent à la surface de la magnésie (MgO). Les nanoparticules de molybdène ainsi formées facilitent la décomposition du méthane gazeux tandis que les nanoparticules de cobalt agissent comme catalyseur de la décomposition de l'hydrocarbure. A la surface des nanoparticules de cobalt, le carbone précipite et forme une ou plusieurs calottes (Figure 40 (b) ou (d)). L'apport continu en carbone permet la croissance de nanotubes mono ou multifeuillets (Figure 40 (c) ou (e)) si le diamètre de la nanoparticule de cobalt est inférieur à 3 nm. Dans certains cas particuliers, les nanoparticules sont désactivées et se retrouvent encapsulées dans une coque graphitique (Figure 40 (f)). Ce processus de croissance est appelé "Yarmulke mechanism" [96].

La synthèse CCVD des nanotubes double-parois de cette étude a été faite au sein de l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de carbone du CIRIMAT [97-101].



Figure 39 : Evolution de la réaction de combustion



Figure 40 : Mécanisme de croissance catalytique des nanotubes de carbone sur une nanoparticule métallique [102]

I.1.2 Distribution du nombre de parois et des diamètres internes et externes

La distribution du nombre de parois a été déterminée par l'examen de 206 CNTs sur des images MET HR. La Figure 41 montre que les pourcentages de CNTs ayant une, trois ou quatre parois sont faibles comparées au DWCNTs, respectivement 12.1, 16 et 1.5 % comparés à 70.4 %. Les CNTs du CIRIMAT peuvent donc être qualifiés de DWCNTs.

La Figure 42 montre la distribution des diamètres internes et externes des CNTs. Les diamètres internes et externes varient respectivement de 0.43 nm à 3.98 nm et de 1.43 nm à 5.16 nm. Les diamètres moyens interne et externe sont respectivement 1.63 nm et 2.80 nm.

Ces résultats obtenus pour ce lot réalisé fin 2008 sont en accord avec les résultats précédemment obtenus au CIRIMAT [100].


Figure 41 : Distribution du nombre de parois pour les CNTs synthétisés au CIRIMAT



Figure 42 : Distribution des diamètres internes et externes des CNTs synthétisés au CIRIMAT

I.1.3 Structure des CNTs

Sur l'image MET HR, on peut observer du carbone désordonné à la surface des CNTs (voir Figure 43). Aucune méthode ne permet de mesurer le ratio entre le carbone qui structure les CNTs et le carbone désordonné. Les images MET HR montrent une structure régulière avec relativement peu de défauts. Cette observation est confirmée par le faible rapport (0,25) entre les intensités de la bande D (1325 cm⁻¹) et de la bande G (1580 cm⁻¹) sur le spectre Raman (Figure 44).

L'organisation des CNTs en faisceaux allant jusqu'à plusieurs dizaines de nanotubes est clairement visible sur les images de la Figure 43. Ce phénomène est dû aux forces de Van der Waals entre les nanotubes. Leurs surfaces spécifiques étant très importantes (700 m²/g), ces forces deviennent non négligeables et sont le principal facteur limitant leur dispersion dans une matrice.



Figure 43 : Image MET HR des CNTs du CIRIMAT



Figure 44 : Spectre Raman des CNTs synthétisés au CIRIMAT (λ_{laser} = 632 nm)

I.1.4 Présence de particules catalytiques

Une attaque acide par HCl est effectuée après la croissance CNTs par CCVD afin de séparer les CNTs et les particules catalytiques. Il reste cependant quelques particules encapsulées par du carbone (Figure 45). Leur proportion a été évaluée à 10 % en masse par un dosage carbone.



Figure 45 : Images MET HR des CNTs du CIRIMAT. Observation de particules catalytiques résiduelles

I.2 MWCNTs

I.2.1 Distribution du nombre de parois et des diamètres internes et externes

La distribution du nombre de parois a été déterminée par l'examen de 113 CNTs sur des images MET HR. La Figure 46 montre que les nanotubes de Future Carbon ont entre 4 et 25 parois. 68 % des nanotubes ont entre 5 et 10 parois.

La Figure 47 montre la distribution des diamètres internes et externes des CNTs. Les diamètres internes et externes varient respectivement de 2,06 nm à 8,52 nm et de 4,71 à 22,54. Les diamètres moyens interne et externe sont respectivement 4,87 nm et 11,66 nm.



Figure 46 : Distribution du nombre de parois des MWCNTs



Figure 47 : Distribution des diamètres internes et externes des MWCNTs

I.2.2 Structure des CNTs

La Figure 48 montre que les CNTs produits par Future Carbon sont recouverts d'une couche de carbone désordonné. La proportion de carbone désordonné est plus importante que dans le cas des DWCNTs.

De nombreux défauts de structure sont visibles sur la majorité des nanotubes (voir Figure 49) : tubes tordus (1), parois incomplètes (2), tubes cassés (3)... Ces observations sont confirmées par le rapport d'intensité élevé des pics des bandes D et G (environ 0.75 sur la Figure 50).

L'observation à faible grossissement des CNTs produits par Future Carbon (Figure 51) montre que ceux-ci sont individualisés. Contrairement aux DWCNTs, peu de faisceaux sont visibles. Leur surface spécifique est de 250 m²/g, les forces de Van der Waals sont donc moins importantes et ils seront *a priori* plus faciles à disperser.



Figure 48 : Images MET HR de CNTs de Future Carbone. Observation du carbone désordonné à la surface des CNTs.



Figure 49 : Images MET HR de CNTs de Future Carbone. Observation des défauts de structure.



Figure 50 : Spectre Raman des CNTs synthétisés par Future Carbon (λ_{laser} = 568 nm)



Figure 51 : Image MET de CNTs de Future Carbon

I.2.3 Présence de particules catalytiques

Des particules catalytiques encapsulées dans du carbone sont visibles sur les images MET HR de la Figure 52. En comparaison avec les DWCNTs de la Figure 45, les particules catalytiques observées ici

ont un diamètre supérieur. Le diamètre des nanotubes de carbone dépend en effet directement du diamètre des particules catalytiques [98-100]. La proportion de particules catalytiques est de l'ordre de 19 % en masse.



Figure 52 : Images MET HR de CNTs de Future Carbone. Observation des particules catalytiques

I.3 Tableau récapitulatif des caractéristiques des CNTs

	CNTs du CIRIMAT	CNTs de Future Carbon
Nombre moyen de parois	2	5 – 10
Diamètre externe moyen (nm)	2,60	11,66
Longueur estimée (µm)	≈ 10	1 – 2
Facteur de forme estimé	≈ 3500	85 – 170
Organisation	Faisceaux	Individualisés
Raman I_D/I_G	0,25	0,75
% carbone	90	81
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	700	250

II. Les microparticules d'argent

II.1 Microparticules brutes

Les particules d'argent utilisées pour cette étude ont été fournies par la société polonaise Amepox mc située à Lodz. Le nom de produit des particules utilisé est : AX20LC.

Leur forme est comparable à un pétale de 2 à 3 µm de diamètre et d'une épaisseur de 200 à 400 nm (voir Figure 53). La distribution de leur taille est représentée sur la Figure 54. Leur production se fait par broyage mécanique [103]. Des particules d'argent et un acide gras sont placés dans un broyeur avec des billes de fer. Celles-ci donnent la forme plate et allongée aux particules d'argent tandis que l'acide gras évite leur agglomération.



Figure 53 : Images MEB de particules d'argent AX20LC





La particularité de ces pétales d'argent est leur pureté très élevée comme l'indique les valeurs très faibles en impuretés métalliques et ioniques sur le Tableau 5. Ce paramètre est en effet déterminant pour les adhésifs chargés destinés à l'industrie spatiale à cause de la migration des impuretés qui peuvent ensuite polluer les matériaux environnants.

Argent	> 99,99 %
Impuretés métalliques :	
Fer	< 0,0025 %
Cuivre	< 0,0008 %
Plomb	< 0,0005 %
Zinc	< 0,0002 %
Impuretés ioniques (Cl⁻, Na⁺, K⁺)	< 10 ppm
Diamètre moyen des particules	2 – 3 µm
Densité	3,4 – 3,8 g/cm ³

La densité indiquée dans le tableau a été mesurée d'après la norme ASTM méthode B 527-85.

Tableau 5 : Caractéristiques des particules d'argent AX20LC (source Amepox)

II.2 Microparticules traités à l'acide sulfurique

De nombreux auteurs ont étudié la physico-chimie de l'acide gras entourant les microparticules d'argent [103-108]. Celui-ci est mis en évidence par analyse calorimétrique sous air où l'on observe la présence d'un pic exothermique entre 200 et 300 °C suivant la nature de l'acide gras [105] (voir courbe 1 de la Figure 55).

La présence de cette couche grasse joue un rôle isolant électrique et thermique dans les composites. Tan et al. [108] ont réussi à éliminer totalement cette couche grâce à un traitement des microparticules d'argent dans une solution d'alcool et d'acide sulfurique. Nous avons donc traité les microparticules AX20LC dans une solution d'acide sulfurique dilué à 0,3 mol/L dans l'éthanol pendant 5 minutes. Elles ont ensuite été rincées jusqu'à pH neutre afin d'éliminer toute trace d'acide sulfurique. Sur la courbe 2 de la Figure 55, aucun pic exothermique n'est observé, l'acide gras a donc bien été éliminé par ce traitement.



Figure 55 : Thermogramme DSC effectué sous air de microparticules AX20LC brutes et traitées

III. La matrice époxy

La matrice bi-composants SIQ EPOX FP 113 (prépolymère) et SIQ AMIN 403 (durcisseur), fournie par la société SIQ située en Allemagne, a été choisie pour différentes raisons :

- C'est une résine bi-composants, tant que les deux parties pré-polymère et durcisseur ne sont pas mélangées, la polymérisation n'a pas lieu. Le travail souvent long de dispersion des particules conductrices peut se faire sans contrainte de temps ;
- Le prépolymère et le durcisseur sont solubles dans l'acétone (solvant sans contrainte d'hygiène et sécurité particulière);
- Le ratio de mélange du pré-polymère et du durcisseur est le plus simple possible : 1/1 ;
- Une fois le mélange pré-polymère et durcisseur effectué, la résine présente une viscosité très faible (0,46 Pa.s⁻¹). Il est ainsi plus aisé d'y incorporer un taux de charges plus élevé que dans une matrice époxy plus visqueuse ;
- Le cycle de cuisson fourni par le fabricant est court : 3 h à 140°C suivi de 3 h à 170°C ;
- La température de transition vitreuse est assez élevée : 122°C (voir Figure 56), au-delà de la plupart des contraintes opérationnelles ;
- Les propriétés mécaniques sont élevées, même après la transition vitreuse (voir Figure 57).

Les compositions chimiques du prépolymère et du durcisseur ne sont pas connues avec exactitude. Nous savons simplement que le prépolymère est un mélange de Bisphénol A et F et que le durcisseur est une amine.



Figure 56 : Thermogramme ACD de la matrice époxy SIQ



Figure 57 : Dépendance en température des modules mécaniques G' et G'' de la matrice époxy SIQ à la fréquence de 1 rad.sec⁻¹

IV. Dispersion des charges hybrides dans la matrice époxy

IV.1 Essai préliminaire

Le processus de dispersion des charges hybrides s'avère primordial pour l'obtention d'un composite homogène. Une première méthode de dispersion des charges hybrides, directement inspirée des travaux de Sophie Barrau [47], a été utilisée pour un essai préliminaire. Les nanotubes de carbone et les microparticules d'argent sont dispersés dans la matrice époxydique par voie solvant (voir Figure 58). L'acétone est utilisé comme solvant car il permet de dissoudre le prépolymère et l'acide palmitique. Une étape de sonication permet de diminuer le nombre d'agglomérats de nanotubes de carbone [109, 110] tandis que l'acide palmitique, utilisé comme dispersant, permet de stabiliser la dispersion en enveloppant les nanotubes de carbone [111]. Le solvant est ensuite évaporé, le durcisseur est ajouté à la suspension avant la réticulation du composite.

Des images MEB de composites hybrides réalisés suivant cette méthode sont présentées sur la Figure 59. Sur l'image 1, les particules d'argent apparaissent blanches et l'on observe de larges zones sombres de plusieurs dizaines de microns. Les images 2 et 4 montrent qu'il s'agit d'agglomérats de CNTs. L'image 3 indique cependant que tous les nanotubes ne se retrouvent pas dans les agglomérats et que quelques-uns sont présents sous forme de faisceaux entre les particules d'argent.

Ce premier essai de dispersion des charges hybrides montre la difficulté de disperser ensemble des particules micro- et nanométriques de densité et de géométrie différente. Plusieurs méthodes ont donc été évaluées afin d'obtenir une dispersion homogène. Celle donnant les meilleurs résultats en termes de dispersion et de conductivité électrique a été adoptée pour l'ensemble des travaux présentés ici. Elle est présentée dans le paragraphe suivant.



Figure 58 : Méthode de dispersion des charges hybrides dans la matrice époxy – Essai préliminaire



Figure 59 : Images MEB de composites hybrides élaborés d'après la méthode de dispersion de la Figure 58

IV.2 Dispersion optimale des particules

Un composite hybride homogène est obtenu après, d'une part, la dispersion des nanotubes de carbone dans le prépolymère à l'aide de l'acide palmitique et de la sonication et, d'autre part, des microparticules d'argent dans le durcisseur à l'aide de la sonication (voir Figure 60).

Dans un premier temps, le durcisseur et les microparticules d'argent sont versées dans 20 mL d'acétone. Le solvant dissout totalement le durcisseur. 5 minutes de sonication pulsée, avec une puissance de 10 W environ, permettent de disperser l'argent. L'acétone est ensuite évaporée sur une plaque chauffante et l'on obtient le durcisseur contenant les microparticules d'argent dispersées.

Dans un second temps, le prépolymère, les CNTs et l'acide palmitique sont versés dans 20 mL d'acétone. L'acétone dissout le prépolymère et l'acide palmitique. 5 minutes de sonication pulsée, avec une puissance de 10 W environ, permettent de disperser les CNTs. L'acétone est ensuite évaporée sur une plaque chauffante et l'on obtient le prépolymère contenant les CNTs dispersés.

Les deux mélanges sont placés dans une enceinte de dégazage afin d'éliminer les bulles d'air produites lors de la sonication. Afin de faciliter ce processus, la température de l'enceinte est portée à 100 °C afin de réduire la viscosité du prépolymère et du durcisseur. Puisqu'ils ne sont pas en contact, aucune réaction de polymérisation n'a lieu.

Après 15 min de dégazage, le prépolymère chargé et le durcisseur chargé sont mélangés dans un mortier pendant 5 minutes. Le mélange final est ensuite versé dans des moules en Téflon et placés dans une étuve pour la réticulation suivant le cycle : 3 heures à 140 °C puis 3 heures à 170 °C.

Différents composites hybrides ont été élaborés grâce à cette méthode de dispersion et observés par MEB (voir Figure 61). Le grossissement est identique à celui de l'image 1 de la Figure 59. Quelques agglomérats sont encore visibles mais ils sont nettement moins nombreux et plus petits que dans le cas de l'essai préliminaire.



Figure 60 : Méthode de dispersion des charges hybrides dans la matrice époxy



Figure 61 : Images MEB de composites hybrides élaborés d'après la méthode de dispersion de la Figure 60

V. Etude de la cinétique de réticulation

La cinétique de réticulation a été étudiée respectivement pour la matrice seule, la matrice chargée avec 0,4 vol% de MWCNTs et la matrice chargée avec 0,4 vol% de MWCNTs et 20 vol% de microparticules d'argent.

La méthode des isothermes a été utilisée pour cette étude. Les températures des isothermes sont : 100, 120, 140, 160 et 180 °C. Les flux de chaleur mesurés pour les trois échantillons à ces différentes températures sont représentés sur la Figure 62 A, B, et C. Pour les composites, les flux de chaleur sont normalisés par rapport à la masse de matrice. Pour les isothermes à 100 et 120 °C les flux de chaleur n'ont pas pu être représentés pour le composite hybride car ils étaient trop faibles et ne permettaient aucune mesure précise. On remarque que plus la température de l'isotherme est élevée plus le pic de réticulation est important et plus se produit dans un temps court.

Les flux de chaleur des isothermes à 140 °C des trois échantillons étudiés sont représentés sur la Figure 62 D. L'introduction des MWCNTs et des microparticules d'argent a pour effet de réduire l'aire sous la courbe de réticulation. Cette observation est confirmée par la mesure des enthalpies de réaction sur les différents thermogrammes comme indiqué sur le Tableau 6.

Pour les isothermes à 120 et 140 °C, la somme des enthalpies de réaction durant l'isotherme et des enthalpies résiduelles (mesurées par un balayage en température ultérieur) est respectivement pour la matrice de 170 et 171,9 J.g⁻¹. Ces valeurs témoignent d'une réaction de réticulation totale dans les conditions expérimentales choisies. C'est donc la valeur maximale de 171,9 J.g⁻¹ qui est définie comme l'enthalpie totale de réticulation. On fait ainsi l'approximation que le taux de réticulation est de 100 % pour l'isotherme à 140 °C. L'approximation vient du fait qu'un taux de réticulation de 100 % est théorique et difficilement atteignable mais aussi du fait que des enthalpies de réaction plus élevées sont possibles pour des isothermes à des températures légèrement plus hautes ou plus basses que 140 °C.

L'enthalpie de l'isotherme à 140 °C est la plus élevée pour chacun des trois échantillons. Cette valeur est donc définie comme enthalpie maximale de réticulation avec un taux de conversion de 100 %. La mesure des enthalpies permet de suivre la variation du taux de conversion en fonction du temps. La variation du taux de conversion pour les trois échantillons à différentes températures est représentée sur la Figure 63 A, B et C. Pour la Figure 63 D, les taux de réticulation sont normalisés par rapport à l'enthalpie totale de réaction définie précédemment. Les valeurs du taux de réticulation après 85 minutes d'isotherme sont présentées dans le Tableau 7.

L'allure sigmoïdale des courbes du taux de conversion est caractéristique d'une réaction autocatalytique. Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide. La température de 140 °C apparaît comme la plus appropriée à la réticulation de la matrice époxy et des composites. En deçà, toutes les espèces chimiques en présence ne peuvent pas réagir avant la gélification du système époxy, le taux de réticulation maximal reste inférieur à 100 %. Au-delà, la réaction de réticulation se produit localement très vite (le taux de réticulation augmente très vite) mais des parties non réticulées apparaissent rapidement. Le phénomène de diffusion étant très limité dans un système époxy après la gélification [112], la réaction n'est donc pas totale. Le taux de réticulation maximal est rapidement atteint mais il reste inférieur à 100 %.

Les taux de réticulation, normalisés par rapport à l'enthalpie de réaction totale, sont représentés en fonction du temps sur la Figure 63 D pour les trois échantillons. Le composite contenant des MWCNTs et le composite hybride ont une cinétique de réticulation plus lente que la matrice seule. Des études de cinétique de réticulation de composites époxy chargés avec des nanotubes de carbone [113, 114] ont montré que ce type de nanotubes n'avait aucun effet sur la vitesse de réaction et le taux de réticulation de la matrice seule. Seule la fonctionnalisation des MWCNTs par des groupes hydroxyles [115] ou des amines [114] entraine une accélération de la vitesse de réticulation sans effet sur le taux de réticulation. Les groupes hydroxyles facilitent l'ouverture des cycles oxiranes tandis que les groupes amines greffés sur les MWCNTs se fixent sur le réseau époxy par une réaction de réticulation.

Pour le composite chargé uniquement avec des MWCNTs, seule la présence de l'acide palmitique utilisée comme dispersant peut expliquer une vitesse de réticulation et un taux de réticulation plus faibles que dans le cas de la matrice seule.

Les microparticules d'argent ont des dimensions bien plus importantes que les MWCNTs. On peut donc imaginer que celles-ci empêchent la diffusion des espèces réactives expliquant ainsi les faibles vitesses et taux de réticulation des composites hybrides. Ce même phénomène a été mis en évidence pour des microparticules de carbone par Bae et al. [113].

En conclusion de cette étude de cinétique de réticulation, on peut affirmer que le cycle de polymérisation recommandé par le fabriquant (3 heures à 140 °C suivies de 3 heures à 170 °C) reste optimal pour la réticulation des composites hybrides.

81



Figure 62 : Isothermes de réticulation de la matrice et des composites MWCNT 0,4 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol%.

Pour les composites, les flux de chaleur sont normalisés à la masse de matrice.

Echantillon	Isotherme	Enthalpie de réaction durant l'isotherme H(t) (J/g)	Enthalpie de réaction résiduelle H _r (t) (J/g)	H(t) normalisé par rapport à la masse de matrice (J/g)
	100	117,1	0	117,1
	120	166,6	3,4	170,0
Matrice seule	140	171	0,9	171,9
	160	147,1	0,4	147,5
	180	54,2	0	54,2
MWCNT 0,4 vol%	100	6	7,1	13,3
	120	141,1	2,9	146,0
	140	148,2	0	150,3
	160	132,9	0	134,8
	180	127,2	0	129,0
MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol%	140	33,8	0	114,1
	160	28,1	0	94,9
	180	14,4	0	48,6

Tableau 6 : Enthalpies des réactions de réticulation de la matrice et des composites MWCNT 0,4 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol%



Figure 63 : Taux de conversion de la matrice et des composites MWCNT 0,4 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol% pour les isothermes à 100, 120, 140, 160 et 180 °C. Pour les composites, les flux de chaleur sont normalisés à l'enthalpie totale de réaction.

Echantillon	Isotherme	Taux de réticulation (%)	Taux de réticulation normalisépar rapport à l'enthalpie totale de réaction (%)
	100	68,5	-
	120	97,4	-
Matrice seule	140	100	-
	160	86	-
	180	31,7	-
MWCNT 0,4 vol%	100	4	3,6
	120	95,2	83,7
	140	100	87,9
	160	89,7	78,8
	180	85,8	75,4
	140	100	66,7
WWCN1 0,4 V01% +	160	83,2	55,5
μΑς 20 001%	180	42,6	28,4

Tableau 7 : Taux de réticulation après 85 min d'isotherme de la matrice et des composites MWCNT 0,4 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol%

Chapitre 4 : Caractérisation et propriétés physiques des composites hybrides

I. Etude de la microstructure par microscopie électronique

I.1 Les composites hybrides DWCNTs + μAg

La Figure 64 contient deux images MEB d'une surface cryofracturée d'un composite hybride DWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol%. Sur l'image A, plusieurs agglomérats de taille micrométrique (1 – 2 μ m) et des faisceaux de DWCNTs sont visibles. La méthode de dispersion décrite dans le chapitre précédent permet d'obtenir une dispersion homogène des microparticules d'argent mais quelques agglomérats de DWCNTs sont toujours présents.

Lors de la cryofracture, les nanotubes de carbone ne sont pas brisés mais extraits du composite et reposent sur la surface fracturée. On les distingue très nettement sur l'image B. Ceci indique les très faibles interactions entre les DWCNTs et la matrice. Des images MEB présentées par Choi et al. [114] de composites époxy contenant des MWCNTs fonctionalisés avec une amine (ayant donc de nombreuses liaisons chimiques avec la matrice) montrent en effet le sectionnement des nanotubes de carbone au moment de la cryofracture.



Figure 64 : Images MEB d'une surface cryofracturée d'un composite DWCNT 0,4 vol% + µAg 20 vol%

Les images TEM de la Figure 65 ont été obtenues sur des coupes d'une épaisseur de l'ordre de 90 nm faites au microtome. De nombreuses microfissures sont visibles à faible grossissement autour des microparticules d'argent (image A). Ces observations indiquent également les faibles interactions entre ces particules et la matrice. A plus fort grossissement (image B), on retrouve les agglomérats de DWCNTs observés précédemment mais ceux-ci sont difficiles à observer précisément.

Dans les régions du composite où la matrice n'adhère pas aux microparticules d'argent, des nanotubes de carbone sont visibles (images C et D). La longueur d'environ 10 μ m des DWCNTs explique leur ancrage dans la matrice de part et d'autre de la fracture. Les CNTs peuvent absorber une partie de l'énergie de fracture et participer au renfort mécanique du composite comme l'ont montré Liu et al. [90].



Figure 65 : Images TEM d'une coupe microtomique d'un composite DWCNT 0,4 vol% + µAg 20 vol%

I.2 Les composites hybrides MWCNTs + μAg

La Figure 66 contient des images MEB d'une cryofracture d'un composite hybride MWCNT 1 vol% + μAg 20 vol%. Sur les deux images, aucun agglomérat n'est visible. La dispersion des microparticules d'argent et des MWCNTs est homogène. Les MWCNTs arrachés lors de la cryofracture reposent sur la surface. Là-aussi, pas ou peu d'interaction existent entre la matrice et les MWCNTs.

Les images TEM de coupe microtomique du même échantillon, présentées sur la Figure 67, permettent de confirmer ces observations. L'image B révèle cependant que certaines régions sont exemptes de MWCNTs et l'image C que les nanotubes sont dispersés et individualisés. Tout comme les DWCNTs, les MWCNTs participent au phénomène de renfort mécanique (image D).



Figure 66 : Images MEB d'une surface cryofracturée d'un composite MWCNT 1 vol% + μ Ag 20 vol%



Figure 67 : Images TEM d'une coupe microtomique d'un composite MWCNT 1 vol% + µAg 20 vol%

I.3 Dispersion des CNTs dans les composites hybrides

Dans les composites hybrides, les DWCNTs sont relativement bien dispersés mais quelques agglomérats existent toujours tandis que les MWCNTs sont parfaitement bien dispersés et individualisés. Cette différence de dispersion des DWCNTs et des MWCNTs se retrouve dans la microstructure de composites ne contenant que des DWCNTs ou des MWCNTs.

On observe en effet sur la Figure 68 des images MEB de surfaces cryofracturées de composites chargés à 0,4 vol% en DWCNTs (images A et C) et à 0,4 vol% en MWCNTs (images B et D) des microstructures comparables à celles observées dans les composites hybrides. Les DWCNTs forment de nombreux agglomérats d'un diamètre de l'ordre de 10 micromètres. Les MWCNTs sont quant à eux très bien dispersés et majoritairement individualisés. Des agglomérats de DWCNTs et de MWCNTs sont visibles respectivement sur les images C et D. La longueur importante et la flexibilité des DWCNTs sont à l'origine des agglomérats très denses et de fait très difficiles à réduire, ce qui n'est pas le cas des MWCNTs beaucoup plus courts et plus rigides.



Figure 68 : Images MEB de surfaces cryofracturées de composites SIQ + DWCNT 0,4 vol% (A, C) et SIQ + MWCNTs 0,4 vol% (B, D)

II. Etude de la conductivité électrique des composites hybrides

II.1 Conductivité électrique à température ambiante

La dépendance en fréquence de la conductivité électrique des composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol% est présentée sur la Figure 69. On remarque que la conductivité de chacun des composites est indépendante de la fréquence. Pour les échantillons MWCNT 0,4 vol + μ Ag 22 vol% et MWCNT 0,4 vol + μ Ag 24 vol%, les conductivités pour des fréquences supérieures à 10⁴ Hz n'ont pas pu être mesurées car les impédances associées sont trop faibles pour les caractéristiques du spectromètre.



Figure 69 : Conductivités électriques des composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol% en fonction de la fréquence à 25 °C

Sur la Figure 70, les conductivités électriques σ_{dc} extrapolée des valeurs à 10^{-2} Hz des mesures dynamiques à 25 °C sont représentées en fonction de la fraction volumique en argent. Pour que ces mesures soient comparables, le volume initial de matrice et de nanotubes de carbone reste constant, seul le volume d'argent change. La fraction volumique de CNT qui ne dépend pas du volume d'argent est calculée de la manière suivante :

$$f_{cnt}\% = \frac{V_{cnt}}{V_{cnt} + V_{AP} + V_{matrice}} \times 100$$

La fraction volumique d'argent est :

$$f_{\mu Ag}\% = \frac{V_{\mu Ag}}{V_{\mu Ag} + V_{cnt} + V_{AP} + V_{matrice}} \times 100$$

où $V_{\mu Ag}$ est le volume d'argent, V_{cnt} le volume de CNT, V_{AP} le volume d'acide palmitique et $V_{matrice}$ le volume de matrice.

A faible taux d'argent, la conductivité électrique décroit faiblement avec le taux d'argent pour les composites contenants 0,4 vol% de DWCNT ou de MWCNT. La conductivité électrique intrinsèque très élevée de l'argent ne contribue pas à la conductivité électrique du composite hybride. Les particules d'argent micrométriques, perturbent le réseau percolant des CNTs. Ce phénomène n'est pas visible pour le composite hybride contenant 1 vol% de MWCNT. Celui-ci conserve son réseau percolant de MWCNTs malgré l'ajout de charges conductrices micrométriques et la conductivité électrique augmente sensiblement avec le taux d'argent.

Au-delà de 15 et 17,5 vol% en argent, on observe un phénomène de percolation électrique pour respectivement les composites hybrides MWCNT + μ Ag et DWCNT + μ Ag. La conductivité électrique augmente respectivement de trois et un ordre de grandeur. Il est à noter ici que la concentration en MWCNT (0,4 ou 1 vol%) n'influe pas sur la valeur de seuil de percolation. Le seuil de percolation des particules d'argent seules dans la matrice SIQ a été mesuré à 20 vol%. L'ajout de CNTs permet donc d'obtenir un composite hybride CNT + μ Ag avec un seuil de percolation plus bas que le composite ne contenant que des particules d'argent.

A 24 vol% d'argent, la conductivité électrique des composites hybrides MWCNT + μ Ag est un ordre de grandeur plus élevée que les composites μ Ag tandis que celle des composites hybrides DWCNT + μ Ag est un ordre de grandeur plus faible que les composites μ Ag. Un effet de synergie est donc mis en évidence pour les composites hybrides MWCNT + μ Ag. Les MWCNTs sont plus individualisés, mieux dispersés et leur géométrie permet de former des "ponts électriques" entre les particules d'argent. Ce phénomène est beaucoup plus limité pour les composites DWCNT + μ Ag du fait d'une longueur plus importante des DWCNTs et d'une dispersion moins homogène.

La synergie des propriétés électriques a déjà été observée dans des composites chargés avec des microparticules d'argent et des MWCNTs [6, 7]. De nombreux autres travaux ont montré que ce phénomène existe avec d'autres particules conductrices que l'argent combinées aux CNTs : le noir de carbone [116] ou les nano-plaquettes de graphite [117-120]. Le rôle de "pont électrique" a aussi été identifié pour les CNTs dans des composites polymères hybrides par Kumar et al. [119], Wei et al. [120] et Fortunati et al. [121]. Du noir de carbone et des fibrilles de carbone ont été dispersés dans une matrice époxyde avec des microparticules d'argent par Jia et al. [122]. Seules les fibrilles de carbone ont montré un effet de synergie avec l'argent montrant d'une autre manière l'interconnexion électrique entre les particules d'argent grâce à des particules carbonées ayant un facteur de forme.



Figure 70 : Dépendance de la conductivité électrique σ_{dc} de composites hybride DWCNT + μ Ag, MWCNT + μ Ag et d'un composite μ Ag avec la fraction volumique d'argent

II.2 Dépendance en température de la conductivité électrique

II.2.1 DWCNT 0,4 vol% + μAg

Un composite contenant 0,4 vol% de DWCNTs et deux composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag 17,5 vol% (en-dessous du seuil de percolation hybride) et DWCNT 0,4 vol% + μ Ag 24 vol% (au-dessus du seuil de percolation hybride) ont été étudiés par SDD à températures comprises entre - 160 °C et 100 °C. Les valeurs de conductivités électriques de courant continu sont représentées en fonction de la température sur la Figure 71. Le comportement électrique des composites est caractéristique d'un semi-conducteur (augmentation de la conductivité avec la température). On remarque cependant que la variation de la conductivité est faible dans le domaine de températures étudié. Au-delà de 80 °C, la conductivité électrique diminue à cause du phénomène de transition vitreuse qui perturbe le réseau percolant.



Figure 71 : Dépendance en température de la conductivité électrique de composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μAg

Le logarithme de la conductivité électrique de courant continu est tracé en fonction de T^{-1/4} sur la Figure 72. On observe une linéarité entre -160 et 50 °C indiquant que la dépendance en température de la conductivité électrique suit la loi de Mott pour un réseau percolant tridimensionnel. Les valeurs de la température caractéristique de Mott (T₀) sont déduites des valeurs des coefficients directeurs de chaque droite de régression et reportées dans le Tableau 8. T₀ décroit avec la fraction volumique d'argent dans le composite hybride. Ceci s'explique par une augmentation soit de la longueur de localisation des porteurs de charges (ξ) soit de la densité d'état des porteurs de charge au niveau de Fermi ($N(E_F)$). Dans le cas des composites hybrides DWCNT + μ Ag, l'augmentation de la fraction volumique d'argent augmente clairement la densité d'état. Aucune conclusion ne peut par contre être faite sur la longueur de localisation.



Figure 72 : Variation de la conductivité électrique des composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag en fonction de T^{-1/4} (modèle de Mott)

	Т₀ (К)
DWCNT 0,4 vol%	3,0.10 ⁵
DWCNT 0,4 vol% + µAg 17,5 vol%	8,6.10 ⁴
DWCNT 0,4 vol% + µAg 24 vol %	3,2.10 ³

Tableau 8 : Température caractéristique de Mott (T_0) des composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag

II.2.2 MWCNT 0,4 vol% + μAg

Sur la Figure 73, les conductivités électriques du composite contenant 0,4 vol% de MWCNTs et des composites hybrides contenant 0,4 vol% de MWCNTs et 15, 20, 22 et 24 vol% d'argent sont représentées en fonction de la température.

La variation de la conductivité électrique avec la température reste très limitée dans le domaine de température balayé. Deux comportements distincts, dépendants de la fraction volumique d'argent, sont observés. Les composites hybrides contenant moins de 22 vol% d'argent ont un comportement semi-conducteur (augmentation de la conductivité avec la température). Ceux ayant 22 vol% ou plus d'argent ont un comportement métallique (diminution de la conductivité avec la température).



Figure 73 : Dépendance en température de la conductivité électrique de composites hybrides MWCNT 0,4 vol% + μAg

Les valeurs de conductivité électriques des composites ayant un comportement semi-conducteur sont représentées en fonction de T^{-1/4} sur la Figure 74. On observe une linéarité entre -160 et 50 °C indiquant que la dépendance en température de la conductivité électrique suit la loi de Mott pour un réseau percolant tridimensionnel. Les valeurs de la température caractéristique de Mott (T₀) sont déduites des valeurs des coefficients directeurs de chaque droite de régression et reportées dans le Tableau 9. Comme dans le cas des composites hybrides DWCNTs + μ Ag, la température de Mott diminue avec la fraction volumique d'argent. On en déduit l'augmentation de la densité d'états des porteurs de charge au niveau de Fermi. Les composites hybrides contenant plus de 22 vol% d'argent ont un comportement métallique, caractérisé par la délocalisation des porteurs de charge. On peut donc en déduire que la diminution de la température de Mott avec la fraction volumique d'argent est aussi associée à une augmentation de la longueur de localisation des porteurs de charge, c'est-à-dire à leur délocalisation sur le réseau percolant.

Ces observations nous permettent de conclure que la synergie des propriétés électriques entre les particules d'argent micrométriques et les MWCNTs dans les composites hybrides pour des fractions volumiques supérieures ou égales à 22 vol% d'argent s'accompagne de la délocalisation des électrons, conférant aux propriétés électriques du matériau composite un caractère métallique.

	Т₀ (К)
MWCNT 0,4 vol%	1,49.10 ²
MWCNT 0,4 vol% + µAg 15 vol%	6,20.10 ¹
MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol %	2,91.10 ¹

Tableau 9 : Température caractéristique de Mott (T_0) des composites hyrbides MWCNT 0,4 vol% + μ Ag



Figure 74 : Variation de la conductivité électrique des composites hybrides MWCNT 0,4 vol% + μ Ag en fonction de T^{1/4} (modèle de Mott)

II.3 Traitement à l'acide sulfurique

Afin d'évaluer l'influence de la couche grasse présente sur les microparticules d'argent, la conductivité électrique de composites hybrides contenant entre 0 et 25 vol% d'argent traité avec de l'acide sulfurique et 0,4 vol% de MWCNTs a été mesurée. L'impédance des composites hybrides contenant plus de 20 vol% d'argent étant trop faible, la méthode des quatre fils a été préférée à la SDD. Sur la Figure 75, les barres d'erreur de mesure sont confondues avec les points et les lignes sont tracées de façon à guider l'œil.

On remarque tout d'abord que les mesures faites par SDD ou par la méthode des quatre fils sont très proches. L'extrapolation de σ_{dc} à 10^{-2} Hz est donc vérifiée. Une percolation hybride est aussi observée dans le cas des particules d'argent traitées avec de l'acide sulfurique. La fraction volumique au seuil de percolation est de 15 vol%. Comme le montre la Figure 76, il est identique à celui des

composites hybrides contenant des microparticules d'argent n'ayant subi aucun traitement. Les valeurs de conductivité électrique des composites hybrides contenant les microparticules traitées est supérieure d'au moins une décade aux composites hybrides avec des microparticules n'ayant subi aucun traitement. La couche grasse agit donc comme une barrière isolante électrique. Des résultats similaires ont été publiés par Lu et al. [104] pour des composites époxy chargés avec des microparticules d'argent.



Figure 75 : Conductivité électrique σ_{dc} de composites hybride MWCNT 0,4 vol% + μ Ag mesurée par SDD et par la méthode des 4 fils en fonction de la fraction volumique d'argent



Figure 76 : Conductivité électrique σ_{dc} de composites hybride MWCNT 0,4 vol% + μ Ag contenant des microparticules avec et sans prétraitement à l'acide sulfurique en fonction de la fraction volumique d'argent

III. Etude de la conductivité thermique des composites hybrides

III.1 Conductivité thermique des composites hybrides à température ambiante

Les échantillons contenant 0,4 vol% de DWCNTs ou de MWCNTs et 20 vol% de microparticules d'argent représentent le meilleur compromis entre une conductivité électrique élevée et une viscosité assez basse permettant l'élaboration d'échantillons homogènes. C'est pourquoi la conductivité thermique de composites hybrides ayant ces compositions ou des compositions proches est étudiée dans ce paragraphe. Le Tableau 10 rassemble les valeurs de conductivité thermique de composites méthodes dites "TAS-F", "LIPEC" et "Laser Flash".

Echantillons	Traitement H₂SO₄	Conductivité thermique TAS-F W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique LIPEC W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique Laser Flash W.m ⁻¹ .K ⁻¹
DWCNT 0,4 vol%		0,45 ± 0,05	-	-
+ μAg 20 vol%	х	0,55 ± 0,06	0,6 ± 0,06	1,0 ± 0,03
MWCNT 0,4 vol%		0,48 ± 0,05	0,39 ± 0,04	-
+ μAg 20 vol%	х	0,67 ± 0,07	0,77 ± 0,08	$1,0 \pm 0,03$
MWCNT 0,4 vol% + μAg 24 vol%	х	0,84 ± 0,08	0,76 ± 0,08	-
MWCNT 1 vol% + μAg 20 vol%	х	0,93 ± 0,09	-	-

Tableau 10 : Conductivités thermiques de composites hybrides mesurées par les méthodes dites "TAS-F", "LIPEC" et "Laser Flash"

Le traitement à l'acide sulfurique permet d'augmenter significativement la conductivité thermique des composites hybrides. L'élimination de la fine couche grasse entourant les microparticules d'argent réduit le phénomène de diffraction des phonons aux interfaces [123].

La conductivité thermique d'un composite contenant 20 vol% de microparticules d'argent non traités a été mesurée par la méthode "TAS-F" à 0,47 \pm 0.05 W.m⁻¹.K⁻¹ (voir Tableau 11). Cette valeur est similaire aux conductivités thermiques mesurées avec la même méthode des composites

hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol% et MWCNT 0,4 vol% + μ Ag 20 vol%. De nombreux auteurs ont montré une synergie des propriétés thermiques engendrée par la présence de particules microet nanométriques : Al₂0₃ + MWCNT [8], SiC + MWCNT [10, 123] et nano-plaquettes de graphite + MWCNT [117, 119]. Ces auteurs indiquent cependant des concentrations en microparticules et/ou en MWCNT bien plus élevées que celles utilisées pour cette étude. Lee et al. [123] ont montré par des simulations numériques l'existence de concentration critique en micro- et nanoparticules permettant d'obtenir une compacité maximale. On peut donc imaginer que celle-ci n'est pas optimale dans notre cas.

En comparant la conductivité thermique de l'échantillon MWCNT 0,4 vol% + µAg 20 vol% (0,67 ± $0,07 \text{ W.m}^{-1}$.K⁻¹) avec celle des échantillons MWCNT 0,4 vol% + μ Ag 24 vol% (0,84 ± 0,08 W.m⁻¹.K⁻¹) et MWCNT 1 vol% + μ Ag 20 vol% (0,93 ± 0,09 W.m⁻¹.K⁻¹), on remarque que l'ajout de 0,6 vol% de MWCNTs engendre la même augmentation de la conductivité thermique que l'ajout de 4 vol% d'argent micrométrique. Aucune augmentation comparable n'a été mise en évidence pour les MWCNTs ou les microparticules d'argent seuls dans la matrice (voir Tableau 11). De nouveaux chemins conducteurs se forment donc à fortes concentrations traduisant une meilleure compacité. Ce phénomène, identifié par de nombreux auteurs [8, 10, 117, 119, 123], s'explique par la création de ponts conducteurs thermiques entre les microparticules d'argent par les MWCNTs. Les composites contenant uniquement des CNTs ont des conductivités thermiques très faibles comme le montre le Tableau 11 et [77, 84]. Ceci est dû aux résistances thermiques interfaciales entre les CNTs ou entre la matrice et les CNTs (voir paragraphe V du chapitre 1). Dans les composites hybrides, les grandes surfaces offertes par les microparticules d'argent d'un diamètre moyen de 3 µm permettent des contacts argent-CNT non pas ponctuels mais linéaires. Les résistances thermiques interfaciales sont donc beaucoup plus faibles que le dans le cas CNT-CNT, permettant un transport de chaleur plus efficace [117, 119].

III.2 Dispersion des valeurs de conductivité avec les méthodes de mesure

La mesure de la conductivité thermique par trois méthodes différentes (deux par gradient thermique et celle par "Laser Flash") permet d'obtenir des informations différentes. La mesure "Laser Flash", qui est la plus précise, mesure la valeur de la conductivité thermique sur des échantillons de petites tailles et homogènes. Cette valeur peut être considérée comme valeur de conductivité thermique intrinsèque du composite. La mesure "LIPEC" est faite sur des échantillons de plus grande taille (35 mm de diamètre, 1 et 3 mm d'épaisseur). Malgré un dégazage, les échantillons présentent toujours des bulles d'air comme le montre la Figure 77. Ces bulles font décroitre la conductivité thermique totale du composite. Les valeurs mesurées par cette méthode sont donc inférieures à la conductivité thermique intrinsèque. Seuls des échantillons pas ou peu chargés en micro- ou nanoparticules sont adaptés à ce type de mesure.

Deux véhicules de test réalisés pour des mesures "TAS-F" (voir chapitre 2, paragraphe IV.1.1.2, page 44) ont été observés grâce à des rayons X sur la Figure 78. On n'observe aucune inhomogénéité. Seul un petit défaut d'alignement des disques d'aluminium est visible. Il est compris dans l'incertitude de la mesure qui est de ± 10 %. Cette mesure permet d'avoir une valeur de la conductivité thermique de l'adhésif proche de ses conditions d'utilisation en termes d'épaisseur et de résistance thermique aux interfaces. Ces valeurs sont adéquates pour le dimensionnement des assemblages collés en microélectronique.

Echantillons	Conductivité thermique TAS-F W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique LIPEC W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Matrice SIQ	0,12 ± 0,01	0,2 ± 0,02
DWCNT 0,15 vol%	0,12 ± 0,01	0,38 ± 0,04
DWCNT 0,4 vol%	0,15± 0,02	0,27 ± 0,03
DWCNT 0,6 vol%	0,14 ± 0,01	0,47 ± 0,05
MWCNT 0,4 vol%	-	0,26 ± 0,03
MWCNT 2 vol%	-	0,30 ± 0,03
μAg 20 vol%	0,47 ± 0,05	-
μAg 25 vol%	0,48 ± 0,05	0,62 ± 0,06
Colle commerciale Ablebond 84-1 LMI	-	1,27 ± 0,1

Tableau 11 : Conductivités thermiques de composites mesurées par les méthodes TAS-F et LIPEC



Figure 77 : Images faites par tomographie à rayons X sur un échantillon de 35 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur contenant 25 vol% de microparticules d'argent. A – Surface polie de l'échantillon / B – Coupe de l'échantillon



Figure 78 : Images faites par rayons X de véhicules de test d'un diamètre de 20 mm réalisés pour les mesures de conductivité thermique via la méthode TAS-F A – DWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol% / B – DWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol%
IV. Etude des propriétés mécaniques des composites hybrides

IV.1 Analyse dynamique mécanique

Aucun des composites étudiés dans ce paragraphe ne contient des microparticules d'argent traitées avec de l'acide sulfurique.

L'évolution du module de conservation G' est représentée est fonction de la température pour différents composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μ Ag et MWCNT 0,4 vol% + μ Ag sur la Figure 79. La rapide baisse du module aux alentours de 100 °C est la manifestation mécanique de la transition vitreuse T_a. On remarque que dans le cas des composites hybrides contenant des DWCNTs, T_a augmente avec la fraction volumique d'argent. Dans le cas des composites hybrides contenant des MWCNTs, T_a décroit légèrement avec la fraction volumique d'argent. Ces tendances sont confirmées par la détermination de la transition vitreuse T_g par analyse calorimétrique (Tableau 12).

La dispersion des DWCNTs au sein des composites hybrides n'est pas homogène, de nombreux agglomérats sont présents. Ils réduisent la mobilité des chaines polymères et engendrent une plus grande stabilité thermique, c'est-à-dire un déplacement de la valeur de T_{α} vers les hautes températures [124, 125]. Les MWCNTs, mieux dispersés que les DWCNTs, conduisent à une faible évolution de T_{α} avec la fraction volumique en argent.



Figure 79 : Dépendance en température du module de conservation G' de composites hybrides DWCNT 0,4 vol% + μAg (A) et MWCNT 0,4 vol% + μAg (B) à différentes fractions volumiques d'argent

	T _g (°C)	Τ _α (°C)
Matrice SIQ	123	100
DWCNT 0.4 vol%	116	98
MWCNT 0.4 vol%	116	103
μAg 20 vol%	102	87
μAg 25 vol%	103	89
DWCNT 0.4 vol% + µAg 5 vol%	97	83
DWCNT 0.4 vol% + μAg 10 vol%	104	78
DWCNT 0.4 vol% + µAg 15 vol%	106	91
DWCNT 0.4 vol% + μAg 20 vol%	108	90
MWCNT 0.4 vol% + μAg 10 vol%	113	95
MWCNT 0.4 vol% + µAg 15 vol%	107	88
MWCNT 0.4 vol% + μAg 20 vol%	102	86
MWCNT 0.4 vol% + μAg 24 vol%	103	86

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des températures des transitions vitreuses T_g et de sa manifestation mécanique T_α

Dans le domaine vitreux T < T_g, la valeur du module G' des composites augmente avec la fraction volumique d'argent pour les deux types de composites hybrides. Ce renforcement mécanique est aussi dû à la réduction de la mobilité des chaines polymères [126]. Sur la Figure 79, on remarque qu'à composition hybride équivalente 0,4 vol% de DWCNT ou de MWCNT et 20 vol% d'argent, les composites hybrides contenant des DWCNTs ont un module G' plus élevé. Ceci est en accord avec la dispersion des particules.

Dans le domaine caoutchoutique T > T_g , les composites hybrides ont un module G' plus élevé que les composites contenants des CNTs ou des microparticules d'argent. On remarque que le composite hybride contenant des DWCNTs a un module G' supérieur à celui du composite hybride contenant des MWCNTs, montrant ici aussi l'influence de la dispersion des CNTs sur les valeurs de G'.



Tableau 13 : Comparaison des comportements en température du module de conservation G' dedifférents composites

IV.2 Essais de traction

Les essais de tractions ont été faits sur des échantillons d'adhésifs préparés suivant la méthode 2027.2 de la norme MIL-STD-883G comme décrit dans le chapitre 2, paragraphe II.2, page 38.

Les quatre adhésifs étudiés sont :

- un adhésif commercial servant de référence, Ablebond 8177,
- DWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol%,
- MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol%,
- MWCNT 1 vol% + μAg 18 vol%.

L'évolution de la force axiale et de la contrainte axiale pour chaque assemblage collé est représentée sur la Figure 80. Les forces axiales et déplacement maximaux ainsi que le module d'Young de chaque assemblage collé sont repris sur le Tableau 14. Les modules d'Young sont tirés des pentes des courbes de contraintes en fonction du déplacement. Seule la partie linéaire a été considérée.

Dans chaque assemblage collé, la rupture s'est faite au sein de l'adhésif (cas 1 de la norme), ils satisfont à la norme qui impose une tenue mécanique supérieure à 56,1 N.



Figure 80 : Evolution de la force et de la contrainte axiale avec le déplacement imposé dans un essai de traction suivant la méthode 2027.2 de la norme MIL-STD-883G

	Force axiale maximale (N)	Déplacement maximal (mm)	Module d'Young (GPa)
DWCNT 0,4 vol% + µAg 20 vol%	1,56.10 ³	0,40	11,7
MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol%	1,73.10 ³	0,48	12,4
MWCNT 1 vol% + µAg 18 vol%	1,16.10 ³	0,35	13,6
Ablebond 8177	1,19.10 ³	0,34	15,0

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des forces axiales et déplacements maximaux et des modulesd'Young des adhésifs hybrides et de la référence

L'adhésif commercial 8177 est une résine époxy chargée uniquement des microparticules d'argent à une fraction volumique supérieure à 30 vol%. Ce taux de charge très élevé explique la rigidité de l'adhésif et le module d'Young le plus élevé. L'adhésif MWCNT 1 vol% + µAg 18 vol% est aussi très chargé, le module d'Young de l'assemblage collé avec cet adhésif est proche de celui de la colle commerciale. L'adhésif MWCNT 0,4 vol% + µAg 20 vol% contient moins de MWCNTs, il est plus souple mais ne résiste pas à une force axiale plus élevée que la colle précédente. Le renfort mécanique des MWCNTs est donc assez faible. L'assemblage collé avec l'adhésif contenant des DWCNTs supporte une charge maximale largement supérieure aux assemblages collés avec des adhésifs contenant des MWCNTs. Les DWCNTs ont un facteur de forme 20 fois plus élevé que les MWCNTs, le renfort mécanique qu'il procure à l'adhésif est donc largement supérieur aux MWCNTs.

Chapitre 5 : Vieillissement des adhésifs hybrides

I. Vieillissement suivant le protocole TAS-F

Le protocole de vieillissement TAS-F est décrit dans le chapitre 2, paragraphe X.2, page 58.

Le dépôt de l'adhésif et le report des composants (alumines et résistances 1206) sur un substrat multicouche polyimide simple face d'épaisseur 1,6 mm comportant des plots de cuivre recouvert d'une faible épaisseur de nickel et d'or ont été effectués manuellement en laboratoire avec les méthodes utilisées au sein du Département de Fabrication Hybride de Thalès Alenia Space.

Les composites hybrides CNTs + μ Ag ayant été parfaitement caractérisés dans les chapitres précédents, des tests de vieillissement ont été réalisés afin d'évaluer leur comportement dans un environnement contraignant suivant le protocole TAS-F.

Les adhésifs hybrides sélectionnés sont :

- DWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol% (adhésif C1),
- MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol% (adhésif C2),
- MWCNT 1 vol% + μAg 18 vol% (adhésif C3).

Dans chaque adhésif hybride, les microparticules d'argent ont subi un traitement à l'acide sulfurique. Un adhésif commercial (Ablebond 8177) et une brasure (Sn/Pb) sont utilisés comme références.

I.1 Inspection qualitative des collages

I.1.1 Inspection avant vieillissement (T₀)

I.1.1.1 Résistances 1206

Les photographies d'une résistance 1206 à T_0 assemblée avec chacun des adhésifs sélectionnés et par brasage sont visibles sur la Figure 81. L'aspect des adhésifs C1 et C2 sont très proches de l'adhésif commercial de référence Ablebond 8177. L'adhésif C3 ne s'étale par correctement sur le substrat, il a en effet une consistance beaucoup plus visqueuse. On remarque sur l'ensemble des collages la présence de fissures à l'interface adhésif/résistance. Une image reconstruite par tomographie à rayons X d'une résistance collée avec l'adhésif C1 est présentée sur la Figure 82. La présence d'une fissure est indiquée par une flèche. Celle-ci est profonde et aucune adhésion n'est visible sur le bord de la résistance. Ce défaut s'explique par un collage imparfait et non optimisé. Ce genre de défaut sera cependant considéré comme négligeable.





Figure 81 : Photographies d'assemblage de résistances 1206 collées avec les adhésifs C1, C2, C3, Ablebond 8177 et d'une résistance assemblée par brasage Sn/Pb à T₀



Figure 82 : Image reconstruite par tomographie à rayons X d'une résistance collée avec l'adhésif C1. Une fissure au niveau du bord gauche de la résistance est indiquée par une flèche.

I.1.1.2 Alumines

Les photographies d'une alumine 4 x 4 mm à T₀ assemblée avec chacun des adhésifs sélectionnés sont visibles sur la Figure 83. On remarque ici aussi que l'adhésif C3 ne s'étale pas correctement sur le substrat à cause d'une viscosité élevée. Certains coins des alumines sont dépourvus d'adhésif. Ces défauts sont également considérés comme négligeables.



Figure 83 : Photographies d'assemblages d'alumines 4 x 4 mm collées avec les adhésifs C1, C2, C3 et Ablebond 8177 à T_0

I.1.2 Inspection après vieillissement

Des alumines, des résistances ainsi que leurs substrats ayant subis des chocs thermiques sont présentés sur la Figure 84. Les zones noires que l'on remarque sur les alumines après cisaillement proviennent du mode d'éclairage et du type de prise de vue. A l'œil nu, les allumines apparaissent plus ternes mais ont toujours une teinte dorée. Ceci indique une interaction entre l'adhésif et les alumines collées. Le faciès de rupture est typiquement de nature interfaciale, la quasi-totalité de l'adhésif restant sur la PCB.

Sur les résistances, l'adhésif est reparti de manière à peu près identique sur les deux extrémités indiquant un collage uniforme. La rupture est mixte, cohésive et adhésive, signifiant qu'elle n'intervient pas qu'à l'interface mais également au sein de l'adhésif indiquant une bonne adhésion de la colle sur les résistances et le substrat contrairement aux alumines.

Ces observations sont valables pour les adhésifs C1, C2 et Ablebond 8177. Des marques noires visibles sur l'image D de la Figure 84 sont présentes sur les résistances assemblées avec l'adhésif C2 contrairement aux autres adhésifs. Leur nature et origine n'ont pas pu être déterminées. Les résistances assemblées avec l'adhésif C3 présentent un faciès de rupture interfacial comme le montre la Figure 85. La fraction volumique de MWCNTs semble donc jouer un rôle dans le processus d'adhésion.



Figure 84 : Faciès de rupture après cisaillement Substrat (A) et alumines 4 x 4 mm (B) assemblés avec l'adhésif C2 Substrat (C) et résistances 1206 (D) assemblés avec l'adhésif C2



Figure 85 : Etat des résistances 1206 cisaillées après 250 chocs thermiques

Les Figure 86 et Figure 87 rassemblent des images reconstruites par tomographie à rayons X de la surface de contact des résistances 1206 assemblées avec les différents types d'adhésifs et par brasage Sn/Pb après 500 chocs thermiques. Ces images ne permettent pas de tirer des conclusions sur les effets du vieillissement mais permettent de comparer les différents types d'assemblage.

Le brasage Sn/Pb présente de nombreuses cavités, caractéristiques de ce type d'assemblage. L'adhésif hybride C2 présente le plus grand nombre de cavités. Elles n'affectent cependant pas le contact électrique aux extrémités des résistances (zones plus claires sur les images). L'adhésif hybride C1 présente moins de cavités mais elles ont les mêmes dimensions que dans le cas C2. Très peu de cavités sont visibles au sein de l'adhésif Ablebond 8177 alors que l'adhésif C3 en est tout à fait exempt. La formation de ces cavités est due au phénomène de retrait lors de la polymérisation de la résine chargée. Une étude sur l'évolution de ce retrait en fonction du taux de charge permettrait de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.



Brasage Sn/Pb Adhésif Ablebond 8177 Adhésif hybride C1 Adhésif hybride C2 Adhésif hybride C3

Figure 86 : Coupe X-Y de résistances 1206 assemblées avec les adhésifs Ablebond 8177, C1, C2, C3 et par brasage Sn/Pb



Figure 87 : Coupe X-Z de résistances 1206 assemblées avec les adhésifs Ablebond 8177, C1, C2, C3 et par brasage Sn/Pb

I.2 Etude du cisaillement mécanique

I.2.1 Vieillissement à 125 °C des alumines

Les charges moyennes des cisaillements mécaniques des alumines 4 x 4 mm durant le vieillissement à 125 °C sont représentées sur la Figure 88. Les résultats des adhésifs hybrides sont comparables à ceux de la colle commerciale de référence. Les adhésifs C2, C3 et la référence

montrent une nette augmentation de la charge appliquée entre les étapes T_0 et T_1 (100 heures). Ce comportement est caractéristique d'une fin de polymérisation indiquant que tous les réactifs n'ont pas réagi lors de la phase de cuisson. Ce phénomène n'est pas visible pour la colle C1.

Pour chacun des adhésifs, les valeurs de charge moyenne restent similaires lors des cisaillements jusqu'à 1000 heures indiquant une bonne tenue mécanique lors de l'isotherme. On remarque que l'adhésif chargé avec 1 vol% de MWCNTs présentent les valeurs de cisaillement les plus élevées. Ceci confirme l'effet de renfort des MWCNTs.

Un écart type compris en 5,5 et 8,5 pour l'ensemble de ces cisaillements a été calculé. Ces valeurs sont assez élevées mais s'expliquent par des valeurs de cisaillement élevées (entre 17 et 35 kg) entrainant dans certains cas la rupture de l'alumine et non de la colle (voir Figure 89).

La norme MIL STD 883 méthode 2019 ("Die shear strength") impose une tenue supérieure à 2,5 kg pour ce type de composant. Les valeurs obtenues sont supérieures quel que soit le type d'adhésif hybride.



Figure 88 : Charges moyennes des cisaillements des alumines durant le vieillissement à 125 °C



Figure 89 : Cassure d'une alumine collée avec l'adhésif hybride C1 lors du cisaillement

I.2.2 Vieillissement à 125 °C des résistances

Les charges moyennes des cisaillements mécaniques des résistances 1206 durant le vieillissement à 125 °C sont représentées sur la Figure 90. Les valeurs d'écart-type sont comprises entre 1,2 et 2 kg pour les adhésifs C1, C2, Ablebond 8177 et la brasure Sn/Pb. L'écart-type moyen des résultats de cisaillement de l'adhésif C3 est de 2,7 kg.

La brasure Sn/Pb présente des valeurs de cisaillement plus élevées que la colle de référence Ablebond 8177. L'adhésif C3, très chargé en MWCNTs, présente cependant des valeurs de cisaillement encore plus élevées que celle obtenue par la brasure. On observe ainsi l'effet de renforcement des MWCNTs. Il faut cependant une fraction volumique élevé de ce type de nanotubes pour obtenir des résultats comparables au collage de référence et à la brasure Sn/Pb. L'adhésif C2 qui ne contient que 0,4 vol% de MWCNTs présente des valeurs de cisaillement plus de deux fois inférieurs à l'adhésif Ablebond 8177 et quatre fois inférieurs à l'adhésif C3. L'adhésif C1, qui contient la même fraction volumique de CNTs que l'adhésif C2, a des valeurs de cisaillement deux fois plus élevée que l'adhésif C2.

En conclusion, ces résultats montrent l'influence de la fraction volumique de CNTs et du type de CNTs. Les DWCNTs engendrent, à fraction volumique égale, un renforcement mécanique plus élevé que les MWCNTs. Une forte concentration de CNTs permet d'obtenir des adhésifs ayant une tenue mécanique plus élevée que la colle de référence et la brasure.

La norme MIL STD 883 méthode 2019 ("Die shear strength") impose une tenue supérieure à 2 kg pour ce type de composant. Les valeurs obtenues sont supérieures quel que soit le type d'adhésif hybride.



Figure 90 : Charges moyennes des cisaillements des résistances durant le vieillissement à 125 °C

I.2.3 Chocs thermiques subis par les alumines

Les charges moyennes des cisaillements mécaniques des alumines 4 x 4 mm subissant des chocs thermiques allant de - 55 °C à + 125 °C sont représentées sur la Figure 91. Au vu des écarts-types compris entre 5 et 9 kg, après 200 chocs thermiques, les résultats sont comparables à ceux obtenus après un vieillissement de 1000 heures à 125 °C (Figure 88). L'adhésif C2 a cependant des résultats plus élevés que les autres adhésifs.

Au-delà de 200 chocs thermiques, on remarque une nette baisse des propriétés de tenue mécanique de la colle Ablebond 8177. Elle est due à la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'adhésif, l'alumine et le substrat qui provoque des tensions interfaciales lors des cycles thermiques et des fissures à l'intérieur de l'adhésif et un décollement aux interfaces [127].

Les adhésifs hybrides ont une tenue mécanique stable jusque 350 chocs thermiques. Ceux-ci sont en effet moins chargés que l'adhésif commercial. Ils sont donc plus souples et moins sensibles aux variations thermiques [128]. De plus les CNTs ralentissent la propagation de fissures.

Sur des essais menés dans le cadre d'une autre étude, on obtient, pour ce type d'alumine collé par un opérateur certifié avec l'adhésif Ablebond 8177, des valeurs de cisaillement compris entre 24 kg et 40 kg après 500 chocs thermiques. Les valeurs obtenues dans notre étude sont donc très pessimistes et proviennent probablement d'un collage non optimal.

La norme MIL STD 883 méthode 2019 ("Die shear strength") impose une tenue supérieure à 2,5 kg pour ce type de composant. Les valeurs obtenues sont supérieures quel que soit le type d'adhésif hybride.



Figure 91 : Charges moyennes des cisaillements des alumines subissant des chocs thermiques allant de -55 °C à + 125 °C

I.2.4 Chocs thermiques subis par les résistances

Les charges moyennes des cisaillements mécaniques des résistances 1206 subissant des chocs thermiques allant de - 55 °C à + 125 °C sont représentées sur la Figure 92. L'écart-type moyen est compris entre 1 et 1,5 kg pour les adhésifs C1, C2 et Ablebond 8177. Un écart-type moyen de 2,5 kg a été calculé pour les résultats de l'adhésif C3.

Les résultats entre 0 et 500 chocs thermiques sont comparables aux résultats observés après 1000 heures de vieillissement à 125 °C. Contrairement aux alumines, on ne note aucune perte des propriétés mécaniques avec le nombre de chocs thermiques. Cette différence s'explique par les différentes géométries (surfaces collées) et par les différentes interfaces (les alumines sont recouvertes d'or tandis que les résistances sont des matériaux polymère avec des contacts électriques en argent) [127].

Les valeurs de cisaillement de l'adhésif C2 sont cependant plus faibles que durant le vieillissement à 125 °C. Dès 100 chocs, des valeurs de cisaillement nulles sont obtenues (Tableau 15). A 350 chocs, on obtient des valeurs faibles mais non nulles. Cette évolution est liée au changement du calibre de l'outil de cisaillement à 350 chocs. Le passage d'un calibre de 20 kg (cas des essais jusqu'à 200 chocs) à un calibre de 10 kg (cas des essais à partir de 350 chocs) permet de détecter des valeurs de cisaillement plus faibles. Les valeurs nulles obtenus à 100 et 200 chocs sont donc inférieures à la plus faible valeur mesurée, soit 1 kg.

Les chocs thermiques dégradent de façon plus prononcée l'adhésif C2. La norme MIL STD 883 méthode 2019 ("Die shear strength") impose une tenue mécanique supérieure à 2 kg pour ce type de composant. Les valeurs obtenues sont conformes pour les adhésifs C1 et C3 mais elles ne sont plus conformes dès 100 chocs pour l'adhésif C2.



Figure 92 : Charges moyennes des cisaillements des résistances subissant des chocs thermiques allant de -55 °C à + 125 °C

	To	10 chocs	100 chocs	200 chocs	350 chocs	500 chocs
R1	2,70	2,04	2,20	0	2,37	2,13
R2	2,10	1,89	2,52	1,33	1,07	1,85
R3	2,15	3,56	2,63	0	1,18	5,33
R4	2,62	2,26	2,44	1,67	2,17	3,02
R5	3,06	2,49	0	0	2,39	1,86
R6	3,99	1,50	1,33	0	1,86	7,48
Charge moyenne (kg)	2,77	2,29	1,85	0,50	1,84	3,61
Ecart-type (kg)	0,69	0,70	1,02	0,78	0,59	2,31

Tableau 15 : Valeurs du cisaillement mécanique obtenues après des chocs thermiques pour lesrésistances collées avec C2

I.3 Etude de la conductivité électrique

I.3.1 Vieillissement à 125 °C

Notons tout d'abord que les valeurs des joints de colle à T_0 des adhésifs C1, C2 et C3 sont du même ordre de grandeur voire inférieure à la référence commerciale ABLEBOND 8177. Les joints brasés présentent évidemment des valeurs plus faibles. Ceci confirme la conductivité électrique élevée des formulations hybrides d'un point de vue fonctionnel.

	Résistance de 2 joints de colle d'une résistance 1206 (mΩ)
Ablebond 8177	4,5
Brasure Sn/Pb	1,4
Colle C1	3,4
Colle C2	4,1
Colle C3	5,5

Tableau 16 : Valeurs des résistances de deux joints de colle à T_0 d'une résistance 1206

Sur le graphique de la Figure 93, la somme des résistances après 96, 336, 600, 800 et 1000 heures à 125 °C a été soustraite à la somme des résistances à T_0 de façon à montrer l'existence d'une dérive de la résistance du joint collé/brasé. Les mesures présentées sont la valeur moyenne obtenue sur les quatre résistances, c'est-à-dire de huit joints collés/brasés. Les résultats montrent que la dérive de la résistance des adhésifs hybrides est inférieure à la dérive de la résistance de l'adhésif Ablebond 8177 de référence. Tous les adhésifs sauf C3 diminuent avec le nombre d'heures passées à 125 °C. Sauf pour un point, l'adhésif C3 est stable avec le temps tout comme la brasure Sn/Pb.



Figure 93 : Dérive de la résistance durant le vieillissement à 125 °C

I.3.2 Chocs thermiques

La dérive de la résistance en fonction du nombre de chocs thermiques est représentée sur la Figure 94. Après une légère baisse, la dérive de la résistance pour les adhésifs Ablebond 8177, C1 et C3 est du même ordre de grandeur que pour le vieillissement à 125 °C. La résistance de la brasure Sn/Pb ne montre aucune influence du nombre de chocs thermiques.

Par contre la dérive de la résistance de l'adhésif C2 augmente rapidement. Ceci vient du fait qu'un composant sur les quatre mesurés a une résistance qui est de plus en plus élevée avec le nombre de chocs thermiques (voir Tableau 17). Cette observation confirme la dégradation de l'adhésif C2 observée par cisaillement mécanique dans les paragraphes précédents.



Figure 94 : Dérive de la résistance durant les chocs thermiques

	To	10 chocs thermiques	100 chocs thermiques	200 chocs thermiques	350 chocs thermiques	500 chocs thermiques
R1	16,61	16,65	17,89	20,92	26,76	29,12
R2	15,39	15,37	15,45	15,48	15,56	15,56
R3	13,97	13,98	14,03	14,08	14,19	14,42
R4	12,69	12,69	12,74	12,82	12,92	13,05
Résistance totale (mΩ)	58,66	58,69	60,11	63,3	69,44	72,16



I.4 Conclusion sur le vieillissement suivant la méthode TAS-F

Le vieillissement suivant le protocole TAS-F permet de tirer des conclusions sur la fiabilité des colles hybrides par rapport aux solutions de collages de références :

- Les conductivités électriques des adhésifs C1, C2 et C3 sont du même ordre de grandeur que la brasure Sn/Pb et la colle Ablebond 8177 ;
- L'adhésif C3 est trop visqueux pour les applications testées ici ;

- Les CNTs agissent comme des renforts mécaniques dans les adhésifs hybrides, plus la concentration est élevée, plus la valeur du cisaillement mécanique est élevée ;
- Une tenue en cisaillement mécanique comparable au brasage est accessible avec des MWCNTs;
- A concentration volumique égale, les DWCNTs ont un renforcement mécanique plus important que les MWCNTs;
- Une concentration supérieure à 0,4 vol% de MWCNTs est nécessaire pour que l'adhésif hybride résiste au vieillissement.

Le vieillissement d'adhésifs suivant ce protocole était effectué pour la première fois et ces premiers résultats permettent d'envisager des améliorations afin d'obtenir des résultats plus pertinents et plus complets :

- Les essais de vieillissement en température ne paraissent pas être les essais les plus contraignants vis à vis des collages de résistances ou d'alumines. Le test de chocs thermiques permet d'obtenir des informations identiques mais plus rapidement. Il serait alors intéressant de remplacer le vieillissement par un test de chaleur humide.
- Utiliser un plus grand nombre de résistances ou d'alumines lors des tests de cisaillement (10 au lieu de 6) afin de diminuer l'écart-type et de pouvoir éliminer des résultats aberrants;
- Prévoir des échantillons d'adhésif à prélever aux étapes T₀, T₁, T₂ etc. afin de faire des mesures de type DSC ou AMD permettant une meilleur compréhension des mécanismes de vieillissement ;
- Réaliser un assemblage de référence (collage de préférence) par des opérateurs certifiés et des procédés qualifiés.

II. Vieillissement suivant le protocole LIPEC

Le protocole de vieillissement TAS-F fournit de nombreuses informations sur le vieillissement des assemblages collés. A chaque étape, il demande cependant de nombreuses manipulations (cisaillements, mesures de la conductivité électrique...) et donc beaucoup de temps.

Le laboratoire LIPEC a mis au point un protocole de vieillissement accéléré pour les adhésifs conducteurs et brasures automatisé et ne nécessitant pas plus de 100 heures de test [129-131]. Le protocole de vieillissement LIPEC est décrit dans le chapitre 2, paragraphe X.1, page 56. Même si elle

ne respecte pas des standards normatifs, cette technique est intéressante car elle permet de discriminer rapidement des solutions les unes par rapport aux autres.

Trois adhésifs hybrides ont été testés :

- DWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol% (adhésif C1) ;
- MWCNT 0,4 vol% + μAg 20 vol% (adhésif C2) ;
- MWCNT 0,7 vol% + μAg 17 vol% (adhésif C4).

Dans chaque adhésif hybride, les microparticules d'argent ont subi un traitement à l'acide sulfurique. L'adhésif C3 étant trop visqueux, il a été remplacé par l'adhésif C4 qui s'avère beaucoup plus facile à utiliser. A ces adhésifs hybrides, s'ajoute l'adhésif commercial Ablebond 8177 qui sert de référence.

II.1 Aspect des collages avant vieillissement (T₀)

Les collages ont été effectués par la même personne que pour les tests du protocole TAS-F. Comme le montre la Figure 95, l'aspect visuel des collages est identique à celui observé pour le protocole TAS-F. Les mêmes défauts de fissures dans l'adhésif au bord du composant sont observés.

Les images reconstruites par tomographie aux rayons X sur la Figure 96 que les collages ont la même morphologie que dans la Figure 86. L'adhésif C4, moins chargé en argent mais contenant plus de MWCNTs que l'adhésif C3, a cependant beaucoup moins de cavités que les autres adhésifs.

La mesure de la résistance électrique aux bornes de chaque composant est inférieure à 0,3 Ω (limite de mesure de l'ohmmètre), indiquant un bon contact ohmique. Chaque boucle contenant 10 résistances 1206 ou 0805 en série a une résistance totale comprise entre 1 et 2 Ω . Lors du test de vieillissement, le contact électrique se dégrade. Le seuil de 10 Ω pour une boucle de 10 résistances en série est fixé comme critère d'ouverture de la boucle série.



Figure 95 : Aspect visuel des résistances 1206 et 0805 à T_0 (Adhésif C1)



Figure 96 : Coupe X-Y de résistances 1206 assemblées avec les adhésifs Ablebond 8177, C1, C2 et C4

II.2 Résultats après 100 heures de vieillissement

Chaque circuit imprimé testé comprend deux boucles en série de résistances 1206 et deux boucles en série de résistances 0805. Le Tableau 18 contient les résultats de chaque test pour chacune des boucles de résistances en série. Deux exemples sont présentés sur la Figure 97. Certaines boucles série ne se sont pas ouvertes au terme des 100 heures de test, la valeur indiquée dans le tableau est > 100. Dans ce cas la moyenne a été calculée avec la valeur obtenue après 100 heures de test.





Pour les deux types de test (cycles thermique et chaleur + humidité), les adhésifs hybrides ont une meilleure tenue mécanique que l'adhésif de référence. Les DWCNTs ont un effet de renfort mécanique plus important que les MWCNTs lors des cycles en température. Ceci confirme les résultats présentés au paragraphe précédent.

Pour le test de chaleur + humidité, ce sont les adhésifs hybrides contenants des MWCNTs qui ont une meilleure tenue mécanique. Plus le taux de MWCNTs est élevé, meilleure est la tenue mécanique à ce type de vieillissement. L'humidité engendre la plastification de la matrice époxy et diminue sa tenue mécanique. La diffusion des molécules d'eau dans le réseau époxy rompt les interactions entre les chaînes en formant des liaisons hydrogène avec l'eau absorbée [127, 132]. Les MWCNTs montrent des propriétés de barrière à l'humidité dans des matrices époxy [133]. On retrouve dans les résultats de vieillissement ce même comportement. Plus la dispersion est homogène et plus la fraction volumique en MWCNTs est élevée, plus les MWCNTs empêchent les molécules d'eau de diffuser au sein de l'adhésif et meilleure est leur tenue mécanique dans un environnement chaud et humide.

Plusieurs auteurs [127, 128, 134, 135] ont montré l'absence de migration de l'argent lors de tests dans un environnement combinant chaleur et humidité. Aucun indice d'une migration de l'argent n'a été identifié lors des différentes observations sur les adhésifs hybrides.

	Vibrations + Cyo - 40 °C -	cles thermiques + 130 °C	Vibrations + Température 85 °C + Humidité 85 %		
Type d'adhésif	Nombre d'heures jus boucle	qu'à l'ouverture de la e série	Nombre d'heures jusqu'à l'ouverture de la boucle série		
	Pour chaque boucle série	Valeur moyenne des 4 boucles série	Pour chaque boucle série	Valeur moyenne des 4 boucles série	
	> 100		5		
C1	> 100	71	> 100	30,5	
	54	/1	11		
	30		6		
	15		47	39,3	
C2	43	40	45		
τ2	36	40	46		
	66		19		
C4	3		47		
	36	17.2	> 100	65,3	
	24	17,5	> 100		
	6		14		
Ablebond 8177	3		10		
	3	3.8	17	12	
	3	5,0	15		
	6		6		

Tableau 18 : Nombre d'heures jusqu'à l'ouverture de chaque boucle de résistance en série pour lestests en cycles thermiques et en chaleur + humidité. Les valeurs > 100 indiquent que la boucle nes'est pas ouverte après 100 heures de tests.

Conclusion

Ce travail de thèse a permis d'étudier l'élaboration, la caractérisation et le vieillissement de composites hybrides CNTs / microparticules d'argent à matrice époxy. Cette étude a été basée sur une connaissance approfondie des matériaux utilisés, en particulier des nanotubes de carbone double et multi-parois. Un procédé d'élaboration permettant une dispersion et une réticulation optimales des charges hybrides a été mis au point. La caractérisation des composites hybrides a mis en évidence l'impact de ces deux types de CNTs sur leurs propriétés physiques. L'association de ces nanoparticules à haut facteur de forme avec des microparticules d'argent a notamment engendré un phénomène de synergie des propriétés électriques et thermiques. Ainsi, avec un taux d'argent bien moins élevé que dans les adhésifs conducteurs actuels, des conductivités électriques supérieures et thermiques légèrement inférieures sont atteintes. Les études de vieillissement ont montré que les propriétés électriques et adhésives des adhésifs hybrides étaient comparables voire supérieures aux solutions commerciales disponibles.

L'objectif d'élaborer un adhésif conducteur à haute performances thermique, électrique et mécanique est donc atteint et confirme l'intérêt des charges conductrices hybrides. Les nanotubes de carbone permettent un renforcement mécanique des adhésifs hybrides. Les conductivités électriques sont très élevées et correspondent aux besoins des composants assemblés actuellement. Les conductivités thermiques sont par contre légèrement en deçà des solutions actuelles. Un travail important est mené dans le but d'atteindre des conductivités thermiques supérieures à la dizaine de W.m⁻¹.K⁻¹. Malgré la synergie des propriétés thermiques, il paraît difficile d'atteindre de telles valeurs grâce aux CNTs et aux microparticules d'argent. De récents travaux exploitant le phénomène de frittage à basse température des nanoparticules d'argent [136-142] montrent des conductivités thermiques de l'ordre de la dizaine de W.m⁻¹.K⁻¹.

On peut donc distinguer deux directions dans le développement d'adhésif conducteurs hybrides. La première utilisant les synergies électrique et thermique entre les CNTs et les microparticules d'argent, permettant d'élaborer des adhésifs moins chargés, plus flexibles et bénéficiant du renfort mécanique des CNTs. La seconde utilisant le phénomène de frittage à basse température des nanoparticules d'argent permettant d'atteindre des conductivités électrique mais surtout thermique élevées.

Bibliographie

- 1. **Toshirou, K.Y., Takahashi**, Conductive copper paste composition, (1998).
- 2. **Yoshiaki, K.**, Anisotropic conductive thermal adhesive, (1993).
- 3. **Tekce, H.S., Kumultas, D. and Tavman, I.H.**, *Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites,* in *Journal of reinforced plastics and composites* (2007), p. 113-121.
- 4. **Pinto, G. and Jiménez-Martin, A.**, *Conducting aluminium-filled Nylon 6 composites*, in *Polymer composites* (2001).
- 5. **Kang, S.K. and Purushothaman, S.**, Development of conducting adhesive materials for microelectronic applications, in Journal of electronic materials (1999).
- 6. **Xuechun, L. and Feng, L.** *The improvement on the properties of silver-containing conductive adhesives by the addition of Carbon Nanotube.* in *Proceeding of HPD'04.* (2004).
- 7. Liang, G.D., Bao, S.P. and Tjong, S.C., *Microstructure and properties of polypropylene composites filled with silver and carbon nanotube nanoparticles prepared by melt-compounding*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, (2007). Vol: 142, Is: 2-3, p. 55-61.
- 8. **Sanada, K., Tada, Y. and Shindo, Y.**, *Thermal conductivity of polymer composites with closepacked structure of nano and micro fillers*, in *Composites: Part A* (2009), p. 724-730.
- 9. **Uddin, M.F. and Sun, C.T.**, *Improved dispersion and mechanical properties of hybrid nanocomposites*. Composites Science and Technology, (2010). Vol: 70, Is: 2, p. 223-230.
- 10. **Zhou, T.L., Wang, X., Liu, X.H. and Xiong, D.S.**, *Improved thermal conductivity of epoxy composites using a hybrid multi-walled carbon nanotube/micro-SiC filler*. Carbon, (2010). Vol: 48, Is: 4, p. 1171-1176.
- 11. **O'Connell, M.J.**, *Carbon Nanotubes Principles and Applications*2006: CRC Taylor & Francis.
- 12. **Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E.**, *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, (2010). Vol: 48, Is: 8, p. 23.
- 13. Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., *Graphene-based composite materials*. Nature, (2006). Vol: 442, Is: 7100, p. 282-286.
- 14. Kroto, H.W., Heath, J.R., Obrien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., C-60 Buckminsterfullerene. Nature, (1985). Vol: 318, Is: 6042, p. 162-163.
- 15. **lijima, S.**, *Helical Microtubules of Graphotoc Carbon*. Nature, (1991). Vol: 354, Is: 6348, p. 56-58.

- 16. Wang, N., Tang, Z.K., Li, G.D. and Chen, J.S., *Materials science Single-walled 4 angstrom carbon nanotube arrays.* Nature, (2000). Vol: 408, Is: 6808, p. 50-51.
- 17. Maniwa, Y., Fujiwara, R., Kira, H., Tou, H., Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., Fujiwara, A., Zhao, X.L., Iijima, S. and Ando, Y., *Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An x-ray diffraction study.* Physical Review B, (2001). Vol: 64, Is: 7.
- 18. **Thostenson, E.T., Ren, Z.F. and Chou, T.W.**, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, in Composites Science and Technology (2001), p. 1899-1912.
- 19. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H.J., Petit, P., Robert, J., Xu, C.H., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E., *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science, (1996). Vol: 273, Is: 5274, p. 483-487.
- 20. **Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Charlier, J.C. and Hernández, E.**, *Electronic, Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, (2004). Vol: 362, Is: 1823, p. 2065-2098.
- 21. Bachtold, A., Fuhrer, M.S., Plyasunov, S., Forero, M., Anderson, E.H., Zettl, A. and McEuen, P.L., Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes, in Physical Review Letters (2000).
- 22. Ahlskog, M., Laurent, C., Baxendale, M. and Huhtala, M., Electronic Properties and Applications of Carbon Nanotubes, in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnolog, H.S. Nalwa, Editor 2003. p. 1-23.
- 23. **Dai, H., Wong, E.W. and Lieber, C.M.**, *Probing Electrical Transport in Nanomaterials Conductivity of Individual Carbon Nanotubes*, in *Science* (1996).
- 24. **Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F. and Thio, T.**, *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*. Nature, (1996). Vol: 382, Is: 6586.
- 25. Ando, Y., Zhao, X., Shimoyama, H., Sakai, G. and Kaneto, K., *Physical properties of multiwalled carbon nanotubes*, in *International Journal of inorganic materials* (1999).
- 26. Wei, B., Spolenak, R., Kohler-Redlich, P., Rühle, M. and Arzt, E., Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes, in Applied Phisics Letters (1999).
- 27. Li, Y.H., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Wu, D., Lu, L. and Wei, B., Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons, in Chemical Physical Letters (2002).
- 28. **Yang, D.J., Wang, S.G., Zhang, Q., Sellin, P.J. and Chen, G.**, *Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes*, in *Physics Letters A* (2004).
- 29. Tsai, M.-Y., Yu, C.-Y., Yang, C.-H., Tai, N.-H., Perng, T.-P., Tu, C.-M., Khan, Z.H., Liao, Y.-C. and Chi, C.C., Electrical transport properties of individual disordered multiwalled carbon nanotubes, in Applied Physics Letters (2006).
- 30. Laurent, M. and Vuillermoz, P., *Conductivité thermique des solides.* Techniques de l'Ingénieur. Vol, Is.

- 31. **Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Abe, H. and Shimizu, T.**, *Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube*, in *Physical Review Letters* (2005).
- 32. **Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K. and Dai, H.**, *Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature*, in *Nano Letters* (2006).
- 33. Choi, T.-Y., Poulikakos, D., Tharian, J. and Sennhauser, U., Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three-omega Method, in Nano Letters (2006).
- 34. **Xie, H., Cai, A. and Wang, X.**, *Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays*, in *Physics Letters A* (2007).
- 35. Shioya, H., Iwai, T., Kondo, D., Nihei, M. and Awano, Y., Evaluation of Thermal Conductivity of a Multi-Walled Carbon Nanotube Using the Delta Vgs Method, in Japanese Journal of Applied Physics (2007).
- 36. **Li, Q., Liu, C., Wang, X. and Fan, S.**, *Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method*, in *Nanotechnology* (2009).
- 37. **Berber, S., Kwon, Y.-K. and Tománek, D.**, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, in Physical Letter Reviews (2000).
- 38. **Che, J., Cagin, T. and Goddard, W.A.**, *Thermal conductivity of carbon nanotubes*, in *Nanotechnology* (2000).
- 39. **Mingo and Broido**, *Length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the problem of long waves, in Nano Letters* (2005).
- 40. **Grujicic, M., Cao, G. and Roy, W.N.**, *Computational analysis of the lattice contribution to thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, in Journal of Materials Science* (2005).
- 41. **Padgett, C.W. and Brenner, D.W.**, *Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes*, in *Nano Letters* (2004).
- 42. **Gu, Y. and Chen, Y.**, *Thermal conductivities of single-walled carbon nanotubes calculated from the complete phonon dispersion relations*, in *Physical Review B* (2007).
- 43. **Ruoff, R. and Lorents, D.**, *Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes.* Carbon, (1995). Vol: 33, Is: 7, p. 925-930.
- 44. **Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F. and Ruoff, R.S.**, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science, (2000). Vol: 287, Is: 5453, p. 637-640.
- 45. **Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A. and Bernholc, J.**, *Structural flexibility of carbon nanotubes.* Journal of Chemical Physics, (1996). Vol: 104, Is: 5, p. 2089-2092.
- 46. **Bardonnet, P.**, *Résines époxydes Composants et propriétés.* Techniques de l'Ingénieur. Vol, Is.

- 47. **Barrau, S.**, *PHD Thesis: Elaboration et étude du comportement électrique et mécanique de composites nanotubes de carbone polyépoxy*2004: Université Paul Sabatier.
- 48. **Chevalier, M.**, *PhD Thesis : Vieillissement hygrothermique d'assemblages structuraux polyépoxy : analyse de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique dynamique.* (2008). Vol, Is.
- 49. Ishida, H. and Rodriguez, Y., Curing Kinetics of a New Benzoxazine-Based Phenolic Resin by Differential Scanning Calorimetry. Polymer, (1995). Vol: 36, Is: 16, p. 3151-3158.
- 50. Lam, P.W.K., Plaumann, H.P. and Tran, T., *An Improved Kinetic-Model for the Autocatalytic Curing of Styrene-based Thermoset Resins.* Journal of Applied Polymer Science, (1990). Vol: 41, ls: 11-12, p. 3043-3057.
- 51. **Sourour, S. and Kamal, M.R.**, *Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure Isothermal Cure Kinetics.* Thermochimica Acta, (1976). Vol: 14, Is: 1-2, p. 41-59.
- 52. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B. and Pigram, P.J., *Adhesion of polymers.* Progress in Polymer Science, (2009). Vol: 34, Is: 9, p. 948-968.
- 53. **Bretton, C. and Villoutreix, G.**, *Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural.* Techniques de l'Ingénieur, (2008). Vol, Is.
- 54. **Anderson, P.W.**, Physical Review, (1958). Vol: 109, Is.
- 55. Mott, N.F. and Davis, E.E.A., eds. *Electronic processes in non crystalline materials*. 1979, Clarendon Press, Oxford.
- 56. **Efros, A.L. and Shklovskii, B.I.**, *Coulomb Gap and Low-Temperature conductivity of Disordered Systems.* Journal of Physics C-Solid State Physics, (1975). Vol: 8, Is: 4, p. L49-L51.
- 57. **Efros, A.L.**, *Coulomb gap in disordered systems*. Journal of Physics C-Solid State Physics, (1976). Vol: 9, Is: 11, p. 2021-2030.
- 58. **Sheng, P. and Abeles, B.**, *Voltage-Induced Tunneling Conduction in Granular Metals at Low Temperatures.* Physical Review Letters, (1971). Vol: 28, Is: 1, p. 34-37.
- 59. Sheng, P., Sichel, E.K. and Gittleman, J.I., *Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites*. Physical Review Letters, (1978). Vol: 40, Is: 18, p. 1197-1200.
- 60. **Sheng, P.**, *Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials.* Physical Review B, (1980). Vol: 21, Is: 6, p. 2180-2195.
- 61. **Kirckpatrick**, *Percolation and conduction*, in *Review of Modern Physics* (1973), p. 574.
- 62. Stauffer, G., ed. *Introduction to Percolation Theory*. 1985, Taylor & Francis London.
- 63. **Lonjon, A.**, *PhD Thesis : Nanocomposite Conducteur Polymère/Nanofils Métalliques : Elaboration et Analyse des Propriétés Physiques*2010.
- 64. **Balberg and Binenbaum**, *Percolation Threshold in the Three-Dimensional Sticks Systems*, in *Physical Review Letters* (1984).

- 65. **Balberg, I., Anderson, C.H., Alexander, S. and Wagner, N.**, *Excluded Volume and its Relation to the Onset of Percolation.* Physical Review B, (1984). Vol: 30, Is: 7, p. 3933-3943.
- 66. **Foygel, M., Morris, R.D., Anez, D., French, S. and Sobolev, V.L.**, *Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity.* Physical Review B, (2005). Vol: 71, Is: 10.
- 67. **Bauhofer, W. and Kovacs, J.**, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*, in *Composites Science and Technology* (2009).
- 68. **Lonjon, A., Laffont, L., Demont, P., Dantras, E. and Lacabanne, C.**, New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study. Journal of Physical Chemistry C, (2009). Vol: 113, Is: 28, p. 12002-12006.
- 69. **Felba, J.**, *Thermally Conductive Nanocomposites*, in *Nano-Bio Electronic, Photonic and MEMS Packaging*, S. Science, Editor 2010.
- 70. **Greffet, J. and Volz, S.**, *Transfert de chaleur à l'échelle du nanomètre*. Techniques de l'Ingénieur, (2007). Vol, Is.
- 71. **Mann, D., Javey, A., Kong, J., Wang, Q. and Dai, H.J.**, *Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable Pd ohmic contacts*. Nano Letters, (2003). Vol: 3, Is: 11, p. 1541-1544.
- 72. Javey, A., Guo, J., Paulsson, M., Wang, Q., Mann, D., Lundstrom, M. and Dai, H.J., *High-field quasiballistic transport in short carbon nanotubes*. Physical Review Letters, (2004). Vol: 92, Is: 10.
- 73. **Chiu, H.Y., Deshpande, V.V., Postma, H.W.C., Lau, C.N., Miko, C., Forro, L. and Bockrath, M.**, *Ballistic phonon thermal transport in multiwalled carbon nanotubes.* Physical Review Letters, (2005). Vol: 95, Is: 22.
- 74. **Mingo, N. and Broido, D.A.**, *Carbon nanotube ballistic thermal conductance and its limits.* Physical Review Letters, (2005). Vol: 95, Is: 9.
- 75. **Swartz, E.T. and Pohl, R.O.**, *Thermal boundary resistance*, in *Reviews of Modern Physics* (1989), p. 605-668.
- 76. **Xu, Z. and Buehler, M.J.**, *Nanoengineering Heat Transfer Performance at Carbon Nanotube Interface*, in *American Chemical Society* (2009).
- 77. **Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Kinloch, I.A., Bauhofer, W., Windle, A.H. and Schulte, K.**, *Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites.* Polymer, (2006). Vol: 47, Is: 6, p. 2036-2045.
- 78. Li, Q., Liu, C. and Fan, S., Thermal Boundary Resistances of Carbon Nanotubes in Contact with Metals and Polymers, in Nano Letters (2009).
- 79. Schelling, P.K., Phillpot, S.R. and Keblinski, P., *Kapitza conductance and phonon scattering at grain boundaries by simulation.* Journal of Applied Physics, (2004). Vol: 95, Is: 11, p. 6082-6091.

- 80. Huxtable, S.T., Cahill, D.G., Shenogin, S., Xue, L.P., Ozisik, R., Barone, P., Usrey, M., Strano, M.S., Siddons, G., Shim, M. and Keblinski, P., Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions, in Nature Materials (2003).
- 81. **Biercuk, M.J., Llaguno, M.C., Radosavljevic, M., Hyun, J.K., Jonhson, A.T. and Fischer, J.E.**, *Carbon nanotube composites for thermal management*. Applied Physics Letters, (2002). Vol: 80, ls: 15, p. 2767-2769.
- 82. Wang, S., Liang, R., Wang, B. and Zhang, C., *Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites.* Carbon, (2009). Vol: 47, Is, p. 53-57.
- 83. **Yang, Y., Gupta, M.C., Zalameda, J.N. and Winfree, W.P.**, *Dispersion behaviour, thermal and electrical conductivities of carbon nanotube-polystyrene nanocomposites.* Micro & Nano Letters, (2008). Vol: 3, Is: 2, p. 35-40.
- 84. Shenogin, S., Xue, L.P., Ozisik, R., Keblinski, P. and Cahill, D.G., Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites, in Journal of Applied Physics (2004).
- 85. **Hu, Y., Shen, J., Li, N., Ma, H., Shi, M., Yan, B., Huang, W., Wang, W. and Ye, M.**, *Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials.* Composites Science and Technology, (2010). Vol: 70, Is: 15, p. 2176-2182.
- 86. **Coleman, J.N., Khan, U. and Gun'ko, Y.K.**, *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*. Advanced Materials, (2006). Vol: 18, Is: 6, p. 689-706.
- 87. **Du, F.M., Fischer, J.E. and Winey, K.I.**, *Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites.* Physical Review B, (2005). Vol: 72, Is: 12.
- 88. Zhu, J., Peng, H.Q., Rodriguez-Macias, F., Margrave, J.L., Khabashesku, V.N., Imam, A.M., Lozano, K. and Barrera, E.V., *Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes.* Advanced Functional Materials, (2004). Vol: 14, Is: 7, p. 643-648.
- 89. **Fiedler, B., Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Nolte, M.C.M. and Schulte, K.**, *Fundamental aspects of nano-reinforced composites.* Composites Science and Technology, (2006). Vol: 66, Is: 16, p. 3115-3125.
- 90. Liu, T.X., Phang, I.Y., Shen, L., Chow, S.Y. and Zhang, W.D., Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. Macromolecules, (2004). Vol: 37, Is: 19, p. 7214-7222.
- 91. **Milad, G.** Surface finishes : metallic coatings over nickel over copper. in Surface Mount International. (1996).
- 92. **Jonscher, A.K.**, *The 'universal' dielectric response*. Nature, (1977). Vol: 267, Is: 5613, p. 673-679.
- 93. **Hay, B., Filtz, J.R. and Batsale, J.C.**, *Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash.* Techniques de l'Ingénieur. Vol, Is.

- 94. Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhaye, M., Dhamelincourt, P. and Fillaux, F., *Spectrométrie Raman.* Techniques de l'Ingénieur. Vol, Is.
- 95. **Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R. and Jorio, A.**, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, (2005). Vol: 409, Is: 2, p. 47-99.
- 96. Dai, H.J., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T. and Smalley, R.E., *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, (1996). Vol: 260, Is: 3-4, p. 471-475.
- 97. **Peigney, A., Laurent, C., Dobigeon, F. and Rousset, A.**, *Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method.* Journal of Materials Research, (1997). Vol: 12, Is: 3, p. 613-615.
- 98. Laurent, C., Flahaut, E., Peigney, A. and Rousset, A., *Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes.* New Journal of Chemistry, (1998). Vol: 22, Is: 11, p. 1229-1237.
- 99. **Flahaut, E., Bacsa, R., Peigney, A. and Laurent, C.**, *Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes*. Chemical Communications, (2003). Vol, Is: 12, p. 1442-1443.
- 100. **Flahaut, E., Laurent, C. and Peigney, A.**, *Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation.* Carbon, (2005). Vol: 43, Is: 2, p. 375-383.
- 101. **Flahaut, E., Peigney, A., Laurent, C. and Rousset, A.**, *Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes.* Journal of Materials Chemistry, (2000). Vol: 10, Is: 2, p. 249-252.
- 102. Flahaut, E., Peigney, A. and Laurent, C., *Double-Walled Carbon Nanotubes in Composites Powders.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (2003). Vol: 3, Is: 1, p. 151-158.
- 103. Lu, D., Wong, C.P. and Tong, Q.K., A Fundamental Study on Silver Flakes for Conductive Adhesives, in 1998 International Symposium on Advanced Packaging Materials (1998).
- 104. Lu, D.Q., Tong, Q.K. and Wong, C.P., A study of lubricants on silver flakes for microelectronics conductive adhesives. leee Transactions on Components and Packaging Technologies, (1999). Vol: 22, Is: 3, p. 365-371.
- 105. Lu, D. and Wong, C.P., *Characterization of silver flake lubricants*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2000). Vol: 59, Is: 3, p. 729-740.
- 106. Lu, D. and Wong, C.P., *Thermal decomposition of silver flake lubricants.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2000). Vol: 61, Is: 1, p. 3-12.
- 107. Markley, D.L., Tong, Q.K., Magliocca, D.J. and Hahn, T.D., Characterization of Silver Flakes Utilized for Isotropic Conductive Adhesives, in 1999 International Symposium on Advanced Packaging Materials (1999).
- 108. **Tan, F.T., Qiao, X.L. and Chen, J.G.**, *Removal of chemisorbed lubricant on the surface of silver flakes by chemicals*. Applied Surface Science, (2006). Vol: 253, Is: 2, p. 703-707.
- 109. Liao, Y.H., Marietta-Tondin, O., Liang, Z., Zang, C. and Wang, B., Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. Materials Science and

Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing, (2004). Vol: 385, Is: 1-2, p. 175-181.

- 110. Chen, H., Jacobs, O., Wu, W., G., R. and Schädel, B., *Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites.* Polymer Testing, (2007). Vol: 26, Is: 3, p. 351–360.
- 111. Barrau, S., Demont, P., Perez, E., Peigney, A., Laurent, C. and Lacabanne, C., Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites. Macromolecules, (2003). Vol: 36, Is: 26, p. 9678-9680.
- 112. Yousefi, A., Lafleur, P.G. and Gauvin, R., *Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review*, in *Polymer Composites* (1997), p. 157-168.
- 113. **Bae, J., Jang, J. and Yoon, S.H.**, *Cure Behavior of the liquid-crystalline epoxy/carbon nanotube system and the effect of surface treatment of carbon fillers on cure reaction.* Macromolecular Chemistry and Physics, (2002). Vol: 203, Is: 15, p. 2196-2204.
- 114. **Choi, W.J., Poweii, R.L. and Kim, D.S.**, *Curing Behavior and Properties of Epoxy Nanocomposites With Amine Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes.* Polymer Composites, (2009). Vol: 30, Is: 4, p. 415-421.
- 115. Xie, H.F., Liu, B.H., Yuan, Z.R., Shen, J.Y. and Cheng, R.S., *Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, (2004). Vol: 42, Is: 20, p. 3701-3712.
- 116. **Sumfleth, J., Adroher, X.C. and Schulte, K.**, *Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black.* Journal of Materials Science, (2009). Vol: 44, Is: 12, p. 3241-3247.
- 117. Yu, A.P., Ramesh, P., Sun, X.B., Bekyarova, E., Itkis, M.E. and Haddon, R.C., Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites. Advanced Materials, (2008). Vol: 20, Is: 24, p. 4740-+.
- 118. **Cai, D.Y., Song, M. and Xu, C.X.**, *Highly conductive carbon-nanotube/graphite-oxide hybrid films.* Advanced Materials, (2008). Vol: 20, Is: 9, p. 1706-+.
- 119. Kumar, S., Sun, L.L., Caceres, S., Li, B., Wood, W., Perugini, A., Maguire, R.G. and Zhong, W.H., Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites. Nanotechnology, (2010). Vol: 21, Is: 10.
- 120. Wei, T., Song, L.P., Zheng, C., Wang, K., Yan, J., Shao, B. and Fan, Z.J., *The synergy of a three filler combination in the conductivity of epoxy composites.* Materials Letters, (2010). Vol: 64, Is: 21, p. 2376-2379.
- 121. Fortunati, E., D'Angelo, F., Martino, S., Orlacchio, A., Kenny, J.M. and Armentano, I., *Carbon nanotubes and silver nanoparticles for multifunctional conductive biopolymer composites.* Carbon, (2011). Vol: 49, Is: 7, p. 2370-2379.
- 122. Jia, W., Tchoudakov, R., Joseph, R. and Narkis, M., The role of a third component on the conductivity behavior of ternary epoxy/Ag conductive composites. Polymer Composites, (2002). Vol: 23, Is: 4, p. 510-519.

- 123. Lee, G.W., Park, M., Kim, J., Lee, J.I. and Yoon, H.G., Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, (2006). Vol: 37, Is: 5, p. 727-734.
- 124. **Gojny, F.H. and Schulte, K.**, Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-compo sites. Composites Science and Technology, (2004). Vol: 64, Is: 15, p. 2303-2308.
- 125. Hernandez-Perez, A., Aviles, F., May-Pat, A., Valadez-Gonzalez, A., Herrera-Franco, P.J. and Bartolo-Perez, P., *Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes.* Composites Science and Technology, (2008). Vol: 68, Is: 6, p. 1422-1431.
- 126. **Goyanes, S.N., Konig, P.G. and Marconi, J.D.**, *Dynamic mechanical analysis of particulatefilled epoxy resin.* Journal of Applied Polymer Science, (2003). Vol: 88, Is: 4, p. 883-892.
- 127. **Guan, Y.L., Chen, X., Li, F.Q. and Gao, H.**, *Study on the curing process and shearing tests of die attachment by Ag-epoxy electrically conductive adhesive.* International Journal of Adhesion and Adhesives, (2010). Vol: 30, Is: 2, p. 80-88.
- 128. **Rorgren, R.S. and Liu, J.**, *Reliability Assessment of Isotropically Conductive Adhesive Joints in Surface-Mount Applications*. IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part B-Advanced Packaging, (1995). Vol: 18, Is: 2, p. 305-312.
- 129. Matkowski, P., Falat, K.U.T., Felba, J., Zaluk, Z., Zwierta, R., Dasgupta, A., Pecht, M. and leee, *Application of FPGA units in combined temperature cycle and vibration reliability tests of lead-free interconnections*. Estc 2008: 2nd Electronics System-Integration Technology Conference, Vols 1 and 2, Proceedings2008, New York: leee. 1375-1379.
- 130. **Matkowski, P., Zawierta, R. and Felba, J.** Vibration response of printed circuit board in wide range of temperature. Characterization of PCB materials. in Electronics Technology, 2009. ISSE 2009. 32nd International Spring Seminar on. (2009).
- 131. **Matkowski, P. and Felba, J.** Influence of solder joint constitution and aging process duration on reliability of lead-free solder joints under vibrations combined with thermal cycling. in Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC), 2010 3rd. (2010).
- 132. **Prolongo, S.G., del Rosario, G. and Urena, A.**, *Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins.* International Journal of Adhesion and Adhesives, (2006). Vol: 26, Is: 3, p. 125-132.
- 133. Guadagno, L., Vertuccio, L., Sorrentino, A., Raimondo, M., Naddeo, C., Vittoria, V., Iannuzzo, G., Calvi, E. and Russo, S., *Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, (2009). Vol: 47, Is: 10, p. 2419-2430.
- 134. **Rusanen, O. and Lenkkeri, J.**, *Reliability Issues of Replacing Solder with Conductive Adhesives in Power Modules.* leee Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part B-Advanced Packaging, (1995). Vol: 18, Is: 2, p. 320-325.
- 135. **Jagt, J.C.**, *Reliability of electrically conductive adhesive joints for surface mount applications: A summary of the state of the art.* IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A, (1998). Vol: 21, Is: 2, p. 215-225.

- 136. Jiang, H.J., Moon, K.S., Li, Y. and Wong, C.P., Surface functionalized silver nanoparticles for ultrahigh conductive polymer composites. Chemistry of Materials, (2006). Vol: 18, Is: 13, p. 2969-2973.
- 137. **Zhang, R.W., Lin, W., Moon, K.S. and Wong, C.P.**, Fast Preparation of Printable Highly Conductive Polymer Nanocomposites by Thermal Decomposition of Silver Carboxylate and Sintering of Silver Nanoparticles. Acs Applied Materials & Interfaces, (2010). Vol: 2, Is: 9, p. 2637-2645.
- 138. **Zhang, R.W., Moon, K.S., Lin, W. and Wong, C.P.**, *Preparation of highly conductive polymer nanocomposites by low temperature sintering of silver nanoparticles.* Journal of Materials Chemistry, (2010). Vol: 20, Is: 10, p. 2018-2023.
- 139. **Moon, K.S., Dong, H., Maric, R., Pothukuchi, S., Hunt, A., Li, Y. and Wong, C.P.**, *Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications*. Journal of Electronic Materials, (2005). Vol: 34, Is: 2, p. 168-175.
- 140. Li, Y., Moon, K.S. and Wong, C.P., Enhancement of electrical properties of anisotropically conductive adhesive joints via low temperature sintering. Journal of Applied Polymer Science, (2006). Vol: 99, Is: 4, p. 1665-1673.
- 141. Ukita, Y., Tateyama, K., Segawa, M., Tojo, Y., Gotoh, Y. and Oosaka, K., Lead free die mount adhesive using silver nanoparticles applied to power discrete package. Journal of microelectronics and electronic packaging, (2005). Vol: 2, Is: 3, p. 217-222.
- 142. Hartman, T., Anagnostopoulos, S. and Crudele, P., Adhesives with thermal conductivity enhanced by mixed silver fillers, (2007).