HAL
open science

Élaboration de nouveaux matériaux absorbants : application en chambres anéchoïques

Chloé Méjean

▶ **To cite this version:**

Chloé Méjean. Élaboration de nouveaux matériaux absorbants : application en chambres anéchoïques. Electronique. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S153 . tel-02917990

HAL Id: tel-02917990

https://theses.hal.science/tel-02917990

Submitted on 20 Aug 2020

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.

Année 2017

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1

sous le sceau de l'Université Bretagne Loire
pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Electronique
Ecole doctorale MathSTIC

présentée par

Chloé Méjean

Préparée à l'unité de recherche IETR (UMR CNRS 6164)
Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes
Université de Rennes 1 – IUT de Saint-Brieuc

Élaboration de Nouveaux Matériaux Absorbants : Application en Chambres Anéchoïques

soutenue le 26 octobre 2017 devant le jury composé de :

Ronan SAULEAU
Professeur, IETR Rennes / Président du jury
Isabelle HUYNEN
Professeur à l'École Polytechnique de Louvain, Belgique / Rapportrice
Djamila HOURLIER
Directrice de Recherche CNRS, IEMN, Villeneuve d'Ascq / Rapportrice
Pierre BRUGUIERE, Responsable scientifique, CEA, Gramat / Examinateur
Philippe POULIGUEN
Responsable du domaine Ondes acoustiques et radioélectriques, DGA, Bagneux / Examinateur
Sylvain GRANSART
Responsable du domaine Ingénierie des Matériaux, DGA, Bagneux / Examinateur
Ratiba BENZERGA
Maître de Conférences, IETR Saint-Brieuc / *Co-directrice de thèse*
Ala SHARAIHA
Professeur, IETR Rennes / *Directeur de thèse*

Remerciements

Parce que les résultats d'une thèse ne sont pas le fruit du travail d'une seule personne, je souhaite remercier…

Ala Sharaiha et Ratiba Benzerga, mes directeurs de thèse. Merci de m'avoir accordé votre confiance tout au long de ces trois années. Merci de m'avoir toujours poussée à aller plus loin dans mes recherches et de m'avoir encouragée à participer aux congrès et à et écrire les articles de revue. J'ai énormément appris avec vous et je vous en serai éternellement reconnaissante.

Le professeur Ronan Sauleau et le professeur Eric Pottier. Merci de m'avoir accueillie au sein de l'IETR et pour le « petit » coup de pouce en début de thèse.

Jacques Berthoux directeur de l'IUT de Saint-Brieuc. Merci de m'avoir accueillie pour trois ans à l'IUT et de m'avoir permis d'enseigner.

Les rapporteurs et examinateurs de mon travail de thèse : Isabelle Huynen, Djamila Hourlier, Ronan Sauleau, Philippe Pouliguen, Pierre Bruguière et Sylvain Gransart. Un grand merci pour les remarques avisées qui m'ont permis de compléter mes recherches.

Laura Pometcu. Merci pour ta grande aide pour les mesures en chambre anéchoïque et pour l'extraction des données. Tu as toujours été disponible et d'une grande patience pour m'expliquer les concepts qui ne m'étaient pas familiers.

Jérome Sol et l'ensemble des membres du pôle mécanique de l'IETR. Merci de m'avoir permis de mener à bien la caractérisation de mes nombreux matériaux en chambre anéchoïque.

L'ensemble des membres du Département Science et Génie des Matériaux : Loïc, Stéphane, Jean-Pierre, Philippe, Tual, Maël, Yvonne, Florence, Ernest, ainsi que Xavier, Laurent, Claire, Ratiba (les quatre enseignants-chercheurs exflitrés de l'IETR) et pour finir Nicolas, Morgan, Josselin et Côme (les gars d'ID composites). Merci pour cette ambiance familiale dont vous seuls avez le secret et les discussions sérieuses ou non. Les goûters et les repas du midi partagés ensemble me manqueront.

Fatou, Florent, Mathieu (a.k.a. Michel), Aïcha, Marion, Bachir, Matthieu, Younes, Barthélémy, Alexis, Anthony (a.k.a. Ladisto), Maëlle… Merci pour le quotidien que nous avons partagé entre doctorants, post-doc et stagiaires, certains moments resteront gravés dans le titane.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Jahier, mon tout premier professeur au collège pour m'avoir fait découvrir les Sciences Physiques et le professeur Jean-Luc Duvail pour m'avoir très fortement encouragée à démarrer une thèse.

Et puisqu'être bien entourée, une fois le labo quitté, facilite grandement la tâche, je ne peux oublier…

Papi. Merci pour tout ! T'avoir près de moi a été une chance inouïe.

Stéphane, Catherine, Nicolas, Mamie, Loïc et Marylène, merci d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance. Vous avez fait de cette journée une fête.

Alexis, Minerve, Sophie, Yoann et Marine, mes amis de longue date, merci pour votre présence et vos conseils.

Romain et Valentin. Merci les frangins pour votre humour particulier qui m'a été d'une grande aide vers la fin.

Anthony. Merci pour ton soutien sans faille depuis sept ans. La thèse aurait été une autre paire de manche sans toi.

Papa et Maman. Merci de m'avoir toujours laissée faire ce que je souhaitais et de m'avoir encouragée dans ma voie. Sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible.

Introduction générale

Avec le fort développement de l'électronique et des télécommunications et l'amélioration des dispositifs radars, la protection contre les ondes électromagnétiques hautes fréquences est restée aujourd'hui un domaine de recherche et de développement très actif. Les nouveaux dispositifs électroniques doivent par exemple avoir un niveau d'émission électromagnétique le plus bas possible pour éviter les interférences électromagnétiques avec d'autres dispositifs électroniques et pour pouvoir être commercialisés [1] ; on parle alors de compatibilité électromagnétique. Le terme de « blindage électromagnétique » est utilisé lorsque l'on parle de protection des ondes, il regroupe différents domaines dont celui des matériaux qui réfléchissent et/ou absorbent les ondes électromagnétiques [2].

Dans le cas des absorbants destinés aux applications pour la furtivité ou pour les chambres anéchoïques, c'est surtout la réflexion des ondes que l'on cherche à réduire. Actuellement, il existe plusieurs méthodes pour limiter la réflexion d'un matériau et améliorer ses performances d'absorption. Il est possible de jouer sur la géométrie des absorbants afin de réfléchir faiblement les ondes vers le détecteur [3]. Cette technique est par exemple utilisée pour réaliser le design des avions furtifs qui veulent échapper à la surveillance des radars [4]. Il est également possible de jouer sur le matériau en lui-même, c'est-à-dire que sa composition (nature chimique) devra être optimisée en fonction de la gamme de fréquence visée ou de la taille de l'absorbant désirée [4]. Le domaine de fonctionnement dans lequel de tels matériaux sont attendus doit recouvrir dans l'idéal une large gamme de fréquences : de quelques dizaines de MHz à quelques dizaines de GHz. Une grande diversité de matériaux absorbants est ainsi étudiée : des absorbants à métamatériaux, des absorbants à base de diélectriques, d'autres à base de matériaux conducteurs ou de matériaux magnétiques, des composites, des matériaux sous forme de mousses, des multicouches…

L'objectif de cette thèse est d'étudier de nouvelles compositions de matériaux dans l'optique de remplacer les absorbants actuellement utilisés dans les chambres anéchoïques. Les chambres anéchoïques sont des salles de mesure dont les murs sont recouverts d'absorbants afin de reproduire les conditions de l'espace libre. Les absorbants permettent d'éviter les réflexions indésirables des ondes sur les murs qui pourraient gêner la mesure des dispositifs électromagnétiques comme, par exemple, la mesure du diagramme de rayonnement d'une antenne. Les nouveaux matériaux destinés à cette application devront présenter des performances d'absorption en incidence normale et oblique égales ou supérieures à celles des absorbants

pyramidaux du commerce pour une hauteur d'absorbant inférieure ou équivalente et dans une bande de fréquences allant de 2 à 18 GHz.

Par ailleurs, pour pouvoir être utilisé dans les chambres anéchoïques, le matériau doit satisfaire un certain nombre de conditions. Par exemple, il doit être homogène, léger, usinable, avoir une bonne tenue au feu et être en accord avec les directives environnementales. Un tel cahier des charges doit être respecté pour permettre aux matériaux étudiés dans cette thèse de prétendre à une application en tant qu'absorbant pour les chambres anéchoïques.

Notons enfin que cette thèse s'est déroulée en parallèle de celle de Laura Pometcu [5] qui a été consacrée à l'aspect de l'optimisation de la géométrie des matériaux afin d'améliorer les performances d'absorption des absorbants destinés à être employés dans les chambres anéchoïques.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Le chapitre 1 est un chapitre d'étude bibliographique. Il présente les bases de la théorie sur laquelle reposent les absorbants électromagnétiques. Il fait également l'état de l'art d'un certain nombre d'absorbants qui ont fait l'objet d'articles scientifiques ou qui sont actuellement commercialisés.

Le chapitre 2 présente les méthodes de réalisation des matériaux étudiés dans cette thèse ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des échantillons.

Les premières études menées dans cette thèse reposent sur l'emploi d'une matrice jusque-là jamais utilisée pour réaliser des absorbants pour les chambres anéchoïques : la mousse époxy. Cette mousse a été testée avec différents types de charges et ses propriétés diélectriques et d'absorption ont été étudiées.

Le chapitre 3 présente l'étude de mousses époxy chargées avec des particules de carbone, noir de carbone et graphite, dont les propriétés diélectriques ont été comparées. D'autres types de résines (polyester, silicone) ont également été étudiés en tant que matrice pour comparaison avec la résine époxy et pour mettre en évidence d'éventuels problèmes d'incompatibilité matrice/charge. Des mesures de conductivité électrique sont venues compléter cette étude.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de mousses époxy chargées avec des fibres de carbone. A notre connaissance, une telle association n'avait encore jamais été étudiée pour réaliser des absorbants. Des composites, avec différentes concentrations et différentes longueurs de fibres de

carbone, ont été réalisés et leurs propriétés diélectriques ont été comparées. Après une étape de simulation électromagnétique, une composition a été sélectionnée et deux prototypes de géométries différentes ont été réalisés. Leurs performances d'absorption ont été mesurées puis comparées à celles d'un absorbant du commerce ayant les mêmes dimensions. Après ces premiers résultats qui ont montré le fort potentiel absorbant de nos matériaux, une étude visant à améliorer leur homogénéité a été menée afin de permettre l'utilisation de fibres plus longues. Dans cette partie, deux techniques de dispersion des fibres (par cisaillement et par ultrasons) ont été testées. Les propriétés diélectriques des composites obtenus par ces deux méthodes ont été mesurées puis utilisées pour simuler le coefficient de réflexion d'absorbants pyramidaux.

Le chapitre 5 est quant à lui dédié à l'étude d'un matériau absorbant innovant réalisé à partir d'une matrice biosourcée (le liège). Cette matrice, jamais utilisée pour cette application a été chargée avec des particules de noir de carbone en différentes concentrations. Les composites ainsi obtenus ont été caractérisés pour obtenir leur permittivité diélectrique. Une phase de simulation a permis de dégager la meilleure composition et deux prototypes (de géométries différentes) ont été réalisés. Les performances d'absorption de ces prototypes ont ensuite été mesurées en chambre anéchoïque et comparées à celles d'un absorbant du commerce de mêmes dimensions.

1.

ETAT DE L'ART

Sommaire

1. GENERALITES SUR L'ABSORPTION ELECTROMAGNETIQUE 11

1.1. Introduction 11

1.2. Les ondes hyperfréquences 11

1.3. Mécanismes et conditions pour l'absorption électromagnétique 12

1.4. Théories de la percolation et du milieu effectif 17

2. ETAT DE L'ART SUR LES ABSORBANTS ELECTROMAGNETIQUES 21

2.1. Introduction 21

2.2. Classification des absorbants en fonction de la largeur de bande de fonctionnement 21

2.3. Classification des absorbants en fonction de la nature de la charge absorbante 24

3. LES ABSORBANTS POUR LES CHAMBRES ANECHOÏQUES 32

3.1. Introduction 32

3.2. Absorbants commercialisés pour les chambres anéchoïques 34

3.3. Cahier des charges pour les matériaux absorbants 35

4. CONCLUSION 41

RÉFÉRENCES 42

1. Généralités sur l'absorption électromagnétique

1.1. Introduction

La première partie de ce chapitre présente les différentes grandeurs nécessaires à l'étude de l'absorption électromagnétique ainsi que les principales équations qui régissent ce phénomène. Les matériaux composites sont ensuite introduits, ainsi que les divers modèles utilisés pour prédire leurs caractéristiques physiques, les modèles du milieu effectif et de la percolation sont ainsi abordés.

1.2. Les ondes hyperfréquences

Les ondes hyperfréquences, couramment appelées micro-ondes, sont des ondes électromagnétiques situées entre les ondes radio et les infrarouges. Le domaine des micro-ondes se situe entre quelques centaines de MHz et quelques centaines de GHz. Une nomenclature à base de lettres a été proposée par l'IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers) en 1984 (Table 1.1) [1]. Ces désignations sont aujourd'hui plus utilisées que celles de la nomenclature ITU (International Telecommunications Union) et nous les retrouvons dans la plupart des articles scientifiques.

<table>
<tr><th colspan="2">Nomenclature Radar IEEE</th><th colspan="4">Nomenclature ITU</th></tr>
<tr><th>Lettres de désignation Radar</th><th>Bande de fréquences</th><th>Bande de fréquences</th><th>Numéro de bande</th><th>Désignation de la bande</th><th>Désignation métrique correspondante</th></tr>
<tr><td>HF</td><td>3-30 MHz</td><td>3-30 MHz</td><td>7</td><td>Hautes Fréquences (HF)</td><td>Ondes décamétriques</td></tr>
<tr><td>VHF</td><td>30-300 MHz</td><td>30-300 MHz</td><td>8</td><td>Très Hautes Fréquences (VHF)</td><td>Ondes métriques</td></tr>
<tr><td>UHF</td><td>300-1000 MHz</td><td rowspan="3">0,3-3 GHz</td><td rowspan="3">9</td><td rowspan="3">Ultra Hautes Fréquences (UHF)</td><td rowspan="3">Ondes décimétriques</td></tr>
<tr><td>L</td><td>1-2 GHz</td></tr>
<tr><td rowspan="2">S</td><td rowspan="2">2-4 GHz</td></tr>
<tr><td>C</td><td>4-8 GHz</td><td rowspan="6">3-30 GHz</td><td rowspan="6">10</td><td rowspan="6">Super Hautes Fréquences (SHF)</td><td rowspan="6">Ondes centimétriques</td></tr>
<tr><td>X</td><td>8-12 GHz</td></tr>
<tr><td>Ku</td><td>12-18 GHZ</td></tr>
<tr><td>K</td><td>18-27 GHz</td></tr>
<tr><td>Ka</td><td>27-40 GHz</td></tr>
<tr><td>V</td><td>40-75 GHz</td><td rowspan="3">30-300 GHz</td><td rowspan="3">11</td><td rowspan="3">Extrêmement Hautes Fréquences</td><td rowspan="3">Ondes millimétriques</td></tr>
<tr><td>W</td><td>75-110 GHz</td></tr>
<tr><td>mm</td><td>110-300 GHz</td></tr>
</table>

Table 1.1. Nomenclatures des ondes hyperfréquences proposées par IEEE et par ITU [1]

Ces ondes trouvent leurs applications dans les télécommunications et la détection Radar car elles sont relativement peu absorbées par l'atmosphère terrestre (figure 1.1 [2]).

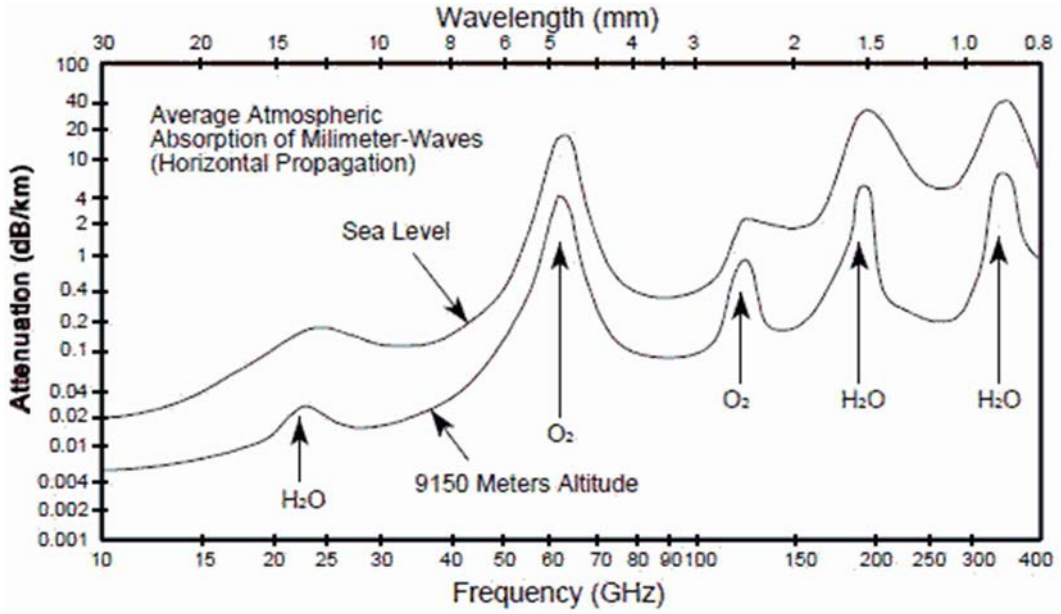


Figure 1.1. Atténuation des ondes électromagnétiques par l'atmosphère [2]

1.3. Mécanismes et conditions pour l'absorption électromagnétique

1.3.1. Permittivité diélectrique, perméabilité magnétique et pertes associées

Afin d'appréhender les mécanismes d'absorption électromagnétique, deux grandeurs physiques doivent être introduites : la permittivité diélectrique $\tilde{\varepsilon}$ qui s'exprime en F.m^{-1} et la perméabilité magnétique $\tilde{\mu}$ qui s'exprime en H.m^{-1}. Ces grandeurs sont complexes (signalées par un tilde), elles présentent donc une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \quad (1.1)$$

$$\tilde{\mu} = \mu' - j\mu'' = \mu_0(\mu_r' - j\mu_r'') \quad (1.2)$$

On définit alors ε_r' et ε_r'' : permittivités réelle et imaginaire relatives (sans dimension) telles que $\varepsilon_r' = \varepsilon'/\varepsilon_0$ et $\varepsilon_r'' = \varepsilon''/\varepsilon_0$ ainsi que μ_r' et μ_r'' : perméabilités réelle et imaginaire relatives (sans dimension) telles que $\mu_r' = \mu'/\mu_0$ et $\mu_r'' = \mu''/\mu_0$, avec ε_0 la permittivité du vide qui vaut 8,854187.10^{-12} F.m^{-1} et μ_0 la perméabilité du vide qui vaut 4π.10^{-7} H.m^{-1}.

La partie réelle et la partie imaginaire de ces grandeurs traduisent respectivement le stockage et la dissipation d'énergie par le matériau. Les pertes diélectriques et magnétiques d'un matériau sont définies par les équations :

$$\tan(\delta_\varepsilon) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.3) \quad et \quad \tan(\delta_\mu) = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (1.4)$$

Les résultats présentés dans les chapitres 3, 4 et 5 concernent la permittivité réelle relative (sans dimension) et les pertes diélectriques. Dans ces chapitres de résultats, nous avons simplifié la notation en ε' pour la permittivité réelle relative (au lieu de ε'_r), ε'' pour la permittivité imaginaire relative (au lieu de ε''_r) et tan δ pour les pertes diélectriques (au lieu de tan δ_ε).

1.3.2. Mécanismes de dissipation d'énergie

Une onde électromagnétique plane est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et oscillants comme cela est schématisé en figure 1.2. Les mécanismes de dissipation d'énergie découlent de l'interaction de l'un ou l'autre de ces champs avec le matériau absorbant [3].

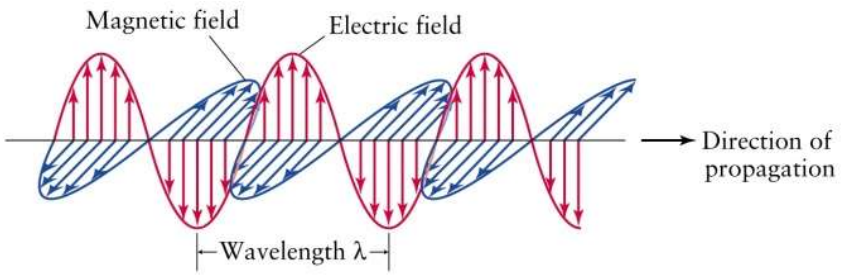


Figure 1.2. Représentation schématique d'une onde électromagnétique

- **Interaction avec le champ électrique incident**

Les propriétés diélectriques d'un matériau résultent des différents mécanismes de polarisation (électronique, ionique, dipolaire et interfaciale) et de conduction qui s'établissent au sein du matériau. Dans un matériau conducteur, sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$, les charges libres se mettent en mouvement et le déplacement des charges s'accompagne généralement de pertes d'énergie par effet Joule car le matériau possède une résistance non nulle [4–6]. Un matériau diélectrique (non conducteur) ne possède pas de charges libres susceptibles de se déplacer dans le matériau. En revanche, les dipôles électriques présents dans le matériau diélectrique tendent à s'aligner avec le champ électrique incident et créent ainsi le déplacement électrique $\vec{D}$ [6]. Le courant de déplacement induit par la variation du champ électrique est lui aussi accompagné de pertes d'énergie car des mécanismes de résistance interviennent. En effet, l'alignement des dipôles avec le champ électrique est freiné par des forces de frottement et de rappel ainsi que par

l'agitation des atomes et molécules du matériau à température ambiante [6]. Les pertes diélectriques sont alors définies par l'équation (1.5) [3] ; elles augmentent avec la conductivité électrique du matériau.

$$tan\delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'} \quad (1.5)$$

avec :

σ : la conductivité effective totale (conduction ionique et courant de déplacement)

f : la fréquence de l'onde incidente

- **Interaction avec le champ magnétique incident**

Dans les matériaux magnétiques, plusieurs mécanismes aboutissent à des pertes magnétiques [3]. L'énergie peut par exemple être dissipée sous forme de chaleur au cours des boucles d'hystérésis c'est-à-dire pendant les cycles d'aimantation des dipôles magnétiques sous l'effet du champ magnétique. La résonance ferromagnétique, précession du moment magnétique d'un matériau ferromagnétique dans un champ magnétique extérieur, est également un mécanisme d'absorption [3,7] et dépend de l'orientation du matériau et de la force du champ magnétique. Les pertes peuvent aussi provenir des courants de Foucault induits par la variation du champ magnétique dans lequel baignent des matériaux possédant une bonne conductivité électrique. L'énergie dissipée par ces différents mécanismes sera également transformée en chaleur [8].

La puissance dissipée par un matériau interagissant avec l'onde électromagnétique de fréquence f, de champ électrique d'amplitude E et de champ magnétique d'amplitude H est décrite au travers de la densité totale de puissance par [9] :

$$p_{EM} = 2\pi f\left(\varepsilon'(tan\delta_\varepsilon)E^2 + \mu'\left(tan\delta_\mu\right)H^2\right) \qquad (1.6)$$

Un matériau avec de fortes pertes diélectriques et/ou magnétiques sera alors un bon absorbant électromagnétique. On considère généralement qu'à partir d'une valeur de tan $\delta > 0{,}1$ les pertes commencent à devenir intéressantes [10]. Cependant, il est à noter que ces différentes grandeurs dépendent fortement de la fréquence. Un exemple de cette variation est visible dans la figure 1.3 qui montre une diminution de la perméabilité réelle μ' de composites à base de résine époxy chargés en différentes concentrations volumiques en fer carbonyle [11].

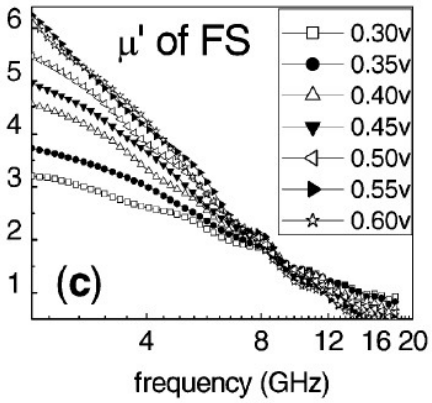


Figure 1.3. Perméabilité réelle de composites à base de résine époxy chargés en différentes concentrations volumiques en fer carbonyle [11]

1.3.3. Profondeur de peau

Lorsque des ondes électromagnétiques pénètrent un matériau à pertes, leur champ électrique décroit exponentiellement avec la profondeur dans le matériau [12,13]. La profondeur de peau du matériau est la distance à laquelle la puissance des ondes vaut e^{-1} = 37 % de la puissance incidente. Pour un matériau conducteur, la profondeur de peau δ_{skin} diminue lorsque la conductivité électrique du matériau augmente d'après l'équation :

$$\delta_{skin} = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu' \sigma}} \qquad (1.7)$$

avec :

μ' : perméabilité magnétique du matériau

σ : conductivité électrique du matériau

f : fréquence de l'onde incidente

Pour un matériau diélectrique à pertes, la profondeur de peau s'écrit [14] :

$$\delta_{skin} = \frac{1}{\alpha} \qquad (1.8)$$

avec α l'atténuation de l'onde dans le matériau (en m^{-1}) et qui s'exprime par :

$$\alpha^2 = \frac{(\omega^2 \mu_0 \varepsilon_r')}{2c^2} \left(\sqrt{1 + (tan\delta_e)^2} - 1\right) \qquad (1.9)$$

avec :

c : vitesse de la lumière dans le vide

ω : pulsation de l'onde EM

μ_0 : perméabilité du vide

$tan\ \delta_e$: pertes diélectriques

ε'_r: permittivité diélectrique réelle relative

1.3.4. Impédance du matériau et coefficient de réflexion

Disposer d'un matériau possédant des pertes magnétiques ou diélectriques élevées ne suffit généralement pas pour absorber l'onde incidente. En effet, pour que celle-ci soit absorbée, il faut d'abord qu'elle pénètre à l'intérieur du matériau, c'est-à-dire qu'il ne faut pas qu'elle soit réfléchie à sa surface. Pour supprimer la réflexion des ondes à l'interface entre l'air ambiant et le matériau en question, il est nécessaire d'adapter l'impédance Z de ce matériau, c'est-à-dire la rendre proche de celle de l'air ambiant [15]. On parle alors d'accord ou d'adaptation d'impédance. D'après la théorie de la ligne de transmission, l'impédance dépend des caractéristiques diélectriques et magnétiques du matériau ainsi que de son épaisseur *d* [15,16] :

$$\mathrm{Z} = Z_0 \sqrt{\frac{\widetilde{\mu_r}}{\widetilde{\varepsilon_r}}} \tanh\left(j\left(\frac{2\pi f d}{c}\right)\sqrt{\widetilde{\mu_r}\widetilde{\varepsilon_r}}\right) \quad (1.10)$$

avec :

Z_0 : impédance caractéristique du vide qui vaut 120π≈377Ω

$\widetilde{\mu_r}$: perméabilité relative magnétique complexe du matériau

$\widetilde{\varepsilon_r}$: permittivité diélectrique relative complexe du matériau

f : fréquence de l'onde incidente

d : l'épaisseur du matériau

c : la vitesse de la lumière dans le vide

Lorsque l'on considère un matériau d'épaisseur infinie devant la longueur d'onde, l'impédance devient [17] :

$$Z = Z_0 \sqrt{\frac{\widetilde{\mu_r}}{\widetilde{\varepsilon_r}}} \quad (1.11)$$

Le coefficient de réflexion Γ à l'incidence normale à l'interface entre un milieu 1 d'impédance Z_1 et un milieu 2 d'impédance Z_2 est défini par le rapport des amplitudes du champ électrique incident et du champ électrique réfléchi [15,16] :

$$\Gamma = \frac{E_{réfléchi}}{E_{incident}} = \left|\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}\right| \qquad (1.12)$$

Dans le cas où le milieu 1 est l'air ambiant, ce coefficient s'exprime par :

$$\Gamma = \frac{E_{réfléchi}}{E_{incident}} = \left|\frac{Z_2 - Z_0}{Z_2 + Z_0}\right| \qquad (1.13)$$

Le coefficient de réflexion du matériau Γ (souvent appelé « *reflexion loss* » dans la littérature) s'exprime généralement en décibels à partir de la puissance incidente P_i (ou amplitude du champ électrique incident E_i) et de la puissance réfléchie P_r (ou amplitude du champ électrique réfléchie E_r) :

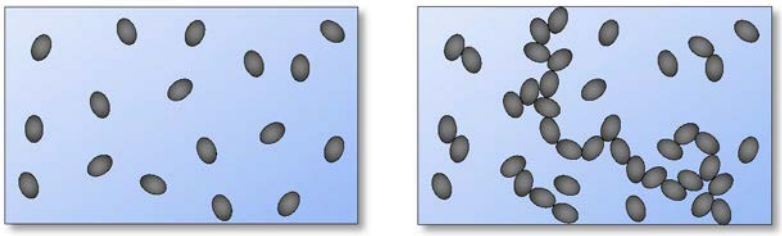
$$\Gamma(dB) = 10\log\frac{P_r}{P_i} = 20\log\frac{E_r}{E_i} \qquad ou \qquad \Gamma(dB) = 20\log\left|\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}\right| \qquad (1.14)$$

Ainsi, un coefficient de réflexion de -10 dB traduit la réflexion de 10 % des ondes électromagnétiques incidentes [18]. Dans la littérature, c'est à partir de cette valeur seuil que le matériau est considéré comme un absorbant (dans le cas où un plan réflecteur est placé après lui).

1.4. Théories de la percolation et du milieu effectif

1.4.1. Théorie de la percolation

La théorie de la percolation est à l'origine un modèle mathématique introduit en 1957 par Broadbent et Hammersley [19] qui, appliqué au domaine des milieux composites, est capable de prédire un changement des propriétés physiques en fonction de la fraction des inclusions V_i. Par définition, ce changement s'effectue au seuil de percolation V_c. Dans le cas de la conductivité électrique d'un matériau, le seuil de percolation est atteint lors de la transition isolant/conducteur. Lorsque des particules conductrices sont ajoutées à la matrice isolante, les agrégats qu'elles forment grossissent jusqu'à former un chemin conducteur à travers le matériau (figure 1.4). Ceci résulte en l'augmentation de la conductivité électrique du matériau.



$V_i < V_c$ $\qquad$ $V_i > V_c$

Figure 1.4. Schématisation du franchissement du seuil de percolation

Le modèle de Kirkpatrick's propose l'équation suivante qui relie la conductivité électrique σ au seuil de percolation V_c [20–22] :

$$\sigma = \sigma_0 (V_i - V_c)^t \qquad (1.15)$$

avec :

σ : la conductivité du composite

σ_0 : une constante

V_i : la fraction de la charge conductrice

V_c : la fraction critique de la charge au seuil de percolation

t : un exposant critique, généralement proche de 2 pour un réseau 3D [22] mais qui dépend des charges utilisées. Par exemple pour des particules de carbone qui forment facilement des agrégats, cette valeur vaut 1,95 [23] alors que pour des cylindres de graphite dans une matrice de polymère elle vaut plutôt 3,1 [23].

L'allure typique de la conductivité σ en fonction de la fraction du conducteur V_i est présentée sur la figure 1.5. Cette figure issue des travaux de M. Badard [22] montre l'évolution de la conductivité d'un mélange de dioxane et de nanotubes de carbone en fonction de la concentration massique de ces derniers pendant l'agitation du mélange et 17 secondes après l'arrêt de l'agitation. Cette figure met en évidence le phénomène de percolation dynamique. Après agitation, les particules initialement isolées migrent pour former un réseau percolant. Ce phénomène aboutit à l'augmentation de la conductivité électrique de la matrice comme schématisée par une flèche sur cette figure [22].

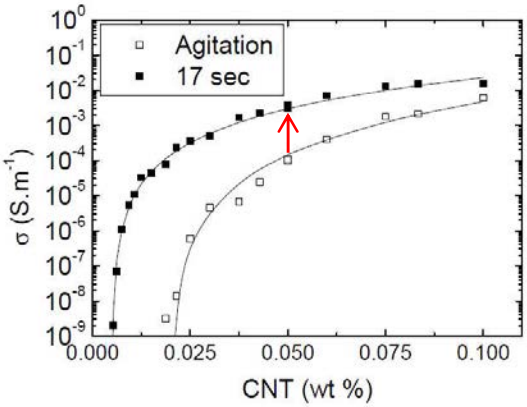


Figure 1.5. Conductivité électrique d'un mélange de dioxane et de nanotubes de carbone en fonction du taux de charge de ces derniers, pendant l'agitation du mélange et 17 secondes après l'agitation [22]

Le seuil de percolation dépend aussi du degré de dispersion des particules ou de la taille des particules conductrices. Par exemple, Zimmerman *et al* [9] ont montré dans des matériaux

composites téflon/tungstène que le seuil de percolation diminue lorsque la taille des particules de tungstène diminuait.

De nombreuses études se sont intéressées à l'évolution de la permittivité diélectrique de composites au voisinage de leur seuil de percolation et des comportements très différents ont pu être observés, si bien qu'il n'est pas possible de trancher quant à l'impact de la conductivité et du seuil de percolation sur les propriétés diélectriques des matériaux [9,25–31].

1.4.2. Quelques modèles de milieux effectifs

Les matériaux absorbants « large bande » (cf. 2.2.2) sont généralement constitués d'un matériau à faible permittivité dans lequel sont dispersés les matériaux à pertes diélectriques et/ou magnétiques. On parle alors de charges ou d'inclusions dispersées dans une matrice. Cette configuration permet – entre autres – de satisfaire la condition de l'accord d'impédance. L'onde incidente ne voit alors pas une matrice de permittivité ε_m contenant des inclusions de permittivité ε_i mais un composite de permittivité effective ε_c (figure 1.6). En effet, dans le domaine des hyperfréquences, le milieu composite est considéré comme un milieu homogène car la taille des charges est souvent bien plus petite que la longueur d'onde incidente.

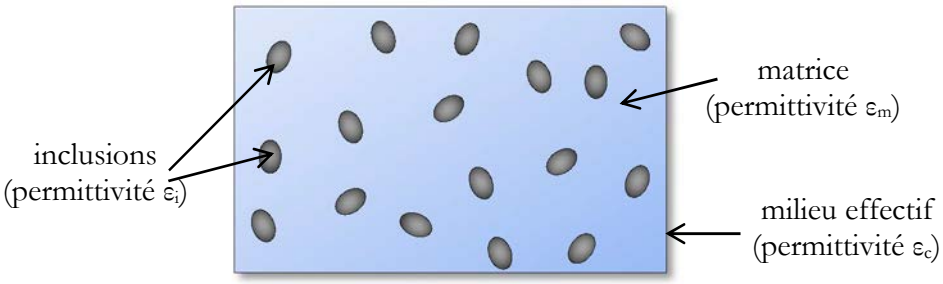


Figure 1.6. Représentation schématique d'un composite constitué d'une matrice *m* et d'inclusions *i*

Pour déterminer les propriétés effectives des milieux composites, de nombreux modèles ont été proposés [32–40].

La loi des mélanges est le modèle le plus simple qui permet d'estimer la permittivité d'un matériau composite constitué d'une matrice et d'inclusions, elle s'exprime de la façon suivante [40] :

$$\varepsilon_C = V_i\varepsilon_i + (1 - V_i)\varepsilon_m \qquad (1.16)$$

avec :

ε_C : permittivité diélectrique du composite

V_i : fraction volumique (%) des inclusions

ε_i : permittivité diélectrique des inclusions

ε_m : permittivité diélectrique de la matrice

Ce modèle ne permet pas d'obtenir une permittivité effective proche de la réalité car il ne prend en compte que les volumes qu'occupent les inclusions et la matrice.

Maxwell et Garnett [35] ont introduit en 1904 une formule pour calculer la permittivité effective d'un milieu composite constitué d'inclusions sphériques noyées dans une matrice :

$$\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_m}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_m} = \frac{V_i(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \qquad (1.17)$$

avec :

ε_C : permittivité diélectrique du composite

ε_m : permittivité diélectrique de la matrice

ε_i : permittivité diélectrique des inclusions sphériques

V_i : fraction volumique des inclusions

Pour déterminer la permittivité diélectrique effective du milieu composite de la façon la plus fidèle possible, le modèle doit prendre en compte un certain nombre de paramètres comme la taille et le facteur de forme des inclusions, leur arrangement à l'intérieur de la matrice, le seuil de percolation (transition métal-isolant) [23]... Dans ce contexte, la théorie du milieu effectif généralisé (GEM), basée sur les équations de Bruggeman [32] est introduite par McLachlan [36] de façon empirique et elle s'écrit [23,41] :

$$\frac{V_i\left(\varepsilon_i^{\frac{1}{t}} - \varepsilon_C^{\frac{1}{t}}\right)}{\varepsilon_i^{\frac{1}{t}} + A\varepsilon_C^{\frac{1}{t}}} + \frac{(1 - V_i)\left(\varepsilon_m^{\frac{1}{t}} - \varepsilon_C^{\frac{1}{t}}\right)}{\varepsilon_m^{\frac{1}{t}} + A\varepsilon_C^{\frac{1}{t}}} = 0 \quad (1.18) \quad avec \quad A = \frac{1 - V_c}{V_c} \quad (1.19)$$

avec :

ε_i : la permittivité diélectrique des inclusions

ε_m : la permittivité diélectrique de la matrice

ε_C : la permittivité diélectrique du composite

V_i : la fraction volumique des inclusions

V_c : la fraction volumique critique (percolation) des inclusions

t : exposant critique

2. Etat de l'art sur les absorbants électromagnétiques

2.1. Introduction

Il existe une grande diversité de matériaux absorbants. Ils peuvent être classés de différentes manières : selon leur application, selon les matériaux dont ils sont constitués (matériaux à pertes diélectriques ou à pertes magnétiques), selon leur forme (plaques, pyramides, nid d'abeilles…), selon la fréquence ou la largeur de leur bande de fonctionnement.

2.2. Classification des absorbants en fonction de la largeur de bande de fonctionnement

2.2.1. Les absorbants résonnants

Les absorbants résonnants, comme les écrans de Salisbury, les couches de Dällenbach, les couches de Jaumann ainsi que les absorbants à métamatériaux [42,43], sont des matériaux qui absorbent des longueurs d'onde discrètes [44] ou des bandes de fréquences étroites.

L'écran de Salisbury [45] est réalisé en superposant une couche de matériau à pertes, une couche (appelée espaceur) sans pertes d'une épaisseur égale au quart de la longueur d'onde à absorber et enfin une couche métallique qui sert de plan réflecteur pour les ondes [43,46]. Cet absorbant est présenté en figure 1.7. À la surface de l'écran, se rencontrent donc les ondes incidences et réfléchies qui sont alors en opposition de phase : les deux ondes s'annulent et un coefficient de réflexion très faible est ainsi obtenu comme le montre la figure 1.7.c avec un coefficient de réflexion S_{11}<<-40 dB à la fréquence de 10 GHz.

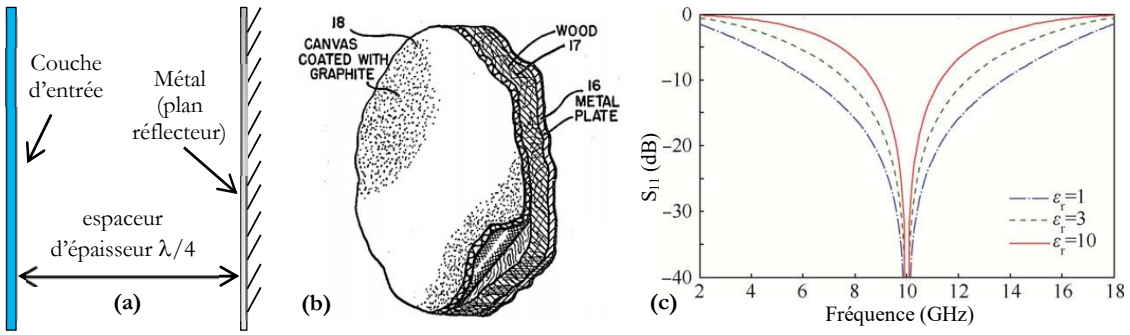


Figure 1.7. (a) Schématisation d'un écran de Salisbury, (b) écran original de Salisbury [45] et (c) coefficient de réflexion de trois écrans de Salisbury réalisés avec trois matériaux « espaceurs » de permittivités différentes [47]

Les couches de Jaumann sont apparentées à un écran de Salisbury multicouches et permettent d'obtenir l'absorption de plusieurs longueurs d'onde [48]. Les couches de Dällenbach quant à

elles sont constituées d'un matériau absorbant suivi d'une couche métallique et fonctionnent également sur le même principe que l'écran de Salisbury [48].

Une autre sorte d'absorbants résonnants sont les absorbants à métamatériaux. De tels absorbants ont été réalisés pour la première fois dans les années 2000 par l'équipe de Smith [49]. Ils sont réalisés en imprimant des motifs métalliques, appelés cellules, de façon périodique sur un matériau diélectrique de faible épaisseur. Ce dernier est recouvert au verso d'une plaque métallique. Ces matériaux sont considérés homogènes car la distance séparant les motifs est inférieure à la longueur d'onde incidente [23]. Les fréquences d'absorption dépendent de la taille, de la forme et de l'arrangement des motifs. La figure 1.8 montre la fréquence d'absorption située aux alentours de 4,84 GHz du métamatériau de Smith [49] consistant en un double anneau fendu en cuivre.

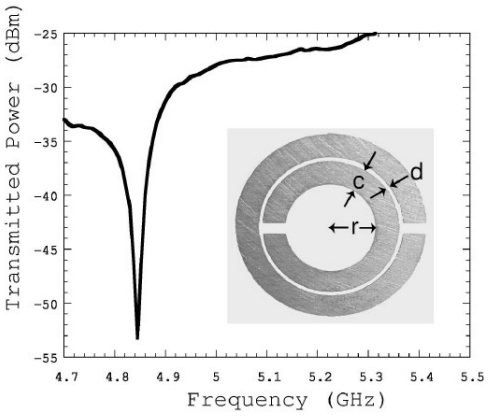


Figure 1.8. Courbe de résonance d'un double anneau fendu en cuivre de dimensions : c = 0,8 mm ; d = 0,2 mm et r = 1,5 mm. La résonance est pointée à 4,85 GHz [49]

Parmi les absorbants résonnants, on trouve également des matériaux composites de faible épaisseur constitués d'une matrice (le plus souvent réalisée en polymère) dans laquelle sont dispersées des charges absorbantes conductrices, diélectriques ou magnétiques. Des exemples de tels matériaux sont présentés plus loin dans ce chapitre.

2.2.2. Les absorbants « large bande »

Les absorbants « large bande » sont, au contraire des matériaux résonnants, des matériaux qui peuvent absorber dans des gammes de longueurs d'ondes étendues. Ces matériaux sont généralement de forte épaisseur et cette épaisseur est d'autant plus importante que les fréquences à absorber sont faibles à cause de la profondeur de peau (cf. 1.3.3). Par ailleurs, ce type de matériau peut présenter un gradient d'impédance comme schématisé en figure 1.9 afin de présenter un minimum de discontinuité avec l'espace libre. Cette figure schématise un matériau

chargé progressivement : la surface du matériau est faiblement chargée ce qui rapproche son impédance de celle de l'air et qui permet de limiter la réflexion des ondes à la surface. On réalise alors ce qu'on appelle une adaptation d'impédance. Les ondes peuvent alors pénétrer dans le cœur du matériau qui est de plus en plus chargé, elles sont ainsi dissipées progressivement. Afin de réaliser ce type de matériau, on peut adopter une structure en multicouches ou en pyramides. Ces deux types de structures, particulièrement adaptés aux chambres anéchoïques, sont développés plus loin dans ce chapitre.

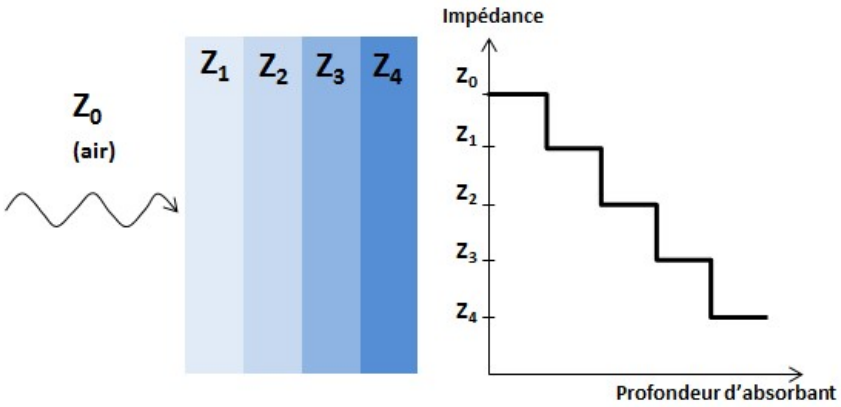


Figure 1.9. Schématisation d'un matériau chargé progressivement et présentant des couches d'impédances Z différentes

Les matériaux multicouches sont ainsi une voie particulièrement exploitée pour réaliser des absorbants large bande [15,50–53]. Par exemple, l'équipe de I. Huynen a développé un matériau multicouche à base de nanotubes de carbone dispersés dans une mousse de polymère poly(ε-caprolactone) dans lequel on observe un gradient de la constante diélectrique [54]. La mousse à trois couches ayant une concentration massique (%wt) globale de 1 %wt en nanotubes de carbone (concentrations de 0,5 %wt, 1 %wt et 2 %wt respectivement pour chaque couche) a montré un meilleur coefficient de réflexion qu'une monocouche contenant 1%wt de NTC comme montré en figure 1.10.

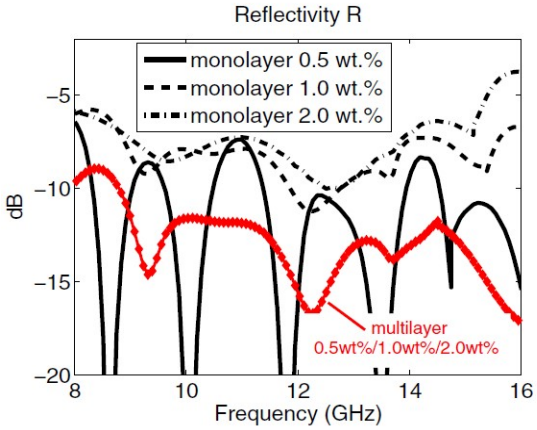


Figure 1.10 : Coefficient de réflexion d'absorbants monocouches et multicouches en incidence normale [54]

D'autres méthodes existent pour réaliser des absorbants « large bande ». Il est par exemple possible d'associer plusieurs absorbants résonnants entre eux ou de réaliser des absorbants hybrides [42,43,55]. Le métamatériau présenté sur la figure 1.11 combine par exemple les structures d'un métamatériau, d'un matériau multicouches ainsi que de pyramides. Il a montré un coefficient de réflexion inférieur à -10 dB dans la gamme de fréquences 7,8 – 14,7 GHz [56].

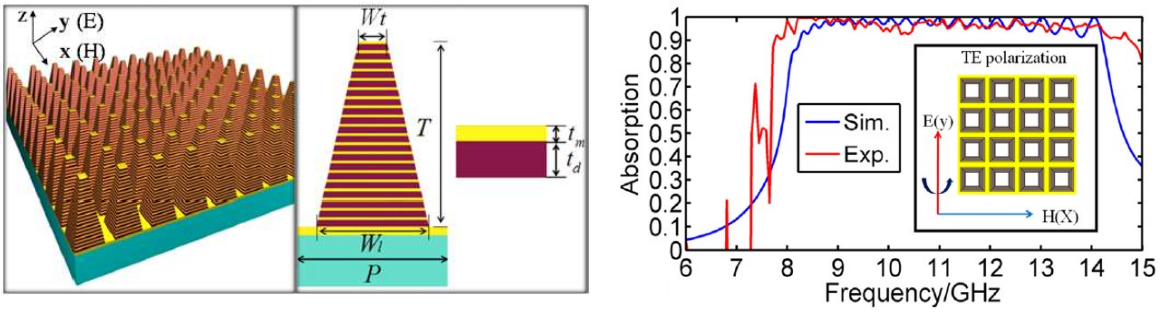


Figure 1.11. (a) Métamatériau constitué d'un assemblage périodique de pyramides à multicouches métal/diélectrique. Dimensions : W_t=5 mm, W_l=9 mm, P=11 mm, t_m=0,05 mm, t_d=0,2 mm, et T=5 mm. La mention "m" représente le métal et "d" le diélectrique ; (b) comparaison entre le coefficient d'absorption mesuré et simulé [56]

2.3. Classification des absorbants en fonction de la nature de la charge absorbante

2.3.1. Matériaux absorbants à pertes magnétiques

Les absorbants à pertes magnétiques regroupent les matériaux magnétiques, comme le permendur, le permalloy, les ferrites ou le fer carbonyle par exemple [57]. Ces matériaux possèdent également une permittivité diélectrique supérieure à 1, ils ne sont donc pas « purement » magnétiques. Ces matériaux peuvent ainsi exhiber une impédance proche de celle de l'air car $\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \rightarrow 1$ et ils peuvent en conséquence être ajoutés en grande quantité dans les absorbants [43]. Ces matériaux peuvent absorber les ondes dans des gammes de fréquences différentes, ainsi que sur des bandes de fréquences larges ou étroites. Ces matériaux magnétiques trouvent un intérêt particulier dans leurs performances d'absorption à des fréquences inférieures à 2 GHz [43,58–61] même si d'autres permettent des fréquences de fonctionnement plus élevées [62]. Toutefois, ces matériaux présentent le désavantage d'être très lourds (de par les masses atomiques des atomes les constituant, comme le fer par exemple), ce qui limite leurs applications. Néanmoins, les matériaux absorbants à base de ferrites sont généralement de faible épaisseur (quelques millimètres tout au plus), ils restent donc des matériaux très attractifs. Voici, ci-dessous, quelques exemples de matériaux magnétiques utilisés pour réaliser des absorbants pour différentes gammes de fréquences.

Le permendur (50% Fe, 50% Co)[63] et le permalloy [64] (environ Fe 20%, Ni 80%)[65] sont par exemple des alliages qui présentent de bonnes propriétés d'absorption au voisinage de 1 GHz. La figure 1.12 présente la partie réelle et la partie imaginaire de la perméabilité magnétique de composites contenant différents pourcentages volumiques de permendur. Elle montre également que ces composites absorbent fortement les ondes à des fréquences proches de 1 GHz et que ces fréquences dépendent du taux de charge en permendur.

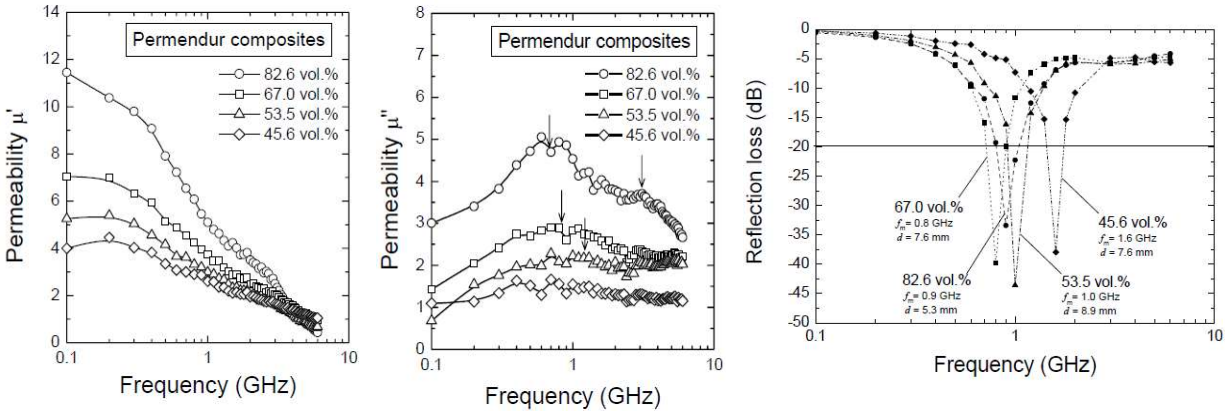


Figure 1.12 : Perméabilité complexe et coefficient de réflexion de composites à base de permendur [63]

Le fer carbonyle est également un matériau très utilisé pour réaliser des absorbants. Par exemple, Min *et al* [66] ont réalisé un composite époxy/fer carbonyle ayant un coefficient de réflexion inférieur à -10 dB entre 5,5 et 18 GHz pour une épaisseur de 1,4 mm. Ces performances ont pu être atteintes en orientant les pétales de fer carbonyle dans la matrice à l'aide d'un champ magnétique.

Les ferrites, matériaux composés d'oxydes de fer et d'autres oxydes magnétiques [43], ont l'avantage d'avoir une composition chimique modifiable et ajustable en fonction de la gamme de fréquences visée [67]. Abbas *et al* ont réalisé des matériaux absorbants ayant différentes proportions en ferrites (à base de $BaCo_{0.9}Fe_{0.05}Si_{0.95}Fe_{10.1}O_{19}$) dispersés dans une matrice de polyuréthane [57]. Ils ont montré que le composite contenant 80% de ferrite possède un coefficient de réflexion maximum de -24,5 dB à 12 GHz pour une épaisseur de matériau de 1,6 mm.

Un autre type de ferrite, le ferrite de type M [17] (de formule $SrFe_{12}O_{19}$) est caractérisé par une fréquence de résonance ferromagnétique aux alentours de 50 GHz [7]. La figure 1.13 montre que lorsqu'on ajoute de l'aluminium dans cette ferrite, la résonnance est décalée vers des fréquences plus élevées mais le coefficient de réflexion augmente.

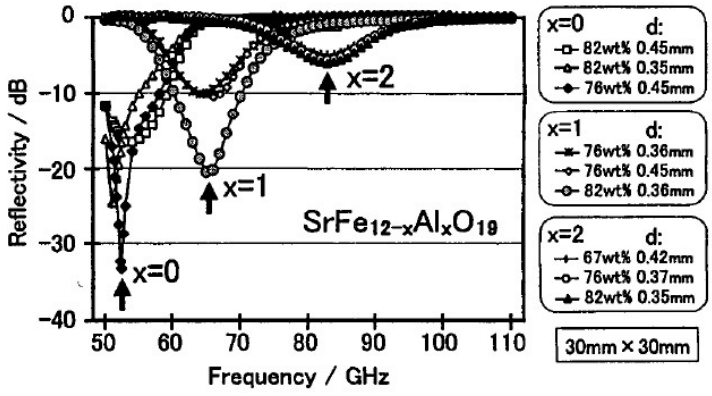


Figure 1.13 : Propriétés d'absorption de composites à base de $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ [7]

2.3.2. Matériaux absorbants à pertes diélectriques

Les matériaux à pertes diélectriques regroupent les matériaux diélectriques et les composites chargés avec des matériaux conducteurs. Ci-dessous sont présentés les composites à pertes diélectriques les plus fréquemment utilisés pour réaliser des absorbants.

- Composites à base de noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau conducteur très utilisé grâce à sa faible densité et grâce à ses performances d'absorption dans une large gamme de fréquences [18,68]. Il se présente sous la forme d'une poudre noire constituée d'agglomérats de particules de carbone. La figure 1.14 présente un cliché MEB d'une poudre de noir de carbone ainsi que l'organisation structurelle d'une telle poudre qui est constituée de nodules se regroupant en agrégats puis en agglomérats [69].

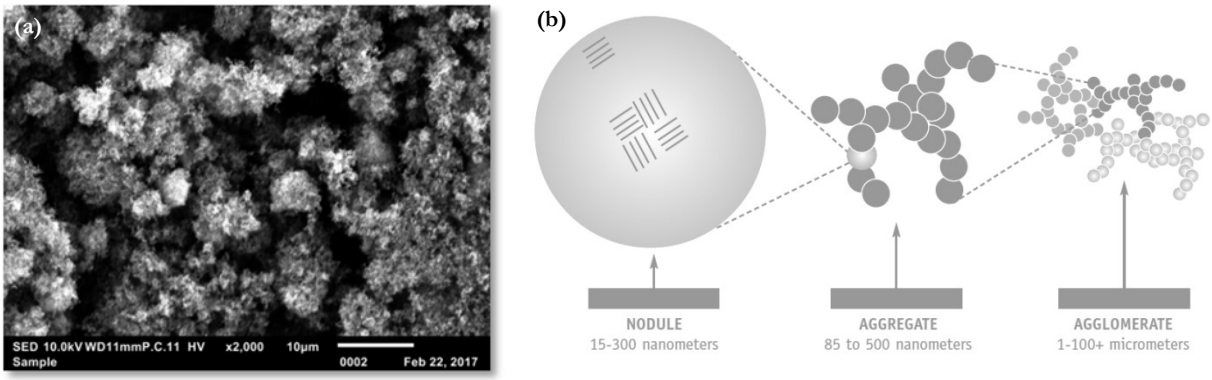


Figure 1.14 : (a) Cliché MEB d'agglomérats de noir de carbone et (b) Structure du noir de carbone[69]

Il existe de nombreuses voies pour obtenir du noir de carbone. Cependant, la majorité d'entre-elles consiste en la combustion incomplète d'hydrocarbures ou en la décomposition thermique

d'hydrocarbures en l'absence d'oxygène [70]. Elles aboutissent à différentes qualités de noir de carbone pour différentes applications possibles : absorption des ondes électromagnétiques [68], dissipation de l'électricité statique [71], encre d'impression [70]…

Le noir de carbone est la charge la plus utilisée dans les absorbants des chambres anéchoïques (voir paragraphe 3.2) mais elle sert également pour réaliser des absorbants de faible épaisseur. Chin *et al* [18] ont par exemple réalisé un composite à base de noir de carbone dispersé dans une matrice de polyester E-glass (épaisseur de 2,93 mm). Ce matériau a montré plus de 90 % d'absorption (RL<-10 dB) dans la bande X comme montré à la figure 1.15.

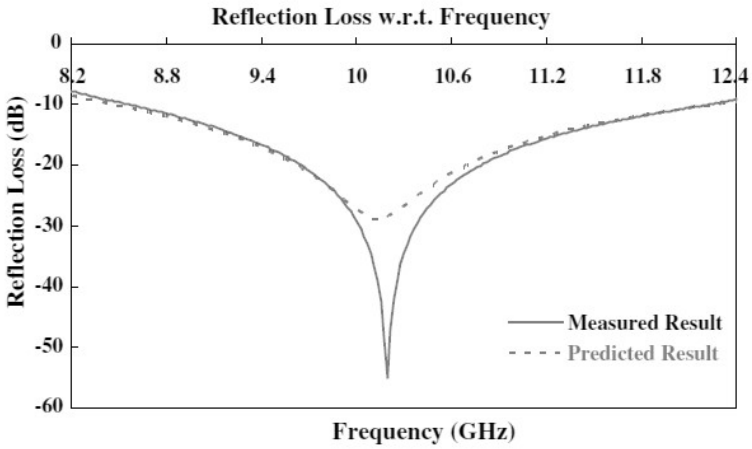


Figure 1.15 : Comparaison des pertes en réflexions mesurées pour le composite monocouche de 2,93 mm d'épaisseur avec un pourcentage de charges de 2 % avec les résultats prédits par la méthode présentée dans l'étude, mesure effectuée avec la méthode free space [18]

- Les nanotubes de carbone

Avec le développement des nanomatériaux depuis les années 2000, la recherche s'est orientée vers les nanocomposites avec notamment l'utilisation des nanotubes de carbone ou plus généralement des nanomatériaux à base de carbone [72–78] dont les propriétés physiques (mécaniques et électriques) sont très intéressantes pour réaliser des absorbants électromagnétiques.

Le facteur de forme très élevé des nanotubes de carbone associé à leur excellente conductivité électrique permet de réaliser de bons matériaux absorbants avec de faibles concentrations massiques. L'équipe de I. Huynen a beaucoup travaillé sur les matériaux absorbants à base de nanotubes de carbone [54,79–81], elle a par exemple montré qu'une conductivité de 1 S/m est atteinte pour seulement 0,35 %wt de nanotubes de carbone dispersés dans une matrice diélectrique alors qu'il est nécessaire d'ajouter au moins 20 %wt de noir de carbone (CB) à cette

même matrice pour obtenir les mêmes propriétés de conduction [79]. De même, cette équipe a mis en évidence de meilleures performances d'absorption pour le matériau contenant 0,5 %wt de nanotubes de carbone par rapport au composite contenant 5 %wt de noir de carbone (figure 1.16) entre 20 et 40 GHz.

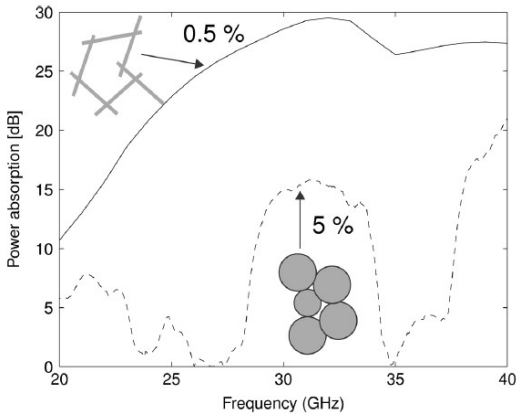


Figure 1.16 : Coefficient d'absorption pour une épaisseur de 2 cm pour le composite à base de CNT et pour le composite à base de CB (matrice de polyéthylène)[79]

L'utilisation des nanotubes est aujourd'hui limitée car ils restent encore très couteux, bien que la quantité nécessaire pour obtenir des bonnes propriétés électromagnétiques soit faible. Ceci pousse donc à développer des matériaux avec des matières premières moins coûteuses, pour permettre une utilisation à plus grande échelle.

- Composites à base de fibres de carbone

Les fibres de carbone sont des matériaux conducteurs très utilisés dans l'industrie des composites pour des applications dans l'aéronautique, par exemple [82]. Elles peuvent être utilisées pour des usages thermiques ou de renforcement mécanique [82]. Il existe plusieurs façons de les synthétiser. L'une d'entre-elles consiste à utiliser un précurseur, le polyacrylonitrile (PAN), sous forme de fibres enroulées sur des bobines. Comme schématisé en figure 1.17, ces longues fibres subissent ensuite une succession de traitements visant à leur transformation en fibres de carbone : oxydation, carbonisation puis graphitisation. Cette figure montre aussi que des propriétés mécaniques différentes sont attendues selon que l'étape de graphitisation est effectuée ou non.

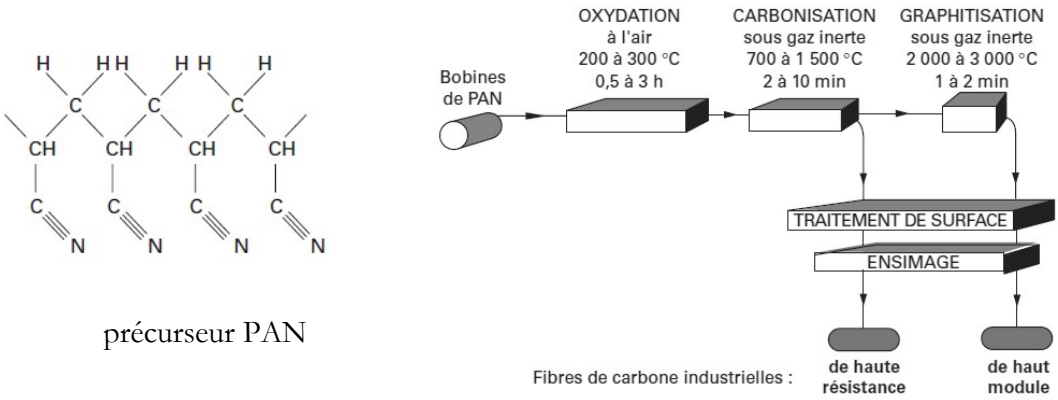


Figure 1.17 : Procédé de fabrication des fibres de carbone à partir du précurseur PAN[82]

Aujourd'hui, les fibres de carbone ne sont pas privilégiées pour réaliser des absorbants, elles sont en revanche utilisées dans le domaine du blindage électromagnétique, c'est-à-dire davantage pour leur capacité de réflexion. En effet, leur facteur de forme (ratio longueur/diamètre) étant très élevé, la percolation électrique est favorisée et le matériau dans lequel elles sont intégrées devient conducteur et donc un réflecteur. Kim *et al* [83] ont déterminé que les composites formés à partir d'une matrice d'époxy et de 60 %wt de fibres de carbone ont une forte constante diélectrique et de fortes pertes diélectriques comme présenté en figure 1.18. Ils expliquent que les fortes pertes diélectriques proviennent des pertes ohmiques le long de l'axe longitudinal des fibres de carbone [83]. Les matériaux ainsi réalisés ont montré de bonnes propriétés de blindage électromagnétique car une transition diélectrique abrupte s'est établie à l'interface entre l'espace libre (l'air) et le composite [84].

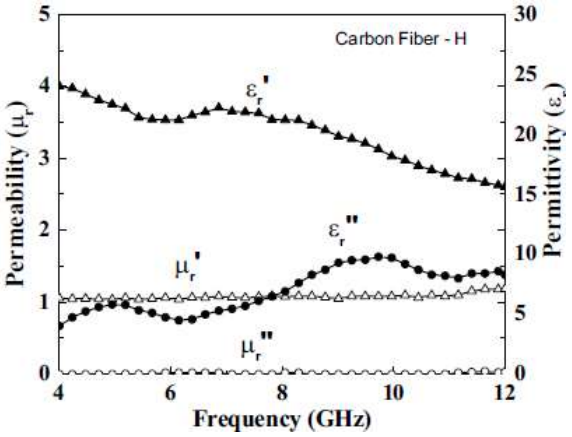


Figure 1.18 : Permittivité complexe et perméabilité complexe d'un composite à base de résine époxy chargée avec 60 %wt de fibres de carbone [83]

- Composites à base de carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) est un semi-conducteur du groupe IV dont on peut ajuster la conductivité électrique en le dopant. Chiu *et al* [85] ont par exemple réalisé des matériaux à base de résine époxy chargée avec des nanofils de carbure de silicium utilisés entre 15 %wt et 35 %wt. Les nanofils de SiC ont été utilisés car ils présentent entre autres une faible masse, une bonne stabilité en température et une bonne résistance à l'oxydation. La figure 1.19 montre le coefficient de réflexion des différents composites réalisés. Le composite le plus chargé en SiC (35 %wt) a montré le coefficient de réflexion le plus faible. Les auteurs expliquent que la bonne absorption des composites à base de nanofils de SiC résulte des pertes diélectriques liées à l'établissement d'un réseau conducteur par les nanofils à l'intérieur de la matrice ainsi que des pertes diélectriques liées à la relaxation de polarisation à l'interface entre la résine époxy et les nanofils de SiC.

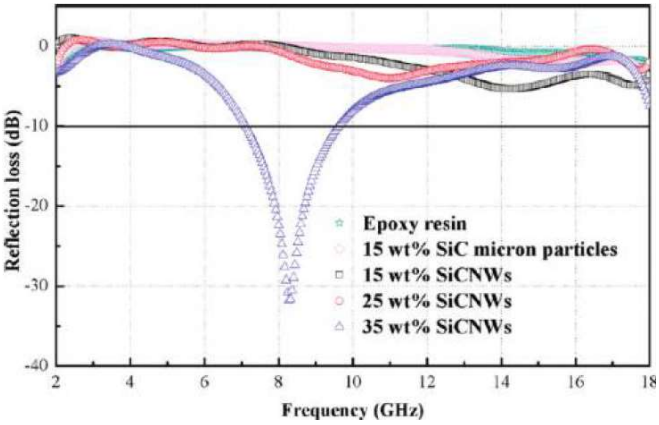
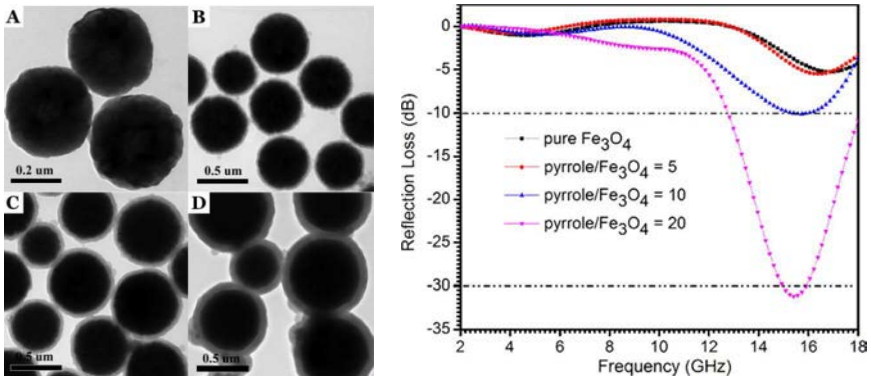


Figure 1.19. Coefficient de réflexion de composites à base de résine époxy chargée avec différentes quantités en nanofils de carbure de silicium [85]

- Les polymères conducteurs

Une autre catégorie de matériaux absorbants regroupe les matériaux à base de polymères conducteurs. Ceux-ci sont très étudiés car ils possèdent plusieurs avantages comme leur faible densité ou la possibilité d'ajuster leurs propriétés électromagnétiques en jouant sur leur dopage ou les conditions de leur synthèse [48,86–88]. Le polymère conducteur présente aussi l'avantage d'être homogène car il est constitué d'une seule phase contrairement au matériau composite. Le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) sont les polymères conducteurs les plus utilisés pour l'absorption électromagnétique [15,86,88–92]. Les polymères conducteurs sont néanmoins des absorbants moyens lorsqu'ils sont utilisés seuls à cause de leur permittivité complexe assez élevée qui ne permet pas de limiter les réflexions des ondes à leur surface [93]. Ils sont alors souvent combinés à des matériaux à pertes magnétiques pour augmenter leurs performances d'absorption [93]. Qiao *et al* [94] ont par exemple réalisé des absorbants contenant des microsphères cœur – gaine de Fe_3O_4-PPy (figure 1.20 (a)). Ils ont montré que le coefficient de réflexion de tels absorbants diminuait lorsque le ratio PPy/Fe_3O_4 augmentait (figure 1.20 (b)).



(a) (b)

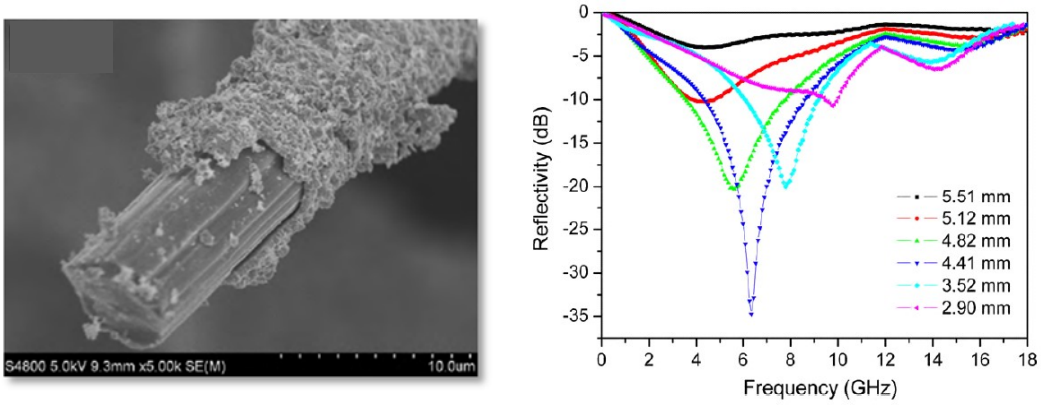
Figure 1.20. (a) Microsphères présentant différents ratios PPy/Fe_3O_4 : A. Fe_3O_4 pur, B. PPy/Fe_3O_4=5, C. PPy/Fe_3O_4=10, D. PPy/Fe_3O_4=20 et (b) coefficient de réflexion d'absorbants d'épaisseur 2,5 mm réalisés avec les différents ratio PPy/Fe_3O_4 [94].

2.3.3. Les matériaux à pertes diélectriques et à pertes magnétiques

Pour améliorer les matériaux absorbants, une autre voie consiste à associer des matériaux à pertes diélectriques avec des matériaux à pertes magnétiques [95–97]. Comme expliqué auparavant, l'association de ces deux types de matériaux permet d'obtenir un absorbant dont l'impédance est proche de l'air [53] :

$$Z \rightarrow Z_0 \; car \sqrt{\frac{\widetilde{\mu_r}}{\widetilde{\varepsilon_r}}} \rightarrow 1 \;\; dans\; l'équation \; (1.11)$$

Shen *et al* [97] ont par exemple réalisé des composites à base de ferrite M (60 %wt) et de fibres de carbone de 3 mm de longueur (0,2 %wt) dans une matrice de résine époxy. L'ajout de fibres de carbone a permis d'améliorer le coefficient de réflexion du composite MC par rapport au composite contenant uniquement des ferrites M. D'autres travaux ont été réalisés sur des composites de faible épaisseur intégrant des fibres de carbone recouvertes par des matériaux magnétiques comme du nickel [98], de l'oxyde de cobalt [99], du fer [100] ou de l'oxyde de fer [101]. La figure 1.21 montre une fibre de carbone recouverte d'oxyde de fer. Elle montre aussi le coefficient de réflexion de composites réalisés avec ces fibres de carbone (dans une matrice de paraffine). Le composite de 4,41 mm d'épaisseur a montré un coefficient de réflexion inférieur à -10 dB entre 5 et 9 GHz.



(a) (b)

Figure 1.21 : (a) Une fibre de carbone recouverte partiellement d'un oxyde de fer Fe_3O_4 et (b) coefficient de réflexion de composites de différentes épaisseurs réalisés avec ces fibres [101]

3. Les absorbants pour les chambres anéchoïques

3.1. Introduction

Pour réaliser des mesures comme des diagrammes de rayonnement d'antennes ou des mesures de surface équivalente radar (SER), il est primordial de s'affranchir de tout signal parasite provenant de tout système externe à celui étudié. Nous baignons dans un mélange d'ondes électromagnétiques telles que les ondes radio ou WIFI et les fréquences de ces ondes peuvent se trouver dans la gamme de fréquences de fonctionnement des systèmes que nous souhaitons mesurer : il est donc nécessaire de protéger l'environnement de mesure. Pour cela, la salle de mesure est placée dans une cage de Faraday : les murs, sol et plafond, sont recouverts de grandes plaques en acier [102] qui empêchent toute intrusion électromagnétique : la chambre est blindée. Une fois à l'intérieur de la chambre, les parois métalliques deviennent problématiques. En effet, elles provoquent des échos qui viennent à leur tour perturber les mesures. Pour les supprimer, des absorbants doivent être déployés sur toutes les surfaces susceptibles de produire de l'écho : l'environnement devient anéchoïque (figure 1.22). C'est cette application qui est visée par les absorbants développés dans ces travaux de thèse.

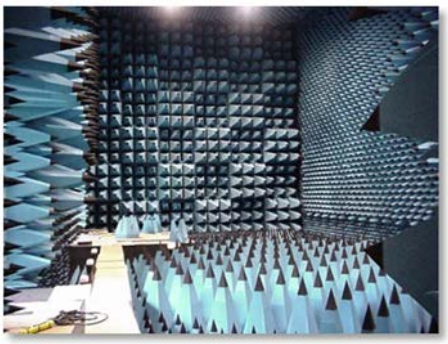


Figure 1.22. Chambre anéchoïque CHEOPS du CELAR (DGA, Bruz)

Les absorbants pour les chambres anéchoïques adoptent le plus souvent des géométries graduelles comme des pyramides ou des dièdres. Ces géométries permettent de combiner plusieurs caractéristiques :

- La réflexion des ondes est minimisée car les pyramides piègent les ondes électromagnétiques en dirigeant les ondes réfléchies à leur surface vers l'intérieur de l'absorbant (figure 1.23)

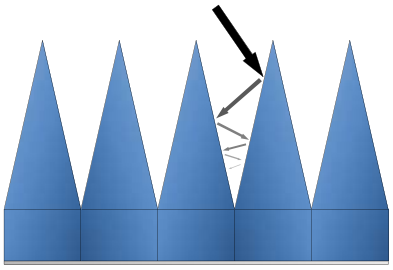


Figure 1.23. Piégeage des ondes électromagnétiques par les pyramides

- L'accord d'impédance est favorisé : la forme de pyramide ou de dièdre permet une transition graduelle entre l'espace libre (Z_0) et l'absorbant (Z_{abs})
- Les dimensions des absorbants sont adaptées à la fois aux petites et aux grandes longueurs d'onde [14] : les ondes électromagnétiques de plus hautes fréquences (plus petites longueurs d'onde) seront davantage absorbées par la pointe de la pyramide tandis que les ondes de plus basses fréquences seront absorbées par la base de la pyramide [14]. De plus, la hauteur de l'absorbant est adaptée aux fréquences à absorber car la profondeur de peau augmente avec la longueur d'onde (cf. 1.3.3). Par exemple, un absorbant pyramidal de 1 m de hauteur permet d'absorber les ondes à partir de 80 MHz (S_{11}=-11 dB) tandis qu'une hauteur de 11,5 cm d'absorbant n'est efficace qu'à partir de fréquences plus élevées (S_{11}=-19 dB à 1 GHz)[103].

Un intérêt tout particulier est porté sur le matériau dont sont constitués ces absorbants. Les matériaux sous forme de mousse sont privilégiés pour leur réalisation. Les mousses étant remplies d'air, leur utilisation permet d'obtenir un absorbant avec une permittivité qui se rapproche de celle de l'espace libre ($\varepsilon' = 1$). De plus, les mousses présentent une faible densité (donc un faible poids) ce qui facilite l'installation des absorbants sur les parois des chambres anéchoïques. Cette faible densité est aussi un atout pour la sécurité : un absorbant léger qui se décroche du plafond sera moins dangereux pour les personnes se trouvant dans la chambre anéchoïque.

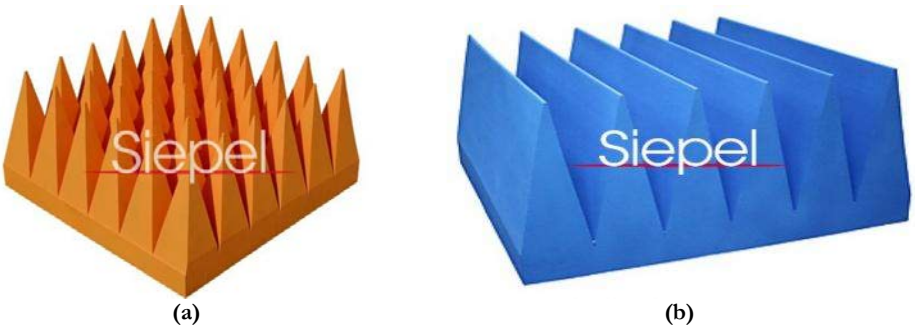
3.2. Absorbants commercialisés pour les chambres anéchoïques

Pour absorber les basses fréquences, des tuiles en ferrites (figure 1.24) sont généralement placées au dos des pyramides. Leur fréquence de fonctionnement est comprise entre 30 MHz et 1 GHz [104]. Leur principal inconvénient est leur masse élevée.

Figure 1.24. Tuile ferrite commercialisée par Comtest, dimensions et masse : 602 mm* 602 mm* 20 mm, 17 kg [105]

Afin d'absorber les ondes électromagnétiques dans une gamme de fréquences allant de 1 GHz jusqu'à 40 GHz, des absorbants sous forme de pyramides ou de dièdres sont utilisés. Voici quelques entreprises qui en proposent.

Siepel, entreprise française basée à la Trinité-sur-Mer (56) développe des absorbants pyramidaux (figure 1.25 (a)), dièdres (figure 1.25 (b)) et multicouches réalisés en mousse polyuréthane chargée en noir de carbone. Elle développe également des absorbants piétonniers (pour circuler dans la chambre anéchoïque), des absorbants « forte puissance » réalisés avec une structure en « nid d'abeilles » en carbone ainsi que des absorbants en bande étroite de faible épaisseur réalisés dans un composite de polymère souple chargé en particules magnétiques [106].



(a) **(b)**

Figure 1.25. Absorbants (a) pyramidaux et (b) dièdres de chez Siepel [106]

La compagnie américaine Laird (anciennement Emerson and Cuming) propose une large gamme d'absorbants appelée Eccosorb. Ce sont des absorbants réalisés principalement en mousse polyuréthane chargée en carbone [107]. Cette entreprise s'est également spécialisée dans les absorbants en forme de boîte à œufs (*convoluted shape*, figure 1.26).

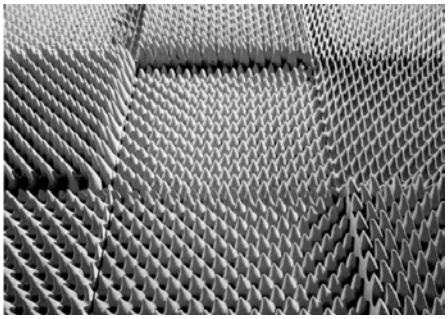


Figure 1.26. Absorbants « convoluted shape » de chez Laird [108]

L'entreprise Comtest, basée aux Pays-Bas, propose des absorbants en mousse polystyrène chargée en carbone (figure 1.27). Ces absorbants très légers (5,7 kg/m^2) présentent un coefficient de réflexion inférieur à -10 dB entre 10 MHz et 100 GHz [105].

Figure 1.27. Absorbants Comtest [105]

3.3. Cahier des charges pour les matériaux absorbants

3.3.1. Reproductibilité des absorbants

Pour assurer la commercialisation des matériaux absorbants, il faut mettre en œuvre des protocoles de production qui assureront que tous les échantillons fabriqués de la même manière seront identiques et auront donc les mêmes propriétés absorbantes. Pour obtenir un absorbant reproductible, nous recherchons une bonne usinabilité du matériau ainsi qu'une bonne homogénéité (c'est-à-dire dont les charges sont bien dispersées dans la matrice). La méthode de dispersion des charges dans la matrice devra ainsi être adaptée à différents paramètres comme la taille des charges, leur forme ou encore leur degré d'agrégation.

- Dispersion des charges dans la matrice

Au-delà du fait que la méthode de dispersion des charges dans la matrice joue sur la reproductibilité des matériaux, elle joue également sur leurs propriétés physiques. Nanni *et al* [109] ont montré que deux échantillons réalisés avec le même pourcentage de nanofibres de

carbone dispersées dans une résine époxy de deux façons différentes aboutissaient à des permittivités complexes différentes et à deux absorptions différentes dans la bande X. De même, Li *et al* [110] ont obtenu quatre seuils de percolation différents pour quatre méthodes différentes (A, B, C, D ; figure 1.28) utilisées pour disperser des nanotubes de carbone dans une résine époxy. La méthode B, qui a abouti à la meilleure dispersion des nanotubes dans la résine, a également permis d'obtenir une conductivité électrique plus élevée.

Les principales méthodes utilisées pour disperser les charges sont l'utilisation de surfactants, de solvants et l'application d'ultrasons sur le mélange. Ces méthodes seront détaillées dans les chapitres suivants.

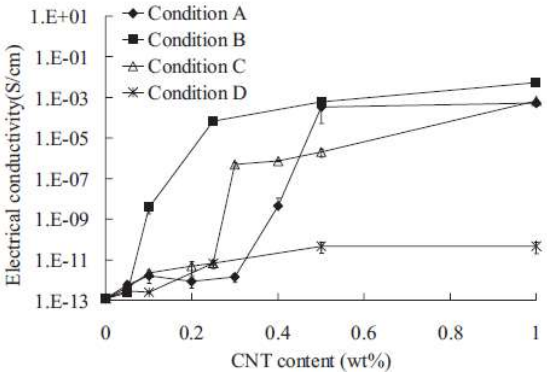


Figure 1.28. Conductivité électrique de composites époxy + NTC en fonction du taux de charge et de la méthode d'élaboration [110]

- Maîtrise de la géométrie des absorbants

Le matériau dans lequel est réalisé l'absorbant doit avoir une bonne tenue mécanique pour être usiné facilement. Un matériau qui s'usine facilement garantit que la forme finale de l'absorbant sera reproductible. Par exemple, les absorbants utilisés dans les chambres anéchoïques sont le plus souvent réalisés en mousse polyuréthane et cette mousse présente une grande souplesse. Pour des géométries simples comme des pyramides, nous avons pu observer que les pointes ne sont pas identiques sur toutes les pyramides d'un même lot. Certaines peuvent par exemple être courbées. Découper la mousse selon des géométries plus complexes est alors exclu pour ce type de mousse. Pour cette raison, l'utilisation de matériaux plus rigides est à privilégier pour faciliter la découpe et permettre la réalisation, de façon reproductible, de géométries complexes dont les performances d'absorption sont plus élevées [14].

3.3.2. Impact sur l'environnement des absorbants

Les matériaux plastiques (ou polymères) tels que le polyuréthane ou le polystyrène [105,106,108,111] sont très utilisés en tant que matrice pour réaliser des absorbants électromagnétiques. Ils sont exploités pour leurs propriétés physiques telles que leurs propriétés mécaniques ou leur faible densité mais aussi pour leur mise en œuvre relativement simple. Ces polymères sont issus de l'industrie pétrochimique et sont par conséquent des matières premières non renouvelables, polluantes et dont le recyclage est limité, et ce, d'autant plus qu'ils sont mis en œuvre sous forme de matériaux composites (difficultés au niveau de la séparation des charges et de la matrice).

Afin d'économiser les ressources pétrolières et limiter l'empreinte carbone des absorbants électromagnétiques produits, il semble judicieux de se tourner aujourd'hui vers des matières premières alternatives. Dans cette mouvance, valoriser des déchets agricoles en les recyclant en matériaux composites ou développer des matériaux à base de polymères bio-basés est devenu depuis une dizaine d'années un sujet d'étude à part entière dans le domaine des absorbants électromagnétiques.

- Valorisation des déchets

Depuis quelques années, une nouvelle branche de recherche consistant en l'utilisation de déchets (agricoles ou non) pour le développement de nouveaux absorbants commence à émerger. Plusieurs produits issus de l'agriculture ont déjà été étudiés pour réaliser des matériaux absorbants comme les feuilles de banane [112,113], des noix de palme [114], des cendres d'huile de palme (figure 1.29 (a))[115], l'écorce de noix de coco [116], les bagasses de canne à sucre (figure 1.29 (b)) [117,118] ou encore les balles de riz [111,119,120]. Nornikman *et al,* qui ont travaillé avec la plupart de ces matériaux, les ont mélangés à un agent liant (polyester) ainsi que des charges pour obtenir des absorbants pyramidaux. Cette résine a été choisie entre autres pour ses propriétés mécaniques et sa bonne tenue à l'humidité [121] ce qui est important pour contrecarrer la mauvaise tenue à l'humidité des matériaux naturels, souvent sujets au pourrissement. Les matériaux qu'ils ont obtenus ne montrent cependant pas de très bonnes performances d'absorption. L'équipe de Lee [122] a, quant à elle, réalisé des composites à base de balles de riz mélangées avec des nanotubes de carbone mais ils n'ont pas obtenu de coefficient de réflexion inférieur à -10 dB.

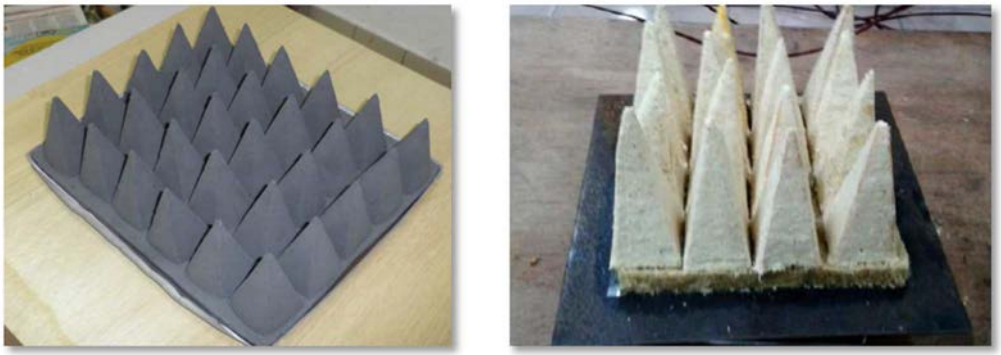


Figure 1.29. Deux exemples de matériaux réalisés en valorisant des déchets de l'agriculture : (a) matériau réalisé avec des cendres d'huile de palme [115] et (b) pyramides réalisées avec des bagasses de canne à sucre [118]

Benzerga *et al* [123] ont réalisé des mousses de verre absorbantes à partir de déchets de verres industriels et de différents agents moussants (C, SiC, AlN) permettant le dégagement de CO_2 ou de N_2. Ils ont obtenu un matériau avec de fortes pertes diélectriques lorsque l'agent moussant utilisé était le carbone. Ces pertes sont alors expliquées par le fait que tout le carbone ajouté ne se transforme pas en CO_2 mais qu'une partie subsiste et contribue alors fortement à l'absorption électromagnétique.

- Les polymères bio basés

Une autre solution pour limiter la consommation de pétrole et pour réduire l'empreinte carbone des absorbants consiste à utiliser des polymères bio-basés. Par ce terme sont définis tous les matériaux polymères issus partiellement ou entièrement de la biomasse (faune et flore). Au contraire des matériaux issus de ressources fossiles (pétrole), ces matériaux sont issus de ressources renouvelables et ont un impact carbone relativement faible. Ces matériaux ne sont toutefois pas nécessairement biodégradables tandis que certains plastiques issus du pétrole peuvent l'être (figure 1.30). On regroupe l'ensemble des matériaux bio basés et/ou biodégradables sous le terme « bioplastiques » [124,125].

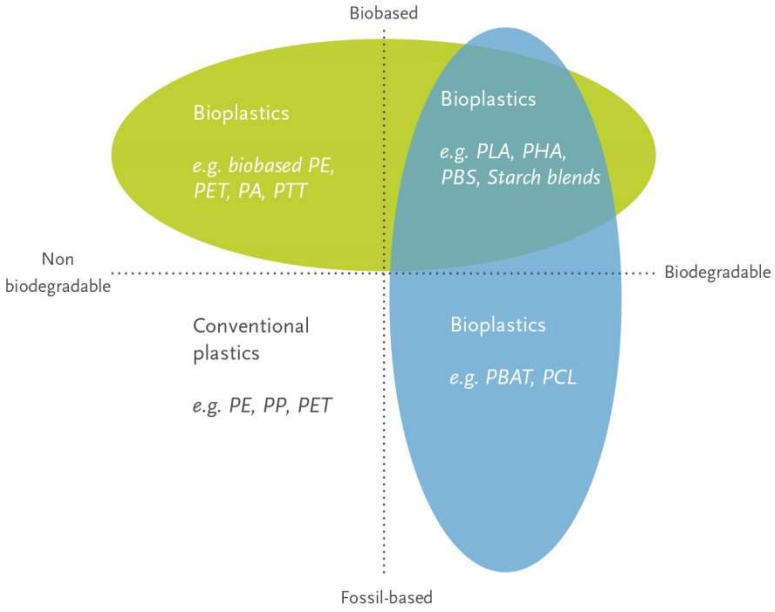


Figure 1.30 : Représentation schématique des différentes catégories de plastiques [124]

Le polyhydroxyalcanoate (PHA) est par exemple un polymère d'origine bactérienne et l'acide polylactique (PLA) est un plastique qui résulte de la fermentation des sucres ou de l'amidon. Ce dernier est utilisé en tant qu'emballage pour l'industrie agroalimentaire ou en tant que matière première pour l'impression 3D [125].

Les matériaux bio-basés sont aujourd'hui relativement peu étudiés dans le domaine des absorbants électromagnétiques car leur coût reste plus élevé que les polymères issus de la pétrochimie. De plus, la plupart sont biodégradables : leur tenue à l'humidité ou aux conditions extérieures sont mauvaises.

3.3.3. Résistance au feu des absorbants

Les matériaux absorbants doivent répondre à un certain nombre de normes de sécurité notamment à celles qui concernent les risques d'incendie. En effet, l'absorption électromagnétique par un matériau s'accompagne systématiquement par l'élévation de chaleur de celui-ci, et d'autant plus que la puissance des ondes incidente est importante. La norme ILO (indice limite d'oxygène) caractérise la concentration minimale d'oxygène nécessaire pour entretenir la combustion dans une atmosphère d'azote et de dioxygène [126]. L'atmosphère terrestre étant constituée en moyenne de 21% de dioxygène, un ILO inférieur à cette valeur caractérisera donc un matériau inflammable.

En plus de participer à l'entretien des flammes, les matériaux composites à base de matières plastiques se dégradent et libèrent de nombreux produits potentiellement toxiques et dangereux

pour l'environnement. Parmi les produits issus de la combustion du polyuréthane (mousse très souvent utilisée pour les absorbeurs pyramidaux) on trouve par exemple le monoxyde de carbone, l'oxyde d'azote, le cyanure d'hydrogène, des nitriles [127,128]… Pour empêcher la combustion des absorbants et la libération de tels composés nocifs, il faut recourir à l'utilisation d'ignifugeants ou retardateurs de flamme.

L'hydroxyde d'aluminium, également appelé hydrate d'alumine et qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, est un ignifugeant qui appartient à la famille des charges minérales hydratées. Cette famille d'additifs agit en se décomposant de manière endothermique. La température du matériau baissant, sa vitesse de dégradation diminue [128]. Ces agents ignifugeants libèrent également de l'eau pendant leur dégradation. Par exemple, le trihydroxyde d'aluminium se décompose selon la réaction simplifiée suivante :

$$2\,Al(OH)_3 \rightarrow 3\,H_2O + Al_2O_3 \qquad (1.20)$$

La libération d'eau constitue un retard à la flamme et aboutit à la formation d'oxyde d'aluminium qui va servir de couche protectrice à la surface du composite [126]. Le choix d'un agent ignifugeant de ce type doit prendre en compte l'élévation de température lors de la polymérisation du composite, et ne pas se dégrader pendant celle-ci [128]. De surcroit, dans le cas de la fabrication de mousses de polymères, l'ajout d'un additif ne doit pas perturber le moussage pour ne pas altérer les propriétés mécaniques du composite final. En effet, les charges minérales hydratées doivent être ajoutées en quantité importante pour être efficaces comme montré dans la figure 1.31 [126].

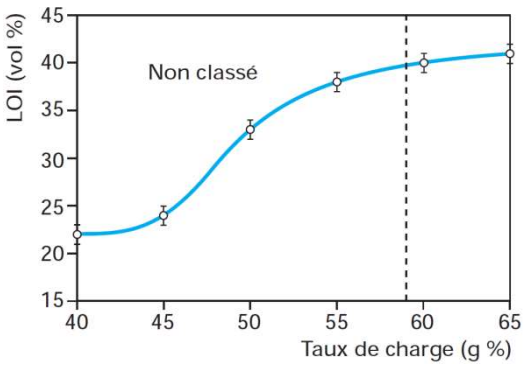


Figure 1.31 : Variation de l'indice limite d'oxygène (LOI) en fonction du taux de charge massique de $Mg(OH)_2$ dans un composite époxyde/polyester renforcé de fibres de verre [126]

4. Conclusion

Dans ce premier chapitre ont été présentés les principes de l'absorption électromagnétique ainsi que les équations et les grandeurs physiques utilisées dans les différents chapitres de cette thèse. Les théories du milieu effectif et de la percolation ont été succinctement abordées. Les principales catégories d'absorbants ont ensuite été exposées et les absorbants pour les chambres anéchoïques, sujet de cette thèse, ont été introduits. Les différentes conditions que doivent remplir les absorbants pour les chambres anéchoïques ont enfin été listées. Les matériaux réalisés au cours de cette thèse ont été développés et optimisés dans l'optique de répondre à un maximum de ces conditions.

Références

[1] IEEE Standard Letter Designations for Radar-Frequency Bands, IEEE Std 521-2002 (Revision of IEEE Std 521-1984). (2003) 0_1-3. doi:10.1109/IEEESTD.2003.94224.

[2] S. O'Neill, N.A.W.C.W. Dvn, U.S.N.A.S. Command, Electronic Warfare and Radar Systems Engineering Handbook, Military Studies Press, 2013.

[3] M. Hill, The Microwave Palaeointensity Technique and its Application to Lava, University of Liverpool, 2000.

[4] F. Gardiol, Traité d'Electricité, Electromagnétisme, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2002.

[5] D. Micheli, C. Apollo, R. Pastore, M. Marchetti, X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation, Composites Science and Technology. 70 (2010) 400–409. doi:10.1016/j.compscitech.2009.11.015.

[6] J.F. Châteaux, Conception et réalisation d'une cellule de caractérisation des tissus biologiques par spectroscopie de bioimpédance dans la gamme fréquentielle [100 Hz - 1 MHz]. Application aux tissus osseux - Prise en compte de l'anisotropie., Université de Nancy I, 2000.

[7] Y. Iijima, Y. Houjou, R. Sato, Millimeter wave absorber using M-type hexagonal ferrite, in: Electromagnetic Compatibility, 2000. IEEE International Symposium On, IEEE, 2000: pp. 547–549. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=874679 (accessed February 6, 2015).

[8] M. Yu, X. Li, R. Gong, Y. He, H. He, P. Lu, Magnetic properties of carbonyl iron fibers and their microwave absorbing characterization as the filer in polymer foams, Journal of Alloys and Compounds. 456 (2008) 452–455. doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.106.

[9] D.T. Zimmerman, J.D. Cardellino, K.T. Cravener, K.R. Feather, N.M. Miskovsky, G.J. Weisel, Microwave absorption in percolating metal-insulator composites, Applied Physics Letters. 93 (2008) 214103. doi:10.1063/1.3036900.

[10] R.J. Collier, A.D. Skinner, Microwave Measurements, 3rd Edition, IET, 2007.

[11] B. Zhang, Y. Feng, J. Xiong, Y. Yang, H. Lu, Microwave-absorbing properties of de-aggregated flake-shaped carbonyl-iron particle composites at 2-18 GHz, IEEE Transactions on Magnetics. 42 (2006) 1778–1781. doi:10.1109/TMAG.2006.874188.

[12] R. Bagwell, J. Mcmanaman, R. Wetherhold, Short shaped copper fibers in an epoxy matrix: Their role in a multifunctional composite, Composites Science and Technology. 66 (2006) 522–530. doi:10.1016/j.compscitech.2005.06.005.

[13] N.A. Aal, F. El-Tantawy, A. Al-Hajry, M. Bououdina, New antistatic charge and electromagnetic shielding effectiveness from conductive epoxy resin/plasticized carbon black composites, Polym Compos. 29 (2008) 125–132. doi:10.1002/pc.20334.

[14] L. Pometcu, Matériaux et formes innovants pour l'atténuation en Hyper Fréquences, Université de Rennes 1, 2016.

[15] F. Xu, L. Ma, Q. Huo, M. Gan, J. Tang, Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 374 (2015) 311–316. doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.071.

[16] Ronold W. P. King, Transmission Line Theory, n.d. http://archive.org/details/TransmissionLineTheory (accessed August 29, 2016).

[17] O. Camus, Modélisation des propriétés magnétiques de matériaux ferrite et de composites à base de ferrite absorbant le rayonnement électromagnétique, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996.

[18] W.S. Chin, D.G. Lee, Development of the composite RAS (radar absorbing structure) for the X-band frequency range, Composite Structures. 77 (2007) 457–465. doi:10.1016/j.compstruct.2005.07.021.

[19] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, Percolation processes, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 53 (1957) 629–641. doi:10.1017/S0305004100032680.

[20] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 574–588. doi:10.1103/RevModPhys.45.574.

[21] J.-C. Huang, Carbon black filled conducting polymers and polymer blends, Adv. Polym. Technol. 21 (2002) 299–313. doi:10.1002/adv.10025.

[22] M. Badard, Optimisation et contrôle de la transition dynamique de percolation au sein de matériaux nonostructurés : expérience et modélisation, Grenoble, 2014. http://www.theses.fr/2014GRENI093 (accessed March 16, 2017).

[23] A. Priou, Matériaux composites en électromagnétisme - Matériaux chargés, matériaux électroniques et métamatériaux, Techniques de l'Ingénieur. (2009). http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/electromagnetisme-propagation-42277210/materiaux-composites-en-electromagnetisme-e1165/ (accessed August 30, 2016).

[24] J. Obrzut, J.F. Douglas, O. Kirillov, F. Sharifi, J.A. Liddle, Resonant Microwave Absorption in Thermally Deposited Au Nanoparticle Films Near Percolation Coverage, Langmuir. 29 (2013) 9010–9015. doi:10.1021/la401753y.

[25] L.V. Panina, A.S. Antonov, A.K. Sarychev, V.P. Paramonov, E.V. Timasheva, A.N. Lagarikov, Magnetic anomaly in insulator-conductor composite materials near the percolation threshold, Journal of Applied Physics. 76 (1994) 6365–6367. doi:10.1063/1.358268.

[26] M. Wu, Y.D. Zhang, S. Hui, T.D. Xiao, S. Ge, W.A. Hines, J.I. Budnick, G.W. Taylor, Microwave magnetic properties of Co50/(SiO2)50 nanoparticles, Applied Physics Letters. 80 (2002) 4404–4406. doi:10.1063/1.1484248.

[27] M. Wu, H. Zhang, X. Yao, L. Zhang, Microwave characterization of ferrite particles, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 889. doi:10.1088/0022-3727/34/6/310.

[28] P. Chen, R.X. Wu, T. Zhao, F. Yang, J.Q. Xiao, Complex permittivity and permeability of metallic magnetic granular composites at microwave frequencies, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 2302. doi:10.1088/0022-3727/38/14/002.

[29] H. Zois, L. Apekis, Y.P. Mamunya, Dielectric properties and morphology of polymer composites filled with dispersed iron, J. Appl. Polym. Sci. 88 (2003) 3013–3020. doi:10.1002/app.12118.

[30] L.V. Lutsev, N.E. Kazantseva, I.A. Tchmutin, N.G. Ryvkina, Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikoff, Dielectric and magnetic losses of microwave electromagnetic radiation in granular structures with ferromagnetic nanoparticles, J. Phys.: Condens. Matter. 15 (2003) 3665. doi:10.1088/0953-8984/15/22/302.

[31] J. Yacubowicz, M. Narkis, Dielectric behavior of carbon black filled polymer composites, Polym Eng Sci. 26 (1986) 1568–1573. doi:10.1002/pen.760262207.

[32] von D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, 5 (1935) 636–664.

[33] H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures, Physica. 31 (1965) 401–406. doi:10.1016/0031-8914(65)90045-5.

[34] J.W. Strutt, On the Influence of Obstacles arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium, in: Scientific Papers, Cambridge University Press, 2009. http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511703997.005.

[35] J.C. Maxwell Garnett, Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, The Royal Society. 203 (1904) 385–420.

[36] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, Electrical Resistivity of Composites, Journal of the American Ceramic Society. 73 (1990) 2187–2203. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x.

[37] C.J.F. Böttcher, Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Static Fields, Elsevier, Amsterdam, 1973. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444410191500122 (accessed August 30, 2016).

[38] A. Kraszewski, Prediction of the dielectric properties of two-phase mixtures, Journal of Microwave Power. 12 (1977) 215–222.

[39] D. Polder, J.H. van Santeen, The effective permeability of mixtures of solids, Physica. 12 (1946) 257–271. doi:10.1016/S0031-8914(46)80066-1.

[40] M. Dequatremare, T. Devers, Précis des Matériaux - De la conception aux contrôles, Dunod, 2012.

[41] D.S. McLachlan, A. Priou, I. Chenerie, E. Issac, F. Henry, Modeling the Permittivity of Composite Materials with a General Effective Medium Equation, Journal of Electromagnetic Waves and Applications. (1992) 1099–1131.

[42] A. Sellier, Absorbants à métamatériaux: étude théorique et expérimentale, Université Paris Sud-Paris XI, 2014. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01060182/ (accessed June 23, 2016).

[43] A. Priou, Matériaux composites en électromagnétisme matériaux absorbants radar, Techniques de l'Ingénieur. (2009).

[44] R.L. Fante, M.T. McCormack, Reflection properties of the Salisbury screen, IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 36 (1988) 1443–1454. doi:10.1109/8.8632.

[45] W.W. Salisbury, Absorbent body for electromagnetic waves, US2599944 A, 1952. http://www.google.com/patents/US2599944 (accessed March 17, 2017).

[46] E.F. Knott, J.F. Schaeffer, M.T. Tulley, Radar Cross Section, SciTech Publishing, 2004.

[47] K. Qi, Y. Wang, X. Hou, J. Chen, Analysis and optimization of active tunable microwave absorber, Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics. 41 (2015) 1853–1858.

[48] P. Saville, Review of radar absorbing materials, DTIC Document, 2005. http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA436262 (accessed April 5, 2016).

[49] D.R. Smith, W.J. Padilla, D.C. Vier, S.C. Nemat-Nasser, S. Schultz, Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4184–4187. doi:10.1103/PhysRevLett.84.4184.

[50] C. Wei, X. Shen, F. Song, Y. Zhu, Y. Wang, Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline Zn0.5Ni0.5Fe2O4/α-Fe microfibers, Materials & Design. 35 (2012) 363–368. doi:10.1016/j.matdes.2011.09.018.

[51] C. Hou, T. Li, T. Zhao, W. Zhang, Y. Cheng, Electromagnetic wave absorbing properties of carbon nanotubes doped rare metal/pure carbon nanotubes double-layer polymer composites, Materials & Design. 33 (2012) 413–418. doi:10.1016/j.matdes.2011.04.042.

[52] Y. Liu, X. Liu, X. Wang, Double-layer microwave absorber based on CoFe2O4 ferrite and carbonyl iron composites, Journal of Alloys and Compounds. 584 (2014) 249–253. doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.049.

[53] M. Zhi, C. Chen-Tao, L. Qing-Fang, W. Jian-Bo, A New Method to Calculate the Degree of Electromagnetic Impedance Matching in One-Layer Microwave Absorbers, Chinese Phys. Lett. 29 (2012) 038401. doi:10.1088/0256-307X/29/3/038401.

[54] I. Huynen, L. Bednarz, J.M. Thomassin, C. Pagnoulle, R. Jerome, C. Detrembleur, Microwave absorbers based on foamed nanocomposites with graded concentration of carbon nanotubes, in: 2008 38th European Microwave Conference, 2008: pp. 5–8. doi:10.1109/EUMC.2008.4751372.

[55] W. Li, T. Wu, W. Wang, P. Zhai, J. Guan, Broadband patterned magnetic microwave absorber, Journal of Applied Physics. 116 (2014) 044110. doi:10.1063/1.4891475.

[56] Ultra-broadband microwave metamaterial absorber, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 103506. doi:10.1063/1.3692178.

[57] S.M. Abbas, A.K. Dixit, R. Chatterjee, T.C. Goel, Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite–polymer composites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 309 (2007) 20–24. doi:10.1016/j.jmmm.2006.06.006.

[58] S. Hallynck, Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes, Strasbourg 1 - Louis Pasteur, 2005. http://scd-theses.u-strasbg.fr/978/01/th%C3%A8se_hallynck.pdf (accessed February 6, 2015).

[59] Siepel, Absorbants hybrides (HY), (n.d.). http://www.siepel.com/fr/siepel-france/produit/absorbants-hybrides-hy (accessed August 31, 2016).

[60] X. Li, X. Guo, T. Liu, X. Zheng, J. Bai, Shape-controlled synthesis of Fe nanostructures and their enhanced microwave absorption properties at L-band, Materials Research Bulletin. 59 (2014) 137–141. doi:10.1016/j.materresbull.2014.07.016.

[61] W. Li, J. Wei, W. Wang, D. Hu, Y. Li, J. Guan, Ferrite-based metamaterial microwave absorber with absorption frequency magnetically tunable in a wide range, Materials & Design. 110 (2016) 27–34. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.118.

[62] J.Y. Shin, J.H. Oh, The microwave absorbing phenomena of ferrite microwave absorbers, IEEE Transactions on Magnetics. 29 (1993) 3437–3439. doi:10.1109/20.281188.

[63] T. Kasagi, T. Tsutaoka, K. Hatakeyama, Complex permeability spectra of permendur composite materials, Journal of Physics: Conference Series. 200 (2010) 082012. doi:10.1088/1742-6596/200/8/082012.

[64] E.H. Min, M.S. Kim, J.G. Koh, Microwave Absorption Properties in Absorbers for Mobile Phones, Journal of the Korean Physical Society. 52 (2008) 1850–1853.

[65] A. Berthault, D. Rousselle, G. Zerah, Magnetic Properties of Permalloy Microparticles, in: Germany, 110991.

[66] D. Min, W. Zhou, Y. Qing, F. Luo, D. Zhu, Greatly enhanced microwave absorption properties of highly oriented flake carbonyl iron/epoxy resin composites under applied magnetic field, J Mater Sci. 52 (2017) 2373–2383. doi:10.1007/s10853-016-0532-1.

[67] M.A. Popov, I.V. Zavislyak, A.S. Tatarenko, G. Srinivasan, A.M. Balbashov, Magnetic and Dielectric Excitations in the W-Band in Aluminum Substituted Barium and Strontium Hexaferrites, IEEE Transactions on Magnetics. 45 (2009) 2053–2058. doi:10.1109/TMAG.2008.2008414.

[68] J.-H. Oh, K.-S. Oh, C.-G. Kim, C.-S. Hong, Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges, Composites Part B: Engineering. 35 (2004) 49–56. doi:10.1016/j.compositesb.2003.08.011.

[69] International Carbon Black Association, Carbon black user's guide - Safety, health and environmental information, (2004).

[70] J.-B. Donnet, Carbon Black: Science and Technology, Second Edition, CRC Press, 1993.

[71] Conductive Carbon Blacks, Cabot Corporation. (n.d.). http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/carbon-blacks-for-elastomer-reinforcement/conductive (accessed March 2, 2017).

[72] J.-B. Kim, S.-K. Lee, C.-G. Kim, Comparison study on the effect of carbon nano materials for single-layer microwave absorbers in X-band, Composites Science and Technology. 68 (2008) 2909–2916. doi:10.1016/j.compscitech.2007.10.035.

[73] J. Wu, L. Kong, High microwave permittivity of multiwalled carbon nanotube composites, Applied Physics Letters. 84 (2004) 4956–4958. doi:10.1063/1.1762693.

[74] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, Progress in Polymer Science. 35 (2010) 357–401. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.

[75] P. Zhihua, P. Jingcui, P. Yanfeng, O. Yangyu, N. Yantao, Complex permittivity and microwave absorption properties of carbon nanotubes/polymer composite: A numerical study, Physics Letters A. 372 (2008) 3714–3718. doi:10.1016/j.physleta.2008.02.015.

[76] I. Choi, J.G. Kim, I.S. Seo, D.G. Lee, Radar absorbing sandwich construction composed of CNT, PMI foam and carbon/epoxy composite, Composite Structures. 94 (2012) 3002–3008. doi:10.1016/j.compstruct.2012.04.009.

[77] C.-S. Zhang, Q.-Q. Ni, S.-Y. Fu, K. Kurashiki, Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer, Composites Science and Technology. 67 (2007) 2973–2980. doi:10.1016/j.compscitech.2007.05.011.

[78] N. Quiévy, P. Bollen, J. Thomassin, C. Detrembleur, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, Electromagnetic Absorption Properties of Carbon Nanotube Nanocomposite Foam Filling Honeycomb Waveguide Structures, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility. 54 (2012) 43–51. doi:10.1109/TEMC.2011.2179928.

[79] A. Saib, L. Bednarz, R. Daussin, C. Bailly, X. Lou, J.M. Thomassin, C. Pagnoulle, C. Detrembleur, R. Jérôme, I. Huynen, Carbon nanotube composites for broadband microwave absorbing materials, in: 2005 European Microwave Conference, 2005.

[80] A. Saib, L. Bednarz, R. Daussin, C. Bailly, Xudong Lou, J.-M. Thomassin, C. Pagnoulle, C. Detrembleur, R. Jerome, I. Huynen, Carbon nanotube composites for broadband microwave absorbing materials, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 54 (2006) 2745–2754. doi:10.1109/TMTT.2006.874889.

[81] J.-M. Thomassin, C. Pagnoulle, L. Bednarz, I. Huynen, R. Jerome, C. Detrembleur, Foams of polycaprolactone/MWNT nanocomposites for efficient EMI reduction, Journal of Materials Chemistry. 18 (2008) 792–796.

[82] G. Dupupet, Fibres de carbone, Techniques de l'Ingénieur. (2008).

[83] S.-H. Kim, Y.-G. Park, S.-S. Kim, Double-layered microwave absorbers composed of ferrite and carbon fiber composite laminates, Phys. Status Solidi (C). 4 (2007) 4602–4605. doi:10.1002/pssc.200777374.

[84] T. Zhang, D. Huang, Y. Yang, F. Kang, J. Gu, Fe3O4/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance, Materials Science and Engineering: B. 178 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.mseb.2012.06.005.

[85] S.-C. Chiu, H.-C. Yu, Y.-Y. Li, High Electromagnetic Wave Absorption Performance of Silicon Carbide Nanowires in the Gigahertz Range, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 1947–1952. doi:10.1021/jp905127t.

[86] M. Wan, J. Li, S. Li, Microtubules of polyaniline as new microwave absorbent materials, Polymers for Advanced Technologies. 12 (2001) 651–657.

[87] L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse, Microwave absorbing materials based on conducting polymers, Adv. Mater. 5 (1993) 373–377. doi:10.1002/adma.19930050509.

[88] V.-T. Truong, S.Z. Riddell, R.F. Muscat, Polypyrrole Based Microwave Absorbers, Journal of Materials Science. 33 (1998) 4971–4976. doi:10.1023/A:1004498705776.

[89] P. Chandrasekhar, K. Naishadham, Broadband microwave absorption and shielding properties of a poly(aniline), Synthetic Metals. 105 (1999) 115–120. doi:10.1016/S0379-6779(99)00085-5.

[90] K. Lakshmi, H. John, K.T. Mathew, R. Joseph, K.E. George, Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU–PANI composite, Acta Materialia. 57 (2009) 371–375. doi:10.1016/j.actamat.2008.09.018.

[91] E. Håkansson, A. Amiet, S. Nahavandi, A. Kaynak, Electromagnetic interference shielding and radiation absorption in thin polypyrrole films, European Polymer Journal. 43 (2007) 205–213. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.10.001.

[92] A. Kaynak, J. Unsworth, R. Clout, A.S. Mohan, G.E. Beard, A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films, J. Appl. Polym. Sci. 54 (1994) 269–278. doi:10.1002/app.1994.070540301.

[93] Y. Wang, Y. Du, P. Xu, R. Qiang, X. Han, Recent Advances in Conjugated Polymer-Based Microwave Absorbing Materials, Polymers. 9 (2017) 29. doi:10.3390/polym9010029.

[94] M. Qiao, X. Lei, Y. Ma, L. Tian, K. Su, Q. Zhang, Well-Defined Core–Shell Fe3O4@Polypyrrole Composite Microspheres with Tunable Shell Thickness: Synthesis and Their Superior Microwave Absorption Performance in the Ku Band, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 6263–6275. doi:10.1021/acs.iecr.5b04814.

[95] H. Zhang, X. Wu, Q. Jia, X. Jia, Preparation and microwave properties of Ni–SiC ultrafine powder by electroless plating, Materials & Design. 28 (2007) 1369–1373. doi:10.1016/j.matdes.2006.01.014.

[96] Y. Qing, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, Optimization of electromagnetic matching of carbonyl iron/BaTiO3 composites for microwave absorption, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 323 (2011) 600–606. doi:10.1016/j.jmmm.2010.10.021.

[97] G. Shen, M. Xu, Z. Xu, Double-layer microwave absorber based on ferrite and short carbon fiber composites, Materials Chemistry and Physics. 105 (2007) 268–272. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.04.056.

[98] I.M.D. Rosa, A. Dinescu, F. Sarasini, M.S. Sarto, A. Tamburrano, Effect of short carbon fibers and MWCNTs on microwave absorbing properties of polyester composites containing nickel-coated carbon fibers, Composites Science and Technology. 70 (2010) 102–109. doi:10.1016/j.compscitech.2009.09.011.

[99] Y. Liu, Z. Zhang, S. Xiao, C. Qiang, L. Tian, J. Xu, Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials, Applied Surface Science. 257 (2011) 7678–7683. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.007.

[100] Y. Yang, B. Zhang, W. Xu, Y. Shi, Z. Jiang, N. Zhou, B. Gu, H. Lu, Preparation and properties of a novel iron-coated carbon fiber, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 256 (2003) 129–132. doi:10.1016/S0304-8853(02)00436-5.

[101] C. Qiang, J. Xu, Z. Zhang, L. Tian, S. Xiao, Y. Liu, P. Xu, Magnetic properties and microwave absorption properties of carbon fibers coated by Fe3O4 nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds. 506 (2010) 93–97. doi:10.1016/j.jallcom.2010.06.193.

[102] Siepel, Cages de Faraday modulaires, (n.d.). /fr/siepel-france/produit/cage-de-faraday (accessed March 29, 2017).

[103] Siepel, Microwave pyramidal absorber APM, (2015).

[104] Siepel, Absorbants Ferrites, (n.d.). /fr/siepel-france/produit/absorbants-ferrites (accessed March 29, 2017).

[105] Comtest engineering, Hybrid and Microwave absorbers, (n.d.). http://www.comtest.eu/products/anechoic-chambers/absorbers.html (accessed November 21, 2016).

[106] Siepel, SIEPEL, (n.d.). /fr/content/siepel (accessed March 29, 2017).

[107] Laird, Eccosorb | Emerson & Cuming, (n.d.). http://www.eccosorb.eu/products/eccosorb (accessed March 29, 2017).

[108] ECCOSORB AN | LairdTech, (n.d.). https://www.lairdtech.com/products/eccosorb (accessed March 22, 2017).

[109] F. Nanni, P. Travaglia, M. Valentini, Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF/epoxy composites, Composites Science and Technology. 69 (2009) 485–490. doi:10.1016/j.compscitech.2008.11.026.

[110] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.-K. Kim, Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3207–3215. doi:10.1002/adfm.200700065.

[111] M.F.B.A. Malek, E.M. Cheng, O. Nadiah, H. Nornikman, M. Ahmed, M.Z.A. Abdul Aziz, A.R. Othman, P.J. Soh, A.A.A.-H. Azremi, A. Hasnain, M.N. Taib, Rubber Tire Dust-Rice Husk Pyramidal Microwave Absorber, Progress In Electromagnetics Research. 117 (2011) 449–477. doi:10.2528/PIER11040801.

[112] Z.S. Farhany, F. Malek, H. Nornikman, N. Affendi, L. Mohamed, N. Saudin, A.A. Ali, Potential of dried banana leaves for pyramidal microwave absorber design, in: Wireless Technology and Applications (ISWTA), 2012 IEEE Symposium On, IEEE, 2012: pp. 60–

65. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6373878 (accessed August 26, 2015).

[113] R. Kaur, G.D. Aul, V. Chawla, Improved Reflection Loss Performance of Dried Banana Leaves Pyramidal Microwave Absorbers by Coal for Application in Anechoic Chambers, Progress In Electromagnetics Research M. 43 (2015) 157–164.

[114] A.A. Yusof, W.K.W. Ali, T.A. Rahman, F.N. Ani, Microwave and Reflection Properties of Palm Shell Carbon–Polyester Conductive Composite Absorber, Jurnal Teknologi. 42 (2012) 59–74. doi:10.11113/jt.v42.733.

[115] I.R.M. Noordin, H.A. Idris, M.N. Taib, J.M. Sharif, A.D. Rosli, A. Zanal, A.T. Abdullah, Investigation of oil palm ash microwave absorber for broadband application, in: Signal Processing and Its Applications (CSPA), 2012 IEEE 8th International Colloquium On, IEEE, 2012: pp. 232–235. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6194724 (accessed August 26, 2015).

[116] M.K.M. Salleh, M. Yahya, Z. Awang, W.N.W. Muhamad, A.M. Mozi, N. Yaacob, Experimental verification of multi-layer coconut shell-derived microwave absorbers, in: RF and Microwave Conference (RFM), 2011 IEEE International, IEEE, 2011: pp. 115–118. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6168709 (accessed August 26, 2015).

[117] Z. Liyana, F. Malek, H. Nornikman, N. Affendi, L. Mohamed, N. Saudin, A.A. Ali, Investigation of sugar cane bagasse as alternative material for pyramidal microwave absorber design, in: Wireless Technology and Applications (ISWTA), 2012 IEEE Symposium On, IEEE, 2012: pp. 66–70. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6373879 (accessed August 26, 2015).

[118] L. Zahid, M.F.B.A. Malek, H. Nornikman, N.A. Mohd Affendi, A. Ali, N. Hussin, B.H. Ahmad, M.Z.A. Abdul Aziz, Development of Pyramidal Microwave Absorber Using Sugar Cane Bagasse (Scb), Progress In Electromagnetics Research. 137 (2013) 687–702. doi:10.2528/PIER13012602.

[119] H. Nornikman, M.F.B.A. Malek, P.J. Soh, A.A.A.-H. Azremi, F.H. Wee, A. Hasnain, Parametric study of pyramidal microwave absorber using rice husk, Progress In Electromagnetics Research. 104 (2010) 145–166.

[120] M.N. Iqbal, M.F. Malek, Y.S. Lee, L. Zahid, M.S. Mezan, A Study of the Anechoic Performance of Rice Husk-Based, Geometrically Tapered, Hollow Absorbers, International Journal of Antennas and Propagation. 2014 (2014) 1–9. doi:10.1155/2014/498767.

[121] H. Nornikman, F. Malek, P.J. Soh, A.A.H. Azremi, Reflection loss performance of hexagonal base pyramid microwave absorber using different agricultural waste material, in: Antennas and Propagation Conference (LAPC), 2010 Loughborough, IEEE, 2010: pp. 313–316. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5666029 (accessed August 26, 2015).

[122] Y.S. Lee, M.F.B.A. Malek, E.M. Cheng, W.W. Liu, K.Y. You, M.N. Iqbal, F.H. Wee, S.F. Khor, L. Zahid, M.F. bin Haji Abd Malek, Experimental Determination of the

Performance of Rice Husk-Carbon Nanotube Composites for Absorbing Microwave Signals in the Frequency Range of 12.4-18 GHz, Progress In Electromagnetics Research. 140 (2013) 795–812. doi:10.2528/PIER13042407.

[123] R. Benzerga, V. Laur, R. Lebullenger, L.L. Gendre, S. Genty, A. Sharaiha, P. Queffelec, Waste-glass recycling: A step toward microwave applications, Materials Research Bulletin. 67 (2015) 261–265. doi:10.1016/j.materresbull.2014.07.037.

[124] European Bioplastiques, What are bioplastics ?, European Bioplastics e.V. (n.d.). http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/ (accessed April 3, 2017).

[125] D. Rutot, P. Dubois, Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, Chimie Nouvelle. (2004).

[126] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne, Comportement au feu des composites, Techniques de l'Ingénieur. (2006). http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caracterisation-et-proprietes-d-usage-des-composites-42144210/comportement-au-feu-des-composites-am5330/ (accessed April 3, 2017).

[127] C. Chivas, E. Guillaume, A. Sainrat, Etude sur les effets de l'ignifugation de certains meubles rembourrés dans le cadre d'un projet de réglementation relative à la sécurité incendie, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, 2008.

[128] M. Mairesse, J.M. Petit, J. Cheron, M. Falcy, Produits de dégradation thermique des matières plastiques - Article de revue - INRS, (1999). http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202097 (accessed April 3, 2017).

2.

MÉTHODES D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION

Sommaire

1. INTRODUCTION 57

2. MISE EN ŒUVRE DES MOUSSES EPOXY CHARGEES 57

2.1. Motivations pour le choix de la matrice 57

2.2. Réalisation des échantillons 60

2.3. Mesure de la masse volumique et ajout d'un ignifugeant 61

3. METHODES DE CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES MATERIAUX 63

3.1. Microscope optique et loupe binoculaire 63

3.2. Microscope électronique à balayage 64

4. METHODES DE CARACTERISATION ELECTROMAGNETIQUE DES MATERIAUX 65

4.1. Analyseur de réseau 65

4.2. Sonde coaxiale 66

4.3. Espace libre 68

5. CONCLUSION 77

REFERENCES 78

1. Introduction

Ce deuxième chapitre présente les méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux étudiés dans cette thèse. Dans la première partie sont détaillées les motivations qui ont justifié l'étude de matériaux à base de mousses époxy chargées ainsi que le procédé de mise en œuvre de ces dernières dont les propriétés sont étudiées dans les chapitres 3 et 4. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les différentes méthodes de caractérisation morphologique utilisées pour nos matériaux sont présentées. Enfin, dans la troisième partie, les méthodes de caractérisation électromagnétique choisies pour mesurer la permittivité diélectrique et le coefficient de réflexion de nos matériaux, ou prototypes, sont détaillées. Les avantages et les limites de ces méthodes sont également abordés.

2. Mise en œuvre des mousses époxy chargées

2.1. Motivations pour le choix de la matrice

Actuellement, les absorbants les plus utilisés dans les chambres anéchoïques sont des absorbants pyramidaux réalisés à partir de mousse polyuréthane (PU). La figure 2.1 montre les deux chambres anéchoïques de l'IETR dont les absorbants sont réalisés à partir de cette mousse. Cette dernière est imprégnée avec une solution aqueuse contenant des particules de carbone absorbantes [1]. Ces absorbants présentent de nombreux avantages comme, par exemple, une faible densité (d = 0,066 mesurée pour l'APM12 Siepel [1]) qui résulte de la structure de la mousse dont les cellules sont ouvertes. Cette faible densité permet de faciliter l'installation des absorbants dans les chambres anéchoïques. Ces absorbants, de par leur souplesse et leur résilience, reprennent rapidement leur forme initiale après une sollicitation mécanique.

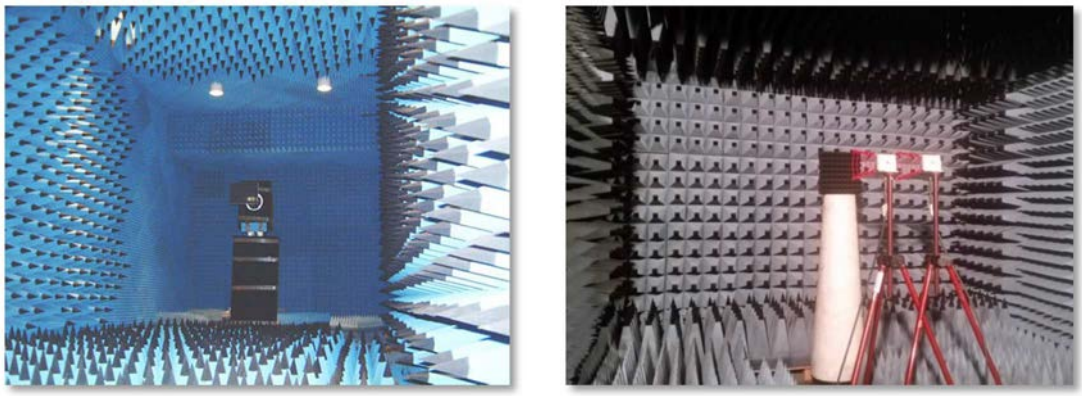


Figure 2.1. Chambres anéchoïques de l'IETR

Néanmoins, cette mousse présente plusieurs désavantages, liés à sa nature et à la méthode d'imprégnation de la charge, comme nous allons le souligner dans les paragraphes suivants.

Comme le montre la figure 2.2, les pores de la mousse polyuréthane sont ouverts et communiquent entre eux, permettant l'imprégnation de la charge jusque dans le cœur de la mousse. La charge située à la surface des pores peut s'en détacher facilement et constituer à la fois une source de pollution nanométrique pour l'environnement et l'utilisateur et une source de vieillissement prématuré de l'absorbant. Les industriels tentent toutefois de proposer des solutions à ce problème comme par exemple recouvrir les absorbants d'une couche de peinture plastifiée protectrice [1].

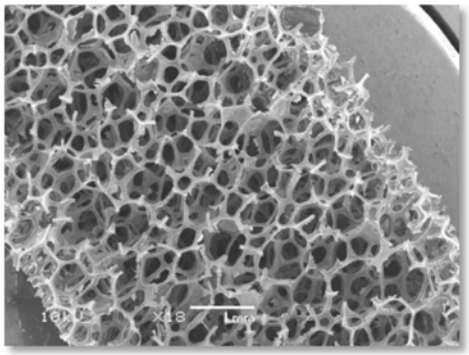


Figure 2.2. Cliché MEB d'un absorbant électromagnétique du commerce élaboré à partir de mousse PU

Par ailleurs, le matériau n'est pas très homogène. Cette inhomogénéité résulte de deux processus. L'insertion de la charge au travers de la mousse se fait par imprégnation et essorage de la mousse PU dans une solution aqueuse contenant du carbone : ceci induit une répartition anisotrope du carbone dans l'absorbant. L'inhomogénéité peut aussi provenir du fait que la charge s'échappe de la mousse polyuréthane comme expliqué au paragraphe précédent. La photographie MEB de la figure 2.3 montre la pointe et la base d'une même pyramide : celles-ci n'ont clairement pas la même concentration en carbone.

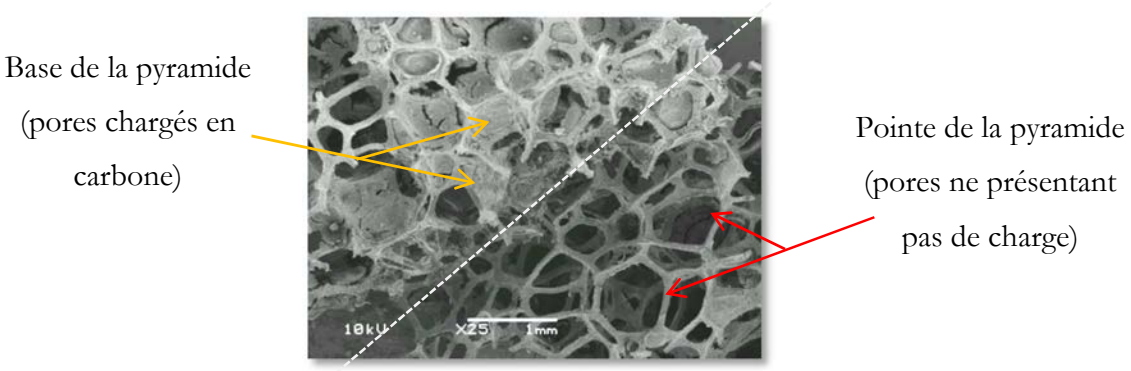


Figure 2.3. Photographie MEB de la base et de la pointe d'une pyramide absorbante du commerce

La souplesse de cette mousse est également un handicap. En effet, elle rend la découpe de la mousse difficile et compromet la réalisation de géométries complexes nécessaires pour optimiser les performances des absorbants [2,3].

Afin de proposer un absorbant peu ou pas impacté par ces problèmes, la mousse époxy est proposée ici comme alternative. Contrairement à la mousse polyuréthane, la mousse époxy est rigide grâce, entre autres, à la présence de pores majoritairement fermés [4] comme le montre la figure 2.4. Cette rigidité permet la découpe de la mousse selon des formes plus complexes que la forme pyramidale.

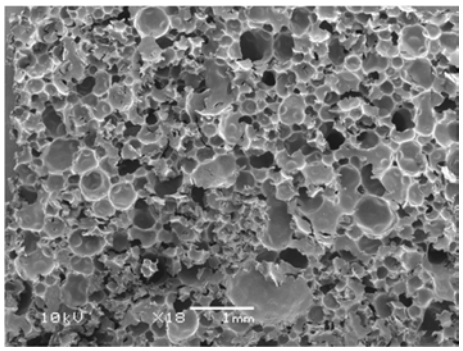


Figure 2.4. Photographie MEB d'un absorbant électromagnétique élaboré à partir de mousse époxy

Un autre avantage de cette mousse repose dans sa méthode de fabrication. Celle-ci permet l'intégration de la charge avant le moussage. La charge est alors située dans les parois de la mousse et elle ne peut pas en sortir. On limite ainsi la pollution et on améliore le vieillissement de ces absorbants.

Cette méthode d'élaboration permet aussi d'augmenter l'homogénéité de ces matériaux, car la charge n'est plus ajoutée après le moussage par imprégnation. Dans le cas d'une forme pyramidale, la pointe et la base de la pyramide auront alors la même concentration en carbone.

Concernant la taille des pores, comme le montrent les photographies MEB des figures 2.2 et 2.4, les pores de la mousse époxy ont un diamètre en moyenne inférieur à 500 µm tandis que la mousse polyuréthane arbore des pores dont le diamètre est au moins deux fois plus grand.

La mousse époxy utilisée a une densité théorique de 0,17 ce qui lui permet d'être utilisée pour réaliser des absorbants pour les chambres anéchoïques. Ce matériau n'a à notre connaissance jamais été utilisé pour une application en tant qu'absorbant électromagnétique.

2.2. Réalisation des échantillons

La mousse époxy choisie pour réaliser la matrice des matériaux absorbants est un système bi-composant constitué d'une résine et d'un durcisseur, en l'occurrence la résine PB170 et le durcisseur DM02 provenant tous les deux de chez Sicomin [4]. La résine présente une viscosité égale à 15 000 ± 3 000 mPa.s à 20°C tandis que le durcisseur possède une viscosité égale à 130 ± 25 mPa.s à 20°C. Ces deux composants sont présentés en figure 2.5. Le durcisseur joue deux rôles : il fait mousser le mélange et polymériser la résine.

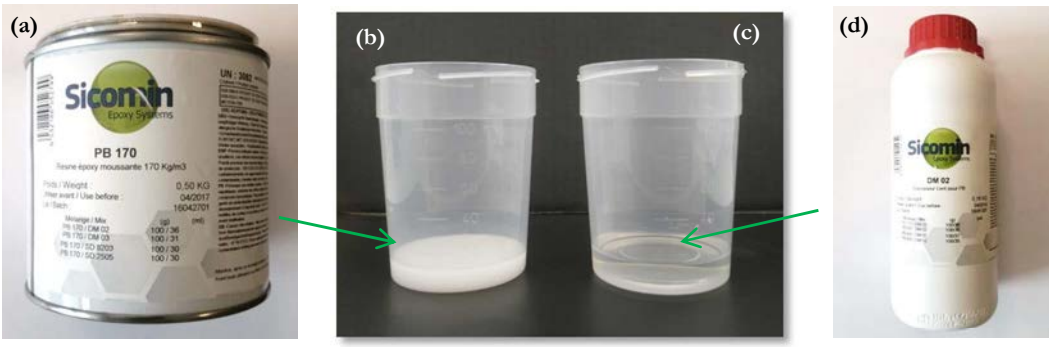


Figure 2.5. (a) et (b) Résine PB170 et (c) et (d) durcisseur DM02 de chez Sicomin

Ces deux composants doivent être mélangés selon des proportions stœchiométriques 100 : 36. Les proportions à adopter sont donc les suivantes : à 100 g de résine doivent être ajoutés 36 g de durcisseur. Si ces proportions ne sont pas respectées, les propriétés physiques et l'aspect du matériau ne seront pas optimaux. Par exemple, un manque de durcisseur aura pour conséquence la polymérisation incomplète de la résine et cela se traduira par un aspect collant et poisseux du matériau final.

La réaction entre le durcisseur et la résine est exothermique et le dégagement de chaleur est d'autant plus important que la hauteur de la coulée est grande ou que la densité de la mousse est importante. Le dégagement de chaleur, s'il est trop élevé, risque d'endommager le matériau qui risque même de brûler. En revanche, l'emploi d'un durcisseur lent limitera l'effet exothermique contrairement à un durcisseur rapide. Notre choix sur le durcisseur s'est donc porté pour ces raisons sur le DM02 qui est un durcisseur lent.

Le mode opératoire pour réaliser les échantillons est schématisé en figure 2.6 et est détaillé par les étapes suivantes :

Etape (a) : la charge est ajoutée à la résine et l'ensemble est mélangé à la spatule pendant environ une minute.

Etape (b) : le durcisseur est ensuite ajouté et l'ensemble est homogénéisé également à l'aide d'une spatule pendant encore une minute. L'ajout du durcisseur fait diminuer la viscosité du mélange qui devient alors plus facile à travailler.

Etape (c) : la mousse commence à se former, elle atteint au bout de quelques heures un volume environ 6 fois plus important que le volume de départ. Un temps de moussage de 6 heures est préconisé par le fabricant [4].

Etape (d) : la mousse est placée à l'étuve à 60°C pendant un minimum de 6 heures. Cette étape permet d'achever la polymérisation de l'époxy et donne à la mousse ses propriétés mécaniques définitives.

Etape (e) : la mousse est ensuite démoulée et découpée pour être ensuite caractérisée.

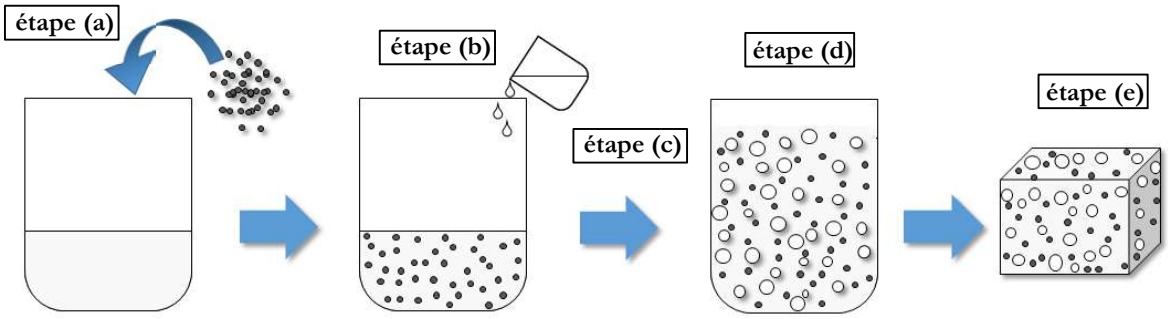


Figure 2.6. Les différentes étapes réalisées pour fabriquer une mousse époxy chargée

La quantité de charge ajoutée à l'étape (a) est définie en un pourcentage massique : %wt. Il est calculé de la façon suivante :

$$\%wt = \frac{m_{charg}}{m_{résine} + m_{durcisseur} + m_{charge}} * 100 \quad (2.1)$$

avec :

m_{charge} : masse de la charge ajoutée à la résine

$m_{résine}$: masse de la résine utilisée

$m_{durcisseur}$: masse du durcisseur

2.3. Mesure de la masse volumique et ajout d'un ignifugeant

Il est important de connaître la masse volumique des différents échantillons pour deux raisons principales. En premier lieu, la densité du matériau a un impact sur sa permittivité diélectrique qui augmente avec elle [5]. Une mousse chargée, dont l'étape de moussage ne s'est pas déroulée correctement aura en conséquence une permittivité supérieure à celle d'une mousse qui s'est bien

développée. En effet, une mousse de densité d_2 ayant le même taux de charge massique qu'une mousse de densité d_1 telle que $d_2 > d_1$ aura une permittivité plus importante que cette dernière car la densité volumique des bulles d'air ($\varepsilon' = 1$, $\tan\delta \approx 0$) de la mousse sera moins importante. La mousse étant moins développée, comme schématisé en figure 2.7, la densité volumique de charges sera plus importante. Ceci entraînera forcément une plus grande permittivité pour cette mousse. Cet effet peut s'expliquer facilement en observant la loi de mélange écrite dans l'équation (2.2). La permittivité du composite ε_C sera plus grande dans le cas où la fraction volumique des charges V_i sera la plus importante, c'est-à-dire dans le cas où le moussage sera le moins développé.

$$\varepsilon_C = V_i\varepsilon_i + (1 - V_i)\varepsilon_m \quad (2.2)$$

ε_C, ε_i et ε_m sont respectivement les permittivités du composite, des inclusions et de la matrice.

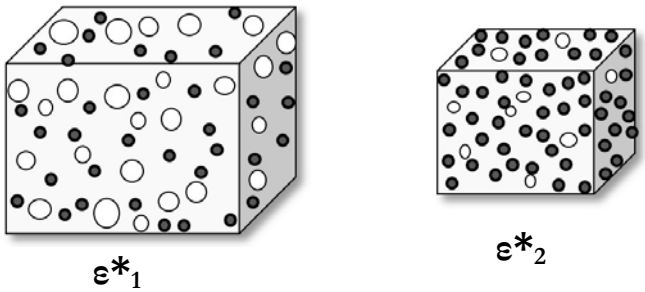


Figure 2.7. Conséquence d'un mauvais moussage de l'échantillon sur sa permittivité diélectrique : $\varepsilon^*_2 > \varepsilon^*_1$

Afin d'avoir des échantillons dont on peut comparer les propriétés diélectriques nous nous sommes assurés que leur méthode de réalisation était la même à chaque fois. Les masses volumiques que nous avons mesurées se trouvent toutes aux alentours de 140 kg/m^3 avec une incertitude de mesure de 10 kg/m^3. Il est à noter que cette masse volumique est légèrement inférieure à celle annoncée par le fabriquant (170 kg/m^3).

Pour pouvoir être installés dans les chambres anéchoïques, les absorbants doivent respecter les standards de tenue au feu. Les absorbants à base de mousse polyuréthane sont donc traités avec un agent ignifugeant [6]. Une petite étude a été réalisée pour tester la faisabilité de l'ajout d'un agent ignifugeant à la mousse époxy. Pour cette étude, de l'hydroxyde d'aluminium a été utilisé. Le tableau 2.1 regroupe les masses volumiques des différents échantillons (chargés ou non) réalisés avec et sans l'ajout d'ignifugeant. Ce tableau montre que l'ajout d'ignifugeant n'a pas perturbé la formation de la mousse époxy même lorsqu'elle est chargée avec des fibres de

carbone (CF). L'ajout d'ignifugeant fait baisser légèrement la masse volumique mais la différence observée est de l'ordre de grandeur de l'incertitude de mesure.

	Mousses non chargées		Mousses chargées avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm	
Ignifugeant	non	oui	non	oui
Masse volumique (kg/m³)	140	130	140	130

Table 2.1. Impact de l'ajout d'un ignifugeant sur la masse volumique des échantillons

3. Méthodes de caractérisation morphologique des matériaux

3.1. Microscope optique et loupe binoculaire

Afin d'observer les caractéristiques morphologiques et structurales de nos matériaux, un microscope optique Leica DM2500M ainsi qu'une loupe binoculaire Leica MS5 sont utilisés. Ces appareils sont présentés en figure 2.8. Pour le microscope, il n'est pas possible d'observer des objets dans leur intégralité dont les dimensions dépassent 2 mm, même avec le plus faible grossissement. La loupe binoculaire est alors utilisée en complément. Une caméra CCD Leica DFC 295 amovible permet de capturer les différentes images du microscope ou de la loupe binoculaire.

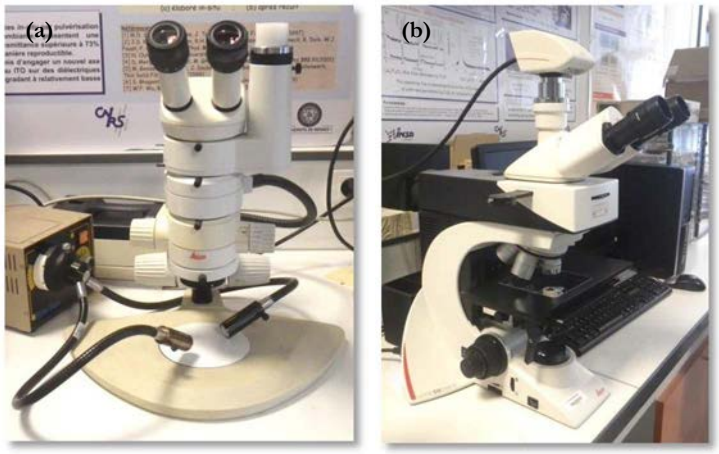


Figure 2.8. (a) Loupe binoculaire Leica MS5 et (b) microscope optique Leica DM2500M

3.2. Microscope électronique à balayage

Pour observer la morphologie de nos matériaux, nous avons également utilisé un microscope électronique à balayage ou MEB (Jeol JSM IT100). Cet appareil, présenté en figure 2.9 (a), permet d'obtenir des images de la topographie de surface des matériaux grâce à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon. L'analyse des différents signaux provenant de cette interaction permet de donner plusieurs informations sur l'échantillon comme son relief (analyse des électrons secondaires) ou sa composition chimique (analyse EDS, analyse des électrons rétrodiffusés) [7].

Comme les matériaux que nous observons ne sont pas tous de bons conducteurs électriques, il est parfois nécessaire de les métalliser afin d'empêcher l'accumulation locale des électrons incidents qui ne permet pas d'avoir une image exploitable à cause du phénomène de « charge » et qui peut même endommager l'échantillon. Une métallisation à l'or (quelques nanomètres) est réalisée à la surface de l'échantillon, au moyen du petit pulvérisateur présenté en figure 2.9 (b). Cette couche étant très fine, elle ne perturbe pas l'observation de la topographie de surface de l'échantillon. Le dépôt est réalisé à une pression de 10 Pa et pendant une durée de 15 secondes.

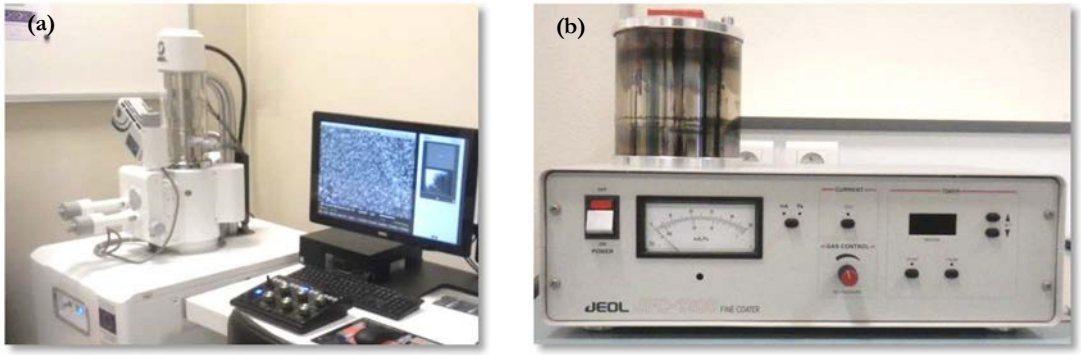


Figure 2.9. (a) MEB Jeol JSM IT 100 et (b) dispositif de métallisation à l'or JEOL JFC-1200

L'échantillon, métallisé ou non, est inséré dans l'enceinte du microscope électronique et le vide est fait à l'intérieur de celui-ci (P≈ 10^{-5} – 10^{-6} mbar). Un faisceau d'électrons est produit par l'échauffement d'un filament de tungstène, présent sur le schéma de la figure 2.10, et est focalisé sur l'échantillon au moyen de lentilles électromagnétiques. Plusieurs détecteurs sont placés autour de l'échantillon afin de recueillir les différents signaux provenant de l'interaction entre l'échantillon et les électrons incidents. Ces signaux sont analysés afin de produire une image visible à l'écran de l'ordinateur relié à ce microscope.

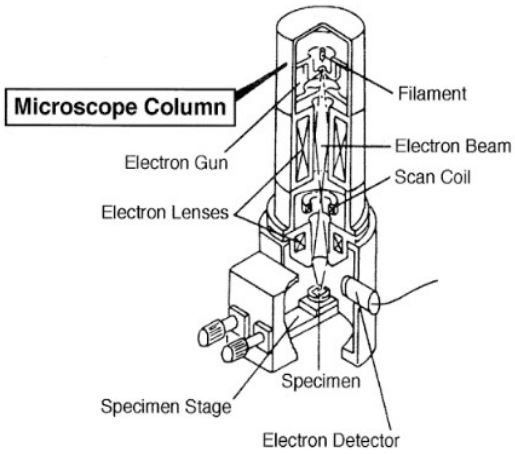


Figure 2.10. Schéma de la colonne du microscope [7]

4. Méthodes de caractérisation électromagnétique des matériaux

4.1. Analyseur de réseau

Pour caractériser les propriétés électromagnétiques d'un matériau, il est nécessaire d'observer le comportement des ondes électromagnétiques lorsqu'elles rencontrent ce matériau. L'analyseur de réseau vectoriel, ou VNA, permet de générer des signaux hyperfréquences et de mesurer le paramètre S du matériau. Ce paramètre est définit de la façon suivante :

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

avec S_{11} et S_{22} les coefficients de réflexion et S_{12} et S_{21} les coefficients de transmission du matériau mesurés entre les ports 1 et 2 du VNA comme schématisé sur le quadripôle Q de la figure 2.11 [8].

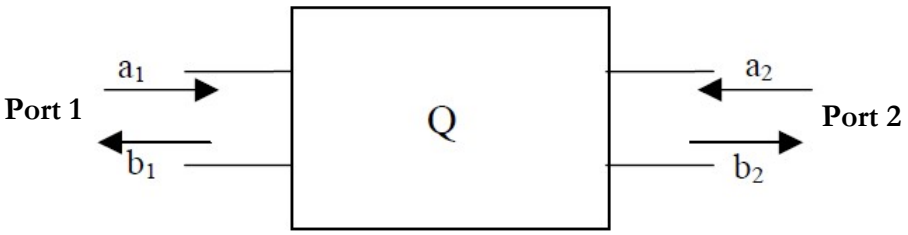


Figure 2.11. Schématisation d'un quadripôle

Ces différents coefficients s'expriment à partir des signaux incidents, réfléchis et transmis :

$$S_{11} = \frac{signal\ réfléchi\ au\ port\ 1}{signal\ incident\ au\ port\ 1} = \left(\frac{b_1}{a_1}\right)_{a_2=0} \quad (2.4)$$

$$S_{21} = \frac{signal\ transmis\ au\ port\ 2}{signal\ incident\ au\ port\ 1} = \left(\frac{b_2}{a_1}\right)_{a_2=0} \qquad (2.5)$$

$$S_{12} = \frac{signal\ transmis\ au\ port\ 1}{signal\ incident\ au\ port\ 2} = \left(\frac{b_1}{a_2}\right)_{a_1=0} \qquad (2.6)$$

$$S_{22} = \frac{signal\ réfléchi\ au\ port\ 2}{signal\ incident\ au\ port\ 2} = \left(\frac{b_2}{a_2}\right)_{a_1=0} \qquad (2.7)$$

Pour obtenir ces différents paramètres, il est nécessaire d'adapter un dispositif de sortie sur le VNA qui va permettre d'acheminer les ondes hyperfréquences jusqu'au matériau à mesurer.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé des mesures avec une sonde coaxiale et en espace libre (avec des antennes cornet, en chambre anéchoïque). Deux analyseurs de réseau ont été utilisés, un VNA Agilent 8510C (pour les mesures avec la sonde coaxiale) et un VNA 4 ports Agilent PNA-L (pour les mesures en espace libre).

4.2. Sonde coaxiale

La sonde coaxiale est un dispositif relié à l'analyseur de réseau qui permet d'extraire la permittivité complexe d'un matériau sur lequel elle est posée à partir de la mesure du coefficient de réflexion S_{11} de ce matériau. Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé la sonde coaxiale de modèle Agilent 85070E, cette sonde est présentée en figure 2.12. La sonde coaxiale est constituée de deux cylindres conducteurs coaxiaux séparés par du téflon, un matériau diélectrique. Une tension électrique alternative est créée entre les deux cylindres conducteurs, celle-ci génère un champ EM à travers le téflon et dans le matériau étudié [9]. Les ondes EM se réfléchissent sur le matériau à caractériser vers l'intérieur de la sonde. Le VNA mesure ainsi, en fonction de la fréquence, le coefficient de réflexion S_{11} du matériau à partir duquel la permittivité complexe est calculée directement par le logiciel inhérent à la sonde. Le coefficient de réflexion est au préalable corrigé par un processus de calibration qui vise à supprimer les perturbations liées à l'analyseur de réseau, aux câbles et à la sonde elle-même. Pour effectuer la calibration de la sonde, celle-ci est mise en contact avec des matériaux de référence. En premier lieu elle est mise en contact avec l'air, dont la permittivité est connue ($\varepsilon'=1$ et $\tan\delta = 0$ dans toute la gamme de mesure), puis au contact d'un métal ou court-circuit (« short » sur la figure 2.12.(b)) qui réfléchit totalement les ondes vers l'intérieur de la sonde et enfin au contact d'eau distillée (20°C) dont la permittivité est également connue dans la gamme de mesure visée.

La profondeur sondée du matériau est de l'ordre de la taille de l'ouverture (« aperture » sur la figure 2.12) de la sonde coaxiale, c'est-à-dire quelques millimètres tout au plus. La mesure à la

sonde coaxiale est donc une mesure très localisée. Pour un matériau composite, qui n'est pas forcément homogène à l'échelle de cette zone, deux mesures successives peuvent montrer des résultats significativement différents. Afin d'obtenir une permittivité représentative de l'ensemble du matériau, une moyenne sur 8 mesures est réalisée pour chaque échantillon.

En outre, comme cette mesure est une mesure de contact, elle est très sensible au moindre gap d'air qui viendrait s'intercaler entre la sonde et l'échantillon. Ce gap d'air est la principale source d'erreur et fait diminuer drastiquement la permittivité réelle et les pertes de l'échantillon à mesurer [10]. Par conséquent, des précautions supplémentaires doivent être portées sur l'état de surface des échantillons, les échantillons seront notamment poncés ou polis avant d'être caractérisés.

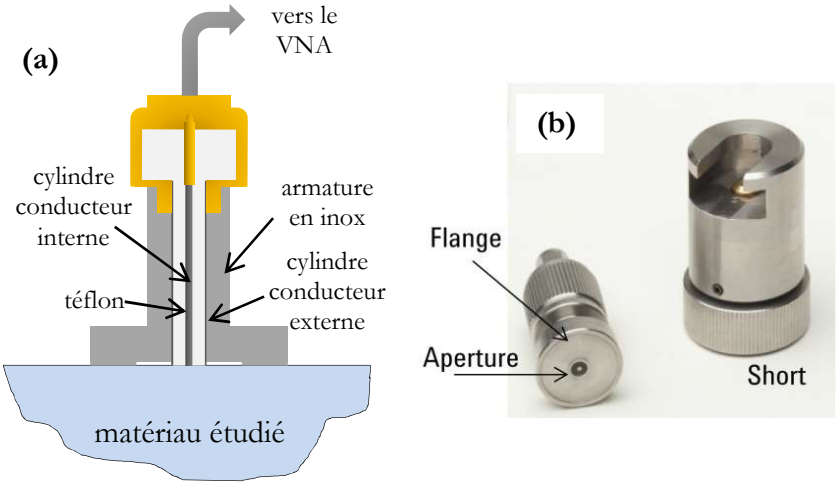


Figure 2.12. (a) Schématisation (vue en coupe) de la sonde coaxiale d'après [11] et (b) photo de la sonde coaxiale et du court-circuit utilisés [12]

Enfin, la calibration ayant tendance à dévier au cours du temps, un rafraichissement de la calibration est à effectuer régulièrement, toutes les 15-20 minutes en moyenne. Une simple mesure de l'air permet de s'assurer que la calibration est bonne, on doit obtenir $\varepsilon' \approx 1$ et $\tan\delta \approx 0$.

Cette méthode de mesure a été beaucoup utilisée dans la littérature [9,13,14] et au cours de cette thèse même si, comme nous le verrons par la suite, elle a tendance à minimiser les pertes diélectriques du matériau. Cette méthode de caractérisation permet de comparer très rapidement les échantillons entre eux et d'écarter ceux dont les pertes diélectriques sont les plus faibles pour la suite de l'étude. Ce résultat est d'autant plus rapidement obtenu que cette méthode de caractérisation ne nécessite pas d'extraction et surtout qu'elle est basée à Saint-Brieuc, lieu de la thèse.

4.3. Espace libre

La mesure en espace libre présentée ici permet d'obtenir plusieurs informations. La première est le coefficient de réflexion Γ de nos différents matériaux ainsi que des prototypes que nous avons réalisés. La seconde information est la permittivité diélectrique de nos matériaux, elle est obtenue par extraction à partir du coefficient de réflexion.

4.3.1. Configuration de la mesure en espace libre

Le mode opératoire de cette mesure est développé dans la thèse de Laura Pometcu [15]. Les dimensions des échantillons pour cette mesure sont 15 * 15 * 6 cm^3. L'échantillon est placé sur un plot en mousse polystyrène (cf. figure 2.13) situé au centre de la chambre anéchoïque. Le polystyrène est utilisé ici car cette matière est transparente aux ondes EM. Deux antennes cornet ultra large bande de modèle ETS-Lindgren 3115 de dimensions 24,4 cm * 15,9 cm * 27,9 cm (longueur * largeur * profondeur) sont installées face à l'échantillon comme montré en figure 2.13. Elles sont placées à une distance *d* qui satisfait les conditions du champ lointain (conditions de Fraunhofer) [15] telles que :

$$d \geq \frac{2D^2}{\lambda} \quad (2.8)$$

Avec λ, la plus grande longueur d'onde mesurée et D la diagonale de l'ouverture de l'antenne (29 cm). Par exemple, pour des mesures débutant à 2 GHz, les antennes seront placées au minimum à une distance de 112 cm de l'échantillon.

Un télémètre laser est utilisé pour vérifier la bonne position des antennes vis-à-vis de l'échantillon. La hauteur des antennes et leur angle de visée sont ainsi ajustés. L'angle d'incidence des ondes est réalisé en écartant plus ou moins les antennes de la normale à l'échantillon. Lorsque les antennes sont accolées, un angle d'incidence de quelques degrés subsiste, toutefois il a été montré que celui-ci est négligeable et l'incidence peut être considérée « normale » [15]. Les antennes sont ensuite reliées à un analyseur de réseau par des câbles.

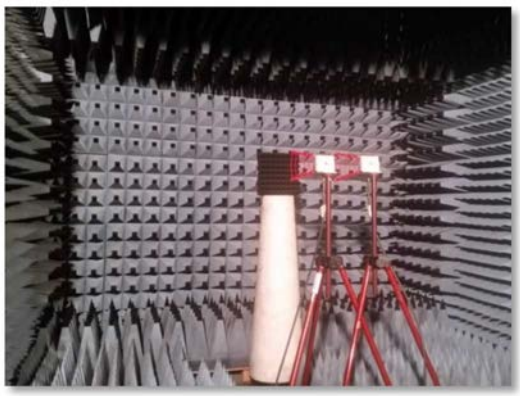


Figure 2.13. Mesure du coefficient de réflexion d'un absorbant en incidence normale

4.3.2. Mesure du coefficient de réflexion des échantillons

La combinaison des différents paramètres S mesurés par le VNA permet d'obtenir le coefficient de réflexion de l'échantillon, il est appelé Γ. Pour la mesure en chambre anéchoïque, les échantillons et les prototypes sont mesurés dans la même configuration que celle de l'application visée. En effet, les absorbants pyramidaux installés dans les chambres anéchoïques sont déposés sur de grandes plaques métalliques pour que les ondes électromagnétiques ne soient pas transmises en dehors de la chambre de mesure. Pour cette raison, la mesure du coefficient de réflexion a été réalisée sur le matériau seul et sur le matériau placé sur une plaque métallique. Dans le cas du matériau avec la plaque métallique, le coefficient de réflexion mesuré est le résultat des ondes réfléchies à l'interface air/matériau mais également des ondes transmises par le matériau, qui se sont réfléchies à la surface de la plaque métallique et qui ont été transmises à nouveau partiellement (à cause de l'absorption du matériau) vers les antennes comme schématisé en figure 2.14.

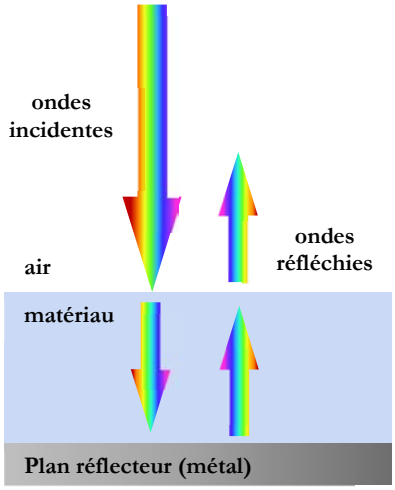
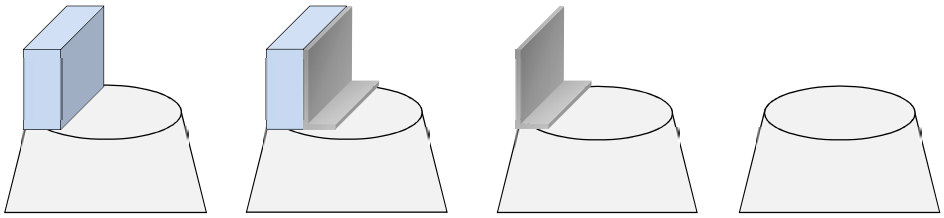


Figure 2.14. Ondes incidentes et ondes réfléchies par le matériau

Afin d'extraire le coefficient de réflexion du matériau sans la plaque métallique, appelé Γsample, ainsi que le coefficient de réflexion du matériau avec la plaque métallique, appelé Γsample_metal nous avons besoin de réaliser 4 mesures différentes. La mesure du S_{21} de l'échantillon seul, la mesure du S_{21} de l'échantillon avec la plaque métallique, la mesure du S_{21} de la plaque métallique seule et la mesure du S_{21} de la chambre anéchoïque à vide comme schématisé en figure 2.15.



S_{21}(sample) S_{21}(sample_metal) S_{21}(metal) S_{21}(env)

Figure 2.15. Les quatre mesures réalisées pour chaque échantillon

A la suite des différentes mesures, les coefficients de réflexion du matériau seul Γsample et du matériau avec plaque métallique Γsample_metal se calculent de la façon suivante :

$$\Gamma sample = \frac{S_{21}(sample) - S_{21}(env)}{S_{21}env - S_{21}metal} \quad (2.9)$$

$$\Gamma sample_metal = \frac{S_{21}(sample_metal) - S_{21}(env)}{S_{21}(env) - S_{21}(metal)} \quad (2.10)$$

Dans la suite de cette thèse, tous les Γ présentés ont été calculés par ces deux formules. Par ailleurs, nous chercherons à obtenir des matériaux tels que :

$$\Gamma sample_metal << -10\ dB \quad (2.11)$$

4.3.3. Extraction de la permittivité complexe des échantillons

La permittivité complexe des échantillons est extraite des mesures du coefficient de réflexion en espace libre en utilisant la méthode de Fenner *et al* [15,16].

Les impédances du matériau seul Z_{sample} et du matériau avec plaque métallique Z_{sample_metal} sont d'abord calculées avec Matlab de la façon suivante [16] :

$$\tilde{Z}_{\text{sample}} = Z_0 * \left(\frac{1 + \Gamma sample}{1 - \Gamma sample}\right) \quad (2.12)$$

$$\tilde{Z}_{sample_metal} = Z_0 * \left(\frac{1 + \Gamma sample_metal}{1 - \Gamma sample_metal}\right) \quad (2.13)$$

Avec Z_0=377 Ω, l'impédance caractéristique du vide.

Comme le composite est un matériau non magnétique, la permittivité complexe se calcule de la façon suivante [16] :

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{Z_0^2}{\tilde{Z}^2} + \sin^2\theta \quad (2.14)$$

avec θ, l'angle d'incidence de la mesure et :

$$\tilde{Z}^2 = \frac{Z_0 * Z_{sample_metal} * Z_{sample}}{Z_0 + Z_{sample_metal} - Z_{sample}} \quad (2.15)$$

La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques sont ensuite lissées par des fonctions de Matlab.

4.3.4. Effet des paramètres de mesure sur le coefficient de réflexion et la permittivité des échantillons

Afin de valider les paramètres utilisés pour caractériser les échantillons en chambre anéchoïque, notamment les dimensions des échantillons et la distance de mesure, deux séries de mesures ont été réalisées en faisant varier ces deux paramètres. Quatre blocs de mousse époxy chargée avec 10 %wt de fibres de carbone de 100 µm ont été réalisés. Ils possèdent tous les dimensions 15 x 15 x 6 cm^3.

a. Effet de la distance antennes-échantillon

Trois mesures sont réalisées à trois distances échantillon-antennes différentes (112 cm, 122 cm et 132 cm). Pour réaliser cette mesure, le plot en polystyrène et les antennes restent fixes. Ces trois mesures ont donc été réalisées en déplaçant l'échantillon (et la plaque métallique le cas échéant) sur le plot en polystyrène. L'emplacement des échantillons sur le plot est schématisé sur la figure 2.16.

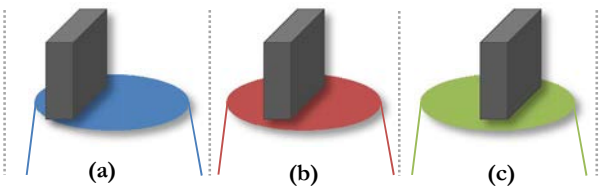


Figure 2.16. Positionnement de l'échantillon pour les mesures à trois distances différentes, (a) d=112 cm, (b) d=122 cm et (c) d=132 cm

Sur la figure 2.17 sont présentés les coefficients de réflexion des échantillons avec et sans plaque métallique pour les trois distances de mesure. Ces résultats montrent des coefficients de réflexion similaires dans toute la bande de fréquences mesurée.

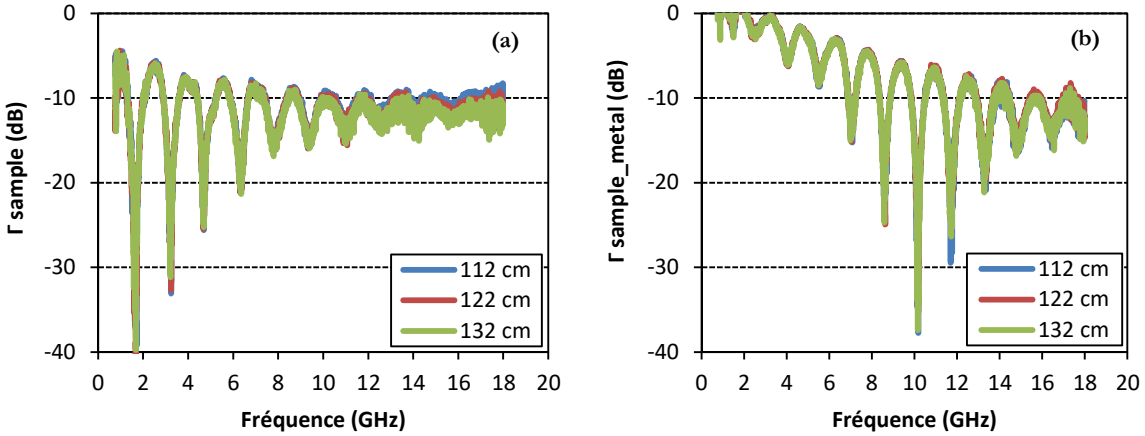


Figure 2.17. Coefficient de réflexion mesuré pour les trois distances antennes-échantillon (a) échantillon seul et (b) échantillon avec plaque métallique

La figure 2.18 présente la permittivité réelle ε' ainsi que les pertes diélectriques tan δ extraites des mesures de la figure 2.17. La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques sont très proches dans toute la gamme de longueurs d'onde. Une différence peut toutefois être observée à partir de 10 GHz, elle est d'ailleurs visible sur les mesures de la figure 2.17. Elle peut provenir du placement de la plaque métallique. En effet, comme nous le verrons plus tard, le calcul du coefficient de réflexion du matériau et l'extraction de sa permittivité sont très sensibles à la position de la plaque métallique. Nous garderons donc pour la mesure des échantillons la distance de 112 cm.

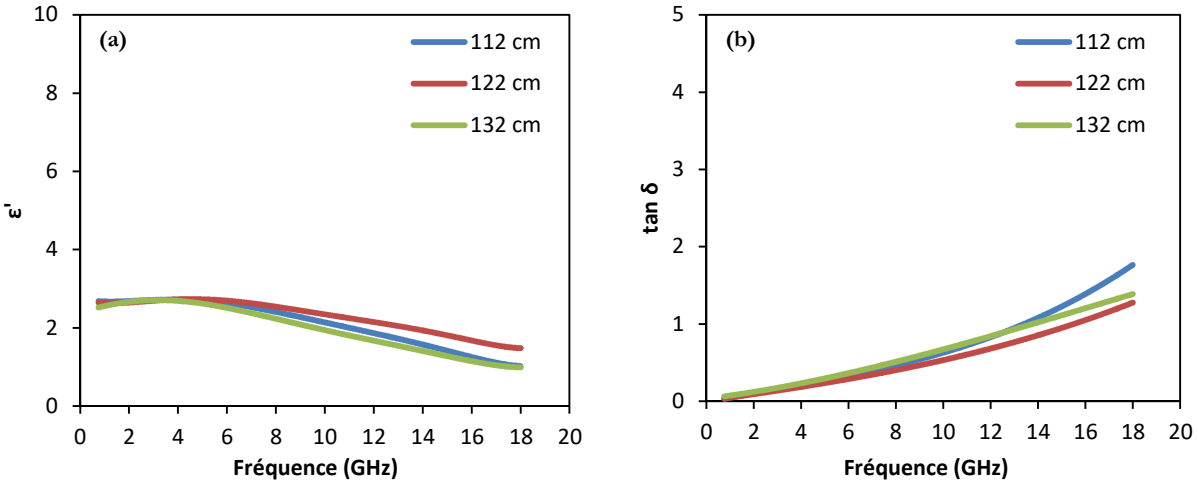


Figure 2.18. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) extraites à partir des mesures de la figure 2.17 pour différentes distances antennes-échantillon

b. Effet de l'épaisseur de l'échantillon

L'épaisseur de l'échantillon n'est pas prise en compte lors de l'extraction de l'échantillon. Nous cherchons donc à vérifier si un échantillon de 6 cm (épaisseur choisie pour nos échantillons) possède les mêmes caractéristiques qu'un échantillon plus épais, surtout en basses fréquences (où les longueurs d'ondes sont les plus grandes). Pour ce faire, un, deux, ou trois blocs d'échantillons sont associés afin d'obtenir une épaisseur d'échantillon variant entre 6 et 18 cm. La distance entre les antennes et le premier bloc n'a pas été changée, les autres blocs ont été rajoutés derrière celui-ci. Les différentes mesures sont schématisées sur la figure 2.19.

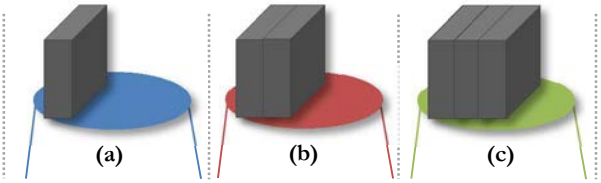


Figure 2.19. Positions des échantillons pour les trois différentes épaisseurs de matériau (a) 6 cm, (b) 12 cm et (c) 18 cm

Le Γ des échantillons mesurés sans plaque métallique sont présentés en figure 2.20.(a). Le coefficient de réflexion de ces trois épaisseurs de matériau est sensiblement situé au même niveau. En revanche, on relève d'autant plus d'oscillations (ou de résonances) que l'épaisseur du matériau est grande. En ce qui concerne le Γ des échantillons mesurés avec plaque métallique, celui-ci est d'autant plus faible que l'épaisseur de l'échantillon est grande. Cette observation s'explique simplement par le fait qu'une plus grande épaisseur d'échantillon permet d'absorber plus d'ondes surtout en basses fréquences à cause de la profondeur de peau du matériau qui augmente lorsque la fréquence diminue (cf. Chapitre 1). Les réflexions aux interfaces entre les différents blocs peuvent également jouer un rôle dans le signal obtenu sans que nous sachions le quantifier exactement.

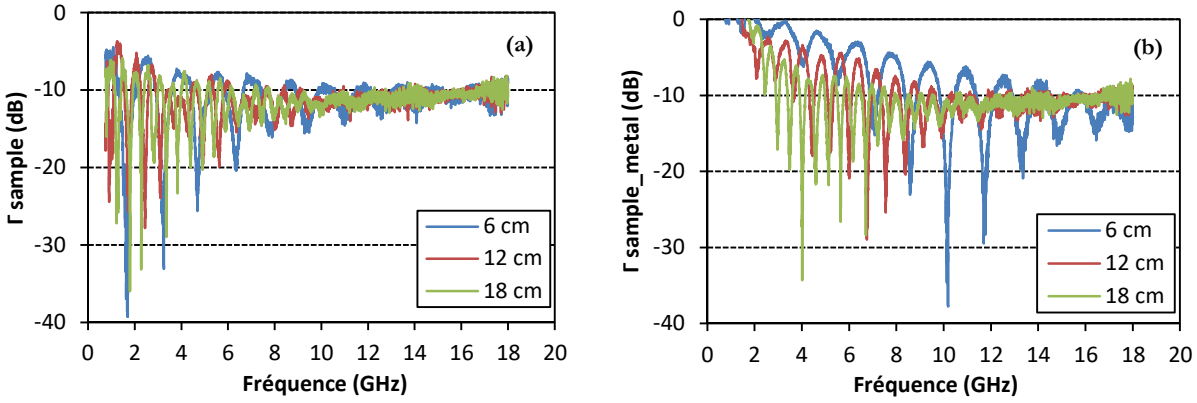


Figure 2.20. Coefficient de réflexion mesuré pour les trois différentes épaisseurs d'échantillons (6, 12 et 18 cm) (a) échantillon seul et (b) échantillon avec plaque métallique

La Figure 2.21 montre la permittivité réelle ε' ainsi que les pertes tan δ extraites des mesures de la figure 2.20. Les trois différentes configurations de mesure permettent d'extraire des propriétés diélectriques similaires, une petite différence est toutefois obtenue avant 4 GHz où la permittivité diminue avec l'épaisseur du matériau. Cette différence reste cependant équivalente à ce qui a été obtenu en figure 2.18 et peut être liée au positionnement de la plaque métallique.

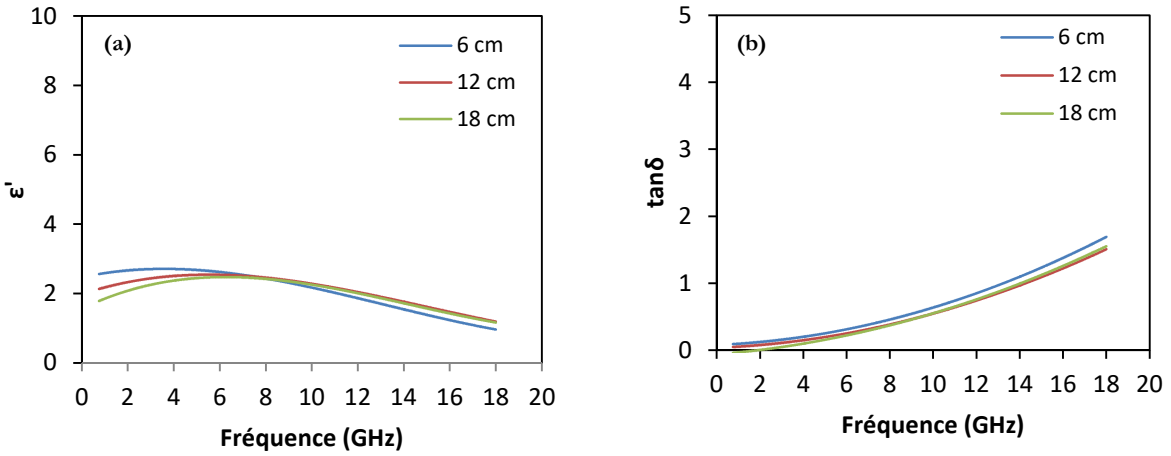


Figure 2.21. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) extraites à partir des mesures de la figure 2.20 pour les trois différentes épaisseurs d'échantillons (6, 12 et 18 cm).

Les différentes configurations testées ci-dessus ont montré que la mesure est finalement peu sensible à l'épaisseur du matériau ainsi qu'à sa position vis-à-vis des antennes. En considérant le coût de la mousse époxy ainsi que le temps passé à réaliser les échantillons, le choix de caractériser un échantillon présentant les dimensions 15 x 15 x 6 cm^3 s'est donc imposé de lui-même.

4.3.5. Limites de la mesure en espace libre

Même si la mesure des échantillons en espace libre montre des intérêts par rapport à la sonde coaxiale car elle mesure un volume d'échantillon plus important et qu'elle n'est pas sensible à la rugosité de surface de l'échantillon, cette méthode montre aussi quelques limites. Les sources d'erreur sur la mesure résident principalement dans la position des différents éléments. Par exemple, la position de l'échantillon doit être identique entre la mesure de l'échantillon seul et la mesure de l'échantillon avec la plaque métallique. Le gap d'air entre l'échantillon et la plaque métallique est également une source d'erreur. A l'extraction, c'est la mesure de la plaque métallique seule qui pose le plus de problèmes. La figure 2.22 (a) montre par exemple 8 mesures successives de la plaque métallique. Les mesures de cette figure sont exactement celles que l'on peut observer sur l'analyseur de réseau (elles n'ont pas été traitées par le processus d'extraction des équations 2.9 et 2.10) ce qui explique leur faible niveau de réflexion par rapport aux autres

résultats présentés ici. Pour chacune de ces mesures, la position de la plaque est très légèrement modifiée, en jouant par exemple sur la position du contrepoids qui permet de faire tenir la plaque debout. En fonction de la position de ce contrepoids, la plaque est plus ou moins inclinée par rapport aux antennes comme schématisé en figure 2.22 (b). Une inclinaison de 1° entre deux mesures de la plaque métallique entraîne l'obtention de deux coefficients de réflexion très différents. On remarque que pour des fréquences inférieures à 8 GHz, la mesure de la plaque métallique est peu sensible à sa position. En revanche, au-delà de 8 GHz, et au fur et à mesure que la fréquence augmente, la coefficient de réflexion de la plaque métallique est de plus en plus sensible à sa position. En particulier, l'inclinaison de la plaque métallique peut générer une réflexion des ondes sur le sol, le plafond ou sur les murs de droite ou de gauche de la chambre anéchoïque et non pas vers les antennes de mesure.

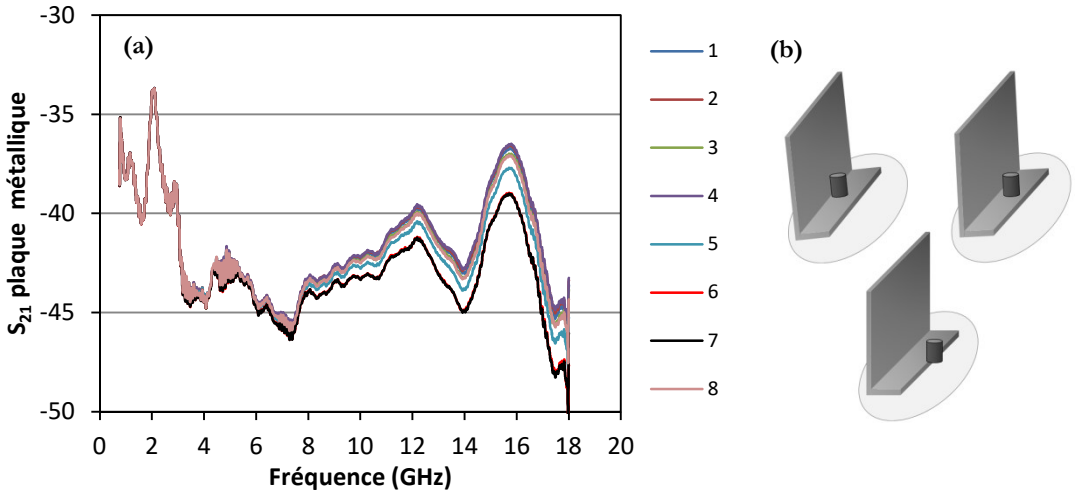


Figure 2.22. (a) Différentes mesures de la plaque métallique et (b) trois exemples de positions de la plaque métallique

La figure 2.23 présente la permittivité et les pertes d'un échantillon extraites en utilisant les différentes mesures de la plaque métallique présentées en figure 2.22 (a). Comme attendu, la permittivité diélectrique ainsi que les pertes extraites des mesures sont très sensibles à la position de la plaque métallique et d'autant plus que la fréquence est grande. La permittivité réelle extraite avec la majorité de ces mesures est inférieure à 1 (figure 2.23 (a)) ce qui n'a pas de sens physique pour un matériau « naturel ». Les pertes diélectriques extraites à partir de ces mêmes mesures sont encore plus impactées et se retrouvent très bruitées au-delà de 12 GHz comme montré en figure 2.23 (b).

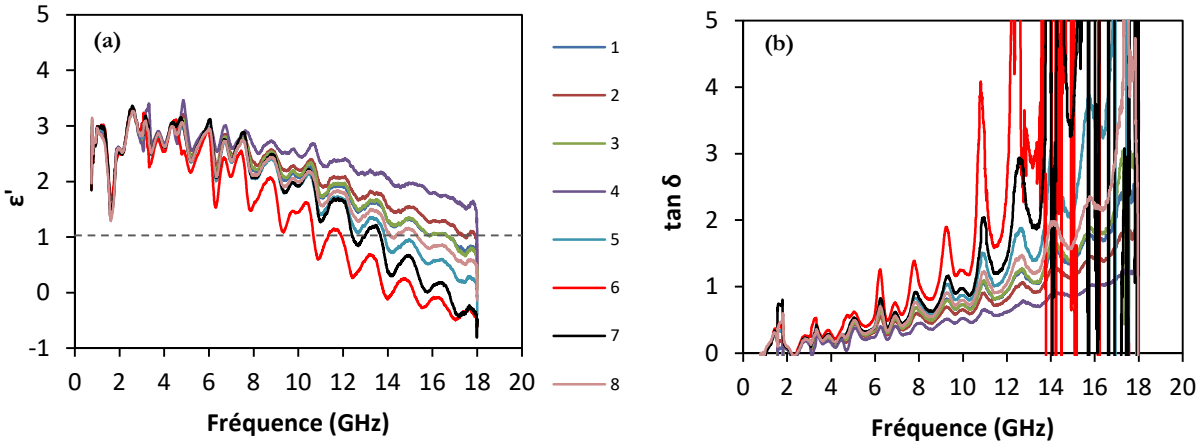


Figure 2.23. (a) Permittivité réelle ε' et (b) pertes diélectriques tan δ pour différentes mesures de la plaque métallique seule

Par conséquent, lors des sessions de mesure, j'ai effectué plusieurs dizaines de mesures de la plaque métallique afin d'en avoir au moins une qui nous permette d'obtenir des permittivités réelles supérieures à 1.

Par ailleurs, nous avons remarqué que la mesure du Γ nous donnait parfois des valeurs supérieures à 0 dB comme montré sur la figure 2.24. Ceci est un artéfact de la mesure qui est visible uniquement sur les mesures du Γ du matériau + plaque métallique. Les mesures en chambre anéchoïque sont donc fiables à partir de 2 GHz.

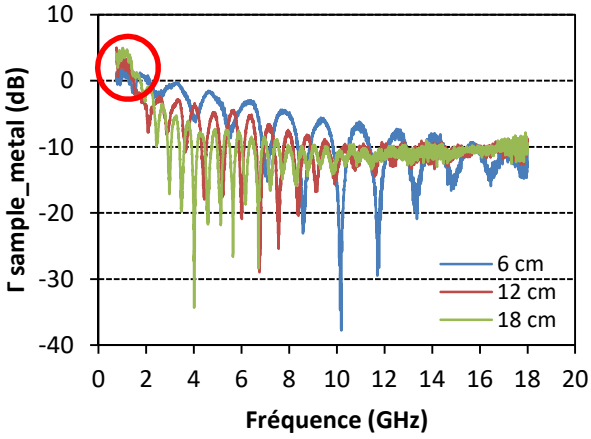


Figure 2.24. Coefficient de réflexion Γ supérieur à 0 dB en dessous de 2 GHz

Un autre problème mis en évidence est la différence de mesures entre deux sessions de mesures réalisées avec plusieurs jours d'intervalle. Il est parfois difficile d'obtenir des propriétés strictement similaires pour le même échantillon car la position des antennes n'est pas la même. Deux matériaux que nous souhaitons comparer seront donc mesurés impérativement le même

jour. La mesure en chambre anéchoïque est donc également une méthode de mesure comparative.

Finalement, la méthodologie de mesure choisie pour cette thèse a été la suivante. En premier lieu, de petits échantillons ont été réalisés et caractérisés à la sonde coaxiale à Saint-Brieuc. Les échantillons qui ont montré les meilleures propriétés (ε' et tan δ) ont été sélectionnés puis réalisés en blocs 15 * 15 * 6 cm^3 pour être caractérisés dans la chambre anéchoïque à Rennes.

5. Conclusion

Ce chapitre présente la méthode de mise en œuvre des mousses époxy chargées qui feront l'objet des chapitres 3 et 4. L'étude de ces mousses est le point de départ de cette thèse. Elle résulte de la volonté de remplacer les mousses polyuréthane chargées en carbone dont les performances et l'utilisation sont limitées par leur incapacité à être produites selon des formes géométriques complexes ou par des considérations environnementales. Les différentes méthodes de caractérisation morphologique (microscope optique, loupe binoculaire et MEB) ont été présentées ainsi que les deux méthodes de caractérisation électromagnétique utilisées (sonde coaxiale et espace libre). Les avantages et les limites relatifs à chacune de ces méthodes ont été abordés, ils justifient l'emploi de ces différentes méthodes qui se révèlent complémentaires.

Références

[1] Siepel, Microwave pyramidal absorber APM, (2015).

[2] L. Pometcu, A. Sharaiha, R. Benzerga, P. Pouliguen, Straight wedge absorber geometry optimization for normal and oblique incidence, in: Antennas and Propagation Conference (LAPC), 2014 Loughborough, IEEE, 2014: pp. 633–636.

[3] B.T. Dewitt, W.D. Burnside, Electromagnetic scattering by pyramidal and wedge absorber, IEEE Transactions On Antennas and Propagation. 36 (1988) 971–984.

[4] Sicomin, PB 170, PB 250, PB 400, PB 600 Cellular Epoxy Foam Production System, (2014). www.sicomin.com.

[5] S.O. Nelson, Density-permittivity relationships for powdered and granular materials, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 54 (2005) 2033–2040. doi:10.1109/TIM.2005.853346.

[6] Siepel, Hybrid pyramidal absorber HY and HYT (Truncated), (2015).

[7] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition, Springer Science & Business Media, 2012.

[8] L. Chusseau, Paramètres S - Antennes, (2005). https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00343873 (accessed June 21, 2017).

[9] B. Filali, J.-E. Rhazi, G. Ballivy, Mesure des propriétés diélectriques du béton par une large sonde coaxiale à terminaison ouverte, Canadian Journal of Physics. 84 (2006) 365–379. doi:10.1139/p06-056.

[10] L. Pometcu, C. Méjean, R. Benzerga, A. Sharaiha, P. Pouliguen, C.L. Paven, On the choice of the dielectric characterization method for foam composite absorber material, Materials Research Bulletin. (2017). doi:10.1016/j.materresbull.2017.04.055.

[11] K.Y. You, H.K. Mun, L.L. You, J. Salleh, Z. Abbas, A Small and Slim Coaxial Probe for Single Rice Grain Moisture Sensing, Sensors. 13 (2013) 3652–3663. doi:10.3390/s130303652.

[12] Electronicspecifier, Six techniques de mesure des propriétés diélectriques, (n.d.). http://www.electronicspecifier.fr/test-mesure/six-techniques-de-mesure-des-propri-t-s-di-lectriques (accessed April 20, 2017).

[13] T.W. Athey, M.A. Stuchly, S.S. Stuchly, Measurement of Radio Frequency Permittivity of Biological Tissues with an Open-Ended Coaxial Line: Part I, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 30 (1982) 82–86. doi:10.1109/TMTT.1982.1131021.

[14] A.A. Barba, G. Lamberti, M. d'Amore, D. Acierno, Carbon black/silicone rubber blends as absorbing materials to reduce Electro Magnetic Interferences (EMI), Polymer Bulletin. 57 (2006) 587–593. doi:10.1007/s00289-006-0598-z.

[15] L. Pometcu, Matériaux et formes innovants pour l'atténuation en Hyper Fréquences, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2016.

[16] R.A. Fenner, E.J. Rothwell, L.L. Frasch, A comprehensive analysis of free-space and guided-wave techniques for extracting the permeability and permittivity of materials using reflection-only measurements: EXTRACTION OF MATERIAL PROPERTIES, Radio Science. 47 (2012) n/a-n/a. doi:10.1029/2011RS004755.

3.

MOUSSES EPOXY CHARGEES EN PARTICULES DE CARBONE

Sommaire

1. INTRODUCTION 83

2. ETUDE DE MOUSSES EPOXY CHARGEES EN PARTICULES DE CARBONE 83

2.1. MECANISMES D'ABSORPTION LIES AUX PARTICULES DE CARBONE 83

2.2. PRESENTATION DES CHARGES CARBONEES UTILISEES 85

2.3. PRESENTATION DES ECHANTILLONS 86

2.4. PERMITTIVITE DIELECTRIQUE DES MOUSSES CHARGEES EN PARTICULES DE CARBONE 87

3. PROPRIETES DIELECTRIQUES DE RESINES CHARGEES EN NOIR DE CARBONE 92

3.1. INTRODUCTION 92

3.2. REALISATION DES ECHANTILLONS 93

3.3. COMPARAISON DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE DES MOUSSES ET DES RESINES EPOXY CHARGEES EN NOIR DE CARBONE 93

3.4. COMPARAISON DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES RESINES EPOXY ET RESINES POLYESTER CHARGEES EN NOIR DE CARBONE 95

4. COMPORTEMENT ELECTRIQUE ET DIELECTRIQUE DE LA MOUSSE CHARGEE PENDANT SA FABRICATION 96

4.1. EFFET DU MOUSSAGE SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES 97

4.2. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES RESINES CHARGEES 99

4.2.1. Mesure de la conductivité électrique 99

4.2.2. Effet du franchissement du seuil de percolation sur les propriétés diélectriques 100

4.2.3. Effet de l'ajout du durcisseur sur les propriétés électriques 101

5. CONCLUSION 103

RÉFÉRENCES 105

1. Introduction

Pour ce premier chapitre de résultats, nous allons étudier l'association de la mousse époxy avec des particules de carbone. Comme expliqué dans le chapitre précédent, la mousse époxy présente plusieurs avantages (rigidité, légèreté, possibilité d'intégrer la charge absorbante avant le moussage…) qui ont motivé son utilisation pour réaliser des absorbants. Pour ces premiers travaux, nous lui avons associé le noir de carbone qui est très utilisé dans le commerce pour réaliser des absorbants [1–3] et notamment des absorbants destinés aux chambres anéchoïques [4–6] dans lesquels il est généralement ajouté à une matrice de mousse polyuréthane souple. L'association des particules de carbone avec la mousse époxy a été proposée afin de remédier aux principaux problèmes rencontrés avec la mousse polyuréthane chargée en particules de carbone, et en particulier à leur souplesse et leur inaptitude à maintenir la charge dans les pores de la mousse, comme discuté au chapitre 2. La première étude de ce chapitre est consacrée à la mesure de la permittivité diélectrique de mousses chargées en noir de carbone. Ces matériaux ont été comparés à des mousses chargées en poudre de graphite afin de mettre en évidence les éventuelles différences entre ces deux types de charges. La deuxième étude de ce chapitre porte sur la mesure des propriétés diélectriques de résines de différentes natures (époxy et polyester) en association avec le noir de carbone afin de mettre en évidence une possible interaction matrice/charge. Enfin, la dernière étude de ce chapitre s'intéresse au comportement diélectrique et électrique de la mousse époxy chargée en noir de carbone tout au long de son processus d'élaboration.

2. Etude de mousses époxy chargées en particules de carbone

2.1. Mécanismes d'absorption liés aux particules de carbone

Les particules de carbone (graphite ou noir de carbone) sont des charges très utilisées pour réaliser des absorbants électromagnétiques [2,7,8]. Les pertes diélectriques observées dans des composites réalisés avec ce type de charge proviennent essentiellement des pertes liées à la conductivité électrique des particules mais également des pertes liées aux phénomènes de polarisations et notamment aux interfaces des particules [9].

Le premier mécanisme de pertes est lié à la structure du noir de carbone. En effet, les particules de noir de carbone possèdent une structure particulière dite para-cristallitique : elles sont constituées de couches graphitiques parallèles à leur surface comme schématisé sur la figure 3.1

(a) [10,11]. Ces couches graphitiques résultent de l'hybridation sp^2 du carbone qui présente alors des liaisons π (liaisons doubles) comme montré sur la figure 3.1 (b) [12–14]. Ces liaisons assurent le transport des électrons d'atome en atome et permettent ainsi la bonne conductivité électrique du noir de carbone. Le déplacement des électrons sous l'effet du champ électrique des ondes incidentes s'accompagne de pertes par effet Joule car ces particules possèdent une résistance non nulle [15,16]. La conductivité électrique du carbone serait responsable en majeure partie des pertes diélectriques pour des taux de charge importants (au-dessus du seuil de percolation)[9].

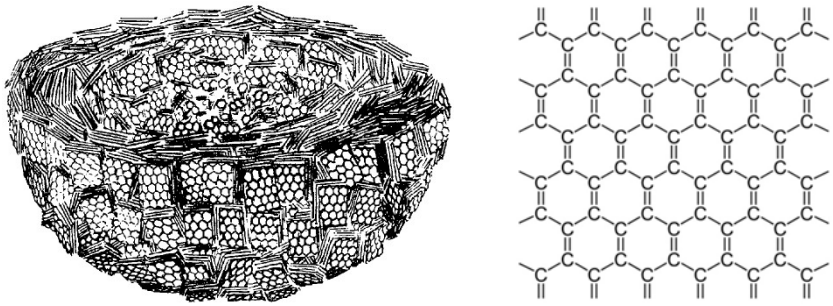


Figure 3.1. (a) Représentation schématique d'une coupe d'une particule de noir de carbone [10] et (b) représentation des simples et doubles liaisons entre les atomes de carbone d'une feuille de graphène

L'autre mécanisme de pertes diélectriques intervient dans le cas où des particules conductrices sont dispersées dans une matrice isolante comme c'est le cas pour nos particules de carbone dispersées dans une matrice de mousse époxy. Ce mécanisme est lié au phénomène de la polarisation interfaciale [9,17–19]. En effet, ce type de polarisation également appelée polarisation de Maxwell-Wagner s'établit dans des milieux hétérogènes où les deux composants n'ont pas la même permittivité ni la même conductivité électrique [9]. A l'interface entre les particules conductrices (ici les particules de carbone) et le milieu diélectrique (la mousse époxy) s'accumulent alors des charges sous l'effet du champ électrique incident [9] comme schématisé sur la figure 3.2. Les dipôles induits ont tendance à s'aligner avec le champ électrique $\vec{E}$ incident mais cette rotation est freinée par des forces de frottement, de rappel ou par l'agitation thermique des atomes et molécules comme expliqué au Chapitre 1 [15]. De l'énergie provenant des ondes incidentes est alors utilisée pour contrer ces différentes forces [15]. De même, l'alignement des dipôles avec le champ électrique n'est pas instantané mais se fait avec un certain retard qui se traduit par un déphasage entre les champs $\vec{D}$ (déplacement électrique, introduit au Chapitre 1) et $\vec{E}$ et donc par des pertes diélectriques [15]. De plus, la relaxation de la polarisation interfaciale est accompagnée de pertes diélectriques [15,20].

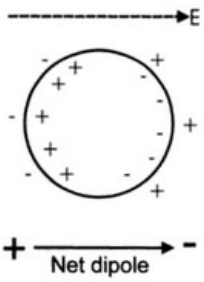


Figure 3.2. Schématisation de la polarisation interfaciale sous l'effet d'un champ électrique [21]

2.2. Présentation des charges carbonées utilisées

Pour cette première étude, nous avons utilisé deux types de carbone caractérisés par des surfaces spécifiques différentes. Le premier est une poudre de noir de carbone (CB pour *Carbon Black*) dont nous avons mesuré la surface spécifique (via la méthode BET appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote sur la poudre) à la valeur de 223 m^2/g ± 5 m^2/g, le second est une poudre de graphite (CG pour *Carbon Graphite*) de surface spécifique mesurée de 10,1 m^2/g ± 0,2 m^2/g. Ces deux poudres de carbone sont des charges conductrices non magnétiques, nous ne nous intéresserons donc qu'à la mesure des propriétés diélectriques des matériaux réalisés avec elles.

La figure 3.3 présente ces deux poudres observées au MEB. Ces différents clichés soulignent les différences structurales entre les deux poudres. Sur la figure 3.3 (a) nous pouvons observer plusieurs agglomérats de noir de carbone de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. En se rapprochant d'un agglomérat comme en figure 3.3 (b), nous remarquons que ceux-ci sont constitués d'agrégats de petites particules individuelles appelées « nodules » dans la littérature ([22] cf. Chapitre 1). La résolution du MEB n'est pas suffisante pour pouvoir observer de plus près ces nodules. Néanmoins, leur taille est estimée entre 15 et 300 nm dans la littérature [22]. Comme le montre la figure 3.3 (c), les particules de graphite CG ont une taille comprise entre 5 et 15 µm et ont un facteur de forme proche de l'unité. Ces particules sont constituées d'un empilement de feuillets eux-mêmes constitués de graphène [23] et cette structure en feuillets se devine sur la figure 3.3 (d).

Ces observations montrent que la poudre de noir de carbone est constituée de particules beaucoup plus petites que celles de la poudre de graphite. Les valeurs des surfaces spécifiques de ces deux poudres viennent corroborer ces observations. La surface spécifique du noir de carbone CB est en effet environ 20 fois plus importante que celle de la poudre de graphite CG. La différence de surface spécifique traduit le fait que le noir de carbone possède une structure plus fine et donc une plus grande surface d'interaction que la poudre de graphite.

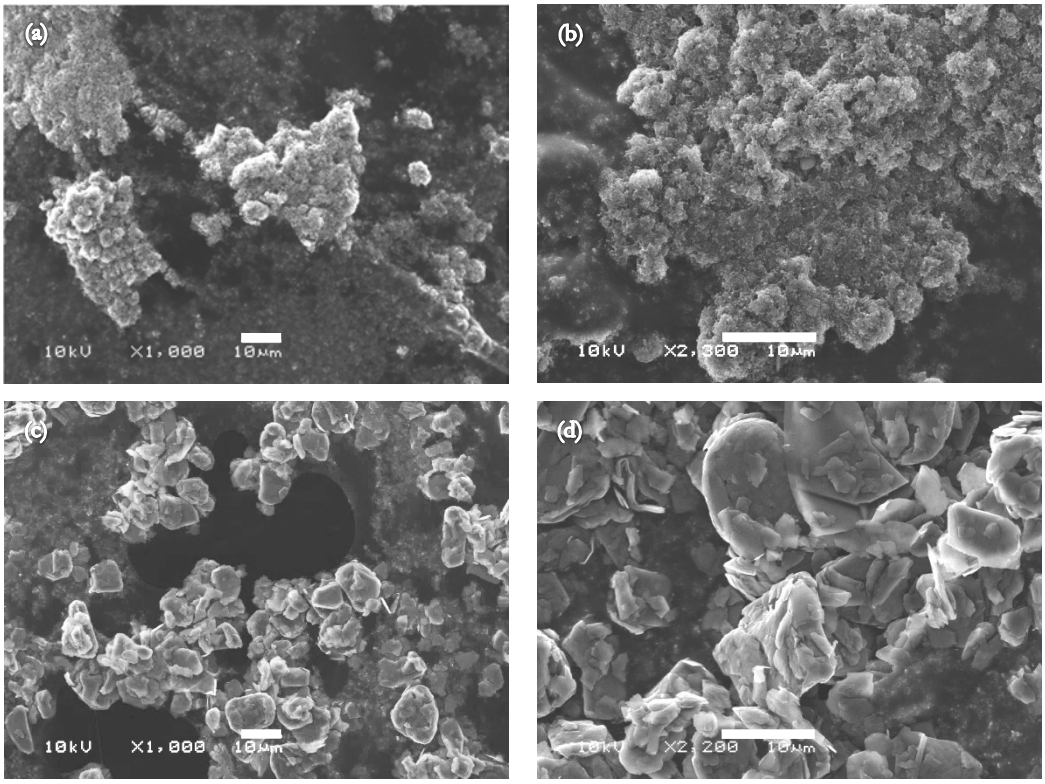


Figure 3.3. Clichés MEB de la poudre de noir de carbone (a) et (b) et de la poudre de graphite (c) et (d)

2.3. Présentation des échantillons

Pour réaliser les mousses chargées en particules de carbone, une certaine quantité de poudre de graphite ou de noir de carbone (CG ou CB) est mélangée à 10 g de résine époxy PB170. 3,6 g de durcisseur sont ensuite ajoutés selon le protocole détaillé au Chapitre 2. La table 3.1 présente les différentes proportions utilisées pour réaliser les échantillons. Un échantillon non chargé est également réalisé en combinant 10 g de résine à 3,6 g de durcisseur.

Taux de charge massique	Masse résine	Masse durcisseur	Masse de CG ou de CB
0,1%wt	10 g	3,6 g	0,014 g
0,5%wt	10 g	3,6 g	0,068 g
0,9%wt	10 g	3,6 g	0,126 g
2,2%wt	10 g	3,6 g	0,310 g
3,6%wt	10 g	3,6 g	0,505 g
5%wt	10 g	3,6 g	0,716 g
7%wt	10 g	3,6 g	1,024 g

Table 3.1. Détails des échantillons de mousses chargées en carbone graphite CG et en noir de carbone CB

Durant l'élaboration des échantillons, nous avons remarqué qu'il n'est pas possible de charger la mousse en noir de carbone CB au-delà de 7 %wt. En effet, au-delà de ce taux de charge, le

mélange est tellement visqueux qu'une partie du noir de carbone ne peut plus être intégrée à la résine. De plus, la masse volumique de l'échantillon obtenu est supérieure à 170 kg/m^3 car le moussage est perturbé par la trop grande quantité de charge.

Une partie des échantillons réalisés est présentée sur la figure 3.4. D'après cette figure, nous remarquons que, à taux de charge identique, les mousses chargées avec le noir de carbone CB sont plus foncées que les mousses chargées avec le carbone graphite CG. Ceci s'explique par la différence de surface spécifique entre les deux poudres. Plus la surface spécifique est élevée, plus les particules peuvent interagir avec la lumière et donc plus elles sont susceptibles de l'absorber [24,25].

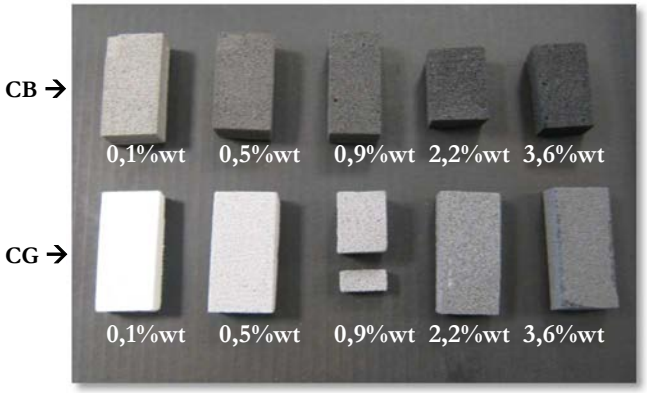


Figure 3.4. Mousses chargées avec différents taux de charge en CB et en CG

2.4. Permittivité diélectrique des mousses chargées en particules de carbone

Les mousses chargées ainsi réalisées sont découpées et poncées afin de présenter une surface plane. La permittivité réelle ε' et les pertes diélectriques tan δ des échantillons chargés entre 0 %wt et 7 %wt sont mesurées entre 500 MHz et 18 GHz à l'aide d'une sonde coaxiale. La moyenne des 8 mesures réalisées pour chaque échantillon est présentée en figure 3.5 pour les échantillons réalisés avec le noir de carbone et en figure 3.6 pour les échantillons réalisés avec la poudre de graphite.

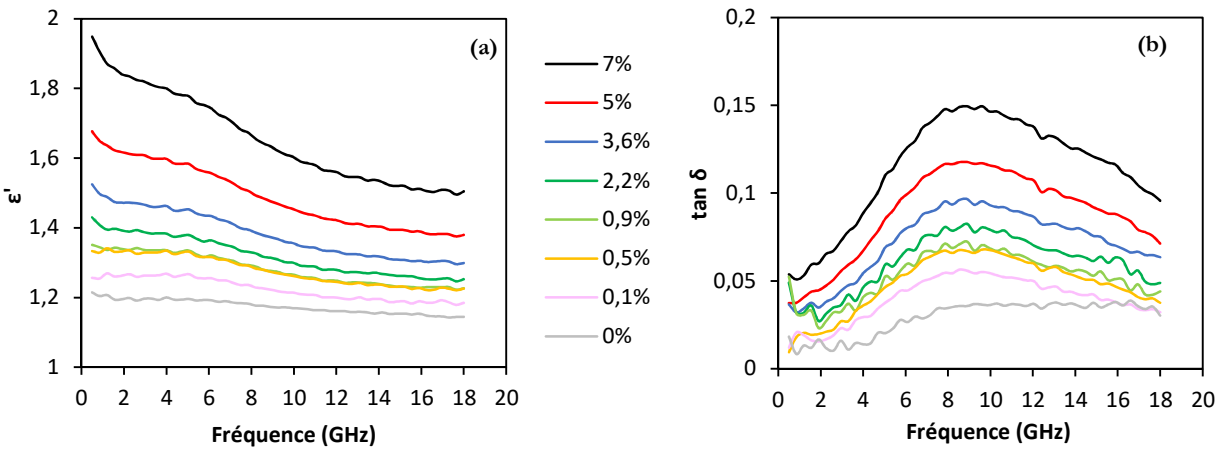


Figure 3.5. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) mesurées pour les échantillons chargés avec différents pourcentages massiques en noir de carbone CB

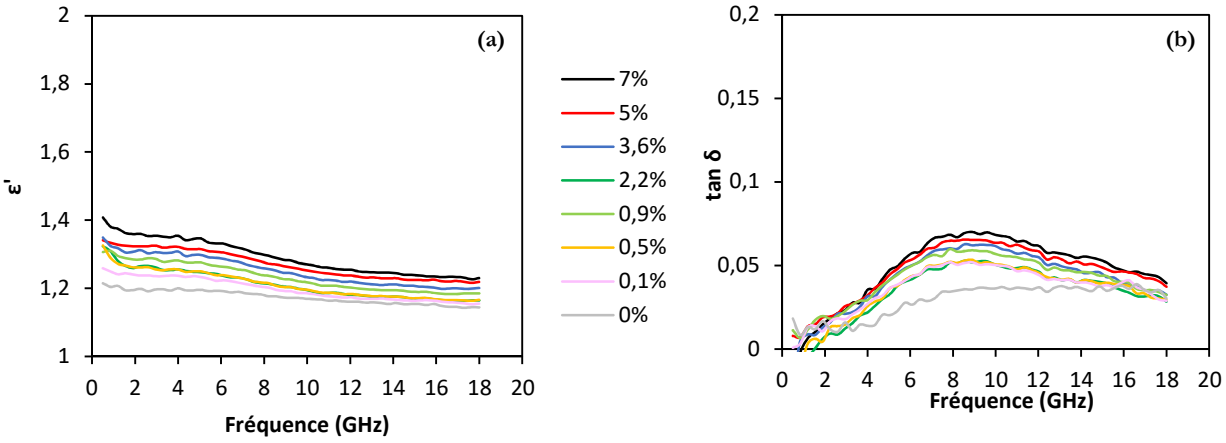


Figure 3.6. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) mesurées pour les échantillons chargés avec différents pourcentages massiques en poudre de graphite CG

Pour les échantillons réalisés avec le CB ou le CG, nous observons en premier lieu que la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques augmentent avec le taux de charge en carbone. La figure 3.7 présente les valeurs de ε' et tan δ, à 8,2 GHz, des échantillons en fonction de leur taux de charge en carbone. Nous mettons ainsi en évidence une augmentation quasi-linéaire de ces deux grandeurs avec le taux de charge. Cette même évolution a été rapportée par Chin *et al* dans le cas de composites à base de polyester chargés avec du noir de carbone [26]. Ce comportement peut s'expliquer simplement par la loi des mélanges introduite au Chapitre 1 qui montre que la permittivité effective d'un composite augmente avec la fraction volumique des charges dans le composite [27].

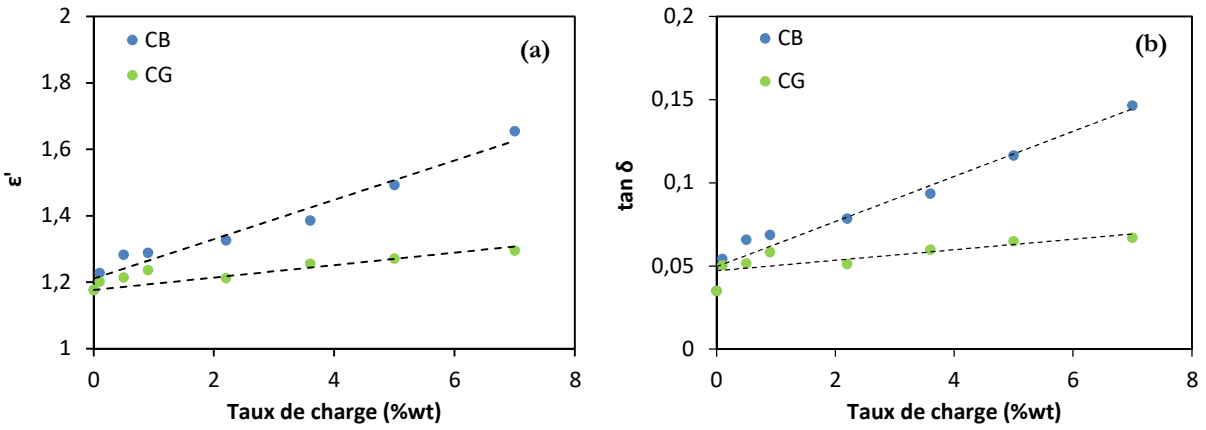


Figure 3.7. Evolution à 8,2 GHz de la permittivité réelle ε' (a) et des pertes tan δ (b) des mousses chargées en carbone graphite CG et en noir de carbone CB en fonction du taux de charge, à 8,2 GHz

La figure 3.7 montre aussi que les mousses chargées en noir de carbone CB ont des permittivités réelles ε' et des pertes tan δ plus élevées que les mousses chargées en noir de carbone CG. Par exemple, pour un taux de charge de 7%, à 8,2 GHz on mesure pour la mousse chargée en CB ε' = 1,66 et tan δ = 0,15 tandis qu'on mesure pour la mousse chargée en CG ε' = 1,30 et tan δ = 0,07. Cet écart peut s'expliquer par la différence de nature des charges (noir de carbone et graphite) mais il peut aussi s'expliquer par la différence de surface spécifique entre les deux poudres de carbone. En effet, il a déjà été rapporté que la permittivité complexe augmente avec la surface spécifique du noir de carbone [8,28]. D'après Al-Hartomy *et al* [28], les composites contenant les charges de plus grande surface spécifique permettront un plus grand nombre d'interactions particules-particules (car les particules sont plus petites) mais également plus d'interactions particules-matrice. Ceci s'explique par le fait que les particules de plus grande surface spécifique peuvent créer plus facilement des chemins de conduction à l'intérieur de la matrice, résultant alors en une conductivité électrique plus importante que pour les particules de plus petite surface spécifique [17,29] ce qui aboutit à de plus grandes pertes diélectriques d'après l'équation 3.1 [30]:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'} \qquad (3.1)$$

avec :

σ : conductivité électrique causée par le déplacement des charges libres (électrons) ainsi que par le courant de déplacement des dipôles électriques induits par les phénomènes de polarisation [31].

f : fréquence considérée

ε_0 : permittivité diélectrique du vide

ε' : permittivité réelle relative du matériau

Par ailleurs, les interactions particules-matrice étant plus importantes pour les particules de plus grande surface spécifique [28], davantage de phénomènes de polarisation interfaciale (et de relaxation de polarisation associée) peuvent s'établir au sein de ces composites [9] ce qui explique aussi leurs plus grandes pertes diélectriques.

Confrontons maintenant nos résultats à ceux obtenus dans la littérature, et pour cela traçons plutôt en figure 3.8.(b) la partie imaginaire de la permittivité diélectrique *ε''* (qui est plus souvent reportée que *tan δ*) pour les échantillons chargés avec différents pourcentages en noir de carbone CB.

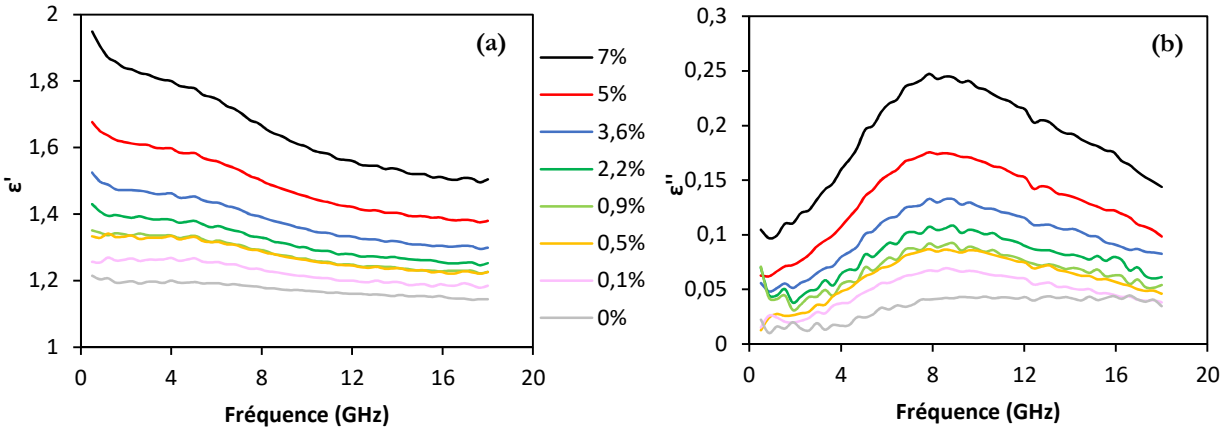


Figure 3.8. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) des échantillons chargés avec différents pourcentages massiques en noir de carbone CB

Sur la figure 3.8 (a), lorsque la fréquence augmente, nous observons une diminution de la permittivité réelle ε' des mousses chargées. Le comportement décroissant de la permittivité réelle en fonction de la fréquence est typique des charges carbonées [8], il est également retrouvé dans la littérature pour des composites de résine époxy chargés en noir de carbone [32] ou encore pour des composites de silicone chargés en noir de carbone comme présenté en figure 3.9 (mesure à la sonde coaxiale [1]). Concernant la permittivité imaginaire de la figure 3.8 (b), nous observons d'abord une augmentation progressive de ε" jusqu'à obtenir un maximum à la fréquence de 8 GHz puis nous observons une diminution de ε". Ce comportement est très différent de celui retrouvé dans la littérature [1,8,32]. Par exemple, la figure 3.9 montre une forte décroissance de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence [1]. En plus de l'allure de ε" qui est très différente, nous pouvons noter que les valeurs de ε' et ε" obtenues pour nos matériaux sont bien plus faibles que celles présentées en figure 3.9 pour des pourcentages massique équivalents à ceux de nos échantillons. Cette différence vient en partie du fait que les matériaux de la figure 3.9 sont des résines, elles ne comportent pas de bulles d'air comme pour nos mousses ce qui explique que ε'>>1.

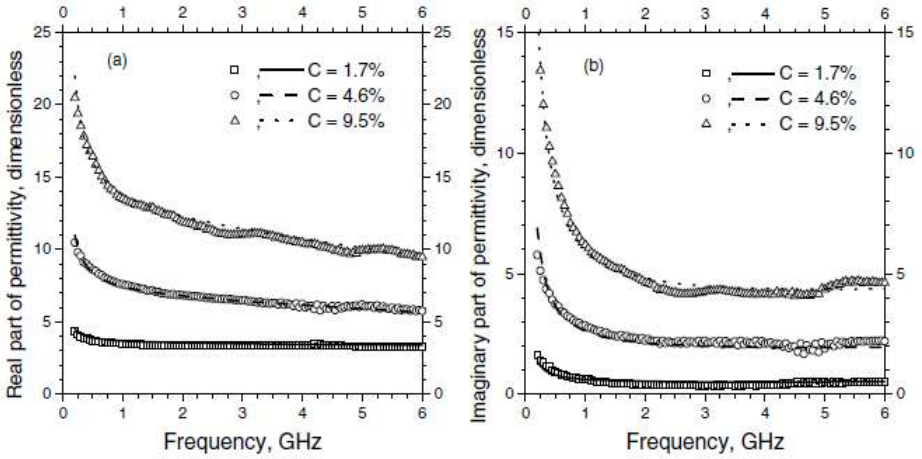


Figure 3.9. Permittivités réelle (a) et imaginaire (b) de composites à base de silicone chargés avec différents pourcentages massiques en noir de carbone [1]

Nous avons par ailleurs mesuré la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques d'un absorbant pyramidal fourni par Siepel [4]. Ces valeurs sont présentées en figure 3.10 où sont également tracées les valeurs pour notre mousse chargée avec 7 %wt de noir de carbone CB qui est la mousse ayant montré les plus fortes pertes diélectriques (cf. figures 3.5 et 3.6). La mousse chargée avec 7 %wt de noir de carbone présente des pertes maximales de 0,15 à 8,2 GHz ce qui est très en dessous de ce qui est mesuré pour l'absorbant du commerce. D'après la figure 3.10.(b), notre échantillon n'est pas assez chargé pour obtenir des pertes diélectriques satisfaisantes. Il n'est malheureusement pas possible de charger davantage nos mousses, car au-delà de 7 %wt, le mélange sature en carbone et ne mousse plus correctement.

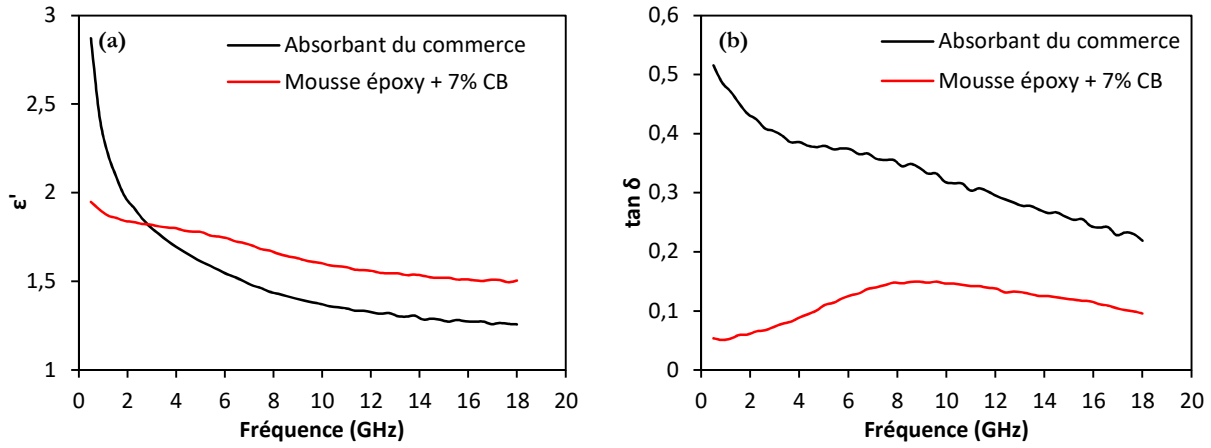


Figure 3.10. Permittivité diélectrique (a) et pertes diélectriques (b) d'un absorbant du commerce et de la mousse époxy chargée avec 7 %wt de noir de carbone CB

En dehors du taux de charge en carbone qui peut être insuffisant pour obtenir des pertes diélectriques satisfaisantes, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses qui pourraient expliquer

les faibles pertes diélectriques obtenues pour nos mousses chargées en particules de carbone en comparaison avec celles de l'absorbant du commerce :

Hypothèse n°1 : une réaction chimique entre le noir de carbone et l'un des composants de la mousse époxy (résine et/ou durcisseur) pourrait avoir lieu et pourrait aboutir à la détérioration des particules carbonées au sein du matériau. Il pourrait alors y avoir une incompatibilité entre l'époxy et le noir de carbone pour des applications d'absorption en hyperfréquences.

Hypothèse n°2 : la méthode d'élaboration de nos mousses chargées en particules de carbone est très différente de celle utilisée pour réaliser les absorbants du commerce. Pour l'élaboration de ces dernières, le carbone est ajouté après le moussage. Dans notre cas, l'étape de moussage se déroule après l'ajout de la charge, nous chercherons donc à observer l'effet du moussage sur les propriétés diélectriques de nos matériaux.

Hypothèse n°3 : dans certaines études, il a été montré que le comportement des pertes diélectriques d'un matériau est influencé au voisinage de la percolation (limite isolant/conducteur) [33–40]. Peut-être est-ce également le cas dans nos matériaux dont le taux de charge peut se situer au niveau du seuil de percolation.

Dans la suite de ce chapitre, des études complémentaires sont menées pour tester ces différentes hypothèses. Pour ces études, nous utiliserons uniquement le noir de carbone CB et nous laissons de côté la poudre de graphite qui a montré des propriétés diélectriques moins intéressantes car plus faibles.

3. Propriétés diélectriques de résines chargées en noir de carbone

3.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés diélectriques de résines chargées en noir de carbone. Par le terme « résine » nous désignerons des matériaux qui ne se trouvent pas sous la forme de mousses. Afin de corréler l'effet de la structure alvéolaire d'une mousse sur les propriétés diélectriques de nos matériaux, nous avons réalisé des échantillons de résine époxy chargés en noir de carbone. Par ailleurs, afin de tester l'hypothèse d'une incompatibilité chimique entre la résine époxy et le noir de carbone, nous avons réalisé des échantillons combinant les particules de noir de carbone à une résine d'une autre nature chimique que l'époxy. Notre choix s'est alors porté sur la résine polyester que nous avions à disposition au laboratoire.

3.2. Réalisation des échantillons

Les échantillons sont réalisés en ajoutant différents pourcentages massiques en noir de carbone aux différentes résines. Les différents composants des résines sont mélangés avant l'intégration du carbone. Les mélanges obtenus sont ensuite moulés dans des empreintes et laissés à polymériser à température ambiante pendant 24 heures avant d'être caractérisées. Les résines utilisées sont : la résine époxy IP de chez PRESI ainsi qu'une résine polyester pour infusion. Le détail des échantillons réalisés est présenté dans les tableaux 3.2 et 3.3. Les pourcentages massiques choisis correspondent, en partie, à ceux utilisés pour réaliser les mousses époxy chargées en noir de carbone.

Echantillon	masse résine	masse catalyseur	masse noir de carbone
0 %	20 g	2 g	0 g
0,9 %	20 g	2 g	0,20 g
2,2 %	20 g	2 g	0,50 g
5 %	20 g	2 g	1,16 g
7 %	20 g	2 g	1,66 g

Table 3.2. Proportions utilisées pour réaliser les résines époxy chargées en noir de carbone ; photo d'un composite non chargé (gauche) et chargé (droite)

Echantillon	masse résine	masse catalyseur	masse noir de carbone
0 %	20 g	0,4 g	0 g
0,9 %	20 g	0,4 g	0,19 g
2,2 %	20 g	0,4 g	0,47 g
5 %	20 g	0,4 g	1,07 g
7 %	20 g	0,4 g	1,54 g

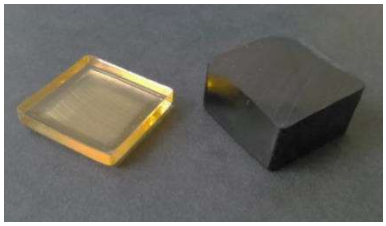


Table 3.3. Proportions utilisées pour réaliser les résines polyester chargées en noir de carbone ; photo d'un composite non chargé (gauche) et chargé (droite)

Un polissage de ces échantillons est effectué afin que ces derniers présentent une surface plane et exempte d'aspérités qui pourraient introduire un gap d'air lors de la mesure avec la sonde coaxiale. Des disques de carbure de silicium de granulométries allant de P320 (46 µm) à P4000 (5 µm) [41] ont été utilisés pour le polissage de ces échantillons.

3.3. Comparaison de la permittivité diélectrique des mousses et des résines époxy chargées en noir de carbone

La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques des échantillons de résine époxy, mesurées au moyen de la sonde coaxiale, sont présentées sur la figure 3.11 ; en figure 3.12 sont rappelées

les valeurs obtenues pour les mousses époxy chargées avec les mêmes pourcentages massiques de noir de carbone.

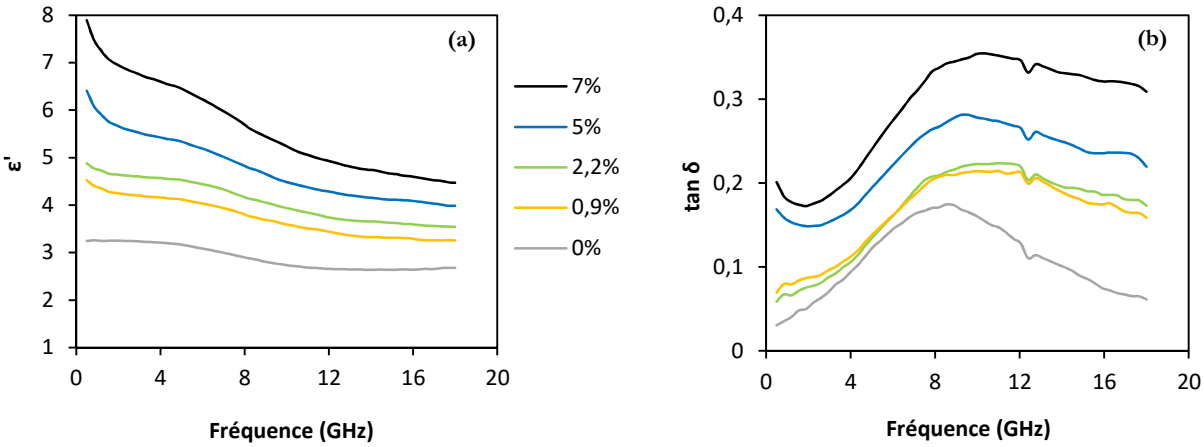


Figure 3.11. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des résines époxy chargées en noir de carbone CB pour différents taux de charge

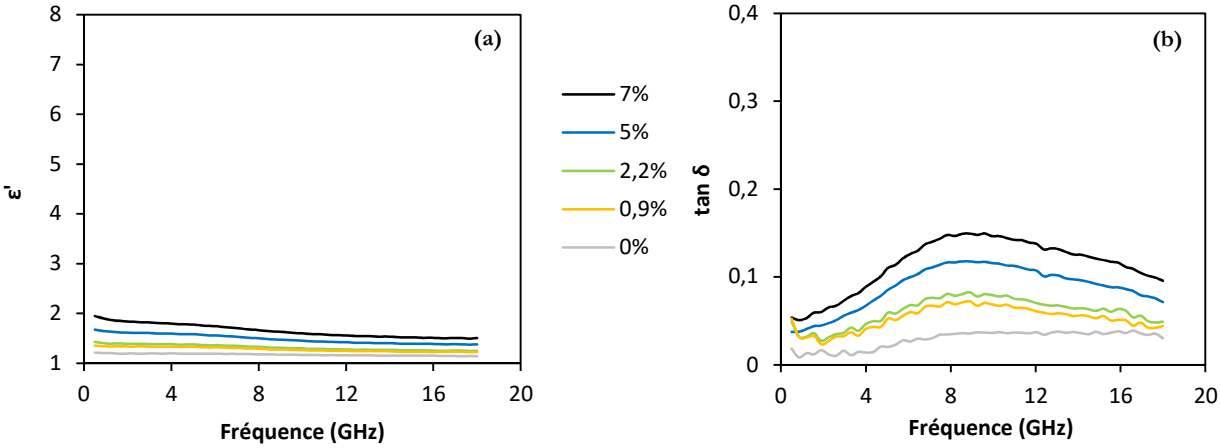


Figure 3.12. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) mesurées pour les mousses chargées avec différents pourcentages massiques en noir de carbone

Concernant la structure des composites à base d'époxy (résine vs. mousse), on observe de plus fortes pertes dans le cas des résines chargées en CB que dans le cas des mousses chargées en CB (à taux de charge égal). Ceci s'explique par la différence de densité des deux matériaux, la mousse contenant en effet une moyenne de 80 % d'air (en volume) [42]. Le calcul des pertes effectives pour la mousse (5 % CB) à partir des pertes mesurées pour la résine époxy chargée avec 5 % de CB donne à 8,2 GHz avec la loi des mélanges (équation 1.16, Chapitre 1) et en considérant tan δ_{air}=0 :

$$\tan \delta_{eff} = 20\% * 0{,}34 + 80\% * 0 \approx 0{,}07 \quad (3.2)$$

Cette valeur empirique se rapproche de 0,12, valeur mesurée pour la mousse chargée avec 5 %wt de carbone CB à 8,2 GHz.

Les propriétés diélectriques élevées observées dans le cas des résines époxy chargées par rapport aux mousses époxy chargées proviendraient donc essentiellement de la différence de densité entre les deux types de matrice. Nous chercherons à confirmer cette observation dans la suite de notre étude en effectuant des mesures pendant le moussage de l'époxy.

3.4. Comparaison des propriétés diélectriques des résines époxy et résines polyester chargées en noir de carbone

Nous allons maintenant chercher à observer si la nature chimique de la matrice peut jouer un rôle sur les propriétés diélectriques des composites chargés en noir de carbone. Pour cela, nous allons comparer les résines époxy chargées (rappelées en figure 3.13) avec les résines polyester chargées (figure 3.14).

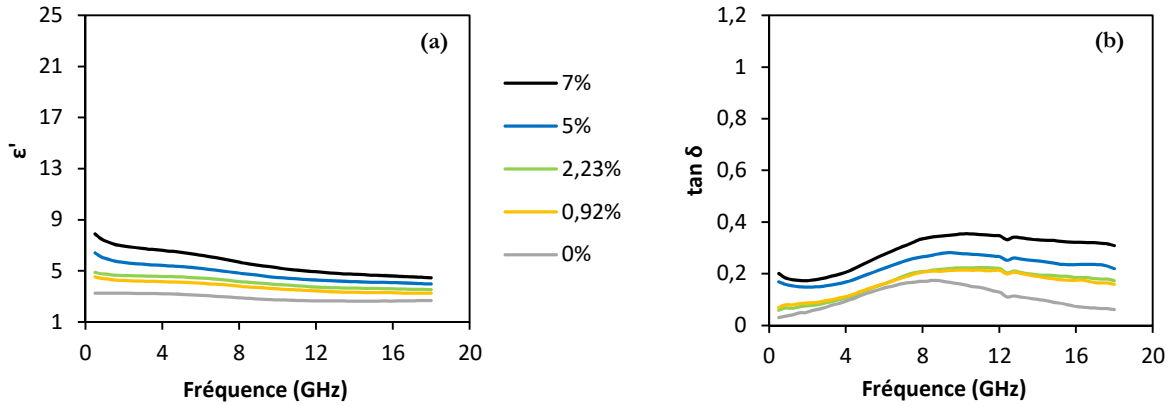


Figure 3.13. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des résines époxy chargées en noir de carbone CB pour différents taux de charge

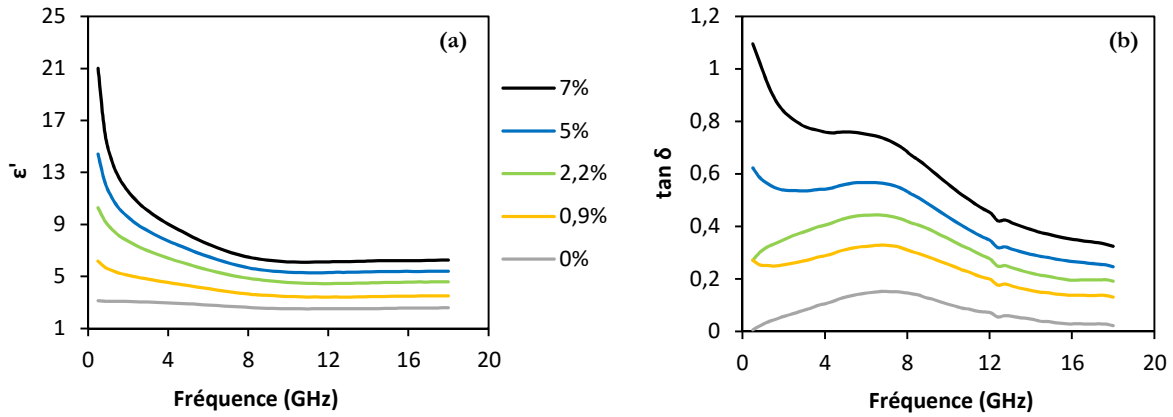


Figure 3.14. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des résines polyester chargées en noir de carbone CB pour différents taux de charge

Nous pouvons remarquer en premier lieu que les résines non chargées (0 %wt) montrent des propriétés similaires : par exemple, à 8,2 GHz, ε' = 2,9 et tan δ = 0,17 et ε' = 2,6 et tan δ = 0,14 sont obtenues pour les résines époxy et polyester respectivement.

Pour les deux types de résine, quand le pourcentage de carbone augmente, à la fois la permittivité réelle et les pertes augmentent. Toutefois, cette augmentation n'est pas identique pour les deux résines : de plus importantes propriétés diélectriques sont en effet observées pour les échantillons réalisés avec la résine polyester. Par exemple, à 8,2 GHz et pour un taux de charge de 7 %wt, tan δ = 0,34 et tan δ = 0,67 pour les résines époxy et polyester respectivement. Cette différence est d'autant plus marquée que la fréquence diminue. En effet, à 1 GHz et toujours pour le taux de charge de 7 %wt, tan δ = 0,16 et tan δ = 1,02 sont mesurés pour les résines époxy et polyester respectivement. Ces observations montrent clairement le rôle de la nature de la matrice sur les propriétés diélectriques de composites. La différence des propriétés diélectriques pourraient traduire une réaction chimique qui aurait lieu entre l'un des composants de la résine époxy et des particules de carbone.

Les durcisseurs utilisés dans cette étude pour faire polymériser la mousse époxy ou la résine époxy (le Diaminodicyclohexylmethane Polypropylene Triamine et le Diazaoctane Diamine – Diazaoctanethylene Diamine respectivement [42]) sont caractérisés par de nombreux groupes fonctionnels contenant de l'azote. Plusieurs études ont mis en évidence la réactivité de groupes azotés avec les liaisons π de la surface du noir de carbone [43,44].

Pour aller plus loin, nous cherchons à présent à mettre clairement en évidence l'impact du durcisseur sur les propriétés diélectriques et électriques des mousses époxy chargées en noir de carbone.

4. Comportement électrique et diélectrique de la mousse chargée pendant sa fabrication

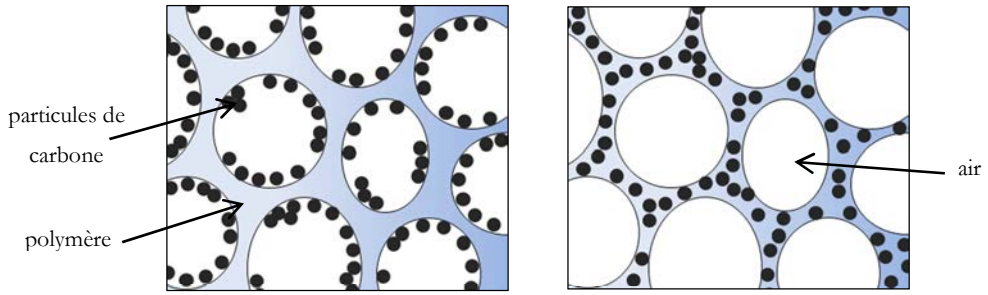
Dans cette partie, nous allons étudier le comportement diélectrique et électrique de la mousse chargée au cours de son élaboration, c'est-à-dire avant et après l'ajout du durcisseur afin de mettre en évidence l'éventuel impact de ce dernier sur les propriétés mesurées. A partir de l'étude de la conductivité électrique de la résine époxy en fonction du taux de charge en noir de carbone,

nous allons également observer l'effet du franchissement du seuil de percolation sur les propriétés diélectriques de nos matériaux.

4.1. Effet du moussage sur les propriétés diélectriques

La méthode d'élaboration de nos mousses chargées diffère totalement de celle des mousses absorbantes actuellement utilisées dans les chambres anéchoïques [4]. La figure 3.15 schématise la répartition des charges carbonées dans le cas des absorbants commerciaux à base de polyuréthane et dans le cas des mousses époxy. Dans les absorbants du commerce, la charge est ajoutée après la fabrication de la mousse polyuréthane. Elle se trouve donc dans les pores de cette mousse comme schématisé en figure 3.15 (a). Dans le cas des mousses époxy chargées en particules de carbone, ces dernières sont mélangées directement à la résine, elles se trouvent donc dans les parois des pores de la mousse comme schématisé en figure 3.15 (b). Les particules de carbone conductrices sont alors enrobées de résine électriquement isolante ce qui peut résulter en une conductivité électrique plus faible pour le composite. Sachant que les pertes diélectriques de nos mousses sont liées à leur conductivité électrique [30], on peut donc facilement imaginer que ce mode de fabrication peut induire de plus faibles pertes diélectriques.

Par ailleurs, dans le cas des mousses polyuréthane, les pores étant ouverts pour permettre l'imprégnation de la charge jusque dans le cœur de la mousse, le chemin de conduction s'établit automatiquement. De plus, il n'est pas perturbé par les éventuelles réactions chimiques qui peuvent se produire pendant le moussage du polyuréthane puisque celui-ci est effectué avant l'ajout du carbone.



(a) **(b)**

Figure 3.15. Schématisation de la position des charges carbonées (a) dans les absorbants commerciaux à base de polyuréthane et (b) dans nos mousses époxy

Observons maintenant l'effet du moussage sur les propriétés diélectriques des mousses chargées en noir de carbone.

La figure 3.16 présente à 8,2 GHz les propriétés diélectriques d'une mousse époxy chargée avec 7 %wt de noir de carbone en fonction du temps après l'ajout du durcisseur. Le premier point sur les différents graphiques à t = 0 s correspond au mélange résine avec le carbone avant l'ajout du durcisseur. Entre t = 0 s et t = 120 s, nous mélangeons le durcisseur avec la résine chargée en carbone et nous mettons en place la sonde coaxiale dans le mélange. A partir de t = 120 s, nous mesurons les propriétés diélectriques de la mousse en train de se former. La sonde coaxiale n'est pas déplacée lors de cette mesure. La figure 3.16 montre la diminution de la permittivité réelle ε' et des pertes diélectriques tan δ au fur et à mesure que le volume de la mousse augmente. Pendant le moussage, de nombreuses bulles d'air se forment et font diminuer la permittivité réelle et les pertes diélectriques du mélange. Ce comportement est normal et est vérifié par la loi des mélanges, en considérant des inclusions d'air de permittivité ε' = 1 et de pertes tan δ ≈ 0 dans une matrice de résine + durcisseur + particules de noir de carbone. La diminution abrupte observée entre le point à t = 0 s (avant durcisseur) et t = 120 s correspond en partie à l'effet de dilution apporté par le durcisseur qui est ajouté en quantité importante (3,6 g de durcisseur pour 10 g de résine) mais ne peut pas seulement être due qu'à cette dilution. Cette diminution abrupte peut également être due à une réaction entre le durcisseur et les particules de carbone.

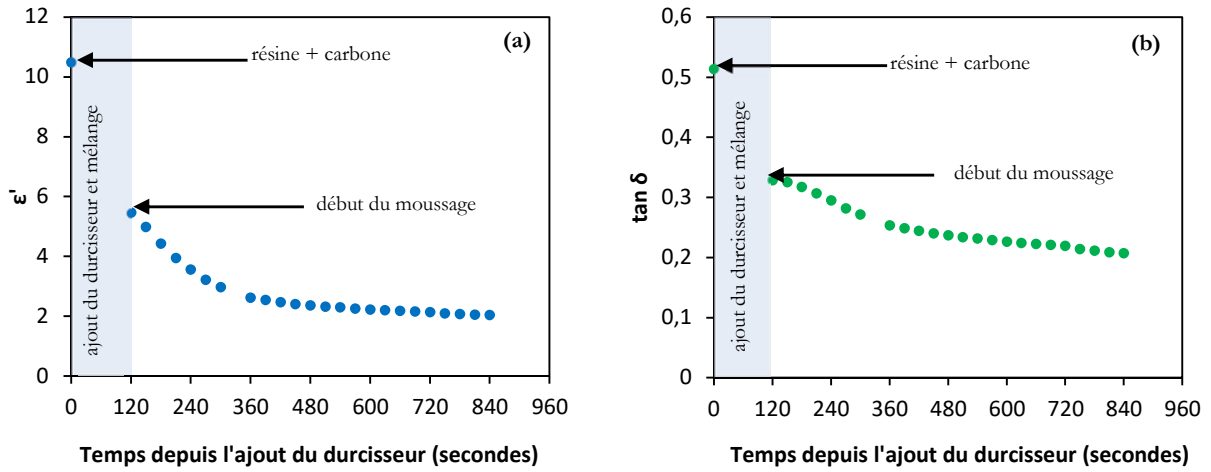


Figure 3.16. Evolution à 8,2 GHz de (a) la permittivité réelle et (b) des pertes diélectriques d'une mousse époxy chargée avec 7 %wt en noir de carbone à partir de l'ajout du durcisseur à t = 0 s.

La figure 3.17 montre la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques du mélange de la résine et du carbone entre 500 MHz et 18 GHz à t = 0 s (sans durcisseur), à t = 120 s (2 min) et à t = 840 s (14 min). Cette figure montre clairement un changement d'allure de la courbe des pertes diélectriques à partir du moment où le durcisseur est ajouté. Ce changement d'allure pourrait lui aussi témoigner d'une action du durcisseur sur la surface des particules de carbone. Afin de

vérifier cette hypothèse, nous allons observer le comportement électrique des mousses avant et après l'ajout du durcisseur.

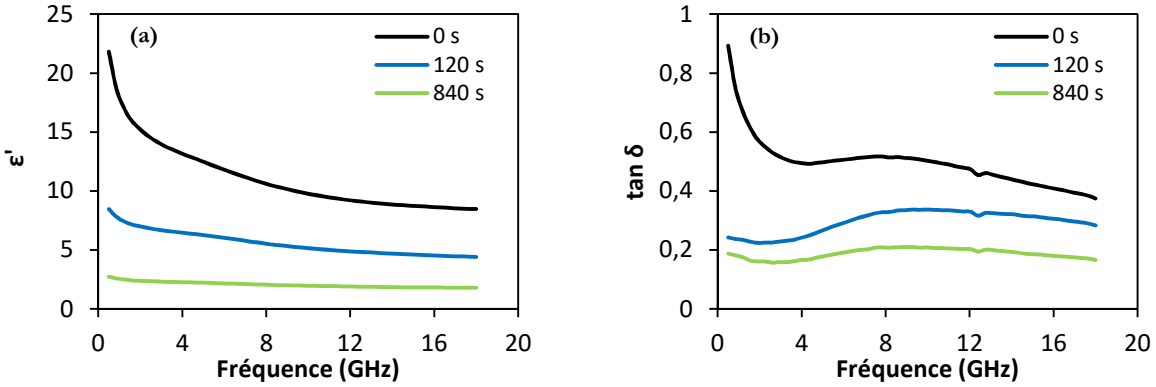


Figure 3.17. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des résines entre 500 MHz et 18 GHz à t=0 s (sans durcisseur), à t=120 s (2 min) et à t=840 s (14 min).

4.2. Etude des propriétés électriques des résines chargées

4.2.1. Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique sont réalisées sur le mélange résine + noir de carbone avant l'addition du durcisseur et deux minutes après (le mélange est liquide dans les deux cas). La conductivité est obtenue à partir de la mesure de la résistance *R* du mélange entre deux plaques de cuivre (de surface S = 15 x 26 mm²) séparées par 3 mm de PVC (cf. figure 3.18) via un multimètre DC 2000-scan Keithley. La conductivité du mélange est ensuite déduite de cette résistance selon les équations :

$$\rho = R * \frac{S}{e} \quad (3.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.4)$$

avec :

ρ : la résistivité du mélange

S : la surface des plaques de cuivre en contact avec le mélange

e : l'espace entre les deux plaques de cuivre

La figure 3.18 montre le schéma de la cellule de mesure utilisée ainsi qu'une photo qui montre cette dernière plongée dans un bécher contenant de l'eau distillée.

(b)

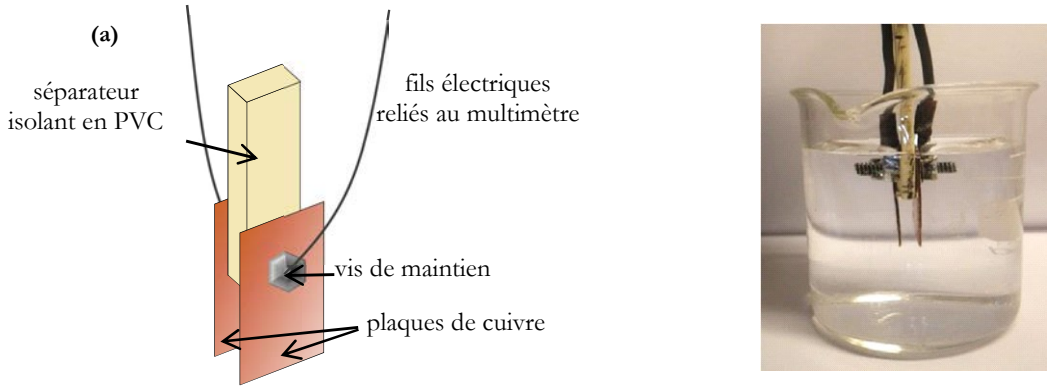


Figure 3.18. (a) Schématisation de la méthode de caractérisation de la conductivité électrique et (b) cellule plongée dans un bécher rempli d'eau distillée

4.2.2. Effet du franchissement du seuil de percolation sur les propriétés diélectriques

Nous allons maintenant tester l'impact du franchissement du seuil de percolation sur les propriétés diélectriques des résines chargées en noir de carbone (sans durcisseur). Le seuil de percolation V_c est la valeur critique où le taux de particules conductrices V est suffisamment élevé pour établir un réseau de conduction au sein d'une matrice isolante, il s'agit d'une transition isolant/conducteur. En d'autres termes, lorsque les particules conductrices sont ajoutées à la matrice isolante, les agrégats qu'elles forment grossissent jusqu'à former un chemin conducteur à travers le matériau résultant en une augmentation de la conductivité (figure 3.19). Ce type de comportement a déjà été largement observé dans le cas de matrices chargées avec des particules carbonées [45,46].

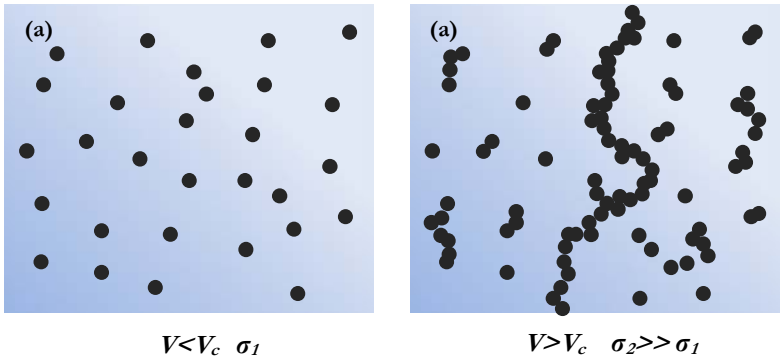


Figure 3.19. Schématisation d'un composite (a) avant et (b) après franchissement du seuil de percolation

De nombreuses études se sont déjà intéressées à l'étude des propriétés diélectriques lorsque la percolation est atteinte et des comportements différents ont pu être observés (augmentation ou diminution des pertes et de la permittivité réelle) [33–40].

La figure 3.20 montre la mesure de la conductivité électrique du mélange de la résine avec différents taux de charge en noir de carbone (résine PB170 liquide, sans durcisseur) ainsi que la

mesure de la permittivité réelle et des pertes diélectriques de ces mêmes mélanges à 18 GHz. D'après cette figure, le seuil de percolation est situé aux alentours de 1,2 %wt, c'est le point d'abscisse par lequel passe l'asymptote verticale de la courbe de la conductivité en fonction du taux de charge.

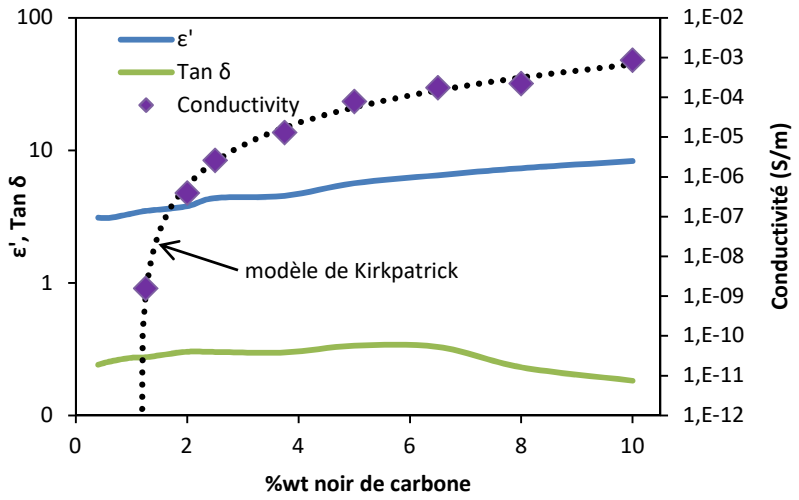


Figure 3.20. Evolution de la conductivité électrique, de la permittivité réelle et des pertes diélectriques de la résine époxy chargée avec différents pourcentages en noir de carbone CB à 18 GHz

La conductivité des échantillons en fonction du pourcentage de noir de carbone suit le modèle de Kirkpatrick [47] qui s'écrit de la façon suivante :

$$\sigma(V) = \sigma_0 \times (V_C - V)^t \quad (3.5)$$

avec σ : la conductivité du mélange, σ_0 une constante, V_C le volume critique de la charge (seuil de percolation), V le taux de charge et t un exposant critique.

La courbe en pointillés sur la figure 3.20 est obtenue à partir du modèle de Kirkpatrick en utilisant les paramètres suivants : $\sigma_0 = 10^{-6}$ S/m, t=2,99 et V_C=1,149. La dernière valeur est proche de celle mesurée expérimentalement (1,2 %wt) et l'ensemble de ces paramètres est en accord avec ceux habituellement trouvés dans la littérature [48].

D'après la figure 3.20, la partie réelle de la permittivité augmente lentement et de façon linéaire avec le taux de charge tandis que les pertes tan δ varient très peu au voisinage du seuil de percolation. Le même constat a été réalisé pour toutes les fréquences mesurées (entre 500 MHz et 18 GHz). Les propriétés diélectriques en hautes fréquences semblent donc, dans notre cas, indépendantes de la percolation des particules de noir de carbone.

4.2.3. Effet de l'ajout du durcisseur sur les propriétés électriques

La Figure 3.21 montre la mesure de la conductivité du mélange de la résine avec la charge avant et après l'ajout du durcisseur pour différents taux de charge. Avec l'ajout du durcisseur (3,6 g pour 10 g de résine), le taux de charge du mélange a diminué puisqu'une dilution a été effectuée. Le taux de charge a donc été recalculé après l'ajout du durcisseur. Pour faciliter la compréhension de la figure, des flèches relient le même échantillon avant et après que le durcisseur lui ait été ajouté. En outre, au bout de 2 minutes, la mousse n'a pas encore eu le temps de commencer à se former et les quelques bulles qui auraient déjà pu se former ont été cassées en mélangeant la résine avant de réaliser la mesure. La conductivité des trois plus faibles pourcentages n'a pas pu être mesurée après l'ajout du durcisseur car elle se situe en dessous de la limite de détection du multimètre.

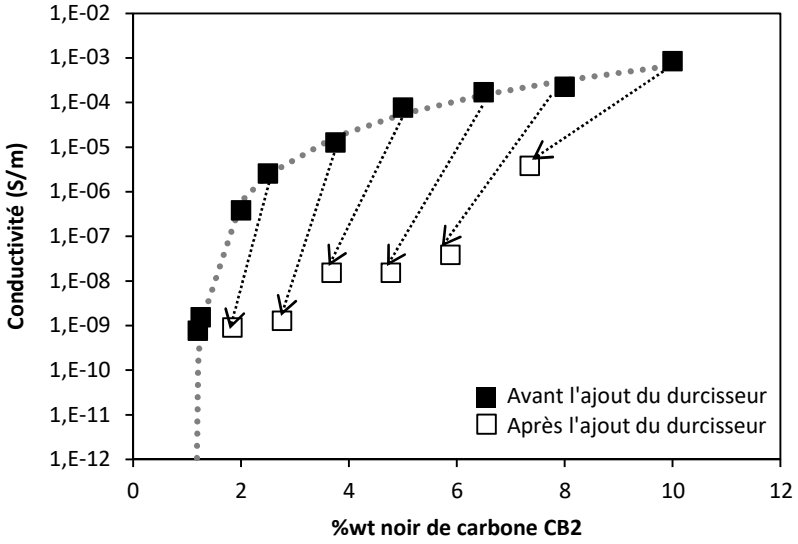


Figure 3.21. Evolution de la conductivité électrique du mélange époxy-noir de carbone en fonction du taux de charge en CB avant et après (2 min) l'ajout du durcisseur. Les flèches prennent en compte l'effet de dilution induit par l'ajout du durcisseur.

Comme expliqué auparavant, avant l'ajout du durcisseur, on observe une décroissance de la conductivité du mélange à mesure que le taux de charge diminue. Il témoigne de l'établissement d'un réseau conducteur au sein de la résine : plus l'échantillon est chargé, plus sa conductivité électrique est grande.

Après l'ajout du durcisseur, on observe également une décroissance de la conductivité lorsque le taux de charge diminue. Si seul l'effet de dilution se manifestait, les points devraient se trouver à l'extrémité des flèches sur la courbe en pointillés, or ce n'est pas le cas. Les conductivités des mélanges sont entre 2 et 4 ordres de grandeur plus faibles qu'avant l'ajout du durcisseur. Ceci met clairement en évidence le fait que l'ajout du durcisseur perturbe la conduction électrique.

Comme expliqué précédemment, les durcisseurs utilisés pour réaliser les mousses et les résines époxy chargées (le Diaminodicyclohexylmethane Polypropylene Triamine et le Diazaoctane Diamine – Diazaoctanethylene Diamine respectivement) contiennent des fonctionnalités amines. Plusieurs études ont montré que ces fonctionnalités réagissent avec les liaisons π à la surface du noir de carbone [49–51] et changent l'hybridation sp2 du carbone en une hybridation sp3 ce qui engendre la diminution de la conductivité du noir de carbone. Cette hypothèse est supportée par les travaux de Toupin *et al* [52] qui ont montré un exemple de réaction entre la surface du noir de carbone et des fonctionnalités amine $-NH_2$. Cette dernière est l'une des fonctionnalités présentes dans les durcisseurs utilisés habituellement avec les résines époxy.

Une deuxième interaction chimique entre la résine et le noir de carbone peut également être envisagée. Lors des réactions de polymérisation, des radicaux (groupements chimiques possédant un ou plusieurs électrons de valence non appariés) sont libérés par le durcisseur [53]. Ces radicaux peuvent réagir à la surface du noir de carbone, ce qui aboutit également à la destruction de liaisons π [46,54].

En plus de la perte de l'hybridation sp2, les deux réactions chimiques envisagées aboutissent à un autre désavantage : le greffage de groupes chimiques volumineux qui forme ainsi une couche à la surface du noir de carbone. La création de ces couches aboutit à l'isolation électrique des particules de noir de carbone (on casse les chaînes de conduction) et donc à la baisse de la conductivité du composite [55].

5. Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à l'étude de mousses époxy chargées en noir de carbone et en poudre de graphite avec des taux de charge massiques compris entre 0 %wt et 7 %wt. La mesure de la permittivité diélectrique de ces mousses à la sonde coaxiale a révélé que le noir de carbone permet d'obtenir de meilleures pertes diélectriques que la poudre de graphite. Ceci peut s'expliquer par la différence de surface spécifique entre les deux poudres. Cette mesure a également montré que les pertes diélectriques des mousses époxy chargées mesurées sont faibles, trop faibles pour pouvoir obtenir de bons absorbants. La nature de la matrice a été suspectée de jouer un rôle dans les faibles pertes diélectriques obtenues. En effet, en comparant deux matrices de nature différente (à base de résine époxy et de résine polyester) chargées en noir de carbone, nous avons mis en évidence une grande différence entre les valeurs de leur permittivité réelle et de leurs pertes. Les mesures de la conductivité électrique sont venues corroborer l'hypothèse

d'une réaction chimique entre la matrice et les particules de noir de carbone. Celle-ci s'établirait vraisemblablement entre les groupements amines du durcisseur DM02 et les liaisons π à la surface des particules de noir de carbone. La destruction des liaisons π ainsi que le greffage de groupements chimiques à la surface des particules de noir de carbone aboutiraient alors à la baisse de la conductivité électrique du composite et par conséquent à la baisse des pertes diélectriques. La production de radicaux au cours de la polymérisation de l'époxy pourrait également participer à la destruction des liaisons π par le même processus de greffage. En revanche, la présence d'un réseau percolant des charges carbonées (situé à un taux de charge proche de 1,2 %wt) n'aurait pas d'impact sur les propriétés diélectriques en hautes fréquences des mousses époxy chargées en noir de carbone.

Les mousses époxy chargées en particules de carbone (noir de carbone et graphite) que nous avons développés dans ce chapitre n'ont pas montré des pertes diélectriques suffisantes pour réaliser des matériaux absorbants. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier des matériaux à base de mousse époxy à laquelle nous allons associer un autre type de charge : les fibres de carbone afin de bénéficier des avantages de la mousse époxy (rigidité et piégeage de la charge) tout en améliorant le niveau des pertes diélectriques de ces dernières.

Références

[1] A.A. Barba, G. Lamberti, M. d'Amore, D. Acierno, Carbon black/silicone rubber blends as absorbing materials to reduce Electro Magnetic Interferences (EMI), Polymer Bulletin. 57 (2006) 587–593. doi:10.1007/s00289-006-0598-z.

[2] K.H. Wu, T.H. Ting, G.P. Wang, W.D. Ho, C.C. Shih, Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites, Polymer Degradation and Stability. 93 (2008) 483–488. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.009.

[3] N. Dishovsky, M. Grigorova, On the correlation between electromagnetic waves absorption and electrical conductivity of carbon black filled polyethylenes, Materials Research Bulletin. 35 (2000) 403–409.

[4] Siepel, Microwave pyramidal absorber APM, (2015).

[5] Sahajanand Laser Technology Limited, Polyurethane foam based microwave absorbers, (n.d.). http://www.sahajanandlaser.com/Polyurethane%20Foam%20Based%20Pyramidal%20Absorbers.htm (accessed April 24, 2017).

[6] Cuming Microwave Corporation, Carbon Based Foam Absorbers, (n.d.). https://www.cumingmicrowave.com/products/carbon-based-foam-absorbers.html (accessed April 24, 2017).

[7] X. Ji, M. Lu, F. Ye, Microwave Absorption Properties of Flake Graphite and Carbonyl-iron Particles filled Aliphatic Polyurethane Resin, Advances in Mechanical Engineering and Its Applications. 3 (2012) 294–298.

[8] M. Hotta, M. Hayashi, M.T. Lanagan, D.K. Agrawal, K. Nagata, Complex permittivity of graphite, carbon black and coal powders in the ranges of X-band frequencies (8.2 to 12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz, ISIJ International. 51 (2011) 1766–1772.

[9] S.K. Kwon, J.M. Ahn, G.H. Kim, C.H. Chun, J.S. Hwang, J.H. Lee, Microwave absorbing properties of carbon black/silicone rubber blend, Polym Eng Sci. 42 (2002) 2165–2171. doi:10.1002/pen.11106.

[10] R.D. Heidenreich, W.M. Hess, L.L. Ban, A test object and criteria for high resolution electron microscopy, J Appl Cryst, J Appl Crystallogr. 1 (1968) 1–19. doi:10.1107/S0021889868004930.

[11] D. Eder, R. Schlögl, Nanocarbon-Inorganic Hybrids: Next Generation Composites for Sustainable Energy Applications, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2014.

[12] L. Sabbatini, Polymer Surface Characterization, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2014.

[13] N. Tsubokawa, K. Fujiki, Y. Sone, Radical Grafting from Carbon Black. Graft Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Peroxyester Groups Introduced onto Carbon Black Surface, Polym J. 20 (1988) 213–220. doi:10.1295/polymj.20.213.

[14] E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, Chemical modifications and surface properties of carbon blacks, Carbon. 34 (1996) 1521–1529. doi:10.1016/S0008-6223(96)00103-0.

[15] J.F. Châteaux, Conception et réalisation d'une cellule de caractérisation des tissus biologiques par spectroscopie de bioimpédance dans la gamme fréquentielle [100 Hz - 1 MHz]. Application aux tissus osseux - Prise en compte de l'anisotropie, Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 2000.

[16] D. Micheli, C. Apollo, G. Gradoni, M. Marchetti, R.B. Morles, R. Pastore, Electromagnetic characterization of composite materials and microwave absorbing modeling, INTECH

Open Access Publisher, 2011. http://cdn.intechopen.com/pdfs/15412.pdf (accessed May 26, 2015).
[17] J. Yacubowicz, M. Narkis, L. Benguigui, Electrical and dielectric properties of segregated carbon black–polyethylene systems, Polym Eng Sci. 30 (1990) 459–468. doi:10.1002/pen.760300806.
[18] A. Paul, S. Thomas, Electrical properties of natural-fiber-reinforced low density polyethylene composites: A comparison with carbon black and glass-fiber-filled low density polyethylene composites, J. Appl. Polym. Sci. 63 (1997) 247–266. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970110)63:2<247::AID-APP12>3.0.CO;2-#.
[19] D. Zhang, Z. Hao, Y. Qian, Y. Huang, Bizeng, Z. Yang, W. Qibai, Simulation and measurement of optimized microwave reflectivity for carbon nanotube absorber by controlling electromagnetic factors, Sci Rep. 7 (2017). doi:10.1038/s41598-017-00372-9.
[20] D. Zhang, F. Xu, J. Lin, Z. Yang, M. Zhang, Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18-GHz frequency range, Carbon. 80 (2014) 103–111. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.044.
[21] M.P. Hughes, Nanoelectromechanics in Engineering and Biology, CRC Press, 2002.
[22] International Carbon Black Association, Carbon black user's guide - Safety, health and environmental information, (2004).
[23] X. An, T. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K.M. Lewis, M. Washington, S.K. Nayak, S. Talapatra, S. Kar, Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications, Nano Lett. 10 (2010) 4295–4301. doi:10.1021/nl903557p.
[24] Paint and Coating Testing Manual, ASTM International, 1995.
[25] G. Pritchard, Plastics Additives: An A-Z reference, Springer Science & Business Media, 1997.
[26] W.S. Chin, D.G. Lee, Development of the composite RAS (radar absorbing structure) for the X-band frequency range, Composite Structures. 77 (2007) 457–465. doi:10.1016/j.compstruct.2005.07.021.
[27] M. Dequatremare, T. Devers, Précis des Matériaux - De la conception aux contrôles, Dunod, 2012.
[28] O.A. Al-Hartomy, F. Al-Solamy, A. Al-Ghamdi, N. Dishovsky, M. Ivanov, M. Mihaylov, F. El-Tantawy, Influence of Carbon Black Structure and Specific Surface Area on the Mechanical and Dielectric Properties of Filled Rubber Composites, Influence of Carbon Black Structure and Specific Surface Area on the Mechanical and Dielectric Properties of Filled Rubber Composites, International Journal of Polymer Science, International Journal of Polymer Science. 2011, 2011 (2011) e521985. doi:10.1155/2011/521985, 10.1155/2011/521985.
[29] T.A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, Second Edition, CRC Press, 1997.
[30] J.S. Seybold, Introduction to RF propagation, Wiley, Hoboken, N.J, 2005.
[31] M. Hill, The Microwave Palaeointensity Technique and its Application to Lava, Thèse de doctorat, University of Liverpool, 2000.
[32] J.-B. Kim, S.-K. Lee, C.-G. Kim, Comparison study on the effect of carbon nano materials for single-layer microwave absorbers in X-band, Composites Science and Technology. 68 (2008) 2909–2916. doi:10.1016/j.compscitech.2007.10.035.
[33] D.T. Zimmerman, J.D. Cardellino, K.T. Cravener, K.R. Feather, N.M. Miskovsky, G.J. Weisel, Microwave absorption in percolating metal-insulator composites, Applied Physics Letters. 93 (2008) 214103. doi:10.1063/1.3036900.
[34] L.V. Panina, A.S. Antonov, A.K. Sarychev, V.P. Paramonov, E.V. Timasheva, A.N. Lagarikov, Magnetic anomaly in insulator-conductor composite materials near the percolation threshold, Journal of Applied Physics. 76 (1994) 6365–6367. doi:10.1063/1.358268.

[35] M. Wu, Y.D. Zhang, S. Hui, T.D. Xiao, S. Ge, W.A. Hines, J.I. Budnick, G.W. Taylor, Microwave magnetic properties of Co50/(SiO2)50 nanoparticles, Applied Physics Letters. 80 (2002) 4404–4406. doi:10.1063/1.1484248.
[36] M. Wu, H. Zhang, X. Yao, L. Zhang, Microwave characterization of ferrite particles, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 889. doi:10.1088/0022-3727/34/6/310.
[37] P. Chen, R.X. Wu, T. Zhao, F. Yang, J.Q. Xiao, Complex permittivity and permeability of metallic magnetic granular composites at microwave frequencies, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 2302. doi:10.1088/0022-3727/38/14/002.
[38] H. Zois, L. Apekis, Y.P. Mamunya, Dielectric properties and morphology of polymer composites filled with dispersed iron, J. Appl. Polym. Sci. 88 (2003) 3013–3020. doi:10.1002/app.12118.
[39] L.V. Lutsev, N.E. Kazantseva, I.A. Tchmutin, N.G. Ryvkina, Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikoff, Dielectric and magnetic losses of microwave electromagnetic radiation in granular structures with ferromagnetic nanoparticles, J. Phys.: Condens. Matter. 15 (2003) 3665. doi:10.1088/0953-8984/15/22/302.
[40] J. Yacubowicz, M. Narkis, Dielectric behavior of carbon black filled polymer composites, Polym Eng Sci. 26 (1986) 1568–1573. doi:10.1002/pen.760262207.
[41] Conversion Chart Absrasives - Grit Sizes, (n.d.). http://www.fine-tools.com/G10019.html (accessed July 7, 2016).
[42] Sicomin, PB 170, PB 250, PB 400, PB 600 Cellular Epoxy Foam Production System, (2014). www.sicomin.com.
[43] M.L. Studebaker, E.W.D. Huffman, A.C. Wolfe, L.G. Nabors, Oxygen-containing groups on the surface of carbon black, Industrial & Engineering Chemistry. 48 (1956) 162–166.
[44] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt, The Journal of Physical Chemistry C. 111 (2007) 5394–5401. doi:10.1021/jp066868e.
[45] R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, H.P. Wentzel, Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin, Journal of Applied Polymer Science. (1997) 1741–1746.
[46] P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 41 (2010) 1345–1367. doi:10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
[47] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 574–588. doi:10.1103/RevModPhys.45.574.
[48] J.-C. Huang, Carbon black filled conducting polymers and polymer blends, Adv. Polym. Technol. 21 (2002) 299–313. doi:10.1002/adv.10025.
[49] K. Kamegawa, K. Nishikubo, M. Kodama, Y. Adachi, H. Yoshida, Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid: II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds, Carbon. 40 (2002) 1447–1455. doi:10.1016/S0008-6223(01)00310-4.
[50] E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J.B. Donnet, Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses, Carbon. 29 (1991) 69–72. doi:10.1016/0008-6223(91)90096-2.
[51] M. Ciobanu, A.-M. Lepadatu, S. Asaftei, Chemical and Electrochemical Studies of Carbon Black Surface by Treatment with Ozone and Nitrogen Oxide, Materials Today: Proceedings. 3 (2016) S252–S257. doi:10.1016/j.matpr.2016.02.042.
[52] M. Toupin, D. Bélanger, Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations, Langmuir. 24 (2008) 1910–1917. doi:10.1021/la702556n.
[53] S.S. Labana, Y.F. Chang, Free-radical initiators as catalysts for aromatic amine-epoxy reaction, J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem. 10 (1972) 1861–1866. doi:10.1002/pol.1972.150100624.

[54] C. McClory, T. McNally, M. Baxendale, P. Pötschke, W. Blau, M. Ruether, Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality, European Polymer Journal. 46 (2010) 854–868. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.02.009.
[55] G.-X. Chen, H.-S. Kim, B.-H. Park, J.-S. Yoon, Highly insulating silicone composites with a high carbon nanotube content, Carbon. 15 (2006) 3373–3375. doi:10.1016/j.carbon.2006.07.007.

4.

MOUSSES EPOXY CHARGEES EN FIBRES DE CARBONE

Sommaire

1. INTRODUCTION 113

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS 113

2.1. PRESENTATION DES CHARGES 114

2.2. REALISATION DES ECHANTILLONS 114

2.3. OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES DES MOUSSES CHARGEES 115

3. MOUSSES CHARGEES AVEC DES FIBRES DE 100 µM, 1 MM ET 3 MM 116

3.1. PRESENTATION DES ECHANTILLONS 116

3.2. RESULTATS 117

4. REALISATION DE PROTOTYPES D'ABSORBANTS 120

4.1. INTRODUCTION 120

4.2. REALISATION D'UN PROTOTYPE D'ABSORBANT PYRAMIDAL 122

4.2.1. Mesures préliminaires 122

4.2.2. Simulation des absorbants 123

4.2.3. Réalisation et mesure du coefficient de réflexion du prototype 124

4.3. REALISATION ET CARACTERISATION D'UN PROTOTYPE DE GEOMETRIE OPTIMISEE 127

5. AMELIORATION DE L'HOMOGENEITE : VERS L'UTILISATION DE FIBRES PLUS LONGUES 130

5.1. INTRODUCTION 130

5.2. DISPERSION DES FIBRES AVEC LE MELANGE PAR CISAILLEMENT 131

5.2.1. Influence du temps de mixage sur les matériaux chargés avec 0,5 %wt de fibres 3 mm .. 132

5.2.2. Influence du temps de mixage sur les matériaux chargés avec 0,5 %wt de fibres 6 mm .. 133

5.2.3. Influence du temps de mixage sur les matériaux chargés avec 0,5 %wt de fibres 12 mm 136

5.2.4. Discussion 138

5.3. DISPERSION DES FIBRES PAR ULTRASONS ET COMPARAISON AVEC LES AUTRES METHODES DE DISPERSION 140

5.3.1. Elaboration des échantillons avec la méthode des ultrasons 140

5.3.2. Effet de la méthode de dispersion sur la longueur de fibres 141

5.3.3. Effet de la méthode de dispersion sur les propriétés diélectriques 141

5.3.4. Effet de la méthode de dispersion sur la performance d'absorption d'un absorbant pyramidal 144

6. VERS UN ABSORBANT HYBRIDE 145

6.1. REALISATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS HYBRIDES 145

6.2. SIMULATION D'ABSORBANTS HYBRIDES 148

6.3. DISCUSSION 149

7. CONCLUSION **150**

RÉFÉRENCES **152**

1. Introduction

Le matériau composite présenté dans ce chapitre est basé sur l'association d'une mousse époxy et de fibres de carbone. Nous avons montré au chapitre précédent que la mousse époxy combinée à des particules de carbone (noir de carbone ou graphite) ne présentait pas des pertes diélectriques satisfaisantes pour permettre l'absorption électromagnétique. Nous avons alors cherché une autre charge à associer avec la mousse époxy et notre choix s'est porté sur des fibres de carbone millimétriques. Comme évoqué au chapitre 1, les fibres de carbone sont souvent utilisées à des fins de blindage [1,2] et rarement pour l'absorption électromagnétique. Elles sont en effet utilisées en grande quantité dans le matériau qui devient alors réflecteur. En les utilisant avec un faible pourcentage dans la mousse époxy, nous espérons obtenir de bonnes propriétés d'absorption. Nous faisons également l'hypothèse que le problème d'incompatibilité entre la matrice époxy et les charges carbonées rencontré au chapitre précédent ne se produira pas avec les fibres de carbone. Comme ces dernières ont des dimensions beaucoup plus importantes que les particules de carbone, nous supposons que les pertes diélectriques des composites seront moins impactées par une réaction chimique entre les fibres et la matrice. En outre, les fibres de carbone présentent un risque sur la santé bien moins important que les particules de carbone majoritairement utilisées aujourd'hui dans les absorbants des chambres anéchoïques car leur taille est plus importante, elles sont donc moins susceptibles d'être inhalées.

Dans ce quatrième chapitre, le procédé de réalisation des matériaux est rappelé en premier lieu. Les propriétés diélectriques des échantillons sont ensuite mesurées en fonction de la longueur des fibres utilisées et de leur taux de charge. A partir de ces résultats, une étude par simulation est réalisée afin d'estimer les performances d'absorption de pyramides réalisées avec différentes compositions. Deux types de géométries sont testés : une géométrie pyramidale simple, utilisée pour les absorbants commerciaux, ainsi qu'une géométrie optimisée développée au cours de la thèse de Laura Pometcu [3]. Finalement, afin d'améliorer les performances d'absorption de nos matériaux, nous avons souhaité utiliser des fibres de longueur supérieure à 3 mm. Leur utilisation nécessite de développer au préalable une méthode de dispersion des fibres dans la matrice qui garantirait alors la bonne homogénéité de nos matériaux.

2. Préparation des échantillons

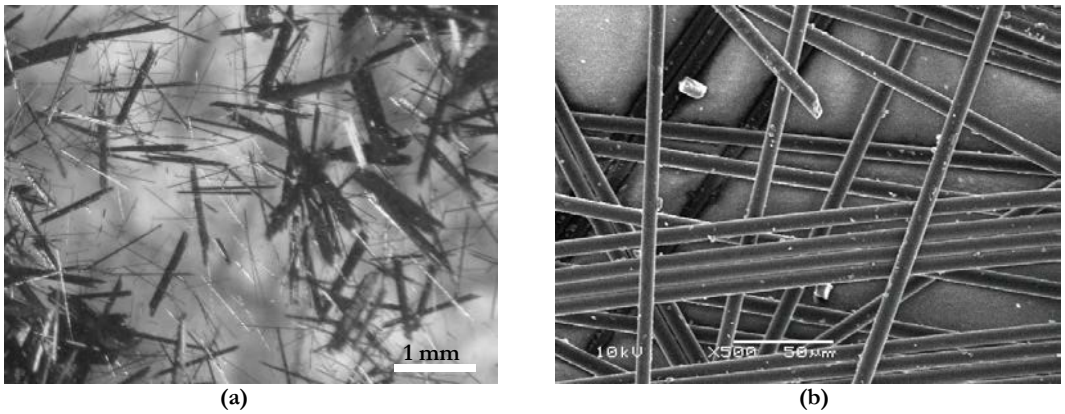
Les matériaux présentés ici sont réalisés en combinant une matrice de mousse époxy avec des fibres de carbone. Cette mousse est la même que pour les matériaux présentés dans le chapitre 3,

elle est issue du mélange de résine PB170 et de durcisseur DM02 de chez Sicomin. Les fibres de carbone sont présentées ci-après et le procédé de réalisation des échantillons est ensuite exposé.

2.1. Présentation des charges

Les fibres de carbone utilisées ont un diamètre de 7 µm. Nous avons choisi différentes longueurs de fibres : 0,1 mm (100 µm), 1 mm, 3 mm, 6 mm et 12 mm. Elles proviennent toutes de chez Apply Carbon sauf les fibres de 12 mm qui proviennent de chez Toho Tenax.

Ces fibres sont ensimées, c'est-à-dire qu'elles ont subi un traitement de surface visant à les recouvrir d'un agent de liaison (typiquement une résine époxy). Ce dernier permet d'assurer plusieurs rôles. Il permet d'améliorer la compatibilité fibre – matrice en améliorant le mouillage de la fibre, par la mousse époxy dans notre cas, et il protège les fibres de l'abrasion mécanique[4]. La figure 4.1 montre les fibres de carbone utilisées dans cette étude, observées à la loupe binoculaire et au microscope électronique à balayage.



(a) (b)

Figure 4.1 : Fibres de carbone 1 mm observées à la loupe binoculaire (a) et fibres de carbone de 3 mm observées au MEB (b)

2.2. Réalisation des échantillons

La méthode d'élaboration des échantillons de mousse époxy chargée en fibres de carbone est identique à celle des matériaux réalisés au chapitre précédent. Les fibres sont ajoutées à la résine et mélangées à la spatule pendant 3 minutes. Le durcisseur est ensuite ajouté et l'ensemble est mélangé pendant une minute supplémentaire. La préparation est ensuite coulée dans un moule et laissée au repos pendant environ 6 heures afin de laisser le temps à la mousse de se développer. Au terme du moussage, la mousse chargée est transférée dans une étuve chauffée à 60 °C dans laquelle elle restera pendant un minimum de 6 heures pour achever la polymérisation de l'époxy et figer les propriétés mécaniques de la mousse. Ces différentes étapes sont schématisées sur la

figure 4.2. Les proportions en résine et en durcisseur utilisées sont les mêmes qu'au chapitre précédent : pour 10 g de résine il faut ajouter 3,6 g de durcisseur.

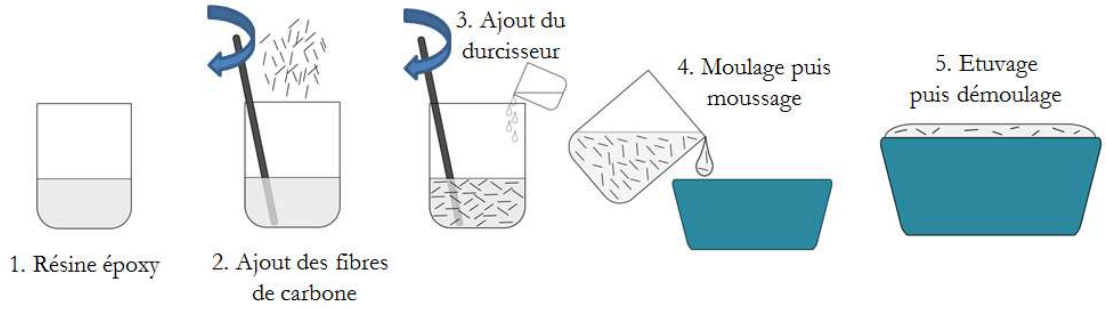


Figure 4.2 : Schéma illustrant la réalisation des mousses chargées en fibres de carbone

2.3. Observations morphologiques des mousses chargées

Des échantillons de mousse époxy chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 3 mm sont observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage. Les clichés réalisés sont présentés en figure 4.3. Nous pouvons observer que les fibres de carbone sont totalement intégrées à la mousse époxy, elles ne se situent pas uniquement dans les pores de la mousse mais aussi dans les parois des pores. En conséquence, les fibres sont piégées : elles ne peuvent pas s'échapper de la mousse.

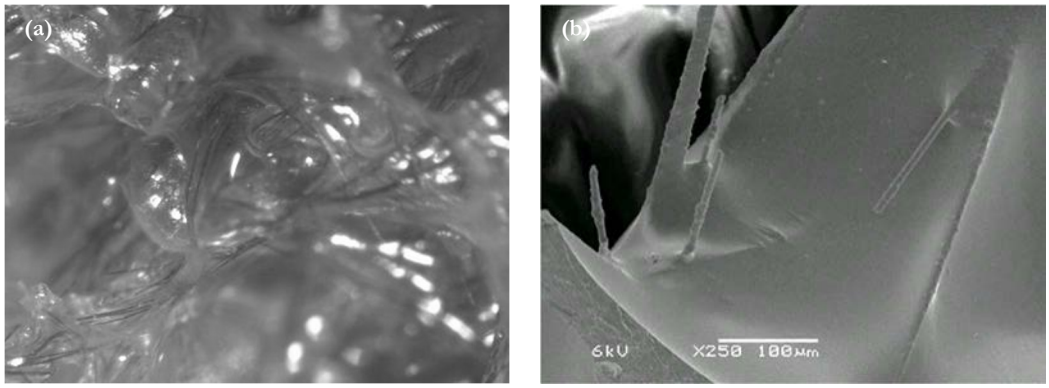
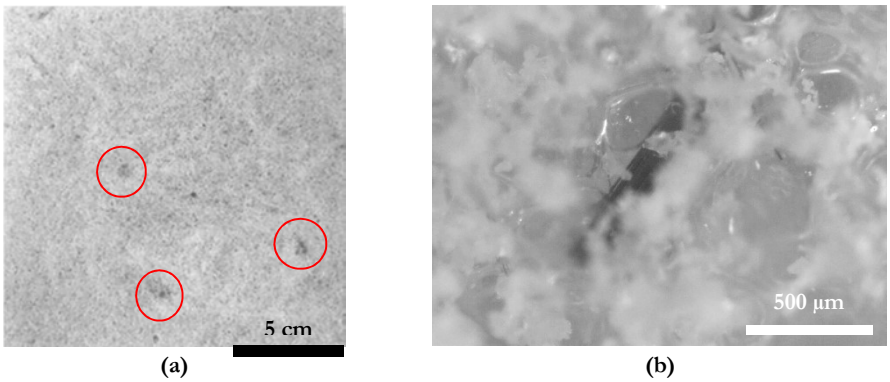


Figure 4.3. Observation d'une mousse chargée en fibres de carbone (a) au microscope optique et (b) au MEB montrant les fibres piégées dans la mousse époxy

Lors du mélange, l'orientation des fibres de carbone dans la résine se fait préférentiellement dans la direction du mélange. Grâce à l'étape de moussage, cette orientation 1D est cassée au profit d'une orientation 3D dans la mousse comme nous pouvons le voir en figure 4.3.(b). Cet effet du moussage sur l'orientation des fibres dans une mousse a également été mise en évidence dans la littérature [1,5].

La figure 4.4 montre la présence d'agrégats de fibres au sein des mousses époxy. Ces agrégats sont des paquets de fibres qui existaient déjà avant d'être ajoutés à la résine (ils sont visibles sur la figure 4.1) et qui ne se sont pas dispersés lorsqu'ils ont été mélangés avec celle-ci. Ces fibres non dispersées sont responsables de l'inhomogénéité des mousses.



(a) (b)

Figure 4.4. Présence d'agrégats de fibres dans une mousse époxy (a) visibles à l'œil nu et (b) au microscope optique

La figure 4.5 présente des échantillons de mousse époxy chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone de différentes longueurs (entre 100 µm et 12 mm). Elle montre que la présence d'agrégats est d'autant plus prononcée dans le matériau final que la longueur des fibres est importante. Les échantillons chargés avec des fibres de longueurs inférieure ou égale à 3 mm sont peu ou pas sujettes aux agrégats de fibres. Pour cette raison, nous avons axé la première partie de l'étude sur les mousses chargées avec des fibres de 100 µm (0,1 mm), 1 mm et 3 mm.

100 µm (1 %wt) **1 mm (0,5 %wt)** **3 mm (0,5 %wt)** **6 mm (0,5 %wt)** **12 mm (0,5 %wt)**

Figure 4.5. Photos de mousses époxy chargées avec des fibres de carbone de différentes longueurs

3. Mousses chargées avec des fibres de 100 µm, 1 mm et 3 mm

3.1. Présentation des échantillons

Pour cette étude, nous avons réalisé des échantillons de mousse époxy chargés avec des fibres de 100 µm, 1 mm et 3 mm et en utilisant différents taux de charge. Les différents échantillons réalisés sont répertoriés dans la table 4.1. A cause de la longueur des fibres qui altère le processus de moussage des échantillons, il n'est pas possible d'utiliser des forts taux de charge. Par exemple, il n'est pas possible de dépasser un taux de charge de 1,5 %wt de fibres de 3 mm car les

échantillons deviennent trop hétérogènes. On peut monter jusqu'à un taux de charge de 4 %wt pour les fibres de 1 mm et jusqu'à 10 %wt pour les fibres de 100 µm.

Longueur de fibres de carbone	100 µm	1 mm	3 mm
Taux de charge réalisés (%wt)	0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10	0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4	0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,5

Table 4.1. Récapitulatif des échantillons réalisés

3.2. Résultats

Après la découpe des échantillons, les propriétés diélectriques de ces derniers ont été mesurées à la sonde coaxiale pour des fréquences allant de 2 à 18 GHz. Les résultats sont présentés en figure 4.6 pour les fibres de 100 µm, en figure 4.7 pour les fibres de 1 mm et en figure 4.8 pour les fibres de 3 mm.

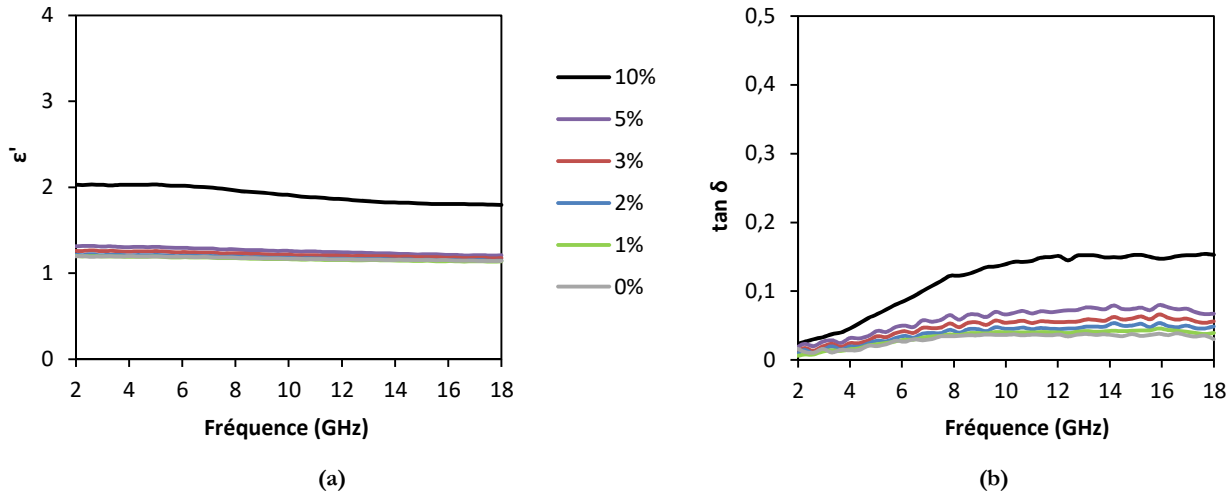
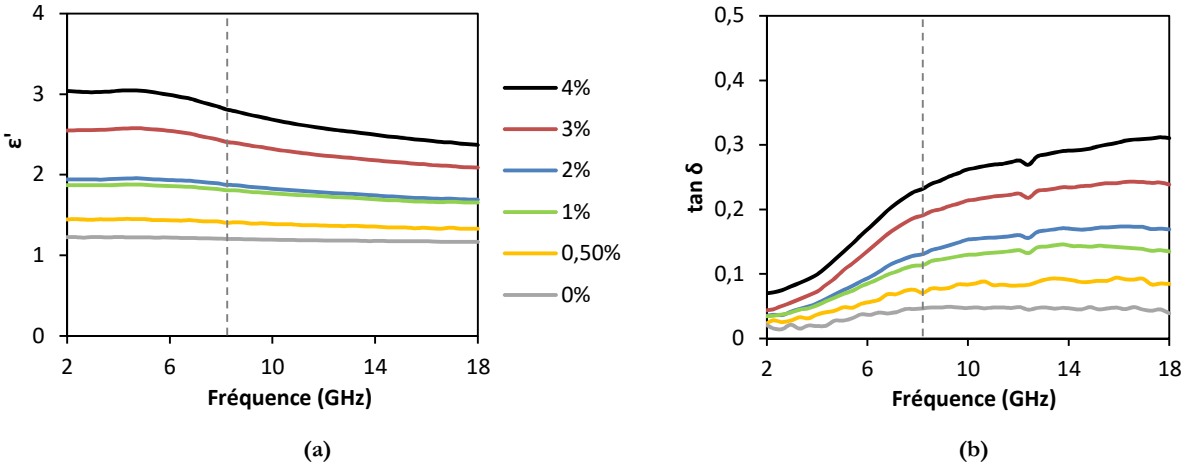
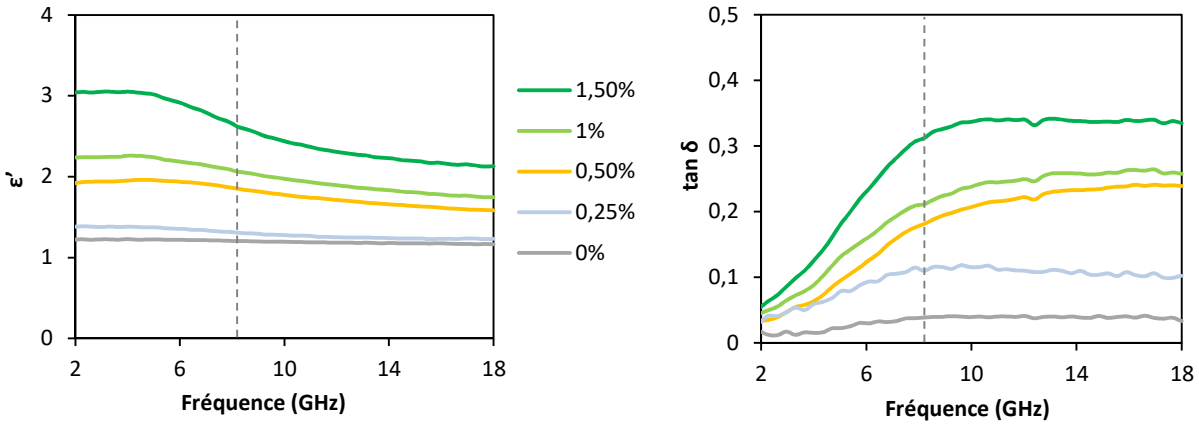


Figure 4.6. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des mousses époxy chargées avec différents pourcentages de fibres de carbone de longueur 100 µm (mesure sonde coaxiale)



(a) (b)

Figure 4.7. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des mousses époxy chargées avec différents pourcentages de fibres de carbone 1 mm (mesure sonde coaxiale)



(a) (b)

Figure 4.8. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des échantillons chargés en fibres de carbone 3 mm pour des pourcentages compris entre 0 %wt et 1,5 %wt (mesure sonde coaxiale)

Les différents graphiques montrent en premier lieu que la permittivité réelle et les pertes diélectriques augmentent avec le pourcentage en fibres de carbone, quelle que soit la longueur de celles-ci. Ceci peut être décrit simplement par la loi des mélanges qui relie la permittivité du composite ε_C à la fraction volumique V_f, à la permittivité des fibres ε_f des fibres et à la permittivité de la matrice ε_m :

$$\varepsilon_C = V_f \varepsilon_f + (1 - V_f)\varepsilon_m \qquad (4.1)$$

Lorsque le pourcentage de fibres de carbone augmente dans la mousse, la permittivité réelle et les pertes diélectriques de la mousse chargée augmentent.

Par ailleurs, pour un même pourcentage de fibres de carbone, nous pouvons remarquer que la permittivité réelle et les pertes diélectriques les plus élevées sont obtenues pour des fibres de 3 mm de longueur. Par exemple, à 8,2 GHz, nous mesurons tan δ = 0,19 pour la mousse chargée avec 3 %wt de fibres de carbone de 1 mm de long, la même valeur est obtenue pour un taux de charge de seulement 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm. Des pertes proches (tan δ = 0,12) sont quant à elles obtenues avec 10 %wt de fibres de 100 µm. Il semblerait donc que les propriétés diélectriques d'un composite soient non seulement liées au taux de charge en fibres de carbone mais également à la longueur de ces fibres.

La relation entre la taille des fibres et la permittivité complexe d'un échantillon a été mise en évidence de façon théorique par les travaux de Hong *et al* [6] basés sur la théorie de Reynolds-Hugh. Les calculs de Hong *et al* [6] présentés ci-après, se placent dans l'hypothèse où il n'y a pas d'interaction fibres-fibres, c'est-à-dire en dessous du seuil de percolation.

Dans un composite (*c*) constitué d'une matrice (*m*) et d'inclusions de fibres de carbone (*f*) de fraction volumique V_f, le champ électrique (module) s'exprime par :

$$E_c = V_f . E_f + (1 - V_f) . E_m \qquad (4.2)$$

La polarisation dans ce composite s'exprime par :

$$P = \varepsilon_0 . \varepsilon_c . E_c = V_f . \varepsilon_0 . \varepsilon_f . E_f + (1 - V_f) . \varepsilon_0 . \varepsilon_m . E_m \qquad (4.3)$$

En substituant ces deux équations, on fait apparaître la permittivité du composite :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m + (\varepsilon_f - \varepsilon_m) . V_f . \frac{E_f}{E_c} \qquad (4.4)$$

Afin de mettre en évidence l'effet de la longueur des fibres, les notions de permittivité axiale $\varepsilon_{f_\parallel}$ et de permittivité radiale $\varepsilon_{f_\perp}$ sont introduites (deux directions radiales, d'où le 2/3):

$$\varepsilon_c = \frac{2}{3} . V_f . \frac{E_{f_\perp}}{E_c} . \varepsilon_{f_\perp} + \frac{1}{3} . V_f . \frac{E_{f_\parallel}}{E_c} . \varepsilon_{f_\parallel} + (1 - V_f) . \varepsilon_m \qquad (4.5)$$

Le rapport E_f / E_c s'exprime par :

$$\frac{E_f}{E_c} = \frac{\varepsilon_m}{(1 - L) . \varepsilon_m + L . \varepsilon_f} \qquad (4.6)$$

La permittivité du composite devient, en remplaçant l'équation (4.6) dans (4.5) :

$$\varepsilon_{comp} = \frac{2}{3}.V_f.\frac{\varepsilon_m.\varepsilon_{f_\perp}}{(1-L_\perp).\varepsilon_m + L_\perp.\varepsilon_{f_\perp}} + \frac{1}{3}.V_f.\frac{\varepsilon_m.\varepsilon_{f_\parallel}}{(1-L_\parallel).\varepsilon_m + L_\parallel.\varepsilon_{f_\parallel}} + \left(1-V_f\right).\varepsilon_m \qquad (4.7)$$

Ces formules font intervenir le facteur de dépolarisation L qui s'exprime sous la forme d'une intégrale :

$$L = \frac{r_1 r_2 r_3}{2}\int_0^\infty \frac{dy}{(y+r_1^2)\sqrt{(y+r_1^2)(y+r_2^2)(y+r_3^2)}} \qquad (4.8)$$

Avec r_1, r_2 et r_3 les semi-axes de la fibre dans les trois directions orthogonales de l'espace [7], comme schématisé sur la figure 4.9.

Cette dernière formule démontre que plus la fibre est longue, plus le facteur de dépolarisation est petit, et par conséquent, plus la permittivité diélectrique du composite est grande

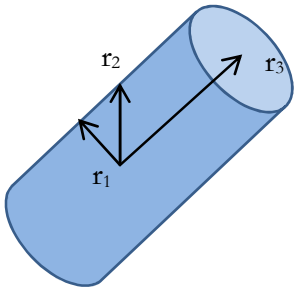


Figure 4.9. Les différents semi-axes r_1, r_2 et r_3 d'une fibre de carbone

Hong *et al* [6] ont confirmé leurs calculs en mesurant la permittivité diélectriques de composites à base de résine époxy chargée en fibres de carbone de trois tailles différentes (1 mm, 2 mm et 3 mm). Ils ont mesuré une plus forte permittivité diélectrique complexe (à la fois la partie réelle et la partie imaginaire) pour les composites réalisés avec les fibres de 3 mm. Ces résultats expliquent que les pertes diélectriques obtenues pour nos mousses sont les plus élevées dans le cas où les charges utilisées sont les fibres de carbone de 3 mm.

4. Réalisation de prototypes d'absorbants

4.1. Introduction

Certains des échantillons que nous avons mesurés avec la sonde coaxiale ont montré des pertes diélectriques intéressantes, c'est-à-dire tan δ > 0,1. Ces matériaux sont donc

potentiellement intéressants pour réaliser des absorbants pour les chambres anéchoïques. C'est ce que nous allons voir dans cette partie. Pour obtenir de bonnes performances d'absorption, il faut que le matériau réponde à deux conditions. En premier lieu, le matériau doit présenter de bonnes pertes diélectriques pour permettre l'absorption des ondes, ces pertes diélectriques ne doivent cependant pas être trop importantes car dans ce cas elles risqueraient d'augmenter le niveau de réflexion du matériau [3]. Il faut également que la permittivité réelle du matériau soit la plus faible possible pour limiter les réflexions à l'interface air/matériau absorbant (cf. chapitre 1). Cependant, comme nous l'avons abordé au chapitre 1, la forme pyramidale permet une transition progressive entre l'espace libre et le matériau absorbant, ce qui permet de limiter la réflexion à l'interface entre ces deux milieux. Ainsi, la forme pyramidale permet de limiter l'impact de la permittivité réelle de nos échantillons, souvent supérieure à 1, sur leurs propriétés d'absorption. C'est cette forme pyramidale que nous avons utilisée pour notre prototype.

Par ailleurs, comme le montre la figure 4.10, les fibres de carbone de 3 mm de longueur possèdent les propriétés diélectriques les plus intéressantes. En effet, sur cette figure nous comparons les propriétés diélectriques mesurées à la sonde coaxiale de deux échantillons : l'un est chargé avec 3 %wt de fibres de 1 mm tandis que l'autre est chargé avec 0,5 %wt de fibres de 3 mm. Les pertes diélectriques de ces deux échantillons sont quasi-identiques. En revanche, la permittivité réelle de la mousse chargée avec 3 %wt de fibres de 1 mm est largement supérieure à celle de la mousse chargée avec 0,5 %wt de fibres de 1 mm. On relève par exemple une différence de $\Delta\varepsilon'=0{,}7$ à 2 GHz et $\Delta\varepsilon'=0{,}5$ à 18 GHz. A pertes diélectriques égales, nous choisissons les échantillons dont la permittivité réelle ε' est la plus faible car ce sont eux qui auront le plus faible niveau de réflexion des ondes. De plus, ces propriétés sont obtenues pour des faibles taux de charge ce qui est également très intéressant pour réaliser nos matériaux.

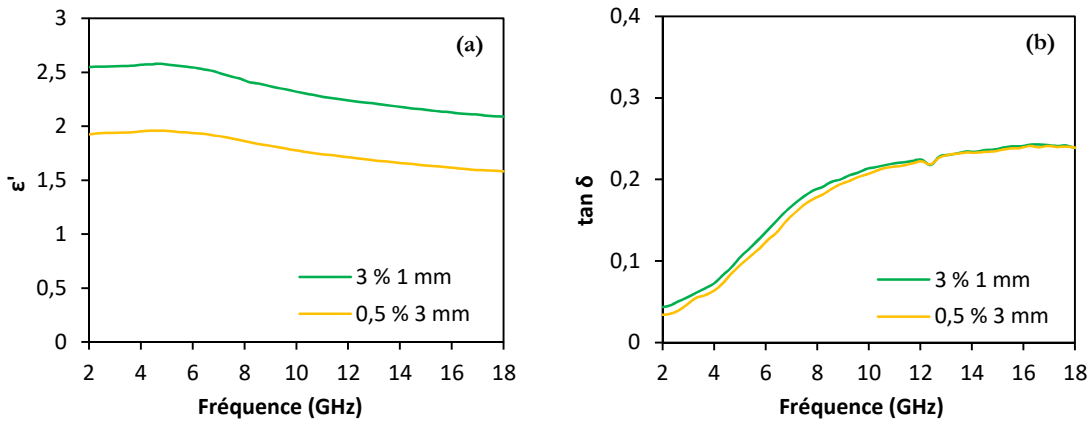


Figure 4.10. Comparaison de la permittivité réelle ε' (a) et des pertes diélectriques tan δ (b) de deux compositions : 3 %wt de fibres de 1 mm et 0,5 %wt de fibres de 3 mm mesurées avec la sonde coaxiale

4.2. Réalisation d'un prototype d'absorbant pyramidal

4.2.1. Mesures préliminaires

Pour effectuer la simulation, nous devons injecter les valeurs de la permittivité réelle ainsi que les valeurs de pertes diélectriques dans les calculs. Afin d'obtenir des résultats de simulation les plus proches possible de la mesure des prototypes effectuée en chambre anéchoïque, nous décidons d'utiliser les valeurs de ε' et tan δ extraites des mesures des échantillons en chambre anéchoïque. Pour cela, nous sélectionnons les mousses chargées avec des fibres de longueur 3 mm en écartant l'échantillon chargé avec 1,5 %wt de fibres car ce dernier est hétérogène. Nous réalisons ensuite des blocs de 15 * 15 * 6 cm^3 pour la caractérisation de leurs propriétés diélectriques en chambre anéchoïque.

Pour la mesure en espace libre, nous avons mesuré le coefficient de réflexion des blocs échantillons et à partir de celui-ci, nous avons extrait la permittivité réelle et les pertes diélectriques par la méthode détaillée au chapitre 2. Les résultats pour les pourcentages : 0,25 %wt, 0,5 %wt, 0,75 %wt et 1 %wt, sont présentés sur la figure 4.11.

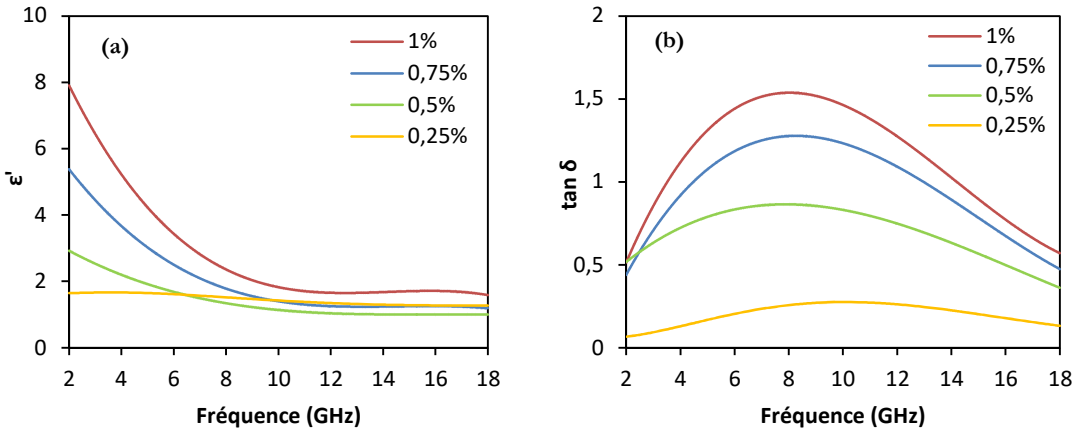


Figure 4.11. Permittivité réelle ε' (a)et pertes diélectriques tan δ (b) des mousses époxy chargées en fibres de carbone de 3 mm, extraites depuis les mesures en chambre anéchoïque

Les valeurs obtenues sont très différentes de celles obtenues à partir de la mesure à la sonde coaxiale. Les permittivités réelles extraites des mesures en chambre anéchoïque sont beaucoup plus importantes en basses fréquences où elles atteignent ε'=7,9 à 2 GHz pour le matériau chargé avec 1 %wt de fibres de carbone contre seulement ε'=2,2 pour ce même échantillon mesuré avec la sonde coaxiale. A des fréquences plus hautes, par exemple à 18 GHz, les permittivités réelles mesurées avec la sonde coaxiale et en chambre anéchoïque sont plus proches : ε'=1,7 et ε'=1,6

respectivement pour l'échantillon chargé avec 1 %wt. La différence des résultats (allure des courbes et valeurs) est encore plus impressionnante pour les pertes diélectriques. La mesure en chambre anéchoïque montre que l'échantillon chargé avec 1 %wt de fibres de carbone possède à 2 GHz des pertes égales à tan δ = 0,5 alors que la sonde coaxiale avait mesuré des pertes beaucoup plus faibles : tan δ = 0,05.

Ces différences entre les deux méthodes utilisées pour obtenir la permittivité réelle et les pertes diélectriques peuvent témoigner des limites de la mesure à la sonde coaxiale comme cela a été abordé par Pometcu *et al* [8].

4.2.2. Simulation des absorbants

A partir de la permittivité réelle et des pertes diélectriques extraites des mesures en chambre anéchoïque, nous pouvons simuler le coefficient de réflexion d'un absorbant pyramidal réalisé avec une mousse époxy chargée en fibres de carbone. La géométrie utilisée est la géométrie de l'absorbant pyramidal APM12 de chez Siepel, elle est présentée en figure 4.12. Il s'agit d'une pyramide à base carrée 38*38 mm^2 et de hauteur 90 mm qui repose sur un socle d'épaisseur 25 mm et de même base carrée (38*38 mm^2). Elle arbore donc au total une hauteur de 115 mm. Cette géométrie a été choisie car elle est utilisée par l'industriel Siepel dans la bande de fréquences qui nous intéresse : 2 – 18 GHz [9].

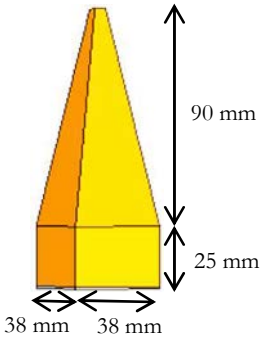


Figure 4.12. Absorbant de géométrie pyramidale APM12

La simulation, réalisée par Laura Pometcu via le logiciel CST, calcule le coefficient de réflexion Γ d'un ensemble de pyramides auquel nous assignons les propriétés diélectriques extraites des mesures en chambre anéchoïque (ε' et tan δ) pour les mousses époxy chargées avec 0,25 %wt, 0,5 %wt, 0,75 %wt et 1 %wt de fibres de carbone de 3 mm [3]. Une plaque métallique placée derrière les pyramides a été prise en compte dans le calcul du Γ qui donne ainsi une information sur les

performances d'absorption des pyramides. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.13 pour deux angles d'incidence des ondes électromagnétiques sur le matériau : θ=0° et θ=30°.

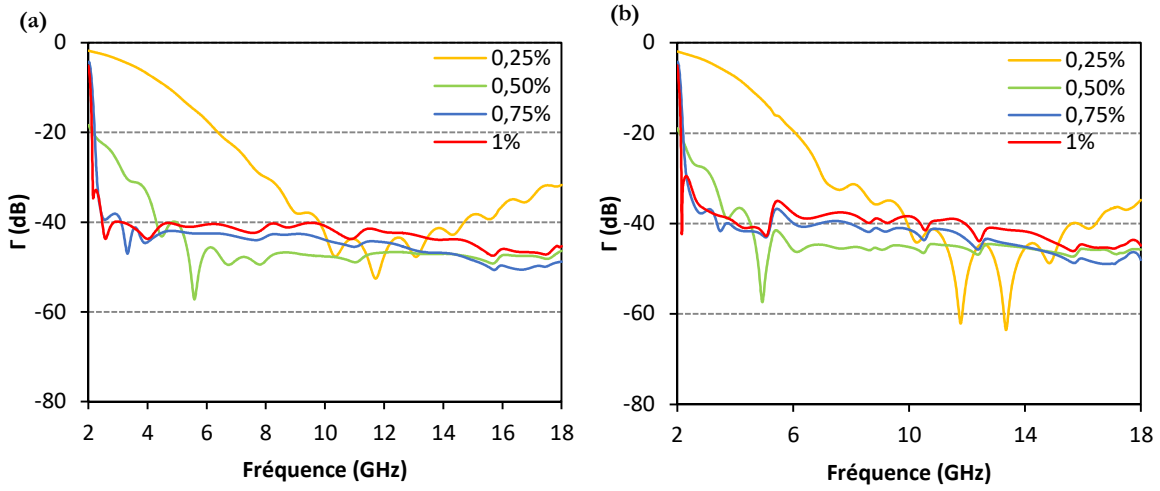


Figure 4.13. Coefficient de réflexion Γ simulé pour un absorbant pyramidal réalisé avec les mousses époxy chargées avec 0,25 %wt, 0,5 %wt, 0,75 %wt et 1 %wt de fibres de carbone de 3 mm (a) incidence normale θ=0° et (b) incidence oblique θ=30°

Parmi les différents matériaux testés, la simulation montre que la mousse époxy chargée avec 0,25 %wt de fibres de carbone 3 mm possède les moins bonnes performances d'absorption avec un coefficient de réflexion compris entre 0 et -20 dB entre 2 et 6 GHz. Les autres compositions permettraient d'avoir un coefficient de réflexion compris entre -20 dB et -40 dB dans toute la bande de fréquences considérée. Parmi ces trois compositions, nous retenons la mousse chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone car même si en dessous de 4 GHz elle présente un Γ supérieur à celui des mousses chargées avec 0,75 %wt ou 1 %wt de fibres 3 mm, elle possède le coefficient de réflexion le plus faible à partir de 4 GHz et surtout, c'est le matériau le plus homogène parmi les trois (grâce au pourcentage de fibres de carbone le plus faible).

4.2.3. Réalisation et mesure du coefficient de réflexion du prototype

Pour fabriquer le prototype, de gros blocs de mousse chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm ont d'abord été réalisés. Ces blocs ont ensuite été découpés en 64 pyramides avec les dimensions citées plus haut par les techniciens de l'IETR grâce à une machine 5 axes. Les pyramides ainsi découpées ont été fixées sur une plaque métallique carrée de côté 304 mm (8*38 mm). La figure 4.14 présente le prototype pyramidal ainsi que l'absorbant du commerce de mêmes dimensions (APM12 Siepel [9]).

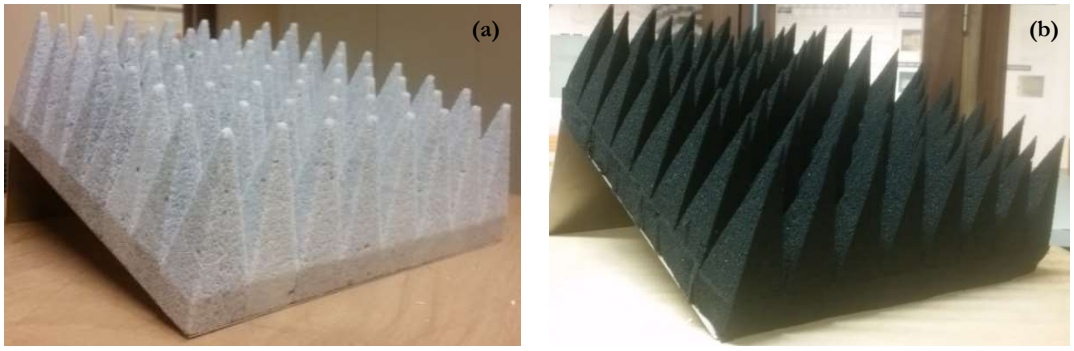
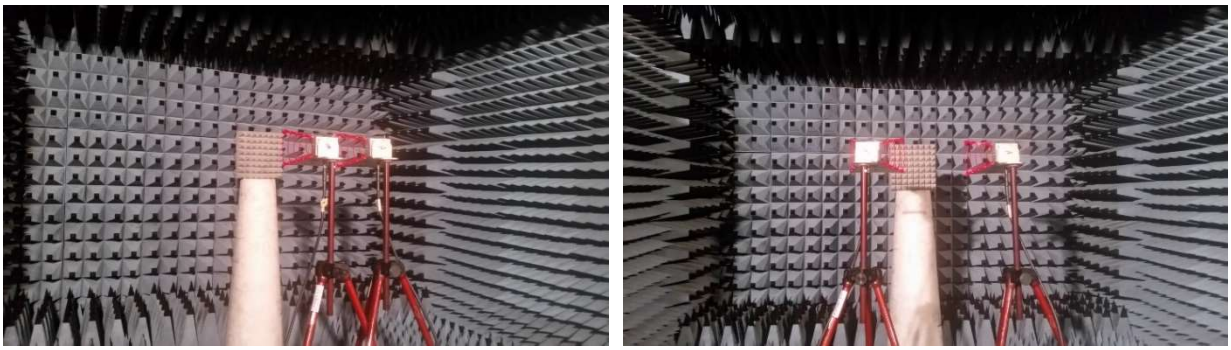


Figure 4.14. (a) Prototype pyramidal avec 64 pyramides à base d'époxy chargé avec 0,5%wt de fibres de carbone de 3 mm et (b) absorbant du commerce avec 64 pyramides

Le coefficient de réflexion de ces deux absorbants a été mesuré en chambre anéchoïque. Nous avons mesuré leurs performances à la fois en incidence normale (θ≈0°) ainsi qu'en incidence oblique (θ=30°) comme montré en figure 4.15.



(a) **(b)**

Figure 4.15. Configurations de la mesure du coefficient de réflexion Γ (a) en incidence normale θ≈0° et (b) en incidence oblique θ=30°

Le coefficient de réflexion Γ en incidence normale des différents absorbants est présenté en figure 4.16. Le prototype pyramidal de mousse époxy chargée en fibres de carbone présente un coefficient de réflexion très proche de celui de l'absorbant du commerce avec Γ ≈-40 dB entre 7 et 18 GHz. Les performances d'absorption sont donc sensiblement les mêmes dans cette gamme de fréquences. Entre 4 et 7 GHz, le prototype pyramidal à base d'époxy présente de meilleures capacités d'absorption car il présente un Γ inférieur d'environ 10 dB par rapport à celui de l'absorbant du commerce. En revanche, en dessous de 3 GHz, notre prototype pyramidal est un moins bon absorbant, son coefficient de réflexion se retrouve au-dessus de la barre des -20 dB mais reste néanmoins en dessous de -10 dB. D'après cette figure, la simulation et la mesure pour notre prototype sont en bon accord.

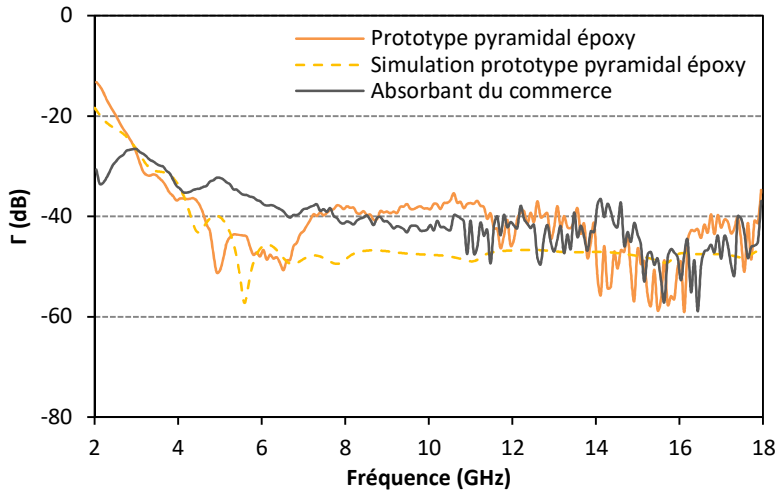


Figure 4.16. Coefficient de réflexion des différents prototypes pyramidaux mesurés en chambre anéchoïque en incidence normale (θ=0°)

Le coefficient de réflexion Γ en incidence oblique des différents absorbants est présenté en figure 4.17. Pour l'angle d'incidence θ=30°, le prototype pyramidal présente d'excellentes performances d'absorption entre 2,5 et 18 GHz. Le prototype pyramidal présente également un coefficient de réflexion proche de celui de l'absorbant du commerce avec Γ ≈-40 dB entre 7 et 18 GHz. Les performances d'absorption sont donc sensiblement les mêmes dans cette gamme de fréquences. Entre 4 et 7 GHz, notre prototype pyramidal présente de meilleures capacités d'absorption car il présente un Γ inférieur de 10 dB en moyenne par rapport à celui de l'absorbant du commerce. En revanche, et comme observé précédemment pour l'incidence normale, en dessous de 3 GHz, notre prototype pyramidal est un moins bon absorbant, son coefficient de réflexion se retrouve au-dessus de la barre des -20 dB en dessous de 2,5 GHz mais reste néanmoins en dessous de -10 dB.

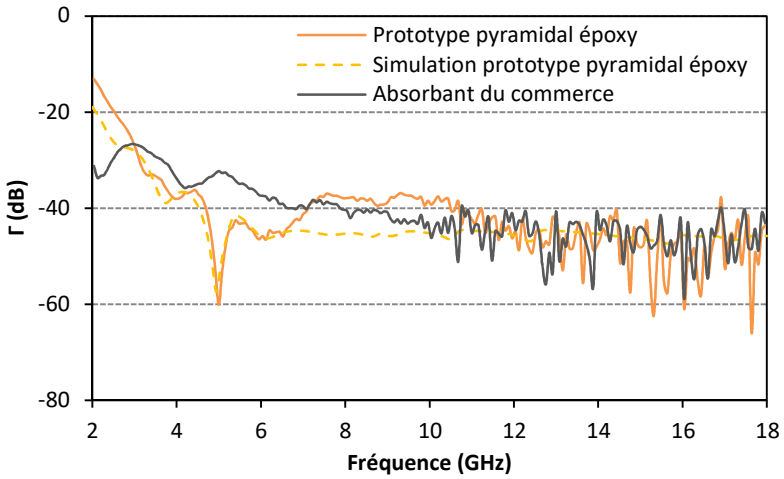


Figure 4.17. Coefficient de réflexion des différents prototypes pyramidaux mesurés en chambre anéchoïque en incidence oblique (θ=30°)

4.3. Réalisation et caractérisation d'un prototype de géométrie optimisée

Au cours de sa thèse, Laura Pometcu [3] a développé une nouvelle géométrie de forme plus complexe que la pyramide afin d'obtenir de meilleures performances d'absorption. Cette géométrie s'apparente à celle d'un tournevis cruciforme et possède la même hauteur (115 mm) et la même base (38*38 mm^2) que la géométrie pyramidale. Cette géométrie présente en revanche un volume de matériau plus important grâce à la présence des 4 arêtes latérales. Cette géométrie est présentée en figure 4.18 et nous l'avons choisie pour réaliser un nouveau prototype de mousse époxy chargée en fibres de carbone.

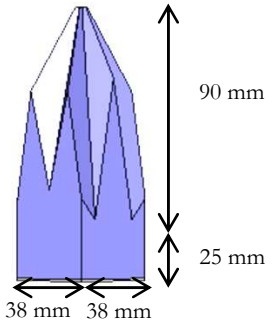


Figure 4.18. Présentation de la géométrie optimisée [3]

La simulation a permis au préalable d'estimer le coefficient de réflexion d'un absorbant réalisé avec cette géométrie en utilisant la même composition de matériau, c'est à dire la mousse époxy chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm. Les résultats de la simulation sont présentés en figure 4.19 pour cette nouvelle géométrie ainsi que pour la géométrie pyramidale pour comparaison. Pour la nouvelle géométrie, qui n'est pas symétrique il faut calculer le Γ pour les deux polarisations des ondes : TE et TM. Cette figure montre que la géométrie optimisée augmente les performances d'absorption du matériau quelle que soit la polarisation des ondes. Le coefficient de réflexion est en effet en moyenne inférieur de 8 dB par rapport à celui de la géométrie pyramidale simple.

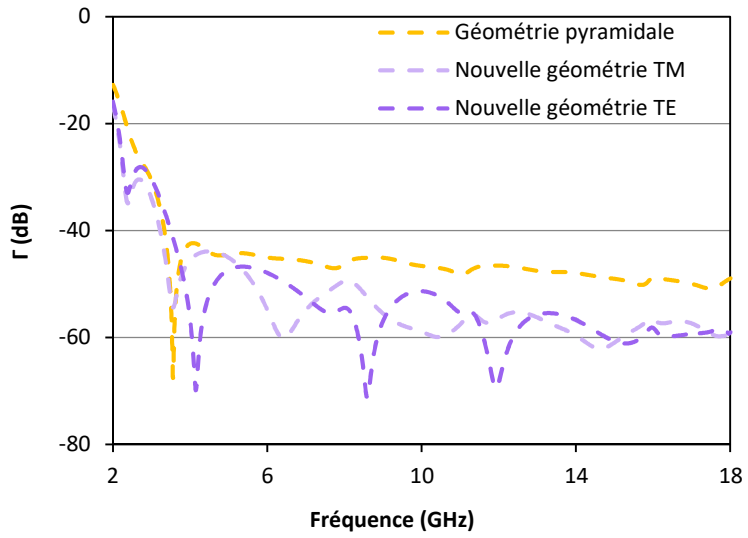


Figure 4.19. Simulation du coefficient de réflexion pour la géométrie pyramidale simple et la géométrie optimisée chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone 3 mm (polarisations TM et TE)

Un nouveau prototype a donc été réalisé en usinant 64 unités de cette géométrie optimisée dans des blocs de mousse époxy chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm. Des photos de ce prototype sont présentées en figure 4.20.

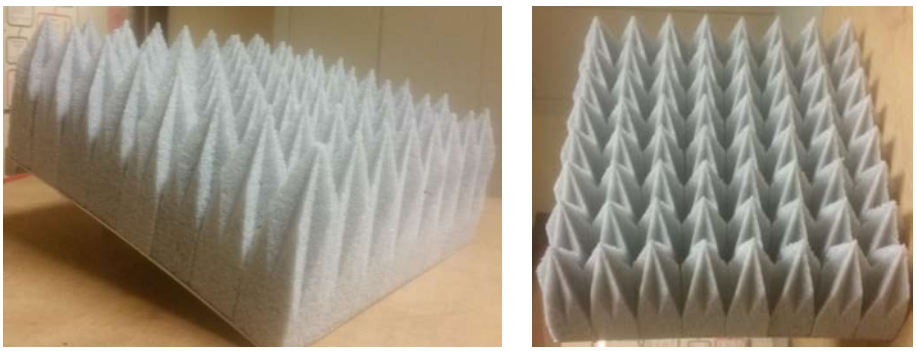


Figure 4.20. Prototype de géométrie optimisée

Les figures 4.21 et 4.22 présentent les mesures du coefficient de réflexion Γ de ce prototype de géométrie optimisée en incidence normale et en incidence oblique (θ=30°). Les résultats pour le prototype de géométrie pyramidale réalisé avec la mousse époxy chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone ainsi que pour l'absorbant du commerce sont également ajoutés pour comparaison. Le prototype de géométrie optimisée présente d'excellentes propriétés d'absorption dans presque toute la gamme de fréquences pour les deux angles d'incidence. Entre 10 et 15 GHz, il y a un écart d'environ 15 dB entre le coefficient de réflexion de l'absorbant du commerce et l'absorbant de géométrie optimisée quelle que soit la polarisation des ondes. Dans cette gamme de fréquences, le coefficient de réflexion de ce prototype oscille entre -50 dB et -60 dB. Aux fréquences plus basses, l'écart est moins important sauf à 4,5 GHz où une différence de presque

30 dB est relevée entre ces deux absorbants. En dessous de 3 GHz, le coefficient de réflexion du prototype de géométrie optimisée est supérieur d'environ 10 dB par rapport à celui de l'absorbant du commerce. Il reste toutefois en dessous de -20 dB.

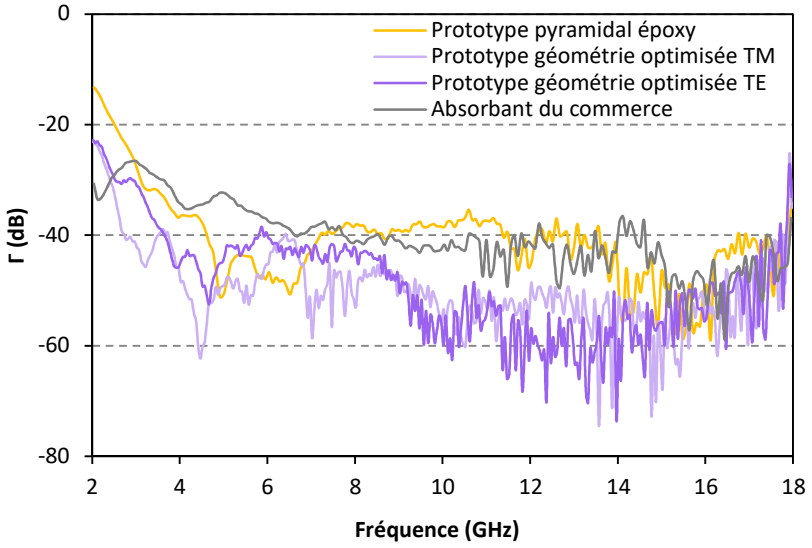


Figure 4.21. Coefficients de réflexion des prototypes de géométrie pyramidale et de géométrie optimisée ainsi que de l'absorbant du commerce, mesure en incidence normale (θ≈0°)

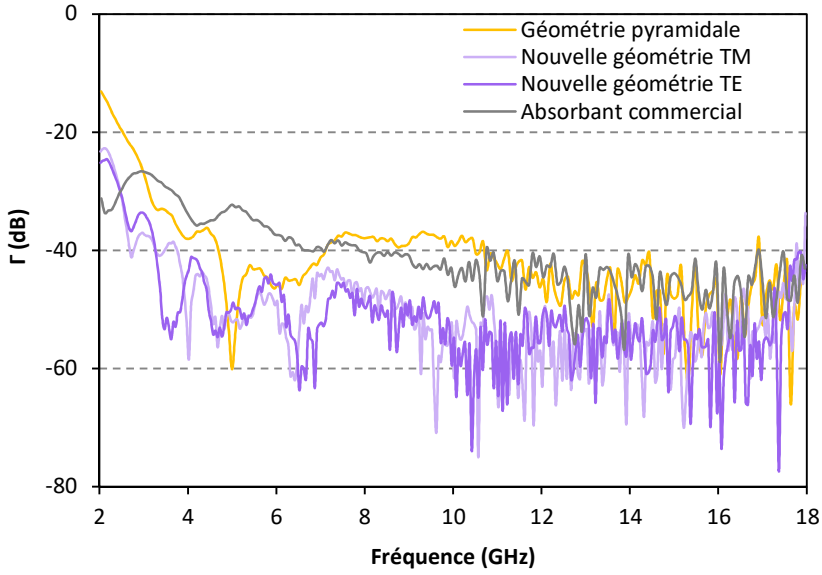


Figure 4.22. Coefficients de réflexion des prototypes de géométrie pyramidale et de géométrie optimisée ainsi que de l'absorbant du commerce, mesure en incidence oblique (θ≈30°)

D'après les résultats de mesure, les deux prototypes à base de mousse époxy chargée en fibres de carbone ont donc montré d'excellentes performances d'absorption entre 2 GHz et 18 GHz en ayant un coefficient de réflexion souvent inférieur à celui de l'absorbant du commerce. Cette partie a donc démontré l'importance de la composition du matériau absorbant ainsi que de sa géométrie. Nous avons par ailleurs confirmé l'intérêt de la mousse époxy rigide qui nous a permis

de réaliser une géométrie complexe, celle-ci ayant permis d'obtenir de meilleures performances d'absorption.

Nos prototypes ont montré en revanche de moins bonnes performances d'absorption en basses fréquences (f<3 GHz) que l'absorbant du commerce. Le coefficient de réflexion de l'absorbant pyramidal montre même un coefficient de réflexion supérieur à -20 dB en dessous de 3 GHz. La prochaine étude concerne à présent l'amélioration des performances d'absorption en dessous de 3 GHz.

Nous avons vu au point 3 que les fibres de carbone les plus longues permettent d'obtenir des pertes diélectriques importantes. Nous pouvons très bien imaginer augmenter les pertes diélectriques en basses fréquences, en utilisant des fibres de carbone encore plus longues ce qui pourrait aboutir à de meilleures performances d'absorption à ce niveau. Nous cherchons donc à présent à utiliser des fibres de 6 mm et de 12 mm afin de voir si l'emploi de ces fibres peut augmenter les performances d'absorption de nos matériaux. Pour cela, il est indispensable d'arriver à disperser de façon homogène les fibres longues avec la mousse époxy. La prochaine partie est donc consacrée à l'étude de la dispersion de fibres longues dans la mousse époxy et à la caractérisation diélectrique des composites réalisés avec la mousse époxy chargée avec ces fibres longues.

5. Amélioration de l'homogénéité : vers l'utilisation de fibres plus longues

5.1. Introduction

Les photos des mousses chargées en fibres de carbone présentées en figure 4.5 dénoncent clairement un problème d'inhomogénéité avec les fibres longues. En effet, de gros agrégats de fibres sont observés à certains endroits des échantillons ce qui nous a décidé, dans un premier temps, à ne pas utiliser des fibres de longueur supérieure à 3 mm. Afin d'améliorer la dispersion des charges dans une matrice, plusieurs techniques ont déjà été étudiées dans la littérature [10].

La technique des ultrasons est une méthode largement employée pour la dispersion des charges carbonées mais principalement sous forme de particules ou de nanotubes dans un liquide. Cette technique permet de surmonter les interactions induites par les forces hydrophobiques, électrostatiques et les forces de van der Waals [10,11] ; elle repose sur le phénomène de la cavitation. Sous l'effet des ultrasons, des zones de vide se forment dans le liquide. Ces zones

grossissent jusqu'à imploser, libérant une grande quantité d'énergie capable de surmonter les forces qui maintiennent les particules agrégées [12].

La méthode de mélange « par cisaillement » est également utilisée pour disperser des charges dans une matrice et selon Huang *et al* [10], cette technique est même à privilégier lorsque les charges à disperser sont fragiles. Huang *et al* [10] ont montré que l'utilisation des ultrasons était déconseillée pour séparer des agrégats de nanotubes de carbone multi-parois (MWNT) car le phénomène de cavitation peut être trop violent pour de tels objets, ils privilégiaient alors le mélange par cisaillement pour les disperser.

Nous allons donc par la suite tester ces deux méthodes de dispersion sur les systèmes époxy + fibres de carbone. Plusieurs temps de mélange seront utilisés pour chaque technique. L'évolution qualitative de l'homogénéité des matériaux ainsi que l'évolution de leurs propriétés diélectriques, en fonction du temps de dispersion, seront étudiées.

5.2. Dispersion des fibres avec le mélange par cisaillement

Cette méthode de mélange par cisaillement consiste à faire tourner une hélice à l'intérieur du mélange résine-fibres avant l'ajout du durcisseur. Le cisaillement ainsi induit est censé séparer les agrégats de fibres. L'hélice utilisée, présentée en figure 4.23, a un diamètre 60 mm et est mise en rotation au moyen d'une perceuse.

Figure 4.23 : Hélice utilisée pour la dispersion des fibres de carbone dans la résine époxy

Pour cette étude, nous avons réalisé différents échantillons de mousse époxy chargées en fibres de carbone. Nous avons fait varier la taille des fibres (3 mm, 6 mm et 12 mm) et le temps de mélange par cisaillement (0 min (mélange à la spatule), 30 s, 3 min et 5 min). Les différents échantillons ont été caractérisés en espace libre (chambre anéchoïque) afin d'extraire leur permittivité réelle ainsi que leurs pertes diélectriques. Nous avons ainsi cherché à mettre en évidence l'impact du temps de mélange sur l'aspect visuel des échantillons et sur les propriétés diélectriques de ces derniers. Pour cette étude, les résultats sont présentés par type (longueur) de fibres utilisées. Pour chaque longueur de fibres, nous présenterons les photos des échantillons

réalisés ainsi que le coefficient de réflexion Γ des échantillons suivis d'une plaque métallique comme présenté en figure 4.24. Cette mesure permet de comparer entre eux les échantillons.

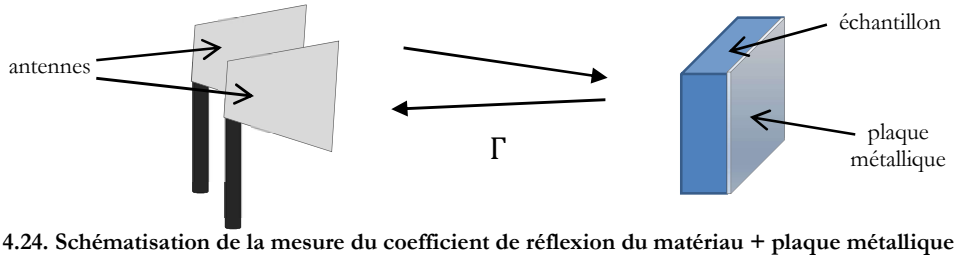


Figure 4.24. Schématisation de la mesure du coefficient de réflexion du matériau + plaque métallique

5.2.1. Influence du temps de mixage sur les matériaux chargés avec 0,5 %wt de fibres 3 mm

La figure 4.25 présente les 4 échantillons réalisés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 3 mm pour différents temps de mélange. L'échantillon (a) qui a été réalisé à la spatule présente quelques agrégats de fibres de carbone, tandis que les échantillons (b), (c) et (d) ne semblent pas en avoir. Une meilleure dispersion des fibres de carbone est donc obtenue ici avec le mélange par cisaillement.

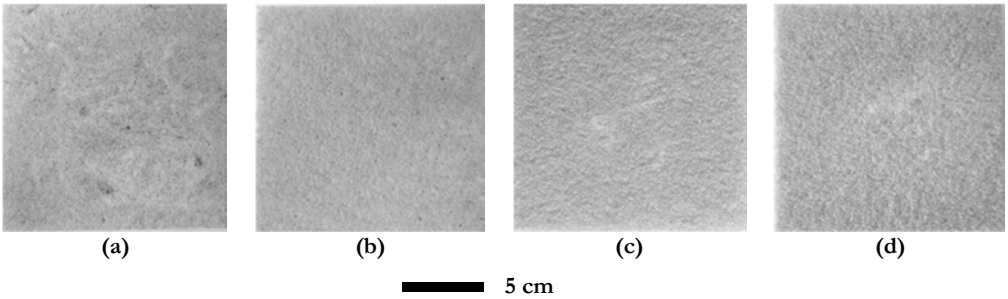


Figure 4.25. Blocs de mousse époxy chargés avec 0,5 %wt de fibres 3 mm avec (a) mélange à la spatule et mélange avec l'hélice pendant (b) 30 sec, (c) 3 min et (d) 5 min

Le coefficient de réflexion de ces échantillons est présenté en figure 4.26. Cette figure met en évidence deux comportements différents selon la gamme de fréquence considérée. Au-delà de 6 GHz, plus le temps de mélange est long, plus le coefficient de réflexion est faible, en effet, on remarque qu'un mélange de 5 minutes fait baisser le niveau de réflexion d'environ 4 dB par rapport à l'échantillon mélangé à la spatule. Dans cette gamme de fréquences, l'absorption du matériau augmenterait donc avec le temps de mélange entre les fibres et la résine. En revanche, en dessous de 4 GHz (figure 4.26.(b)), le coefficient de réflexion augmente avec le temps de mélange, l'absorption diminuerait donc avec le temps de mélange en dessous de cette fréquence.

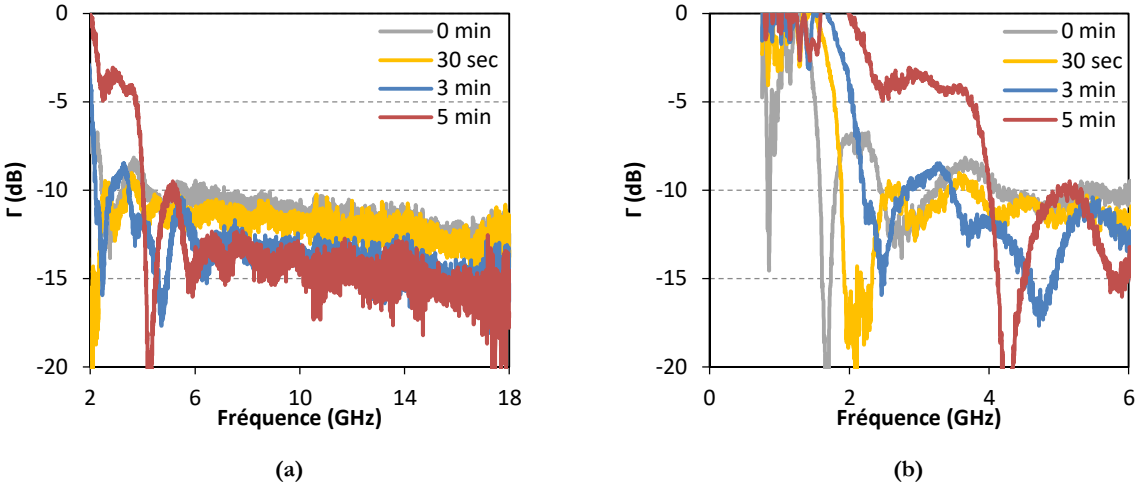


Figure 4.26. Coefficient de réflexion Γ (matériau + plaque métallique) des échantillons chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 3 mm pour différents temps de mélange avec l'hélice (a) entre 2 et 18 GHz et (b) entre 0 et 6 GHz

Regardons maintenant l'effet du temps de mélange sur la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques de ces échantillons. Ces résultats sont présentés en figure 4.27. La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques diminuent avec le temps de mixage. Cette diminution est plus importante en basses fréquences pour la permittivité réelle qui passe à 2 GHz de ε'=3,6 à ε'=2,5 entre l'échantillon mélangé à la spatule et l'échantillon mélangé 5 minutes avec l'hélice. En ce qui concerne les pertes diélectriques, la diminution est plus importante vers les hautes fréquences même si elle est visible dans toute la bande de fréquences mesurées.

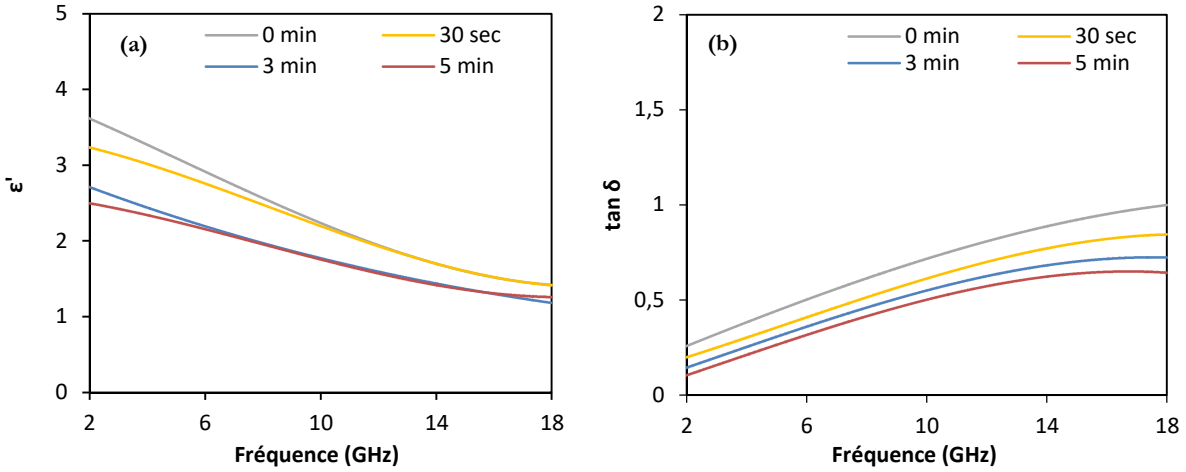


Figure 4.27. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des échantillons chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 3 mm pour différents temps de mélange

5.2.2. Influence du temps de mixage sur les matériaux chargés avec 0,5 %wt de fibres 6 mm

La figure 4.28 montre les différents échantillons réalisés avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 6 mm de long pour différents temps de mélange. Les échantillons (a) et (b) contiennent clairement de gros agrégats de fibres de carbone. L'échantillon (c) en contient encore quelques agrégats tandis que l'échantillon (d) ne semble plus en avoir. Ceci confirme que l'utilisation du mélange par cisaillement pour disperser les fibres de carbone fonctionne parfaitement, même avec les fibres plus longues (que 3 mm).

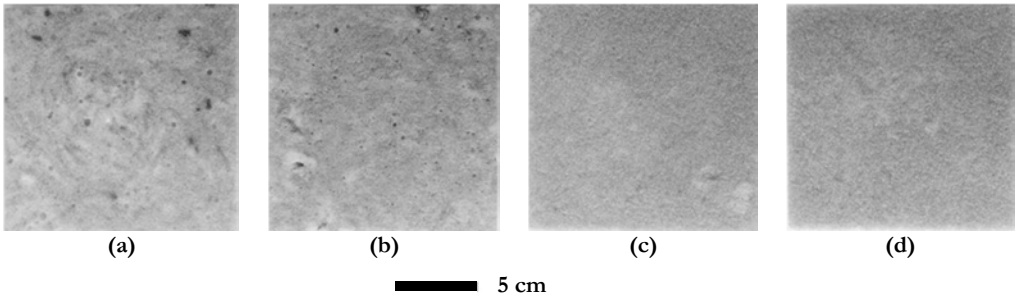
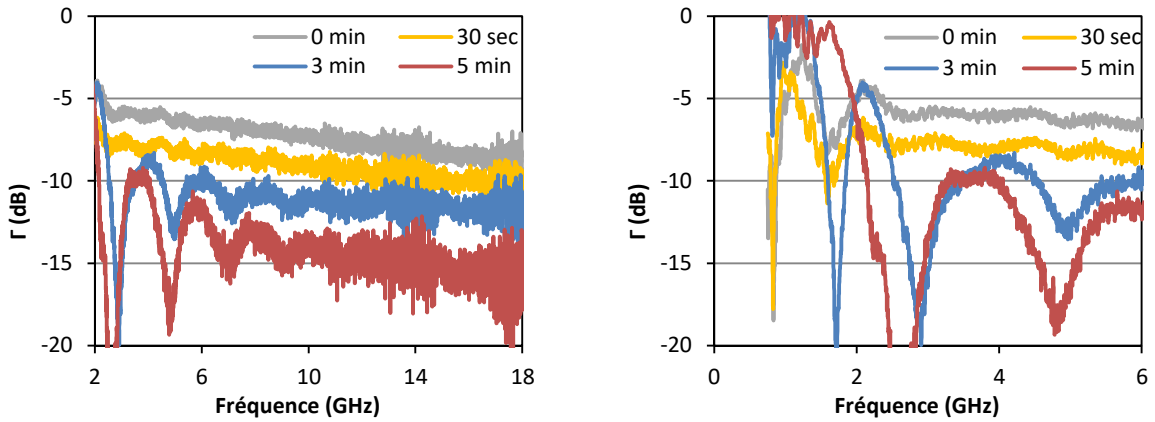


Figure 4.28. Blocs de mousse époxy chargés avec 0,5 %wt de fibres 6 mm avec (a) mélange à la spatule et mélange avec l'hélice pendant (b) 30 sec, (c) 3 min et (d) 5 min

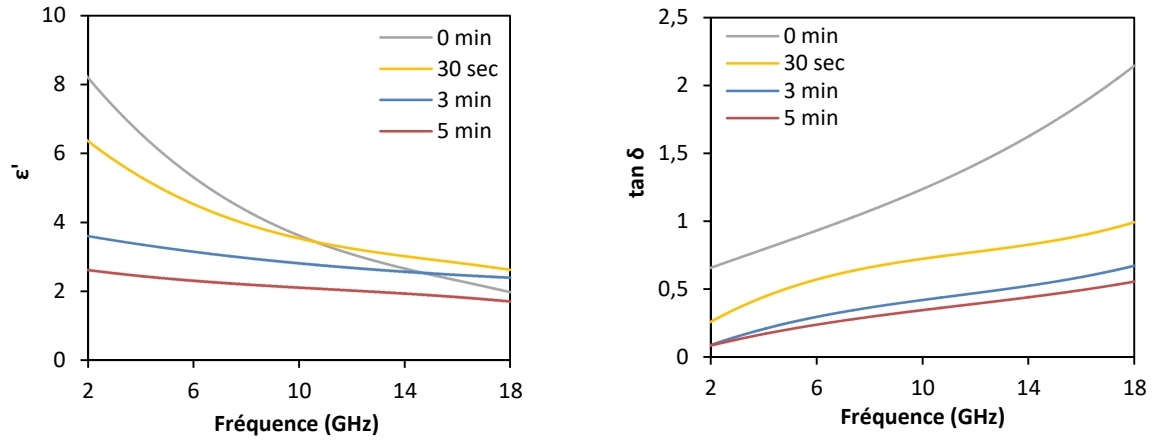
Les résultats de la mesure en espace libre du coefficient de réflexion Γ de ces échantillons sont présentés en figure 4.29. L'effet du temps de mélange est beaucoup plus marqué dans le cas des fibres de 6 mm par rapport aux fibres de 3 mm (figure 4.26). En effet, à partir de 6 GHz on observe une différence de 7,5 dB entre les niveaux de réflexion de l'échantillon mélangé à la spatule et celui mélangé pendant 5 minutes avec l'hélice. Cette différence n'était que de 4 dB dans le cas des échantillons chargés avec les fibres de 3 mm. Pour cette même gamme de fréquences, et pour un temps de mélange de 5 minutes, les coefficients de réflexion des matériaux chargés en fibres de 3 mm ou en fibres de 6 mm sont très proches (cf. figure 4.26 (a) et 4.29 (a)). Par exemple, le coefficient Γ vaut -15 dB à 18 GHz pour les échantillons avec les deux longueurs de fibres mélangées pendant 5 minutes. En dessous de 2 GHz, nous remarquons, comme pour les fibres de 3 mm, que le coefficient de réflexion augmente avec le temps de mélange (cf. figure 4.29 (b)).



(a) (b)

Figure 4.29. Coefficient de réflexion Γ des blocs de mousse époxy chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 6 mm pour différents temps de mélange avec l'hélice (a) entre 2 et 18 GHz et (b) entre 0 et 6 GHz

La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques extraites des mesures du Γ de ces matériaux sont présentées en figure 4.30. La diminution de ces propriétés avec le temps de mélange est encore plus marquée. En effet, à 2 GHz, nous passons de ε'=8,2 pour l'échantillon mélangé à la spatule à ε'=2,6 pour l'échantillon mélangé pendant 5 minutes. En ce qui concerne les pertes diélectriques, là encore la diminution est plus marquée vers les hautes fréquences. En outre, nous remarquons qu'en basses fréquences l'échantillon mélangé à la spatule montre des pertes diélectriques intéressantes avec tan δ = 0,66 à 2 GHz. Ces pertes diélectriques sont fortement altérées lorsqu'on mélange avec l'hélice. Ainsi, nous ne mesurons plus que tan δ = 0,08 pour l'échantillon mélangé pendant 5 minutes.

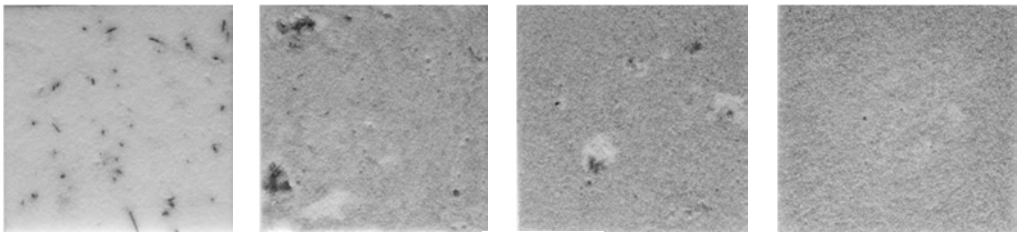


(a) (b)

Figure 4.30. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des échantillons chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 6 mm pour différents temps de mélange

5.2.3. Influence du temps de mixage sur les matériaux chargés avec 0,5 %wt de fibres 12 mm

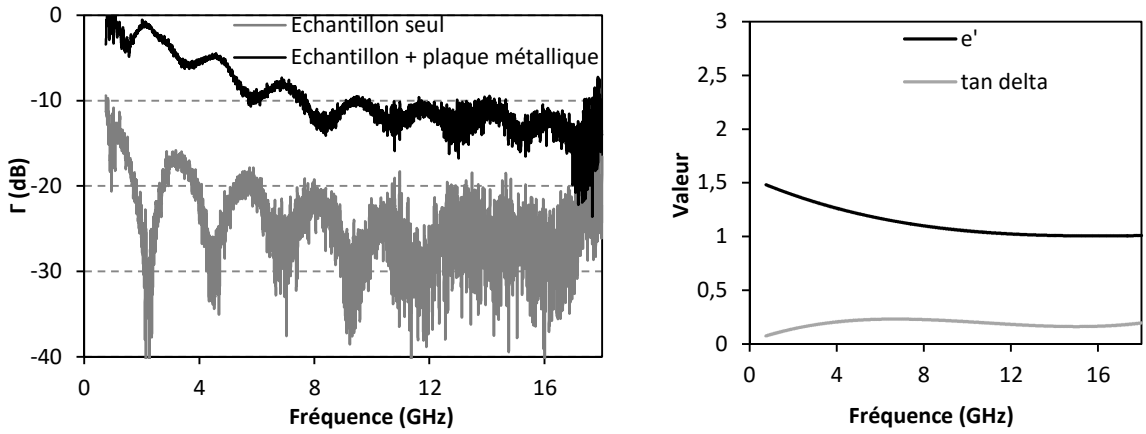
Nous avons également réalisé la même série d'échantillons avec les fibres de 12 mm de longueur. Les échantillons ainsi réalisés sont présentés en figure 4.31. L'échantillon mélangé à la spatule (a) montre une très mauvaise dispersion des fibres : celles-ci sont restées en agglomérats de plusieurs dizaines de fibres. Les échantillons mélangés pendant 30 secondes et 3 minutes montrent de gros agrégats isolés et englués dans de la résine qui n'a pas polymérisé car le durcisseur n'est pas parvenu jusqu'à elle à cause des agrégats de fibres. L'échantillon mélangé pendant 5 minutes montre quant à lui une meilleure homogénéité même si de petits agrégats subsistent dans l'échantillon. Ces figures confirment la possibilité de réaliser des échantillons homogènes chargés avec de longues fibres lorsque le temps de mélange est suffisant (ici 5 min sont nécessaires pour un échantillon chargé avec 0,5 %wt de fibres de 12 mm).



(a) (b) 5 cm (c) (d)

Figure 4.31. Blocs de mousse époxy chargés avec 0,5 %wt de fibres 12 mm avec (a) mélange à la spatule et mélange avec l'hélice pendant (b) 30 sec, (c) 3 min et (d) 5 min

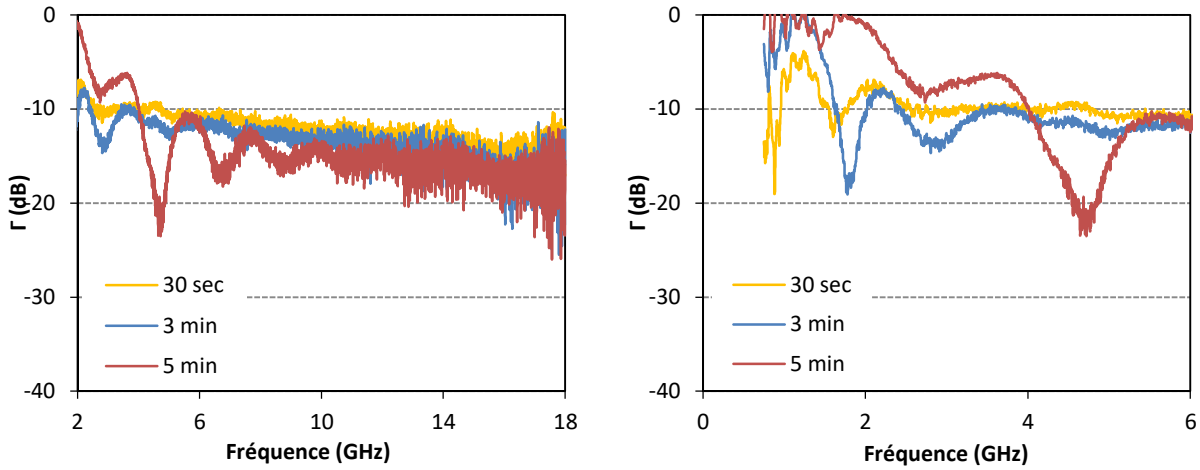
Le coefficient de réflexion de l'échantillon mélangé à la spatule, mesurés avec et sans plaque métallique, est présenté en figure 4.32.(a). Il présente des propriétés similaires à un matériau peu chargé. En effet, le Γ mesuré pour l'échantillon seul est très faible car il laisse très bien passer les ondes, mais le Γ mesuré pour l'échantillon avec plaque métallique est élevé car il absorbe très peu les ondes. Ceci montre que les agrégats de fibres isolés dans l'échantillon ne permettent pas d'absorber efficacement les ondes électromagnétiques et qu'une dispersion des fibres est indispensable pour permettre l'absorption. La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques extraites de ces mesures sont faibles comme le montre la figure 4.32.(b). On relève par exemple à 8,2 GHz une permittivité réelle $\varepsilon' = 1{,}09$ et des pertes diélectriques $\tan\delta = 0{,}23$.



(a) (b)

Figure 4.32. (a) Coefficient de réflexion mesuré, avec et sans plaque métallique, pour l'échantillon mélangé à la spatule et (b) permittivité réelle ε' et pertes diélectriques tan δ extraites de ces mesures (0,5 %wt de fibres de 12 mm)

La figure 4.33 montre le coefficient de réflexion mesuré avec la plaque métallique pour les autres temps de mélange. Comme pour les fibres de 3 mm et de 6 mm, au-delà de 6 GHz, plus le temps de mélange augmente, plus le niveau de réflexion diminue. Cette diminution ici est moins importante que celle observée sur les fibres de 3 et 6 mm. De même, l'effet observé en dessous de 4 GHz pour les fibres de 3 mm et les fibres de 6 mm, c'est-à-dire l'augmentation du niveau de réflexion avec le temps de mélange semble se dessiner ici également, du moins pour l'échantillon mélangé pendant 5 minutes.



(a) (b)

Figure 4.33. Coefficient de réflexion Γ des blocs de mousse époxy chargés avec 0,5%wt de fibres de carbone 12 mm, pour différents temps de mélange avec l'hélice, avec plaque métallique au dos de l'échantillon (a) entre 2 et 18 GHz et (b) entre 0 et 6 GHz

La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques de ces échantillons sont présentées en figure 4.34. Comme montré précédemment, la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques

de l'échantillon mélangé à la spatule sont faibles. Nous relevons ainsi, à 10 GHz, ε'=1,05 (très proche d'une mousse non chargée) et tan δ=0,2 pour cet échantillon dans lequel les fibres ne sont pas dispersées. Le mélange avec l'hélice permet de disperser les fibres, en conséquence la permittivité des échantillons mélangés pendant 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes est plus élevée. La permittivité réelle semble ensuite peu sensible au temps de mélange. Les pertes diélectriques diminuent quant à elles en dessous de 10 GHz avec le temps de mélange, on passe par exemple à 2 GHz de tan δ=0,5 pour l'échantillon mélangé 30 secondes à tan δ=0,07 pour l'échantillon mélangé pendant 5 minutes. En hautes fréquences, les pertes diélectriques semblent moins sensibles au temps de mélange entre les fibres et la résine.

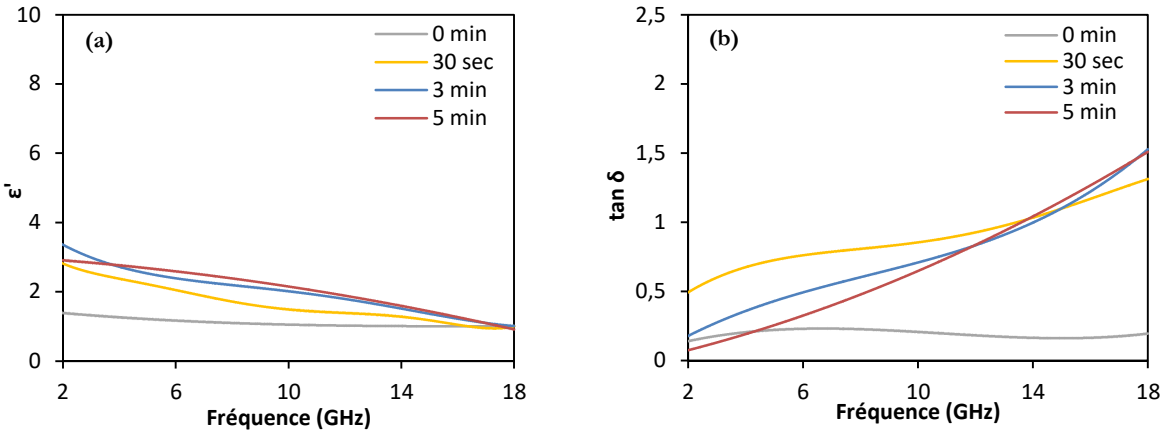


Figure 4.34. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) des échantillons chargés avec 0,5 %wt de fibres de carbone 12 mm pour différents temps de mélange

5.2.4. Discussion

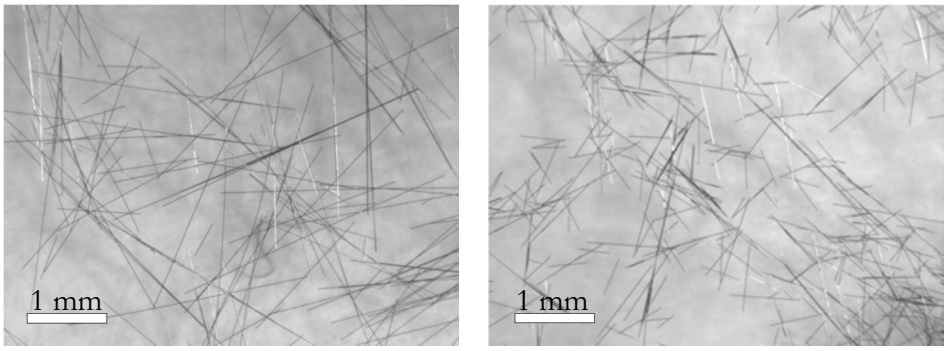
Ces différentes mesures pour trois longueurs de fibres différentes ont montré l'impact du temps de mélange par cisaillement sur les propriétés diélectriques ainsi que sur le coefficient de réflexion des différents matériaux. Concernant les fibres de 3 mm et de 6 mm, la même évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de mélange a été observée, à savoir :

- Pour les faibles fréquences, (typiquement < 4 GHz) le coefficient de réflexion Γ augmente avec le temps de mélange
- Pour les hautes fréquences (typiquement > 6 GHz) le coefficient de réflexion Γ diminue avec le temps de mélange

Les matériaux réalisés avec les fibres de 12 mm n'ont pas montré tout à fait le même comportement notamment au niveau de l'échantillon mélangé à la spatule. Les différences

observées peuvent provenir d'une plus grande difficulté à mélanger ce type de fibres avec la résine comme en témoignent les photos des échantillons de la figure 4.31. Ces dernières ne proviennent pas du même fournisseur que les fibres de 3 mm et 6 mm et ceci pourrait également expliquer les différences observées.

L'hypothèse la plus évidente pour expliquer l'évolution du coefficient de réflexion (ainsi que les propriétés diélectriques associées) avec le temps de mélange est la casse des fibres provoquée par le mélange par cisaillement. La figure 4.35 présente les fibres de carbone de 3 mm avant et après le mélange avec l'hélice. Les fibres ont été récupérées en les rinçant à l'acétone et en filtrant la résine plusieurs fois. Ces photos montrent clairement que le mélange avec l'hélice provoque une casse importante des fibres. En effet, la plupart des fibres issues du mélange à la spatule présentent une longueur avoisinant les 3 mm. Après le mélange par cisaillement, la longueur des fibres semble être globalement comprise entre 0,5 mm et 3 mm et la longueur moyenne des fibres est estimée à environ 1 mm. Après cisaillement, les propriétés diélectriques rejoignent donc les valeurs (ε' et tan δ) de fibres plus petites.



(a) **(b)**

Figure 4.35 : Observation au microscope optique des fibres de 3 mm de long avec le mélange à la spatule (a) et (b) après 3 minutes de mélange avec l'hélice

Cependant, les différentes mesures diélectriques et les différentes observations microscopiques effectuées laissent suggérer que les fibres les plus longues (issues des mélanges les plus brefs) permettraient une bonne absorption des ondes en dessous de 4 GHz tandis que les fibres les plus courtes (issues des mélanges les plus longs) permettraient une bonne absorption des ondes au-delà de 6 GHz. Un mélange de fibres longues (6 mm ou 12 mm) et courtes (3 mm) pourrait donc être envisagé pour obtenir des performances élevées sur toute la gamme de fréquences. Cependant, ceci ne peut être réalisé par mélange par cisaillement car celui-ci réduit la longueur des fibres longues et le mélange à la spatule seule ne permet pas d'obtenir des échantillons homogènes. Dans la partie suivante, la dispersion par ultrasons des fibres dans la résine époxy a été testée.

5.3. Dispersion des fibres par ultrasons et comparaison avec les autres méthodes de dispersion

Suite aux résultats de la dispersion des fibres par méthode de cisaillement, une seconde méthode de dispersion des fibres dans la résine a été testée : les ultrasons. Dans ce qui suit, la technique de dispersion par ultrasons ainsi que l'influence du temps de dispersion sur la longueur des fibres et sur les propriétés diélectriques des échantillons élaborés avec des fibres de 3 mm, sont présentés. Les propriétés diélectriques (permittivité réelle et imaginaire) extraites de la caractérisation en chambre anéchoïque ont été utilisées pour la simulation du coefficient de réflexion d'absorbants pyramidaux. Ces résultats sont comparés à la simulation d'absorbants de matériaux (de même composition) réalisés avec un mélange par spatule ou par cisaillement.

5.3.1. Elaboration des échantillons avec la méthode des ultrasons

Pour cette étude, une sonde à ultrasons Vibra-Cell de chez Sonics (présentée en figure 4.36) a été utilisée. Cette méthode de dispersion est appliquée au mélange résine époxy + fibres de carbone.

Figure 4.36. Sonde à ultrasons Vibra-Cell de chez Sonics

Comme la technique des ultrasons ne fonctionne pas dans des mélanges trop visqueux (viscosité maximale de 5 Pa.s comme cela est indiqué dans la notice de l'appareil), notre mélange (résine époxy + fibres de carbone) a été dilué en lui ajoutant de l'acétone. Un même volume d'acétone a été rajouté à un volume de résine (50 %V. de résine et 50 %V. d'acétone) ce qui fait suffisamment diminuer la viscosité du mélange. Les fibres sont ensuite ajoutées et les ultrasons sont appliqués au mélange pendant 10 minutes avec une puissance de 300 W. Le mélange ainsi préparé est placé, par la suite, à l'étuve à 60°C pendant 72 h pour permettre à l'acétone de s'évaporer totalement. Après cette étape, le durcisseur est ajouté pour achever la fabrication de la mousse comme présenté au Chapitre 2.

5.3.2. Effet de la méthode de dispersion sur la longueur de fibres

La figure 4.37 présente la comparaison (observation au microscope optique) des fibres de carbone de 3 mm issues des trois méthodes de mélange : mélange avec la spatule (a), mélange par cisaillement (b) et mélange aux ultrasons (c). Un temps identique de mélange de 5 minutes a été utilisé pour les trois méthodes.

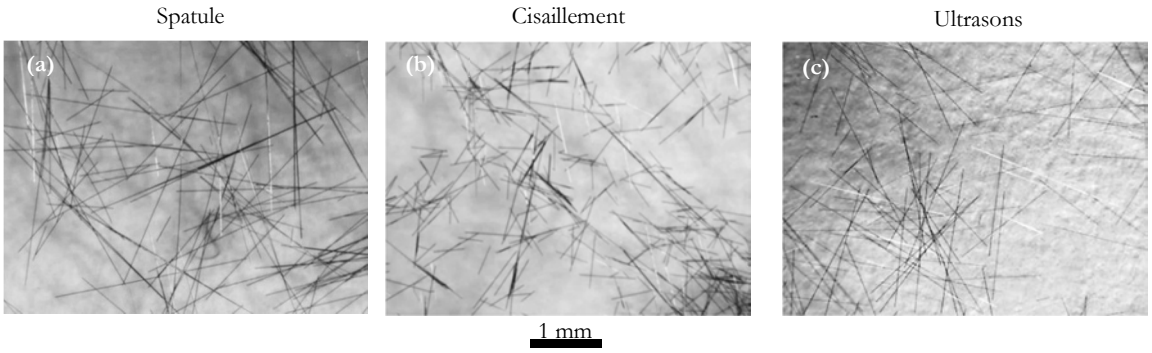


Figure 4.37. Observation au microscope optique de fibres de carbone de 3 mm mélangées à la spatule (a), par cisaillement pendant 5 minutes (b) et avec l'application des ultrasons pendant 5 minutes (c)

Comme le montrent ces différentes photos, les trois méthodes de mélange aboutissent à des tailles de fibres très différentes. Le mélange à la spatule est celui qui permet de moins casser les fibres de carbone, elles restent globalement à la longueur de 3 mm. En revanche, et comme montré auparavant, la méthode de mélange par cisaillement dégrade beaucoup les fibres de carbone : au bout de 5 minutes de mélange, ces dernières sont ramenées à une taille moyenne de 1 mm. En ce qui concerne la méthode des ultrasons, cette dernière induit également une casse des fibres mais beaucoup moins importante que la méthode de mélange par cisaillement. En effet, les fibres ont globalement une taille comprise entre 2 et 3 mm. Cette observation nous laisse présager des propriétés diélectriques moins impactées (dégradées) avec cette nouvelle technique de dispersion des fibres dans la résine époxy. Si ce résultat se confirme, l'utilisation des fibres longues pour la réalisation d'absorbants plus performants en basses fréquence pourrait être envisagée.

5.3.3. Effet de la méthode de dispersion sur les propriétés diélectriques

Les figures suivantes (figures 4.38 et 4.39) présentent la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques mesurées à la sonde coaxiale des échantillons de mousse époxy chargées avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm. La figure 4.38 présente les résultats des échantillons réalisés avec différents temps de mélange aux ultrasons (entre 0 et 5 minutes). Ces résultats sont

comparés aux mesures des échantillons réalisés avec le mélange par cisaillement (entre 0 et 5 minutes, figure 4.39). La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques des échantillons réalisés avec les ultrasons ne semblent pas, ou très peu, évoluer avec le temps d'application des ultrasons. Les différences obtenues proviennent essentiellement de la marge d'erreur de la mesure à la sonde coaxiale. En revanche, la permittivité réelle et les pertes diélectriques des échantillons réalisés avec la méthode de mélange par cisaillement diminuent clairement avec le temps de mélange. Au bout de 5 minutes et à 10 GHz, nous mesurons tan δ = 0,15 pour l'échantillon réalisé avec la méthode de mélange par cisaillement, tandis que nous mesurons tan δ = 0,23 pour l'échantillon réalisé avec l'emploi des ultrasons. Ces deux figures confirment que l'utilisation des ultrasons affecte beaucoup moins la longueur des fibres de carbone, et en conséquence les propriétés diélectriques, que la méthode de mélange par cisaillement.

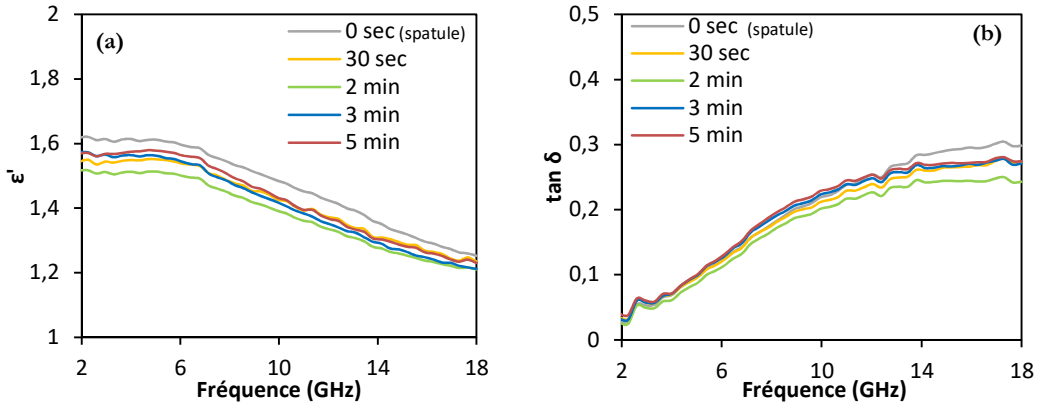


Figure 4.38. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) mesurées à la sonde coaxiale pour différents temps d'utilisation des ultrasons sur le mélange résine + fibres de carbone 3 mm (0,5 %wt)

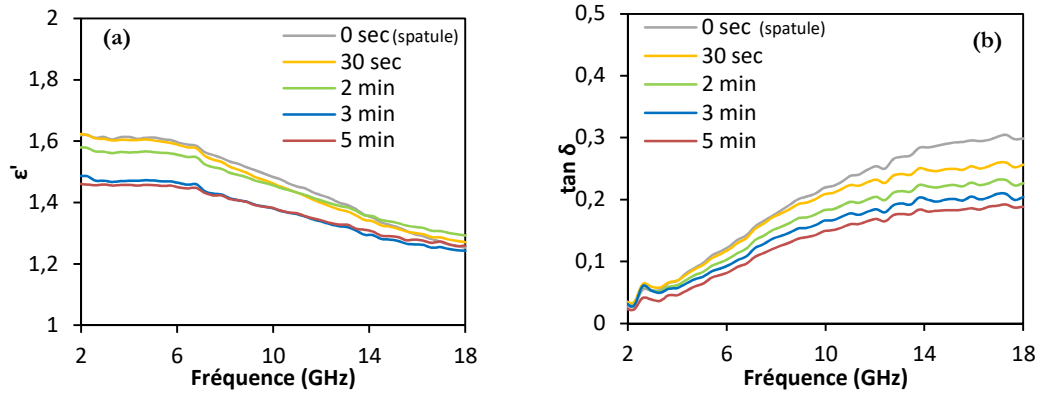


Figure 4.39. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b)mesurées à la sonde coaxiale pour différents temps de mélange par cisaillement sur le mélange résine + fibres de carbone 3 mm (0,5 %wt)

Pour la suite de cette étude, nous avons gardé un temps de 5 minutes pour la dispersion des fibres aux ultrasons.

La figure 4.40 montre les photos des échantillons de mousse époxy chargée avec 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm élaborés avec les différentes techniques de mélange. Nous pouvons observer que l'échantillon mélangé à la spatule présente quelques agrégats de fibres de carbone. L'échantillon réalisé avec un mélange par cisaillement pendant 5 minutes ne présente quant à lui pas d'agrégats de fibres, il présente une très bonne homogénéité car les fibres ont été coupées par cette méthode de mélange. Enfin, l'échantillon réalisé avec les ultrasons présente une bonne homogénéité même si nous pouvons constater la présence d'au moins un agrégat de fibres de carbone au centre de cet échantillon.

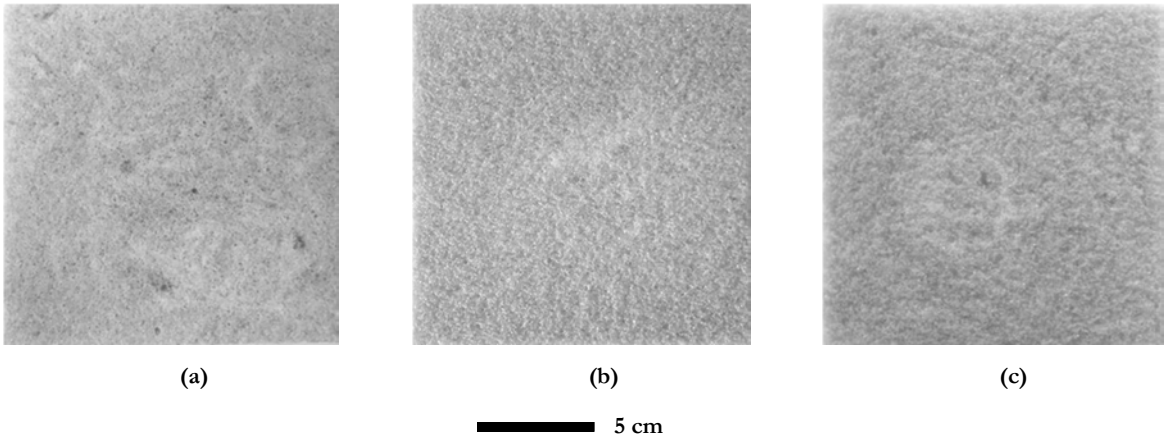


Figure 4.40. Photos des échantillons réalisés avec les trois techniques de mélange (a) mélange à la spatule, (b) mélange par cisaillement pendant 5 minutes et (c) mélange aux ultrasons pendant 5 minutes

La figure 4.41 présente la mesure en chambre anéchoïque du coefficient de réflexion Γ de ces trois échantillons entre 2 GHz et 18 GHz. Une plaque métallique est ici placée au dos des échantillons lors de la caractérisation. Cette figure confirme que la méthode de dispersion des fibres aux ultrasons permet d'obtenir de meilleures performances d'absorption en basses fréquences (ici, en dessous de 4 GHz). En effet, nous mesurons à 2 GHz un coefficient de réflexion Γ =-7,2 dB pour la méthode de dispersion des fibres à la spatule et aux ultrasons alors que nous mesurons Γ ≈0 dB pour les fibres mélangées par cisaillement. Les fibres de carbone étant moins cassées par les ultrasons que par le mélange par cisaillement, leur taille assez élevée permet d'obtenir de bonnes performances d'absorption en basses fréquences. En revanche, pour les fréquences plus hautes, à partir de 14 GHz, le coefficient de réflexion de l'échantillon réalisé avec les ultrasons se rapproche de celui obtenu pour l'échantillon réalisé avec le mélange par cisaillement. Ceci montre bien qu'une partie des fibres de carbone est cassée, ce qui permet d'augmenter les performances d'absorption en hautes fréquences comme démontré précédemment.

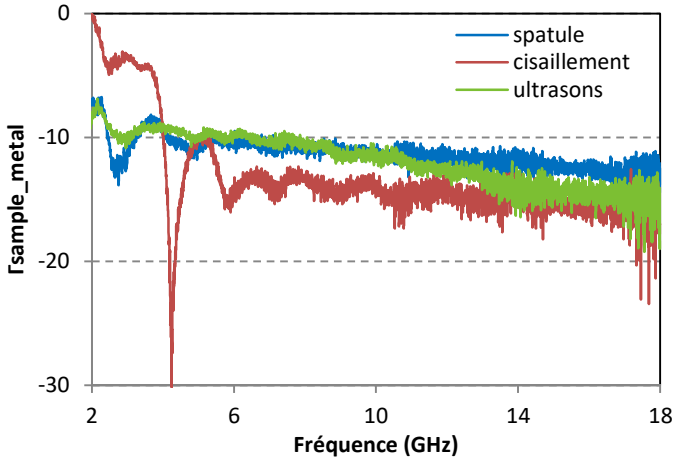


Figure 4.41. Coefficient de réflexion Γ (matériau + plaque métallique) des échantillons chargées avec 0,5 %wt de fibres réalisés avec un mélange à la spatule, avec la méthode des ultrasons ou avec la méthode de mélange par cisaillement

5.3.4. Effet de la méthode de dispersion sur la performance d'absorption d'un absorbant pyramidal

Afin d'estimer les performances d'absorption d'absorbants pyramidaux (de la même géométrie que l'absorbant APM12 du commerce) réalisés avec les matériaux élaborés par les trois techniques de mélange, nous avons réalisé la simulation du coefficient de réflexion Γ de ces matériaux (avec une plaque métallique au dos) en utilisant les propriétés diélectriques obtenues à partir des mesures en espace libre.

La figure 4.42 montre la simulation réalisée à partir de la permittivité réelle et des pertes diélectriques des mousses époxy chargées avec 0,5 %wt de fibres de 3 mm réalisées avec un simple mélange à la spatule, avec la méthode des ultrasons (5 min) ou avec la méthode de mélange par cisaillement (5 min). Cette simulation confirme que les méthodes de mélange à la spatule et aux ultrasons permettent d'obtenir de meilleures performances d'absorption en basses fréquences. De bonnes performances d'absorption en hautes fréquences (Γ < - 40 dB) sont également obtenues pour les fréquences supérieures à 3,5 GHz. La simulation confirme que la casse des fibres de carbone (obtenue par 5 minutes de mélange par cisaillement) permet d'augmenter légèrement les performances d'absorption au-delà de 7 GHz, mais elle dégrade fortement les performances en basses fréquences.

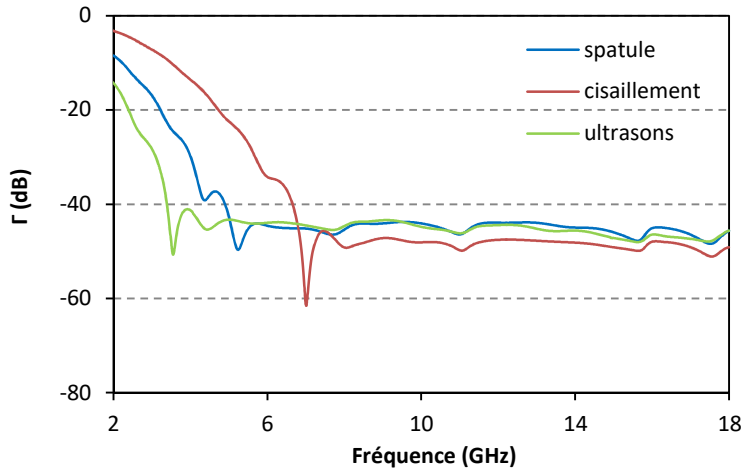


Figure 4.42. Simulation du coefficient de réflexion d'absorbant pyramidaux réalisés avec des mousses époxy chargées avec 0,5 %wt de fibres réalisés avec différentes méthodes (mélange à la spatule, 5 minutes d'ultrasons et 5 minutes de mélange par cisaillement)

Les différents résultats de cette partie confirment que l'utilisation des ultrasons pour la dispersion des fibres dans la résine époxy permet non seulement d'améliorer l'homogénéité mais aussi les propriétés diélectriques des matériaux obtenus et en conséquence, leurs performances d'absorption.

Grâce à cette technique nous pouvons maintenant utiliser des fibres longues afin d'améliorer encore les performances d'absorption de ces matériaux en basses fréquences. Dans la suite de ce chapitre, des matériaux absorbants hybrides (associant différentes longueurs de fibres) seront testés.

6. Vers un absorbant hybride

6.1. Réalisation et caractérisation des échantillons hybrides

Nous avons observé précédemment que les fibres de carbone les plus longues permettent d'obtenir une meilleure absorption dans la gamme 2 – 4 GHz tandis que les fibres les plus courtes seraient plus efficaces pour absorber les ondes au-delà de 6 GHz. Nous avons donc choisi d'élaborer des matériaux hybrides, qui contiendraient à la fois des fibres longues et des fibres courtes. Ici, le mélange des fibres à la résine époxy par ultrasons a été utilisé.

Afin d'obtenir de bonnes propriétés d'absorption en basses et hautes fréquences, nous avons donc choisi d'associer des fibres de carbone de 3 mm avec des fibres plus longues : 6 mm et 12 mm. Nous avons réalisé des échantillons en utilisant différentes combinaisons de ces trois longueurs de fibres. Nous avons utilisé un taux de charge de 0,5 %wt mais également un taux de

charge de 0,25 %wt car les fibres étant moins dégradées, elles pourraient permettre d'obtenir des pertes intéressantes à des taux de charge plus faibles. Le récapitulatif des échantillons réalisés, pour une caractérisation en chambre anéchoïque (dimensions échantillon de 15 * 15 * 6 cm^3), est présenté dans le tableau 4.2.

taux de charge	0,25 %wt	0,5 %wt
mélanges de fibres réalisés	3 mm + 6 mm 3 mm + 12 mm 6 mm + 12 mm	3 mm + 6 mm 3 mm + 12 mm 6 mm + 12 mm

Tableau 4.2. Récapitulatif des échantillons hybrides réalisés par méthode ultrasons

La figure 4.43 montre l'aspect des différents échantillons réalisés avec la méthode des ultrasons. Ces photos montrent que l'application des ultrasons pendant 5 minutes permet d'obtenir un certain niveau de dispersion des fibres de carbone dans la matrice de mousse époxy. Cependant, cette dispersion n'est pas parfaite car de nombreux agrégats de fibres sont encore présents dans les différents matériaux. De plus, nous observons que les échantillons réalisés avec un mélange de fibres de 3 mm + 6 mm et un mélange de fibres de 3 mm + 12 mm (taux de charge 0,5 %wt) présentent de nombreuses bulles d'air de plusieurs millimètres de diamètre. Il faut donc optimiser cette méthode de dispersion.

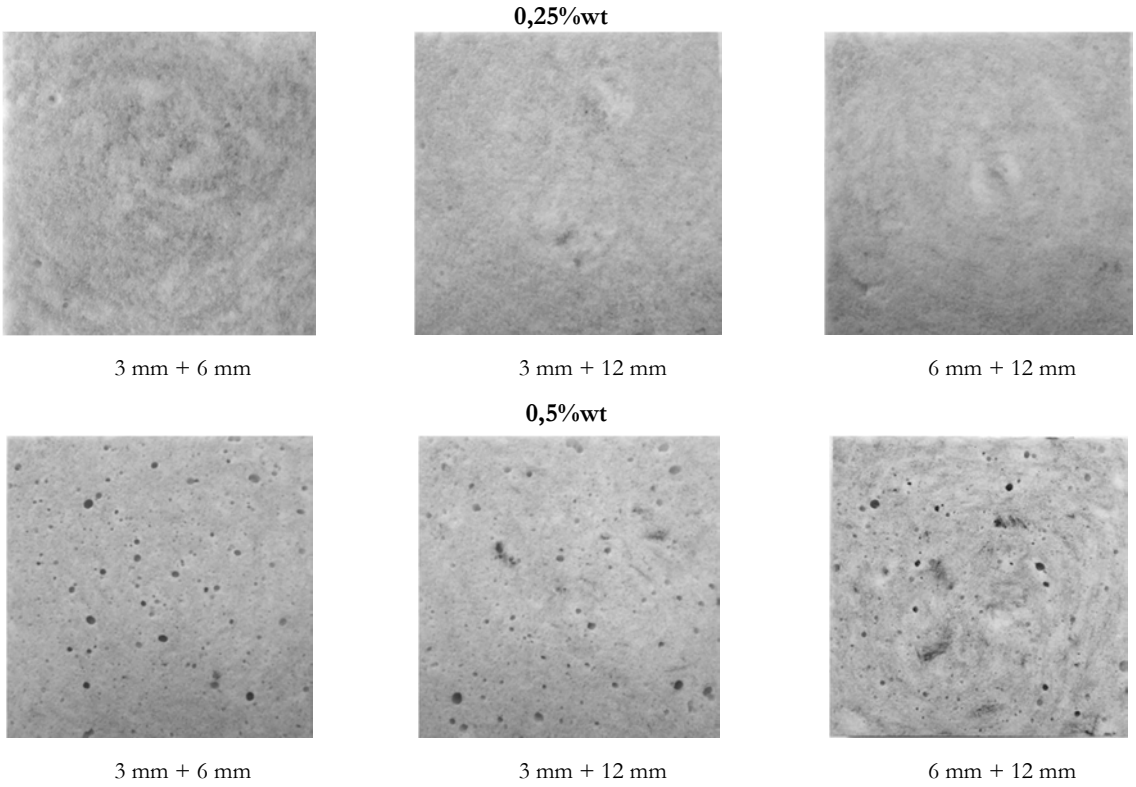


Figure 4.43. Aspect des différents échantillons réalisés avec la méthode des ultrasons (5 minutes)

Les figures 4.44 et 4.45 présentent la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques des échantillons réalisés avec les taux de charge de 0,25 %wt et 0,5 %wt respectivement. Les permittivités réelles obtenues, pour les deux taux de charges et pour les différentes combinaisons de longueurs de fibres, sont proches les unes des autres, et aucune tendance de l'évolution de la permittivité en fonction de la longueur des fibres n'est a noter sur ces figures. En revanche, et d'après les figures 4.44 (b) et 4.45 (b), les pertes diélectriques sont plus élevées en basses fréquences pour les matériaux qui contiennent des fibres de 12 mm de longueur. De plus, nous pouvons remarquer que les pertes diélectriques, en basses fréquences, augmentent avec la moyenne de la longueur des fibres. Le matériau réalisé avec un mélange de fibres de 6 mm + 3 mm (longueur moyenne : 4,5 mm) a des pertes diélectriques plus faibles que le matériau réalisé avec un mélange de fibres de 12 mm + 3 mm (longueur moyenne : 7,5 mm) et encore plus faibles que le matériau réalisé avec un mélange de fibres de 12 mm + 6 mm (longueur moyenne : 9 mm). Cet effet, visible à la fois pour le taux de charge de 0,25 %wt et de 0,5 %wt, vient conforter l'hypothèse d'une meilleure absorption en basses fréquences pour les fibres les plus longues.

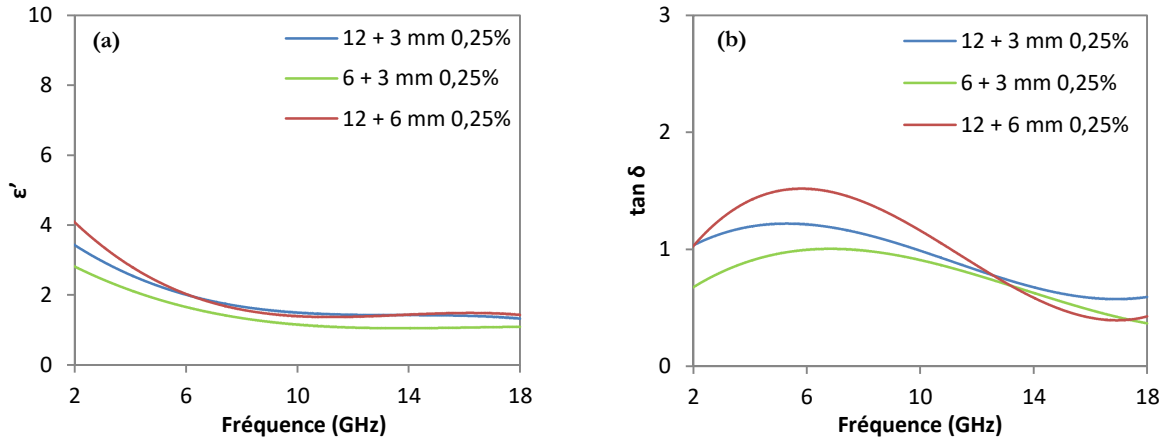


Figure 4.44. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) des échantillons réalisés avec différentes combinaisons de fibres avec un taux de charge de 0,25 %wt

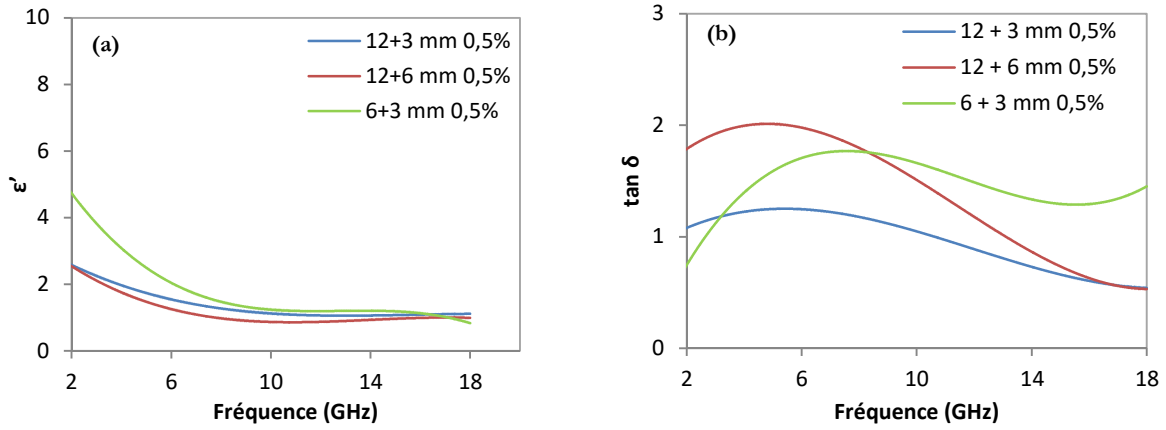


Figure 4.45. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) des échantillons réalisés avec différentes combinaisons de fibres avec un taux de charge de 0,5 %wt

Par ailleurs, nous constatons que les pertes diélectriques obtenues pour un taux de charge de 0,25 %wt sont très intéressantes. Elles sont en effet supérieures à 0,5 dans toute la bande de fréquences mesurées et ce pour toutes les combinaisons de longueurs de fibres réalisées. Ces bonnes propriétés diélectriques ont pu être obtenues parce que les ultrasons abîment relativement peu les fibres de carbone. Ainsi, les fibres longues restent intactes et permettent donc d'obtenir ces pertes diélectriques très intéressantes même lorsque le taux de fibres utilisé est très faible.

6.2. Simulation d'absorbants hybrides

Dans cette partie, la simulation d'absorbants hybrides (i.e. à partir des échantillons réalisés avec les mélanges de fibres) de géométrie pyramidale a été réalisée. Pour ces simulations, nous avons écarté les mélanges avec un taux de charge de 0,5 %wt de fibres de 3 mm + 6 mm et de 6 mm + 12 mm car ils ont montré des pertes diélectriques largement supérieures à 1, et les études précédentes de notre équipe ont montré que ces pertes diélectriques élevées augmentent la réflectivité des absorbants [3].

La figure 4.46 présente les simulations réalisées à partir des propriétés diélectriques des échantillons retenus avec les taux de charge 0,25 %wt et 0,5 %wt. Ces résultats sont comparés à la simulation d'absorbant réalisé avec un taux de charge de 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm mélangées à la spatule. Tout d'abord, il apparait très clairement que l'utilisation des ultrasons améliore la performance d'absorption de notre absorbant pyramidal simulé. De plus, les fibres de 12 mm permettraient d'obtenir un très bon coefficient de réflexion en basse fréquences. En effet, à 2 GHz, un Γ =-25 dB est attendu pour les absorbants réalisés avec un mélange de fibres de 12 mm avec des fibres de 3 mm ou de 6 mm et ce pour le taux de charge de 0,25 %wt et pour l'absorbant réalisé avec un mélange de fibres de 12 mm et de 3 mm pour un taux de charge de 0,5 %wt. Le coefficient de réflexion attendu pour l'absorbant réalisé uniquement avec les fibres de 3 mm est de Γ =-14 dB à 2 GHz. Ces excellents résultats montrent de très bonnes performances d'absorption en basses fréquences pour des faibles taux de charge et sont très prometteurs au regard des matériaux absorbants du commerce (cf. propriétés du matériau du commerce présentée en figure 4.21).

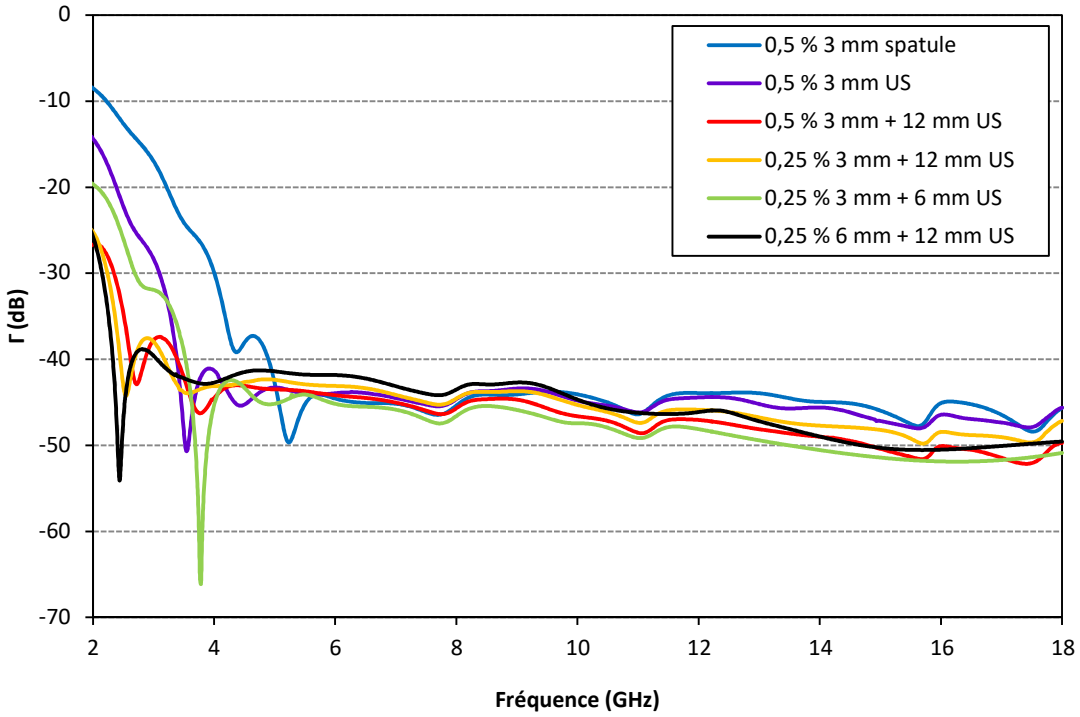


Figure 4.46. Simulation du coefficient de réflexion d'absorbant pyramidaux réalisés avec des mousses époxy chargées avec différentes compositions en fibres de 3 mm, 6 mm et/ou 12 mm avec mélange à la spatule ou aux ultrasons

6.3. Discussion

L'étude sur l'utilisation des ultrasons a montré en premier lieu que cette méthode de dispersion des fibres dans la résine permet de préserver la longueur des fibres de carbone contrairement à la méthode de mélange par cisaillement qui les casse. Différents échantillons ont été réalisés en combinant des fibres de carbone de 3 mm avec des fibres de carbone plus longues (6 mm et 12 mm) afin d'obtenir une meilleure absorption en basses fréquences. L'extraction des propriétés diélectriques des échantillons mesurés en espace libre a montré que les pertes diélectriques des échantillons augmentent avec la longueur moyenne des fibres en basses fréquences et cela pour les taux de charge de 0,25 %wt et 0,5 %wt. Les matériaux réalisés avec un taux de charge de 0,25 %wt ont également montré de très bonnes pertes diélectriques, sans doute grâce à la bonne dispersion et à la longueur des fibres qui est préservée par la méthode de dispersion par ultrasons. Les simulations ont confirmé les excellentes performances d'absorption accessibles pour de tels matériaux et notamment en basses fréquences où un coefficient de réflexion de -25 dB est attendu. Cependant, la dispersion des fibres de carbone dans la mousse époxy peut encore être améliorée en jouant sur les différents paramètres de la sonde à ultrasons (temps, puissance…) ou en améliorant le mélange avec le durcisseur une fois que les fibres ont été dispersées dans la résine. Cette étude, néanmoins, a montré le fort potentiel de ces matériaux hybrides et laisse

présager d'excellentes performances d'absorption tout en utilisant des taux de charges très faibles (0,25 %wt). Une étude d'optimisation est nécessaire après laquelle, il sera possible de réaliser un prototype.

7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons proposé un nouveau matériau absorbant issu de l'association de la matrice rigide en mousse d'époxy chargée avec des fibres de carbone millimétriques.

Nous avons d'abord étudié les propriétés diélectriques de mousses époxy chargées en fibres de 100 µm, 1 mm et 3 mm. Ce choix de longueurs des fibres a été limité par le caractère inhomogène des échantillons réalisés à la spatule avec des fibres plus longues (6 mm et 12 mm). Différentes compositions (pourcentages massiques en fibres) ont été testées entre 0.25 %wt et 1 %wt. Parmi toutes les compositions étudiées, nous avons retenu le matériau réalisé avec un taux de charge de 0,5 %wt de fibres de carbone de 3 mm car il présentait de bonnes pertes diélectriques combinées à une permittivité réelle relativement faible et car il était homogène.

A partir de ce matériau, nous avons réalisé un premier prototype de géométrie pyramidale. Ce prototype a montré d'excellentes performances d'absorption entre 2 et 18 GHz avec un coefficient de réflexion proche, voire meilleur pour certaines fréquences que celui d'un absorbant du commerce de même géométrie. Le prototype d'absorbant de géométrie complexe a confirmé quant à lui la possibilité d'usiner ce nouveau matériau selon des géométries complexes, optimisées pour améliorer les performances d'absorption. Ce second prototype a également montré de meilleures performances avec un écart de $\Delta\Gamma$ =15 dB avec l'absorbant du commerce entre 10 et 15 GHz. Cette partie de l'étude ouvre la perspective de conception et de réalisation de nouvelles géométries encore plus complexes adaptées à ce nouveau matériau pour l'amélioration des performances d'absorption.

Nous avons ensuite souhaité améliorer les performances de nos matériaux en dessous de 4 GHz. Nous avons cherché à employer des fibres longues puisque nous avions vu qu'elles permettaient d'obtenir des pertes diélectriques plus importantes. Pour utiliser de telles longueurs de fibres, nous avons utilisé de nouveaux moyens de dispersion de la charge pour nos matériaux.

Nous avons ainsi développé une méthode de mélange par cisaillement afin d'éviter les agrégats de fibres qui rendent les matériaux hétérogènes. Cette méthode a permis d'obtenir des composites très homogènes, néanmoins, elle aboutit à la casse des fibres de carbone qui était d'autant plus

importante que le temps de mélange était long. En conséquence, la permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques des échantillons, soumis à différents temps de mélange, ont montré une baisse significative lorsque le temps de mélange était augmenté.

Les mesures du coefficient de réflexion des échantillons en espace libre ont montré que la casse des fibres a tendance à dégrader les performances d'absorption en dessous de 4 GHz alors qu'elle a plutôt tendance à les améliorer au-delà de cette fréquence. Ceci nous a permis de révélé une influence significative de la longueur des fibres sur leurs domaines (en fréquence) d'absorption.

Des échantillons hybrides, combinant à la fois des fibres courtes (3 mm) et des fibres longues (6 mm et 12 mm) réalisés par mélange aux ultrasons, ont permis d'obtenir de meilleures performances d'absorption en basses fréquences, confirmant ainsi notre hypothèse de l'influence de la longueur des fibres sur la gamme de fréquence d'absorption.

Pour conclure, nous pourrons dire que l'association mousse époxy-fibres millimétriques de carbone constitue une alternative extrêmement prometteuse aux absorbants du commerce. L'utilisation de fibres de carbone a montré qu'avec un très faible taux de charge millimétriques, il est possible d'obtenir des absorbants autant voire plus performants que des absorbants chargés avec des charges nanométriques de carbone tout en évitant tout risque lié à l'usage de ces dernières.

Il est donc possible d'améliorer les absorbants à base de ces matériaux par une infinité de combinaisons qui restent encore à explorer (longueurs fibres, pourcentages de fibres, géométrie des absorbants, …). Toutes ces possibilités constituent des perspectives à cette étude et doivent faire l'objet de travaux plus étendus afin de connaître leur influence sur les performances d'absorption électromagnétique de nos matériaux.

Références

[1] A. Ameli, P.U. Jung, C.B. Park, Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams, Carbon. 60 (2013) 379–391. doi:10.1016/j.carbon.2013.04.050.

[2] L. Chen, X. Yin, X. Fan, M. Chen, X. Ma, L. Cheng, L. Zhang, Mechanical and electromagnetic shielding properties of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites, Carbon. 95 (2015) 10–19. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.011.

[3] L. Pometcu, Matériaux et formes innovants pour l'atténuation en Hyper Fréquences, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2016.

[4] Carma, Glossaire des matériaux composites, (2006). www.materiatech-carma.net/html/pdf/GlossaireMateriauxComposites_CARMA.pdf.

[5] G. h. Motlagh, A. n. Hrymak, M. r. Thompson, Improved through-plane electrical conductivity in a carbon-filled thermoplastic via foaming, Polym Eng Sci. 48 (2008) 687–696. doi:10.1002/pen.21001.

[6] W. Hong, P. Xiao, H. Luo, Z. Li, Microwave axial dielectric properties of carbon fiber, Scientific Reports. 5 (2015) 14927. doi:10.1038/srep14927.

[7] A. Sihvola, Dielectric Polarization and Particle Shape Effects, Journal of Nanomaterials. 2007 (2007) e45090. doi:10.1155/2007/45090.

[8] L. Pometcu, C. Méjean, R. Benzerga, A. Sharaiha, P. Pouliguen, C.L. Paven, On the choice of the dielectric characterization method for foam composite absorber material, Materials Research Bulletin. (2017). doi:10.1016/j.materresbull.2017.04.055.

[9] Siepel, Microwave pyramidal absorber APM, (2015).

[10] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties, Polymers. 4 (2012) 275–295. doi:10.3390/polym4010275.

[11] H. Yu, S. Hermann, S.E. Schulz, T. Gessner, Z. Dong, W.J. Li, Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes, Chemical Physics. 408 (2012) 11–16. doi:10.1016/j.chemphys.2012.08.020.

[12] T. Hielscher, Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions, ArXiv:0708.1831 [Cond-Mat]. (2007). http://arxiv.org/abs/0708.1831 (accessed March 30, 2017).

5.

VERS UN ABSORBANT VERT

Sommaire

1. INTRODUCTION 157

2. MOTIVATIONS POUR LE CHOIX DE LA MATRICE 157

3. MISE EN ŒUVRE DU MATERIAU ABSORBANT A BASE DE LIEGE 161

3.1. PRINCIPE DU COMPOSITE ABSORBANT A BASE DE LIEGE 161

3.2. ELABORATION D'UNE SOLUTION ABSORBANTE : ROLE ET CHOIX DES DIFFERENTS COMPOSANTS 162

3.2.1. Rôle et choix d'une charge 162

3.2.2. Rôle et choix d'un solvant 164

3.2.3. Rôle et choix d'un agent dispersant 165

3.2.4. Rôle et choix d'un liant 166

3.3. ENROBAGE DES GRANULES DE LIEGE 166

3.4. AJOUT D'UNE RESINE POUR LIER LES GRANULES ENROBES 167

4. RESULTATS 168

4.1. INFLUENCE DE LA NATURE DU CARBONE SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES 168

4.1.1. Echantillons réalisés avec la poudre d'algues carbonisée 168

4.1.2. Comparaison des poudres de graphite et de noir de carbone 170

4.2. INFLUENCE DES DIFFERENTS COMPOSANTS ET/OU PARAMETRES SUR LA SOLUTION DE CARBONE 171

4.2.1. Effet des ultrasons 172

4.2.2. Effet du SDS 173

4.2.3. Effet de la gomme arabique 173

4.2.4. Conditions retenues pour l'élaboration de la solution absorbante 175

4.3. EFFETS DE LA NATURE DE LA RESINE UTILISEE POUR LIER LES GRANULES 176

4.3.1. Comparaison des propriétés diélectriques 177

4.3.2. Optimisation de la quantité de résine 178

4.4. INFLUENCE DU TAUX DE CHARGE EN CARBONE SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES 181

4.4.1. Sonde coaxiale 181

4.4.2. Espace libre 183

5. SIMULATION DU COMPORTEMENT ABSORBANT DES COMPOSITES A BASE DE LIEGE 185

6. REALISATION ET CARACTERISATION DES PROTOTYPES ABSORBANTS 186

6.1. PROTOTYPE 1 DE 16 PYRAMIDES 186

6.1.1. Réalisation du prototype 186

6.1.2. Mesure du coefficient de réflexion du prototype 1 en chambres anéchoïques 187

6.2. PROTOTYPE 2 DE 64 PYRAMIDES 188

6.2.1. Réalisation du prototype 189

6.2.2. Mesure du prototype 2 dans la chambre anéchoïque de l'IETR 190

7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES **192**

REFERENCES **194**

1. Introduction

Les nouveaux matériaux présentés dans ce chapitre résultent de la volonté de proposer un matériau absorbant réalisé avec des matériaux biosourcés. Comme nous l'avons vu précédemment, la majorité des absorbants proposés dans le commerce sont réalisés avec une matrice en polyuréthane ou en polystyrène. Ces matériaux sont issus du pétrole, une ressource qui aujourd'hui se raréfie et coûte donc de plus en plus cher. De plus, ces matériaux sont polluants et leur recyclage est compliqué. Le matériau original que nous proposons ici est réalisé à partir de l'association du noir de carbone et du liège. Le liège est utilisé comme support de la charge absorbante, c'est la matrice. Ce matériau naturel n'avait jusqu'alors jamais été utilisé pour réaliser des composites pour l'absorption électromagnétique. Dans le cadre de cette thèse, il a fait l'objet d'un dépôt de brevet en mars 2016 : « Nouveaux matériaux absorbant les ondes électromagnétiques pour applications diverses » (n° de brevet : FR1652428). Nous avons également cherché à réaliser une charge absorbante à partir également d'une matière première biosourcée : les algues vertes.

Dans ce chapitre, les raisons qui ont motivé l'utilisation du liège en tant que matrice pour nos absorbants sont tout d'abord présentées. Ensuite, nous détaillons la méthode d'élaboration de nos matériaux avec le rôle des différents types de matériaux qui entrent dans leur composition : charge, dispersant, liant… Une première étude a permis de tester différents types de charges et de dispersants afin d'aboutir à une composition qui permette d'obtenir un matériau homogène qui présente de bonnes propriétés d'absorption électromagnétique. La permittivité diélectrique des échantillons réalisés avec différentes concentrations en carbone a été ensuite caractérisée à l'aide d'une sonde coaxiale ainsi qu'en espace libre entre 2 et 18 GHz. A partir des résultats obtenus, nous avons estimé, par simulation CST, les performances théoriques d'absorbants pyramidaux réalisés avec ces matériaux. Deux prototypes ont ensuite été réalisés et leurs performances d'absorption ont été mesurées en chambre anéchoïque. Ces prototypes ont également été comparés à un absorbant du commerce de même géométrie et de mêmes dimensions.

2. Motivations pour le choix de la matrice

Le liège est l'écorce de l'arbre chêne-liège (figure 5.1). L'essentiel des forêts mondiales de chênes-lièges (appelées subéraies) se situe au sud de l'Europe (Portugal, Espagne, France, Italie) et au nord de l'Afrique (Maroc, Algérie, Tunisie) car ces arbres nécessitent un climat doux toute l'année et un sol non calcaire [1].

Figure 5.1. Prélèvement du liège dans l'écorce du chêne-liège [2]

Le liège est un matériau intéressant à de nombreux points de vue. Premièrement, l'écorçage (démasclage) des chênes-lièges ne nécessite pas leur abattage car une nouvelle écorce quelques années plus tard (8 à 10 ans) vient remplacer celle récoltée [1]. Le liège est également très intéressant grâce à sa faible densité (< 0,25 pour le liège brut [3] voire même <0,10 pour le liège expansé [4]), qui résulte de sa structure particulière en alvéoles creuses (figure 5.2). Cette structure procure au liège des propriétés d'isolation thermique et acoustique très intéressantes [4]. Enfin, ce matériau présente une très bonne imperméabilité à l'eau, il est en effet principalement utilisé pour réaliser des bouchons pour les bouteilles de vin tout en permettant la respiration du vin (les échanges gazeux sont possibles) [5]. Outre son utilisation à des fins décoratives, il est aujourd'hui de plus en plus utilisé comme matériau d'isolation thermique dans le bâtiment [6]. Les panneaux de liège se présentent en effet comme une alternative écologique et renouvelable aux panneaux isolants en mousse polyuréthane.

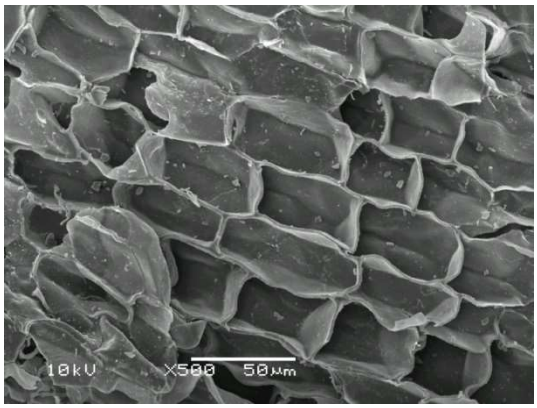


Figure 5.2. Structure alvéolaire du liège, cliché MEB

Le liège est par ailleurs un matériau qui résiste particulièrement bien au feu [3], comme le montre la figure 5.3, qui présente la repousse du chêne-liège après un incendie grâce au liège qui protège le cœur de l'arbre [3]. Cette propriété est très intéressante dans le cadre d'une application dans le

domaine des absorbants électromagnétiques qui se doivent aujourd'hui de respecter les normes européennes REACH concernant l'ignifugation des matériaux.

Figure 5.3. Repousse du chêne-liège après un incendie [3]

De plus, en cas de consumation, le liège ne dégage pas de fumées toxiques [4,7]. Le liège présente d'autres qualités comme son caractère imputrescible, même en cas d'humidité prolongée, ou encore le fait qu'il possède une bonne stabilité dimensionnelle [4] (il ne s'affaisse pas dans le temps). La combinaison de toutes ces propriétés font du liège un matériau particulièrement attractif en tant que matrice pour réaliser des absorbants électromagnétiques.

Le liège a déjà été utilisé pour des applications dans le domaine de l'électronique. L'équipe de Ling [8] a récemment utilisé du liège en tant que substrat pour réaliser des métamatériaux pour une application de capteur d'humidité. C'est le caractère hygroscopique du liège (capacité à laisser passer l'humidité de l'air) qui a été exploité dans cette étude. La fréquence d'absorption dépendait alors du taux d'humidité présente dans le liège. Sergi *et al* [9] ont, quant à eux, réalisé la pose de dispositifs RFID sur des substrats de liège pour permettre l'identification des bouteilles de vin. Le liège n'a toutefois jamais été utilisé pour réaliser des absorbants électromagnétiques

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la matrice de l'absorbant doit avoir une permittivité complexe la plus faible possible. La permittivité diélectrique du liège brut a été mesurée au moyen de la sonde coaxiale, les résultats sont présentés en figure 5.4. La permittivité réelle obtenue est comprise entre 1,6 et 1,4 tandis que les pertes diélectriques sont comprises entre 0,05 et 0,1 pour des fréquences comprises entre 500 MHz et 18 GHz. La permittivité réelle est légèrement supérieure à celle obtenue pour la mousse époxy (cf. Chapitres 3 et 4), cette différence s'explique par l'écart entre les densités des deux matériaux : $d \approx 0{,}15$ pour la mousse époxy et $d \approx 0{,}2$ pour le liège.

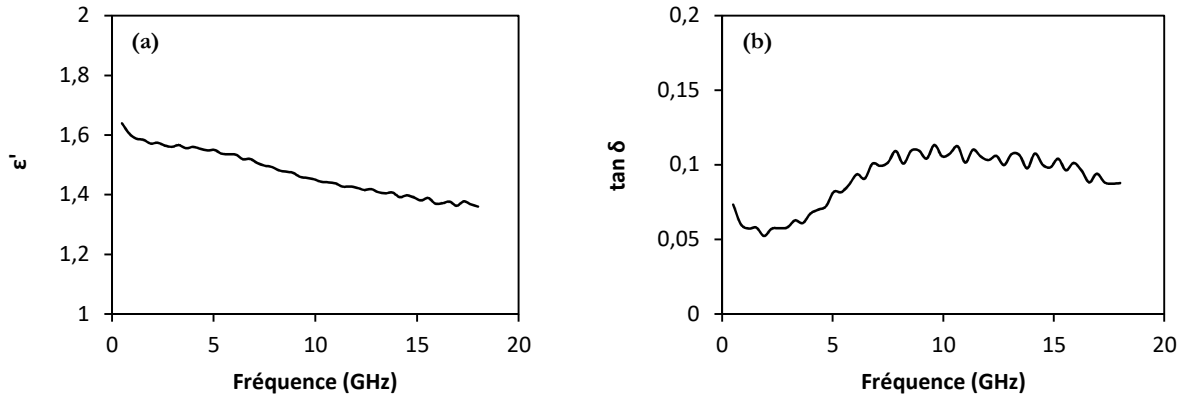


Figure 5.4. (a) Permittivité réelle et (b) pertes diélectriques du liège brut mesurées avec une sonde coaxiale

Une analyse morphologique préliminaire a été réalisée afin de se rendre compte des différences structurales entre la mousse polyuréthane utilisée dans une grande partie des absorbants commercialisés et les granulés de liège. Les photos réalisées au microscope électronique à balayage de ces deux systèmes sont montrées en figure 5.5.

Les photos (a) et (b) ont été prises avec le même grossissement. Elles rendent compte de la principale différence entre les deux objets : la taille des pores. La mousse polyuréthane présente des pores de diamètre de l'ordre du millimètre tandis que le liège montre des pores de largeur avoisinant les 50 μm, soit des pores environ 20 fois plus petits que ceux de la mousse polyuréthane.

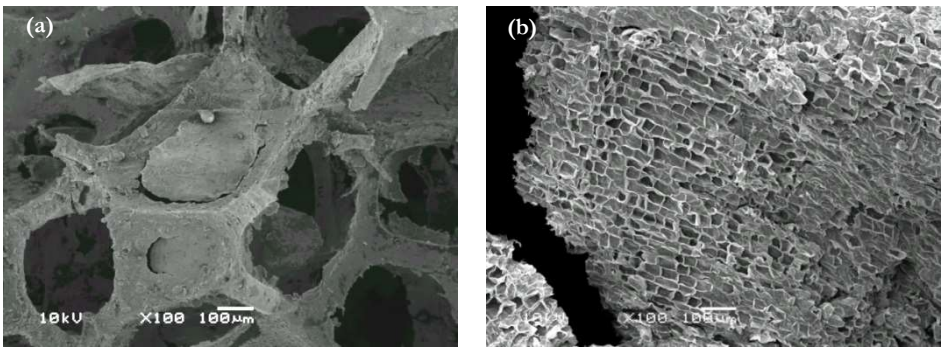


Figure 5.5. Clichés MEB (a) d'un absorbant pyramidal du commerce à base de mousse polyuréthane et (b) d'un granulé de liège

Les photos (a) et (b) de la figure 5.6 montrent aussi une différence au niveau de la nature des pores. Un grossissement différent est utilisé pour les deux matériaux afin de pouvoir observer cette différence. La mousse polyuréthane possède des pores ouverts qui communiquent entre eux tandis que les granulés de liège possèdent des pores fermés sauf en surface, où ils sont ouverts suite à la découpe du liège. Les parois des pores du liège représentent une surface nettement plus grande que dans le cas de la mousse polyuréthane, surface qui permettra de contenir d'autant plus efficacement la charge absorbante. En effet, comme nous pouvons le voir sur la photo (a), la

charge commence à se décoller par endroits (flèches jaunes) et a quasiment disparu dans d'autres endroits (flèches rouges), à moins qu'elle ne s'y soit jamais fixée.

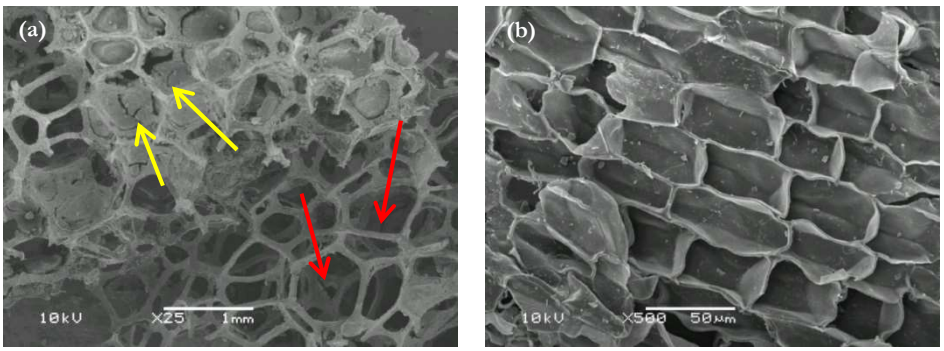


Figure 5.6. Clichés MEB (a) d'un absorbant pyramidal du commerce à base de mousse polyuréthane et (b) d'un granulé de liège

Par ailleurs, comme le liège possède des pores fermés qui ne communiquent pas entre eux (matériau imperméable), la charge absorbante ne peut donc pas se trouver à l'intérieur. Pour pouvoir utiliser le liège comme support de la charge tout en ayant de la charge au cœur des géométries absorbantes, il a été décidé d'utiliser ce matériau sous forme de petits granulés qui seront imprégnés d'une solution contenant les charges. On augmente ainsi la surface sur laquelle pourra adhérer la charge.

3. Mise en œuvre du matériau absorbant à base de liège

3.1. Principe du composite absorbant à base de liège

Cette partie présente le principe d'élaboration imaginé pour créer notre matériau. Les granulés de liège (2-3 mm de diamètre) sont tout d'abord enrobés par la charge absorbante. Ensuite, ces granulés recouverts de charge sont enrobés de résine avant de les déposer dans un moule pour leur donner leur géométrie finale. Ces différentes étapes sont schématisées en figure 5.7. Ce principe d'élaboration est radicalement différent de celui des matériaux absorbants du commerce.

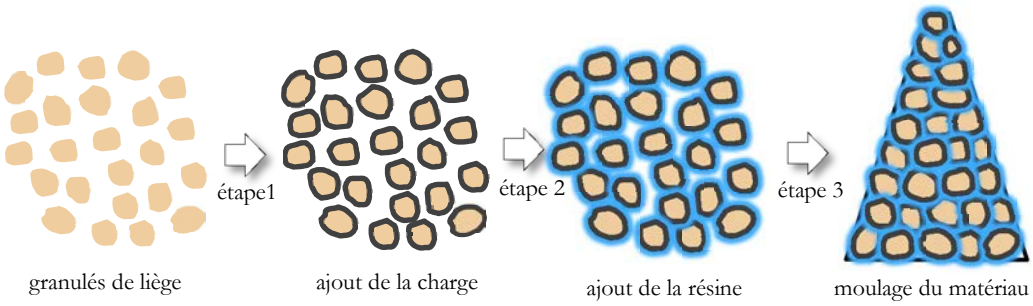


Figure 5.7. Schématisation des différentes étapes de fabrication de notre matériau

Pour l'enrobage du liège avec la charge, nous avons en premier lieu développé une solution dont le rôle est d'apporter la charge absorbante au composite. Nous allons maintenant nous intéresser à l'élaboration de cette solution absorbante. Nous allons présenter les différents composants que nous avons testés pour réaliser cette solution. Les autres étapes de l'élaboration de ce matériau seront détaillées par la suite. Les résultats des différents tests seront présentés au point 4.

3.2. Elaboration d'une solution absorbante : rôle et choix des différents composants

Dans cette partie, nous allons présenter les différents composants que nous avons testés pour réaliser la solution qui viendra enrober les granulés de liège pour leur apporter la charge absorbante. Pour réaliser cette solution, nous avons besoin d'une charge, d'un solvant, d'un agent dispersant ainsi que d'un agent liant. Le rôle de ces différents composants est présenté ainsi que les matériaux que nous avons choisi de tester pour remplir les rôles en question.

3.2.1. Rôle et choix d'une charge

La solution absorbante doit contenir en premier lieu une charge qui apportera l'absorption électromagnétique. Les tests préliminaires que nous avons réalisés nous ont montré qu'il était impossible d'utiliser des fibres de carbone car celles-ci ne se mélangent pas aux granulés de liège. En effet, à cause de leur facteur de forme et surtout de leur taille millimétrique, les fibres ne se mélangent pas aux granulés de liège qui présentent également des dimensions millimétriques. Nous avons alors envisagé d'utiliser des charges plus petites et notre choix s'est porté sur les particules de carbone. En effet, ces particules présentent des dimensions suffisamment petites pour venir se loger dans les pores situés à la surface des granulés de liège. Nous avons choisi de tester une poudre de graphite et une poudre de noir de carbone. Nous avons également souhaité tester une charge « verte » comme le font l'équipe de Nornikman [10] ou l'équipe de Noordin [11] ; nous avons choisi des algues vertes, ressource abondante en baie de Saint-Brieuc.

Les marées vertes sont un problème en Bretagne et particulièrement en Côtes d'Armor [12]. Chaque année, des tonnes d'algues vertes viennent s'échouer sur les plages et constituent ainsi une véritable source de pollution avec un impact sur la santé publique de par les émanations de sulfure d'hydrogène qui est un gaz toxique ; ceci impacte fortement le tourisme dans la baie de Saint-Brieuc [13]. Comme toute matière organique, les algues vertes sont constituées en majorité de carbone. Nous allons donc voir si en carbonisant les algues nous pourrions obtenir une

poudre qui procurerait des pertes diélectriques à nos matériaux. Les algues utilisées sont du genre *Ulva* [14] et ont été récoltées sur la plage du Valet à Saint-Brieuc.

Les algues vertes récoltées ont été lavées (pour éliminer le sable, le sel et autres déchets) puis séchées. De petits morceaux ont ensuite été carbonisés à deux températures de calcination 400°C et 700°C pendant 20 minutes. Les algues carbonisée ont ensuite été broyées au pilon pour obtenir des poudres comme présentées sur la figure 5.8.

Figure 5.8. Algues vertes broyées, séchées et transformées en une poudre noire par traitement thermique

Les poudres d'algues carbonisées ont été observées au microscope électronique à balayage (figures 5.9.a et 5.9.b). Elle est comparée aux poudres de noir de carbone (figure 5.9.c) et de graphite (figure 5.9.d). Les particules d'algues carbonisées présentent des dimensions de plusieurs dizaines de microns. La structure de la poudre d'algues carbonisée ne ressemble pas à celle du carbone graphite ou du noir de carbone. Ces derniers montrent une structure plus fine, en feuillets ou en agrégats de particules sphériques nanométriques.

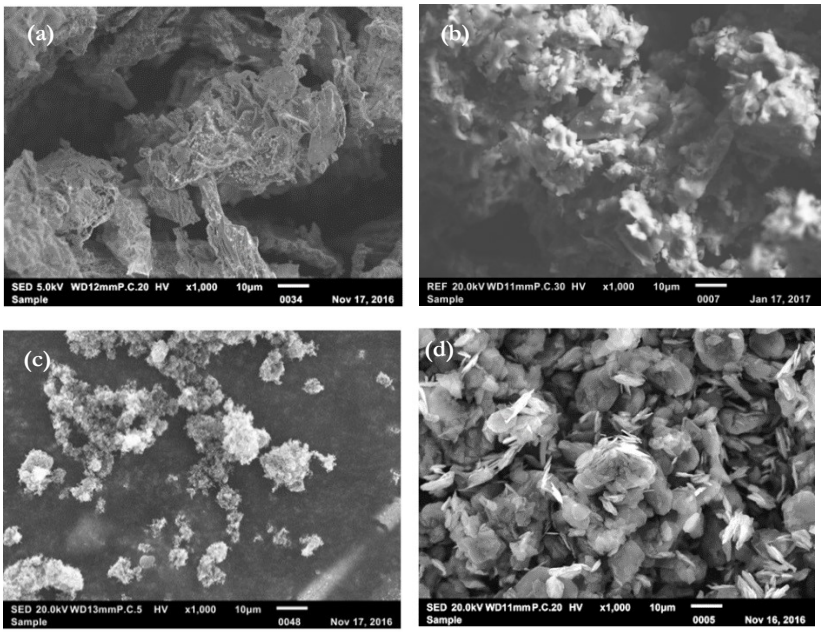


Figure 5.9. Observation MEB de (a) la poudre d'algues carbonisée à 400°C, (b) la poudre d'algues carbonisée à 700°C, (c) la poudre de noir de carbone et (d) la poudre de graphite

Nous avons analysé par EDS les éléments chimiques présents dans chacune de ces quatre poudres. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Elément chimique	Poudre de noir de carbone	Poudre de graphite	Poudre d'algues carbonisée à 400°C	Poudre d'algues carbonisée à 700°C
C	**99,03**	**99,05**	**52,29**	**23,87**
O	0,78	0,77	34,3	51,08
S	0,16	-	3,43	4,71
Na	-	-	3,22	6,2
Cl	-	-	1,95	2,82
Mg	-	-	2,72	5,25
K	-	-	1,53	2,56
Ca	-	-	0,41	1,17
Si	-	-	0,11	2,13
Al	-	-	0,04	-
Ni	-	0,04	-	-
Cu	0,03	0,05	-	-
Autres	-	0,09	-	0,21
Total	100	100	100	100

Tableau 5.1. Compositions chimiques des quatre poudres obtenues par analyse EDS (pourcentages atomiques)

D'après ce tableau, la poudre d'algues carbonisée à 400°C ne contient qu'un peu plus de 52% de carbone et la poudre d'algues carbonisée à 700°C ne contient quant à elle qu'environ 24 % de carbone. Les compositions en carbone de ces deux poudres sont largement inférieures à celles des poudres de noir de carbone ou de graphite qui en contiennent près de 99%. Les autres éléments présents dans la poudre d'algues sont des éléments naturellement présents dans les algues comme le soufre ou dans le milieu dans lequel elles se sont développées comme Na et Cl (présents dans l'eau de mer) ou encore Si et Ca (trouvés dans le sable). La diminution de la concentration en carbone (et donc l'augmentation de la concentration des autres éléments chimiques) peut résulter d'une réaction chimique de la poudre avec l'atmosphère du four qui contient du dioxygène, nous pouvons par exemple imaginer un fort dégagement de CO_2 par la poudre. Par la suite, nous avons réalisé des composites avec les poudres de noir de carbone et de graphite ainsi qu'avec la poudre d'algues carbonisée à 400°C car elle contient plus de carbone que la poudre d'algues carbonisée à 700°C.

3.2.2. Rôle et choix d'un solvant

Afin d'enrober les granulés de liège avec le carbone, nous avons besoin de disperser ce dernier dans un liquide. Après enrobage des granulés, le liquide doit s'évaporer en laissant le carbone piégé dans les pores de la surface. Nous pouvons imaginer utiliser divers solvants qui s'évaporent très rapidement comme l'éthanol ou l'acétone ou l'eau, qui met plus de temps à s'évaporer. Le

temps d'évaporation est un paramètre relativement important car tous les granulés de l'échantillon doivent être enrobés avant que le solvant ne s'évapore, ce qui éliminerait l'acétone. De plus, les vapeurs rejetées par l'éthanol et l'acétone ainsi que leurs coûts, sont d'autres inconvénients qui nous ont poussés à choisir l'eau pour réaliser notre solution.

3.2.3. Rôle et choix d'un agent dispersant

Le noir de carbone n'est pas soluble dans l'eau [15]. Il reste sous forme de paquets qui flottent à la surface de l'eau ou qui coulent au fond. Nous avons donc besoin d'un agent dispersant qui va permettre d'obtenir une solution où le carbone ne se trouve plus sous la forme d'agrégats mais sous la forme de particules séparées les unes des autres, en suspension dans l'eau. De plus, nous cherchons à obtenir un tel mélange qui reste stable dans le temps comme schématisé en figure 5.10.

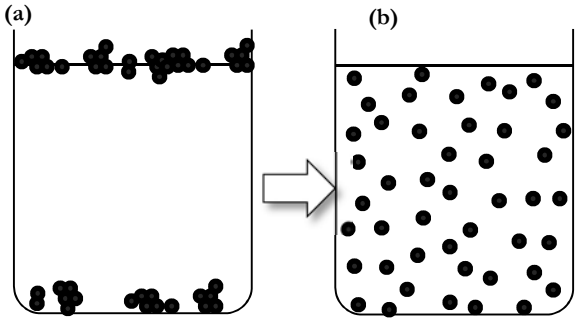


Figure 5.10. Particules de carbones (a) avant et (b) après dispersion en solution aqueuse

Les principales méthodes utilisées pour disperser les charges sont l'utilisation de surfactants et d'ultrasons. Le principe du surfactant réside dans l'adsorption de celui-ci à la surface des particules comme sur la figure 5.11 qui schématise l'adsorption de SDS (dodécylsulfate de sodium) à la surface d'un nanotube de carbone. L'ajout d'un surfactant résulte en la baisse de la tension de surface des particules qui peuvent alors se mélanger à l'eau, et permet aussi de surmonter les forces d'attraction qui sont responsables de l'agrégation des particules comme les forces de van der Waals en créant des forces répulsives [16].

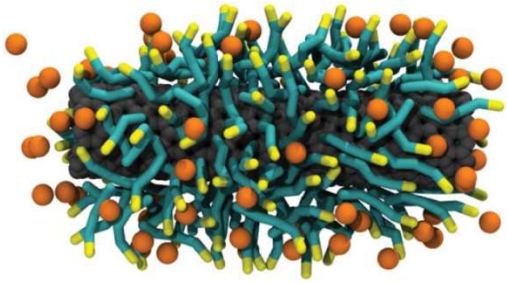


Figure 5.11. Capture d'écran d'une simulation numérique d'un nanotube de carbone single wall SWNT (en gris-noir) entouré de surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) [16]

La technique des ultrasons, comme présentée au chapitre précédent, est une technique largement employée pour la dispersion des particules de carbone, elle permet de surmonter les interactions induites par les forces hydrophobiques, électrostatiques et les forces de van der Waals [17,18]. Au laboratoire, nous disposons d'une sonde à ultrasons Vibra-Cell de chez Sonics.

Pour réaliser notre solution carbonée, nous allons tester divers agents dispersants : le SDS (qui a déjà montré qu'il était compatible avec des particules carbonées [16]), les ultrasons ainsi que la gomme arabique. La gomme arabique a été testée car c'est un agent dispersant d'origine naturelle relativement peu cher [19] qui est employé dans la réalisation de la gouache ou de l'encre de Chine notamment grâce à son habilité à améliorer le mélange des pigments avec l'eau [20]. En outre, Bandyopadhyaya *et al* [19] ont montré que la gomme arabique est un excellent agent pour disperser les nanotubes de carbone en solution aqueuse. Son mode d'action est sensiblement le même que le SDS présenté en figure 5.11.

3.2.4. Rôle et choix d'un liant

Il est indispensable d'ajouter un autre ingrédient à la solution qui permettra au carbone de se fixer aux granulés de liège une fois que le solvant (l'eau) se sera évaporé. C'est le même principe qu'en peinture, où les pigments restent accrochés sur la toile grâce à l'adjonction d'un liant. Dans la majorité des peintures à l'eau du commerce, c'est un liant acrylique qui est utilisé. En revanche, dans la gouache ou l'aquarelle, c'est la gomme arabique qui est utilisée [21,22]. La gomme arabique possède alors un double rôle : agent dispersant et agent liant. Ce matériau a été choisi ici pour être utilisé comme liant.

3.3. Enrobage des granulés de liège

Une fois la solution absorbante réalisée, nous ajouterons la quantité souhaitée aux granulés de liège afin de les enrober. Nous placerons ensuite les granulés enrobés obtenus à l'étuve pendant plusieurs jours afin de faire évaporer le solvant (l'eau) laissant alors la charge absorbante piégée à l'intérieur des pores des granulés de liège.

Comme nous l'avons vu plus haut, les granulés de liège possèdent à leur surface une multitude de pores ouverts leur permettant de retenir la charge de carbone. Afin d'obtenir des taux de charges différents pour nos matériaux, il nous suffit d'ajouter plus ou moins de solution carbonée aux granulés de liège. Pour notre étude, nous avons réalisé 6 mélanges de granulés enrobés en ajoutant différentes quantités (entre 0 g et 12 g) de solution carbonée à 5 g de granulés de liège brut.

Les granulés sont ainsi mélangés à la solution carbonée pendant plusieurs minutes jusqu'à obtenir une couleur homogène, signe que la solution s'est répartie équitablement sur tous les granulés. Les granulés enrobés de solution sont placés dans une étuve à 50°C pendant quelques jours afin de faire évaporer l'eau (temps plus ou moins long en fonction du taux de charge). La figure 5.12 présente un granulé de liège avant (a) et après (b) enrobage avec la solution carbonée (après séchage). Les pores du liège sont nettement moins apparents sur la photo (b), c'est un signe que la charge carbonée s'y est logée.

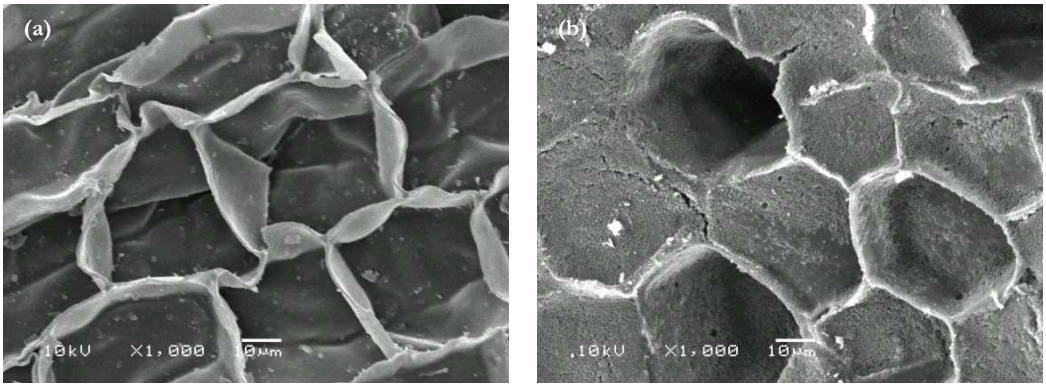


Figure 5.12. Clichés MEB des pores de la surface d'un granulé de liège (a) avant enrobage et (b) après enrobage avec la charge carbonée

La figure 5.13 présente deux granulés de liège coupés observés au microscope optique. Ces différentes photos montrent que la solution se dépose en surface du liège, la charge ne pénètre donc pas à l'intérieur du granulé comme nous l'avions prédit.

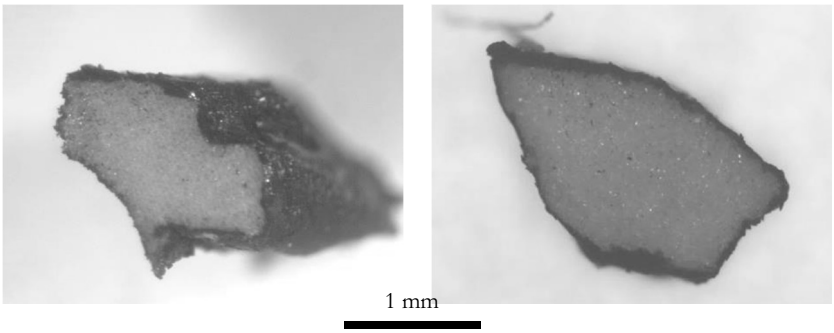


Figure 5.13. Observation au microscope optique d'une coupe de granulés de liège enrobés de solution carbonée

3.4. Ajout d'une résine pour lier les granulés enrobés

Maintenant que nous avons enrobé nos granulés de liège avec la solution carbonée, nous avons besoin de les faire tenir ensemble en un solide auquel nous pourrons donner, par exemple, la forme d'une pyramide.

Afin de lier les granulés entre eux nous allons donc devoir rajouter une résine polymère. Celle-ci doit avoir la viscosité la plus faible possible afin d'en utiliser un minimum pour enrober les granulés de liège. Il est en effet important de limiter la quantité de résine pour réduire son impact sur la densité finale de l'absorbant. Nous avons choisi deux résines : une résine polyuréthane Fastcast F180 de chez Axson de viscosité (80 mPa.s) ainsi qu'une résine époxy biosourcée 816 G de chez Axson de viscosité (500 mPa.s). L'intérêt de la résine polyuréthane est son temps de polymérisation qui est très court, nous pouvons en effet démouler les pièces réalisées avec cette résine au bout de 20 minutes. En outre, elle ne nécessite pas de cuisson pour achever la polymérisation. La résine époxy, quant à elle, a été choisie pour son caractère biosourcé et que parmi les résines biosourcées disponibles sur le marché, la 816G présentait la viscosité la plus faible. Cette résine a besoin d'un temps de polymérisation plus long, une douzaine d'heures environ.

4. Résultats

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des différents tests réalisés pour choisir la nature de la charge absorbante, de l'agent dispersant, ainsi que la résine d'enrobage des granulés. Nous présentons ensuite les matériaux réalisés avec différents taux de charge ainsi que leur caractérisation diélectrique avec la sonde coaxiale et en espace libre.

4.1. Influence de la nature du carbone sur les propriétés diélectriques

Afin de choisir la charge qui serait intégrée à notre solution absorbante, nous avons étudié les propriétés diélectriques des différentes charges carbonées présentées au point 3.2.1. Il s'agit d'une poudre d'algues carbonisée, une poudre de graphite ainsi qu'une poudre de noir de carbone. Nous avons réalisés différents échantillons en associant le liège à ces différentes charges afin de choisir la charge qui permettrait d'obtenir les pertes diélectriques les plus élevées.

4.1.1. Echantillons réalisés avec la poudre d'algues carbonisée

Les échantillons sont réalisés en combinant 3 g de granulés de liège avec une masse de poudre d'algues carbonisée comprise entre 0 et 2 g comme montré dans le tableau 5.2. 7 g de résine polymère (polyuréthane) ont été ajoutés pour lier les granulés ; cette quantité de résine de 7 g correspond en réalité à un volume très faible en comparaison avec les 3 g de granulés de liège, car la résine a une densité proche de 1 alors que les granulés de liège ont une densité proche de 0,2.

Echantillon	Masse liège (g)	Masse algues poudre carbonisée (g)	Masse de résine (g)
0	3	0	7 g
0,5	3	0,5	7 g
1	3	1	7 g
1,5	3	1,5	7 g
2	3	2	7 g

Tableau 5.2 : Composition des différents échantillons réalisés à base de liège et d'algues sous forme carbonisée

Les échantillons ainsi réalisés sont présentés en figure 5.14.

0 g **0,5 g** **1 g** **1,5 g** **2 g**

Figure 5.14 : Photos des échantillons réalisés à base de poudre d'algues carbonisée de concentration croissante

La figure 5.15 présente la permittivité réelle ε' ainsi que les pertes diélectriques tan δ des échantillons de liège chargés avec la poudre d'algues carbonisée. Ces résultats ne montrent aucune évolution de ε' ni de tan δ avec le taux de charge. La permittivité réelle vaut environ 1,5 dans toute la gamme de fréquences étudiée et les pertes diélectriques sont inférieures à 0,1. Ces pertes diélectriques sont trop faibles pour envisager l'utilisation de la poudre d'algues carbonisée pour réaliser des absorbants. Les faibles différences observées entre les différentes mesures sont probablement dues à l'incertitude de mesure.

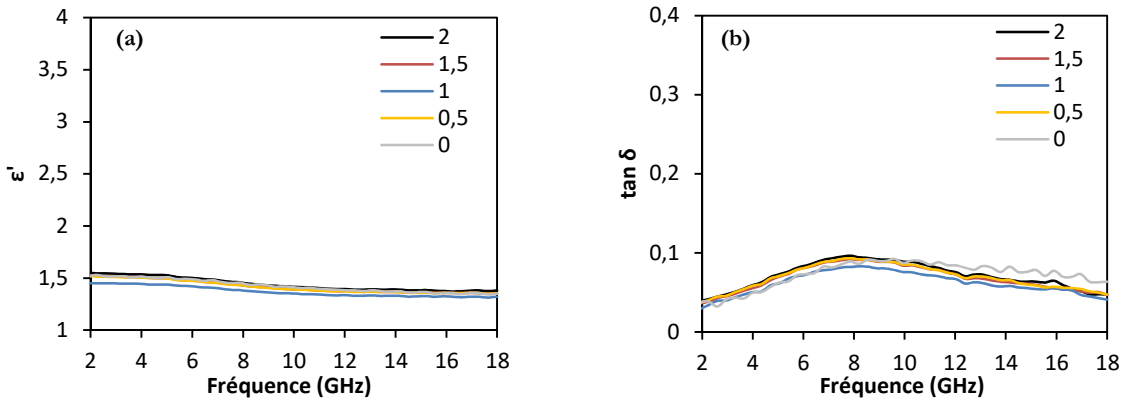


Figure 5.15. (a) Permittivité réelle et (b) pertes diélectriques des échantillons réalisés avec la poudre d'algues carbonisée

Pour aller plus loin, nous avons également mesuré les propriétés diélectriques de la poudre d'algues carbonisée seule. Une pastille a été réalisée par compactage de 500 mg de poudre

d'algues carbonisée avec une pression de 5 tonnes. Les propriétés diélectriques de cette pastille sont mesurées avec la sonde coaxiale et sont présentées en figure 5.16.

Ces résultats viennent corroborer les observations réalisées plus haut. La poudre d'algues carbonisée ne possède pas de pertes diélectriques suffisantes (tan $\delta < 0,2$) pour absorber les ondes électromagnétiques lorsqu'elle est insérée dans un composite. Les faibles pertes obtenues peuvent être expliquées par le fait que le carbone contenu dans la poudre n'est pas conducteur. En effet, il est possible qu'il soit lié à d'autres éléments chimiques comme l'oxygène ou l'hydrogène et que par conséquent il ne présente pas suffisamment de liaisons π (cf. Chapitre 3). Nous ne pouvons donc pas utiliser cette poudre pour réaliser nos échantillons. Nous avons vu plus haut qu'une température de calcination de 700°C a été testée mais qu'elle a abouti à une baisse de la concentration en carbone de la poudre. Pour obtenir une poudre d'algues plus concentrée en carbone et potentiellement plus conductrice, il faudrait peut-être réaliser le traitement thermique sous atmosphère inerte (argon par exemple) pour éviter la réaction du carbone de l'algue avec l'oxygène de l'atmosphère. Nous ne disposions malheureusement pas du matériel adapté pour réaliser cette manipulation dans le cadre de cette thèse. Cette étude mérite néanmoins des investigations plus poussées pour tenter d'obtenir une charge absorbante à partir des algues vertes.

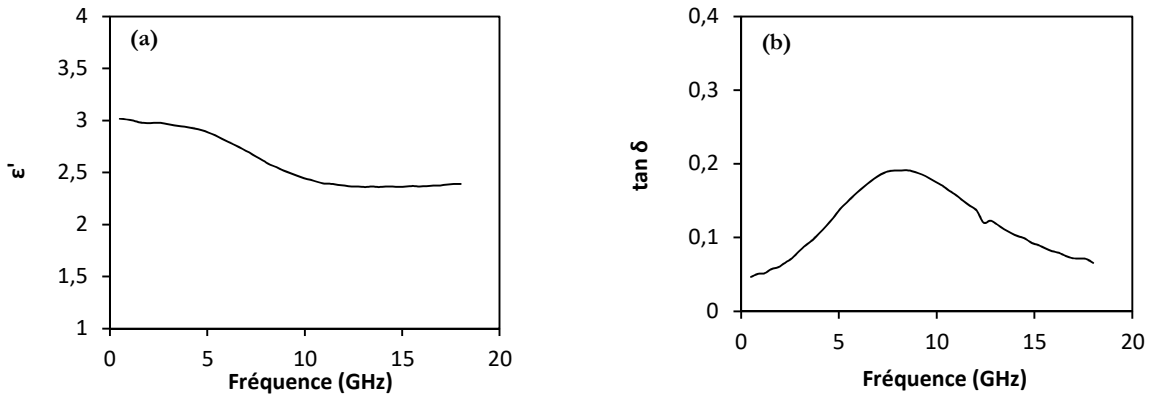


Figure 5.16 : Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) d'une pastille de poudre d'algues carbonisée

4.1.2. Comparaison des poudres de graphite et de noir de carbone

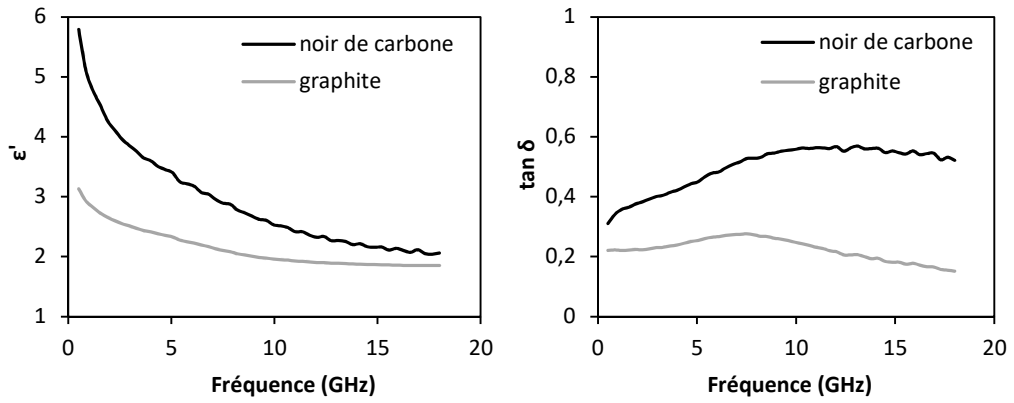
Nous allons maintenant comparer les deux autres types de carbone dont nous disposons. Afin de choisir entre la poudre de graphite ou le noir de carbone pour l'élaboration de nos échantillons à base de liège, nous avons commencé par réaliser deux échantillons avec le même pourcentage de ces deux carbones. Les compositions de ces deux échantillons sont présentées dans le tableau ci-

dessous. Les mêmes masses de granulés de liège, de résine et également de carbone ont été utilisées pour ces échantillons. Ces différentes masses sont regroupées dans le tableau 5.3.

Nom de l'échantillon	Type de carbone utilisé	Masse de granulés de liège	Masse de carbone ajoutée	Quantité de résine ajoutée
graphite	graphite	3 g	0,5 g	4 g
noir de carbone	noir de carbone	3 g	0,5 g	4 g

Table 5.3. Détails des deux échantillons réalisés

La permittivité réelle ε' ainsi que les pertes diélectriques tan δ de ces deux échantillons ont été mesurées à la sonde coaxiale et sont présentées dans la figure 5.17. Les deux échantillons ont au préalable été poncés pour présenter une surface plane. La permittivité réelle ainsi que les pertes diélectriques sont plus importantes pour l'échantillon réalisé avec le noir de carbone. On relève ainsi à 10 GHz, ε' = 2 et tan δ = 0,25 pour le matériau à base de graphite et ε' = 2,5 et tan δ = 0,55 pour le matériau à base de noir de carbone. Comme nous voulons les pertes diélectriques les plus élevées, nous avons retenu le noir de carbone pour la suite de l'étude.



(a) (b)

Figure 5.17. Comparaison de la permittivité réelle (a) et des pertes diélectriques (b) des échantillons réalisés avec la même quantité en poudre de graphite et en poudre de noir de carbone

4.2. Influence des différents composants et/ou paramètres sur la solution de carbone

Dans cette partie, nous allons observer qualitativement les effets des ultrasons, du SDS et de la gomme arabique sur la dispersion et la stabilité de la solution de carbone. Différents mélanges ont ainsi été réalisés, ils sont présentés dans le tableau 5.5. Les ultrasons sont une méthode mécanique de dispersion, contrairement au SDS et à la gomme arabique qui ont le même mode

d'action. Par conséquent, nous avons choisi d'ajouter les ultrasons en complément du SDS ou de la gomme arabique. Les ultrasons sont appliqués au mélange pendant deux minutes en pulses de 10 secondes avec une puissance de 300 W entrecoupés de pauses de 10 secondes chacune. Deux quantités de gomme arabiques ont été testées : 200 mg et 3000 mg (soit 16 fois plus). Afin d'observer la stabilité dans le temps des échantillons, nous les avons photographiés juste après leur élaboration (à t_0) et trois semaines après (à t_0 + 20 jours).

Numéro de l'échantillon	Quantité d'eau distillée	Quantité de carbone	Quantité de SDS	Quantité de gomme arabique	Utilisation des ultrasons
1	50 mL	50 mg	0 mg	0 mg	non
2	50 mL	50 mg	0 mg	0 mg	oui
3	50 mL	50 mg	200 mg	0 mg	non
4	50 mL	50 mg	200 mg	0 mg	oui
5	50 mL	50 mg	0 mg	200 mg	non
6	50 mL	50 mg	0 mg	200 mg	oui
7	50 mL	50 mg	0 mg	3000 mg	non
8	50 mL	50 mg	0 mg	3000 mg	oui

Tableau 5.4. Mélanges réalisés pour la dispersion des particules de carbone en solution aqueuse

4.2.1. Effet des ultrasons

Dans cette partie, nous allons observer l'effet des ultrasons sur la solution de carbone. Ici, les ultrasons ont été appliqués au mélange eau + carbone. La figure 5.18 présente les échantillons 1 et 2 qui sont respectivement les mélanges eau + carbone sans et avec application d'ultrasons à $t=t_0$ et $t=t_0+20$ jours.

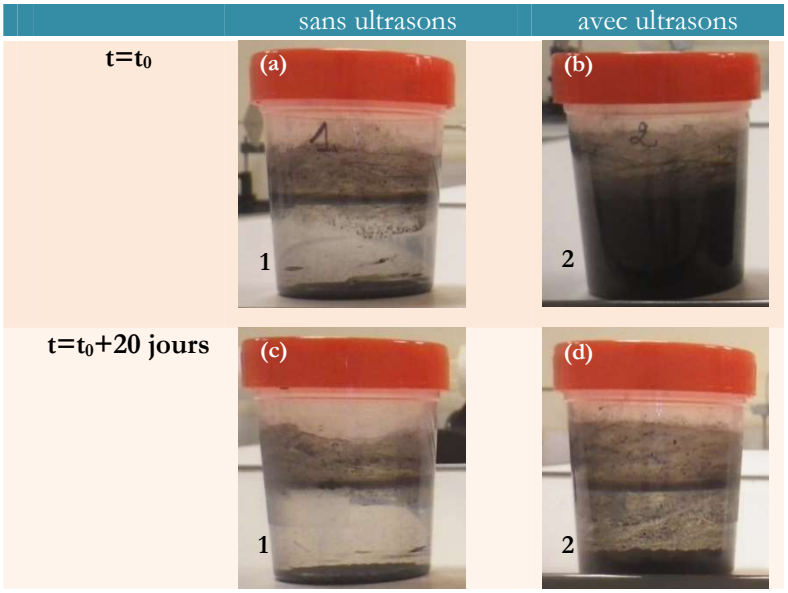


Figure 5.18. Mélange eau + carbone (a) sans ultrasons à t_0, (b) avec ultrasons à t_0, (c) sans ultrasons à t_0 + 20 jours, (d) avec ultrasons à t_0+ 20 jours

Cette figure souligne l'importance des ultrasons pour disperser les particules de carbone dans l'eau. Comme nous pouvons le voir sur les photos (a) et (c) (sans ultrasons) le noir de carbone flotte à la surface ou coule au fond, il ne se mélange pas à l'eau. En appliquant les ultrasons (b), les particules sont dispersées dans l'eau (la solution devient entièrement noire) mais cette dispersion ne tient pas dans le temps (d). Les ultrasons ne sont donc pas suffisants pour réaliser une dispersion stable dans le temps du noir de carbone en solution aqueuse. Il est nécessaire d'ajouter un autre agent dont le rôle est de stabiliser la solution.

4.2.2. Effet du SDS

Nous souhaitons maintenant regarder les effets du SDS sur le mélange eau + carbone. La figure 5.19 présente les échantillons 1, 3 et 4. D'après les photos (a) et (b), l'ajout de 200 mg de SDS a permis de disperser le carbone dans l'eau sans l'utilisation d'ultrasons. La photo (e) montre que cette dispersion est stable dans le temps. D'après les photos (c) et (f), l'utilité des ultrasons n'est pas évidente à l'œil nu dans le cas où le SDS est utilisé car à cette échelle d'observation les solutions obtenues paraissent identiques.

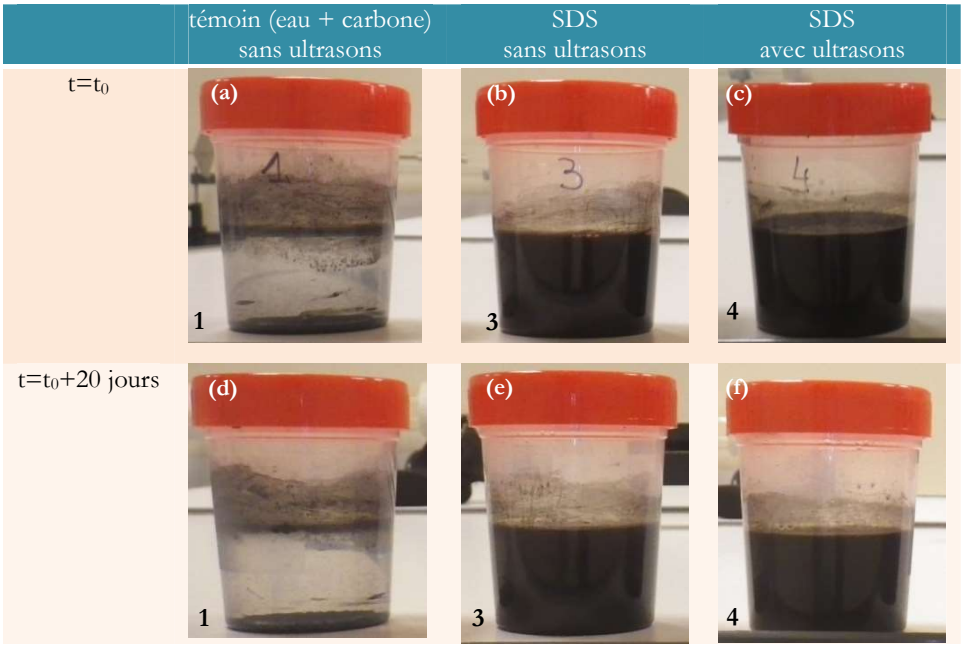


Figure 5.19. Mélanges à $t=t_0$ (a) eau + carbone (sans ultrasons) ; (b) eau + carbone + SDS (sans ultrasons) ; (c) eau + carbone + SDS (avec ultrasons) et mélanges à $t=t_0$ + 20 jour (d) eau + carbone (sans ultrasons) ; (e) eau + carbone + SDS (sans ultrasons) ; (f) eau + carbone + SDS (avec ultrasons)

4.2.3. Effet de la gomme arabique

Nous allons maintenant observer l'effet de la gomme arabique (GA) sur la dispersion des particules de carbone dans l'eau. Comme évoqué plus haut, la gomme arabique est un composé

d'origine naturelle qui a déjà montré son efficacité pour la dispersion de nanotubes de carbone en solution aqueuse [19]. Nous avons d'abord ajouté 200 mg de poudre de gomme arabique (même quantité que pour le SDS ajouté au point 4.1.2) au mélange eau + particules de carbone. Les résultats obtenus sont présentés en figure 5.20.

D'après les photos (a), (b) et (c), l'ajout de gomme arabique a permis de disperser le carbone avec ou sans l'aide des ultrasons. En revanche, comme le montrent les photos (e) et (f), les ultrasons sont indispensables pour obtenir une suspension stable. Cette figure met également en évidence que, à masse égale, le SDS est un meilleur agent dispersant que la gomme arabique.

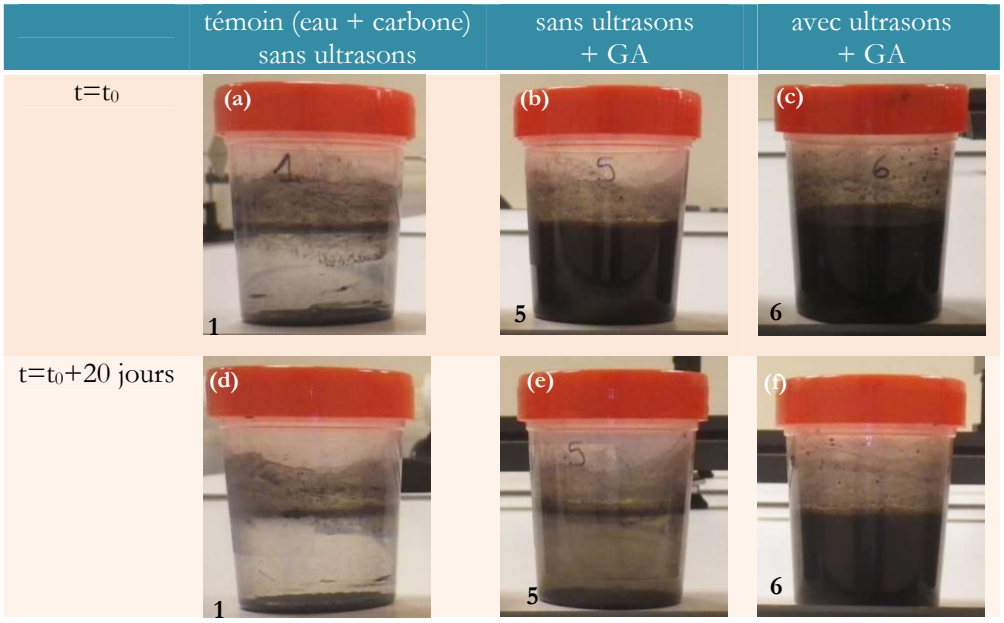


Figure 5.20. Mélanges à $t=t_0$ (a) eau + carbone (sans ultrasons) ; (b) eau + carbone + gomme arabique (sans ultrasons) ; (c) eau + carbone + gomme arabique (avec ultrasons) et mélanges à $t=t_0$ + 20 jour (d) eau + carbone (sans ultrasons) ; (e) eau + carbone + gomme arabique (sans ultrasons) ; (f) eau + carbone + gomme arabique (avec ultrasons)

A présent, nous allons observer le mélange lorsque nous augmentons la quantité de gomme arabique : nous ajoutons donc une plus grande quantité de gomme arabique au mélange eau + carbone (3000 mg). Les échantillons 7 et 8 obtenus sont présentés dans la figure 5.21.

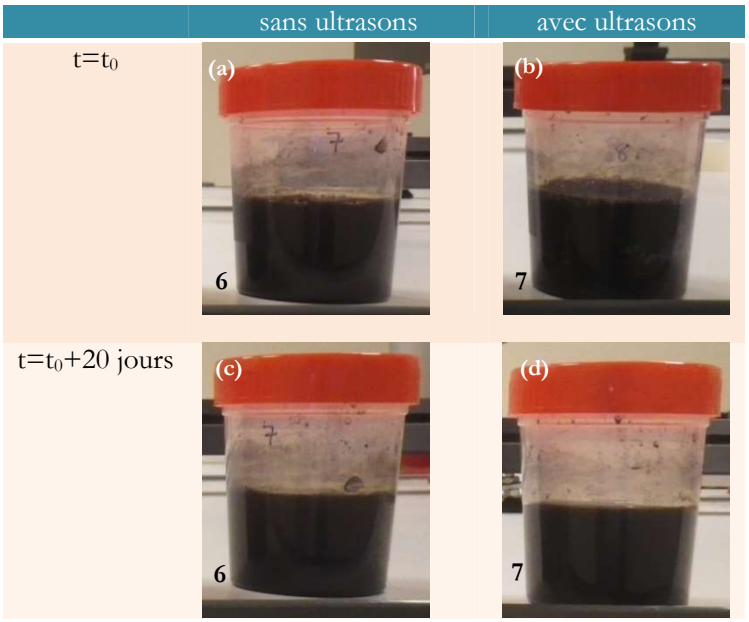


Figure 5.21. Mélange eau + carbone + gomme arabique 3000 mg (a) sans ultrasons à t_0, (b) avec ultrasons à t_0, (c) sans ultrasons à t_0 + 20 jours, (d) avec ultrasons à t_0+ 20 jours

D'après ces différentes photos, l'ajout d'une plus grande quantité de gomme arabique a permis de réaliser une dispersion du carbone stable dans le temps, et ce avec ou sans l'emploi des ultrasons.

A partir de tous ces résultats, nous avons choisi d'utiliser la gomme arabique pour réaliser notre solution. Nous cherchons en effet à obtenir un absorbant « vert », c'est-à-dire dont les constituants sont les plus possible d'origine naturelle. De plus, la gomme arabique sera utilisée comme liant pour fixer le carbone sur le liège. Nous avons également décidé d'appliquer les ultrasons au mélange en complément de la gomme arabique. Les ultrasons et la gomme arabique sont alors utilisés pour casser les agrégats de carbone et maintenir les particules en suspension, comme vu dans la figure 5.22.

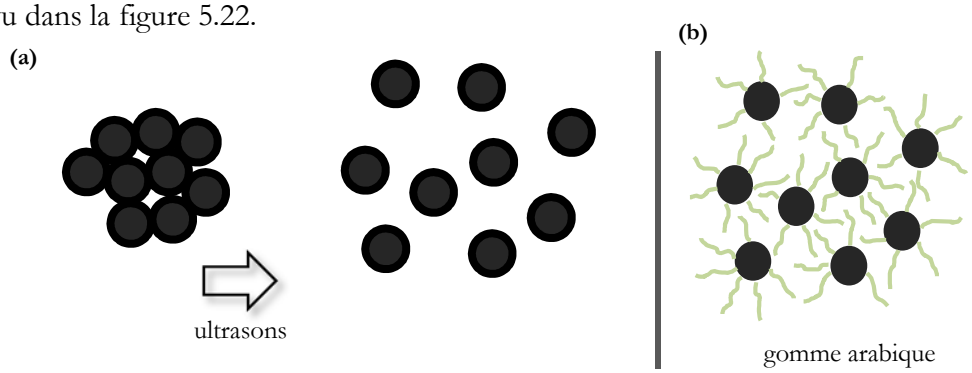


Figure 5.22. Action (a) des ultrasons et (b) de la gomme arabique sur les particules de carbone dans la solution

4.2.4. Conditions retenues pour l'élaboration de la solution absorbante

Nous avons constaté que l'ajout de carbone à la solution entraîne l'épaississement de cette dernière ce qui nous empêcherait d'enrober correctement les granulés de liège. C'est pourquoi nous avons limité la concentration de notre solution à 150 g de carbone par litre. De même, nous avons pu observer que l'ajout de gomme arabique rend également la solution plus épaisse [24]. Pour déterminer la quantité de gomme arabique à ajouter à un litre de solution, nous n'avons pas sélectionné le ratio utilisé dans l'étude précédente, nous avons en effet pris en compte que nous n'avons pas besoin que la solution soit stable pendant des semaines, nous comptons l'utiliser immédiatement après sa fabrication. Après quelques tests non montrés ici, nous avons déterminé que l'ajout de 180 g de gomme arabique permettait d'obtenir une solution suffisamment fluide et stable pour enrober les granulés de liège. Les quantités finales des différents constituants de la solution de carbone sont données dans le tableau 5.5.

	eau	carbone	gomme arabique
solution carbone	1000 mL	150 g	180 g

Tableau 5.5. Détails de la composition de la solution carbone

Le mode opératoire utilisé pour réaliser la solution carbonée est le suivant :

- Dans un contenant, nous versons 1 L d'eau distillée ainsi que 150 g de noir de carbone et 180 g de gomme arabique.
- Nous agitons ensuite mécaniquement l'ensemble afin de mélanger les trois composants.
- Nous laissons ensuite la solution reposer pendant 24 h pour laisser le temps à la gomme arabique de passer en solution.
- Les ultrasons sont ensuite appliqués au mélange pendant deux minutes en pulses de 10 secondes avec une puissance de 300 W entrecoupés de pauses de 10 secondes chacune.
- La solution repose enfin pendant une heure à température ambiante afin de refroidir. Elle peut ensuite être utilisée pour enrober les granulés de liège.

4.3. Effets de la nature de la résine utilisée pour lier les granulés

Nous avons choisi de tester deux résines, une résine polyuréthane ainsi qu'une résine époxy biosourcée. Nous avons souhaité vérifier que la probable réaction chimique entre la résine époxy et le noir de carbone observée au Chapitre 2 n'influence pas ici les propriétés diélectriques de nos matériaux. Nous rappelons dans le tableau suivant les échantillons réalisés :

Echantillon	Masse de granulés de liège chargés	Résine utilisée	Masse de {résine + durcisseur} utilisée
A	3 g	polyuréthane	4 g
B	3 g	époxy biosourcée	4 g

Tableau 5.6. Echantillons réalisés avec les deux résines différentes

4.3.1. Comparaison des propriétés diélectriques

Après polissage des échantillons, nous avons mesuré leur permittivité réelle ainsi que leurs pertes diélectriques à la sonde coaxiale. Les résultats sont présentés en figure 5.23.

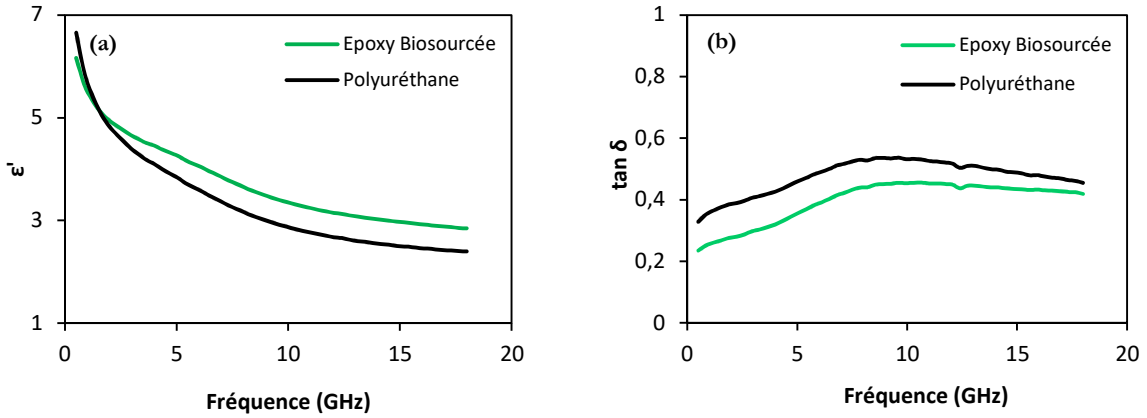


Figure 5.23. Permittivité réelle (a) et pertes diélectriques (b) de deux échantillons réalisés avec une résine époxy biosourcée ou avec une résine polyuréthane pour lier les granulés de liège

L'échantillon réalisé avec la résine polyuréthane présente des pertes plus élevées que l'échantillon réalisé avec la résine époxy. Les pertes observées pour l'échantillon réalisé avec la résine époxy sont toutefois intéressantes. Par exemple à 10 GHz, nous relevons tan δ = 0,45 ; cette valeur est plus élevée que celles mesurées à la sonde coaxiale pour les échantillons de mousse époxy chargée à la fois en fibres de carbone (tan δ = 0,21 pour 0,5 %wt de fibres de 3 mm, cf. Chapitre 4) et noir de carbone (tan δ = 0,15 pour un taux de charge de 7 %, cf. Chapitre 3). La différence observée entre la résine époxy et la résine polyuréthane peut s'expliquer par une réaction chimique entre les composés amines de la résine époxy et les liaisons π du carbone, comme vu au Chapitre 3. Cependant, les pertes observées ici ne sont pas aussi faibles qu'attendu après les faibles pertes diélectriques enregistrées pour les mousses époxy chargées en noir de carbone (même charge) ; nous pouvons expliquer ceci par le fait qu'une grande partie du noir de carbone est protégée de la résine par les pores du liège comme schématisé en figure 5.24. Il est donc tout à fait possible d'utiliser la résine époxy biosourcée pour réaliser nos échantillons à base de matrice de liège.

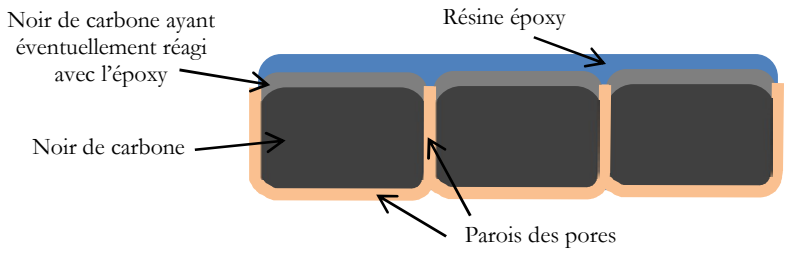


Figure 5.24. Protection du noir de carbone par les parois des pores du liège

Par ces tests, nous avons validé la possibilité d'utiliser les deux résines pour l'élaboration des échantillons. Néanmoins, pour la suite de ce chapitre, nous allons réaliser les échantillons avec la résine polyuréthane pour différentes raisons. La première est le temps de polymérisation de cette résine qui est très court par rapport à celui de la résine époxy. En effet, il ne faut que 20 minutes pour démouler les échantillons avec la résine polyuréthane alors qu'il faut attendre 12 heures pour démouler ceux avec la résine époxy. Pour réaliser de plus grands échantillons et les prototypes, ce temps n'est pas négligeable car les pyramides absorbantes seront réalisées une par une. Ensuite, nous avons privilégié la résine polyuréthane car les pertes obtenues avec elles sont plus importantes. Enfin, les résines biosourcées représentent un surcoût pour réaliser notre étude, nous avons donc préféré utiliser la résine polyuréthane qui est moins onéreuse.

Par ailleurs, nous avons réfléchi à une manière plus écologique de lier les granulés de liège. Le liège est un matériau qui sous l'effet de la chaleur et d'une forte pression de vapeur d'eau gonfle et libère de la subérine, sa propre résine. Nous pouvons donc imaginer utiliser ce processus pour utiliser la subérine afin de faire adhérer les granulés les uns aux autres. Ce processus est largement utilisé dans l'industrie des panneaux isolants en liège expansé [6]. Malheureusement, il n'est pas possible de réaliser cette technique au laboratoire car nous ne disposons pas du matériel adapté et aussi parce que les quantités que nous manipulons sont trop petites. De plus, seul le liège issu de la toute première récolte sur le chêne-liège est capable d'être transformé ainsi car c'est celui qui contient le plus de subérine [25]. Ce n'est pas de ce type de liège dont nous disposons.

4.3.2. Optimisation de la quantité de résine

Nous cherchons à présent à déterminer la quantité de résine à ajouter aux granulés de liège pour les enrober. Nous avons besoin d'une quantité suffisante pour agglomérer les granulés en un bloc qui ne s'effrite pas sans alourdir excessivement le matériau final dont la densité doit être la plus faible possible. Des granulés de liège enrobés de solution carbonée (110 g de solution carbonée pour 50 g de granulés de liège bruts) sont séchés à l'étuve pendant plusieurs jours. Après séchage, nous avons réalisé 7 échantillons différents en ajoutant différentes quantités de résine

polyuréthane à des portions de 3 g de granulés enrobés. Les différents échantillons réalisés sont présentés dans le tableau 5.7.

N° de l'échantillon	Masse de granulés enrobés g	Masse de résine g
a	3 g	1,5 g
b	3 g	2 g
c	3 g	3 g
d	3 g	4 g
e	3 g	5 g
f	3 g	6 g
g	3 g	7 g

Tableau 5.7. Proportions en granulés de liège enrobés et en résine pour la détermination du ratio idéal

Les différents mélanges sont tassés dans des moules et démoulés après 20 minutes, à la fin de la polymérisation. Les échantillons sont visibles sur la figure 5.25. Nous pouvons observer que les échantillons a et b manquent de résine, en effet ils ont tendance à s'effriter lorsqu'on les manipule. Au contraire, les échantillons e, f et g ont clairement un excès de résine qui forme alors un film à la surface des échantillons. Cet excès de résine alourdit inutilement les composites, il est donc à éviter.

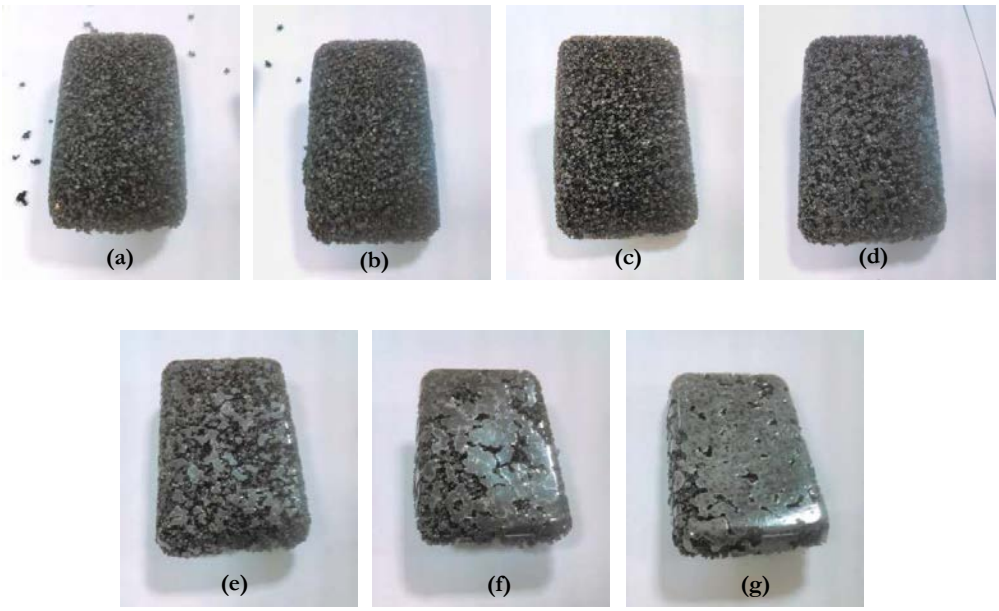


Figure 5.25 : Photos des échantillons réalisés avec différentes quantités de résine pour lier les granulés de liège enrobés

Les échantillons c et d semblent quant à eux avoir été réalisés avec la bonne quantité de résine. Nous avons donc fait la moyenne entre ces deux quantités de résine utilisées pour les échantillons 3 et 4 ce qui correspond à une quantité nécessaire pour ne pas que l'échantillon s'effrite et suffisante pour ne pas alourdir l'échantillon sans intérêt. Nous avons donc décidé que 3,5 g de résine est la quantité optimale pour lier 3 g de granulés de liège enrobés séchés (issus de l'enrobage de 5 g de granulés avec 11 g de solution carbonée).

Cette quantité de résine est la quantité optimale pour lier un certain pourcentage d'enrobage en carbone. Lorsqu'on augmente la quantité de solution (donc de carbone), le nombre de granulés enrobés dans une masse donnée de granulés diminue comme schématisé en figure 5.26 car le carbone est beaucoup plus lourd que le liège. Nous avons donc besoin de moins de résine pour enrober ces granulés.

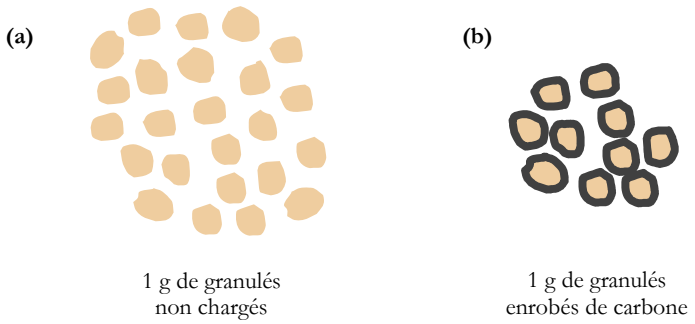


Figure 5.26. Différence du nombre de granulés contenus dans (a) 1 g de granulés nature et dans (b) 1 g de granulés enrobés

La quantité de résine à utiliser est donc à ajuster en fonction de l'enrobage des granulés par la solution carbone. En effet, plus on ajoute de solution carbone aux granulés de liège brut, plus les granulés enrobés sont lourds. Ainsi, 3 g de granulés brut auront besoin d'un peu plus de 5,5 g de résine pour être liés tandis que 3 g de granulés enrobés (issus du mélange 5 g granulés/11 g solution carbonée) n'auront besoin que de 3,5 g de résine. La figure 5.27 montre la quantité de résine à ajouter pour lier 3 g de granulés de liège enrobés avec différentes quantités de solution carbone.

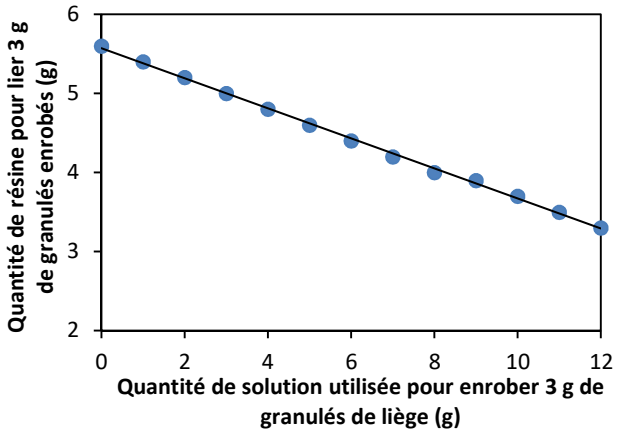


Figure 5.27. Masse de résine à ajouter pour lier 3g de granulés de liège enrobés en fonction de l'enrobage de ces granulés

4.4. Influence du taux de charge en carbone sur les propriétés diélectriques

Nous allons maintenant mesurer la permittivité réelle ε' ainsi que les pertes diélectriques tan δ de nos matériaux en fonction de leurs concentrations en noir de carbone. Pour cela, nous avons utilisé comme précédemment deux méthodes de caractérisation : la sonde coaxiale et la mesure en espace libre.

4.4.1. Sonde coaxiale

Nous avons réalisé 7 échantillons présentant une concentration croissante en carbone. Pour la mesure avec la sonde coaxiale nous avons besoin de petits échantillons de dimensions 2,5 * 2,5 * 2 cm^3. Pour réaliser ces derniers, nous avons d'abord enrobé 5 g de liège brut avec différentes quantités de solution carbone. Après séchage, nous avons prélevé 3 g de granulés enrobés, auxquels nous avons ajouté de la résine (selon la figure 5.27). Chaque mélange est ensuite tassé dans des petits moules. Ils sont démoulés après polymérisation de la résine. Les différents échantillons sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon n°	Enrobage des granulés		Quantité de granulés enrobés prélevée	Quantité de résine ajoutée
	Masse de granulés de liège brut	Masse de solution carbone		
L-0	5 g	0 g	3 g	5,6 g
L-2	5 g	2 g	3 g	5,2 g
L-4	5 g	4 g	3 g	4,8 g
L-6	5 g	6 g	3 g	4,4 g
L-8	5 g	8 g	3 g	4 g
L-10	5 g	10 g	3 g	3,7 g
L-12	5 g	12 g	3 g	3,3 g

Tableau 5.8. Composition des différents échantillons réalisés avec une concentration en carbone croissante

La figure suivante présente les photos des différents échantillons caractérisés avec la sonde coaxiale entre 0,5 et 18 GHz.

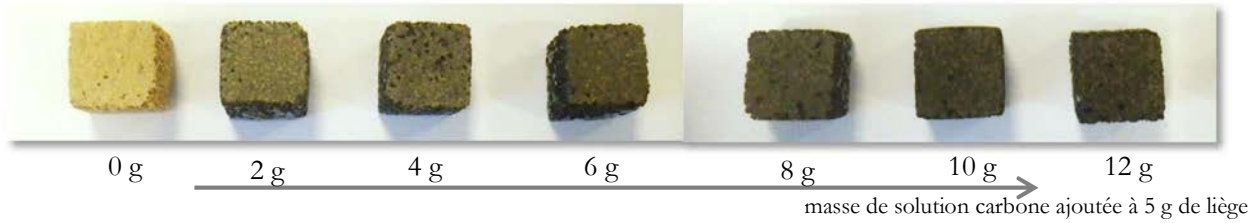


Figure 5.28. Echantillons L-0 à L-12

Pour la mesure avec la sonde coaxiale, les échantillons sont poncés avec un papier abrasif afin de présenter une surface la plus exempte d'irrégularités au regard de la sonde. Pour chaque échantillon, 8 mesures ont été réalisées et la moyenne de ces mesures est présentée sur la figure 5.29.

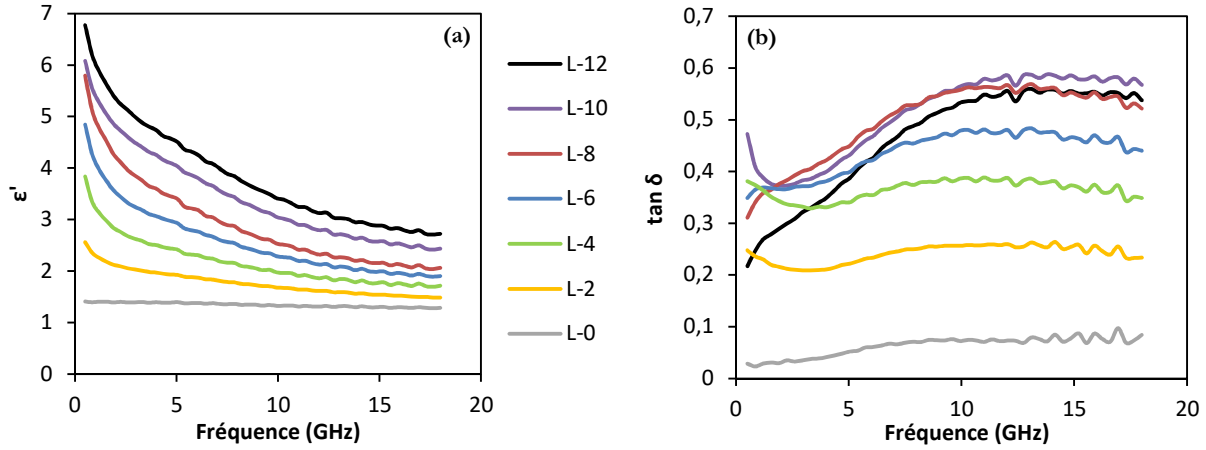


Figure 5.29. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des échantillons L-0 à L-12

Tout d'abord, lorsque la fréquence augmente, nous observons une décroissance de la permittivité réelle quel que soit l'échantillon. Par exemple, pour l'échantillon L-2 la permittivité réelle passe de 2,56 à 500 MHz à 1,29 à 18 GHz, et pour l'échantillon L-12 elle passe de 6,77 à 500 MHz à 2,72 à 18 GHz. Nous observons en revanche une augmentation des pertes diélectriques entre 500 MHz et 10 GHz, au-delà de 10 GHz, les pertes restent stables. Les propriétés diélectriques augmentent globalement avec le taux de charge comme le montre la figure 5.30. Nous relevons par exemple à 10 GHz ε'=1,68 et tan δ = 0,26 pour l'échantillon L-2 et ε'=3 et tan δ = 0,57 pour l'échantillon L-10. Cependant nous remarquons que les échantillons L-10 et L-12 ne présentent pas de meilleures pertes que l'échantillon L-8 pourtant moins chargé. Nous pouvons même observer une diminution des pertes pour l'échantillon L-12. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'échantillon L-12 est trop chargé. Il deviendrait alors trop conducteur et ne présenterait alors plus un comportement diélectrique susceptible d'être caractérisé avec la sonde coaxiale. Cette diminution pourrait également s'expliquer par la perte d'une partie de la charge.

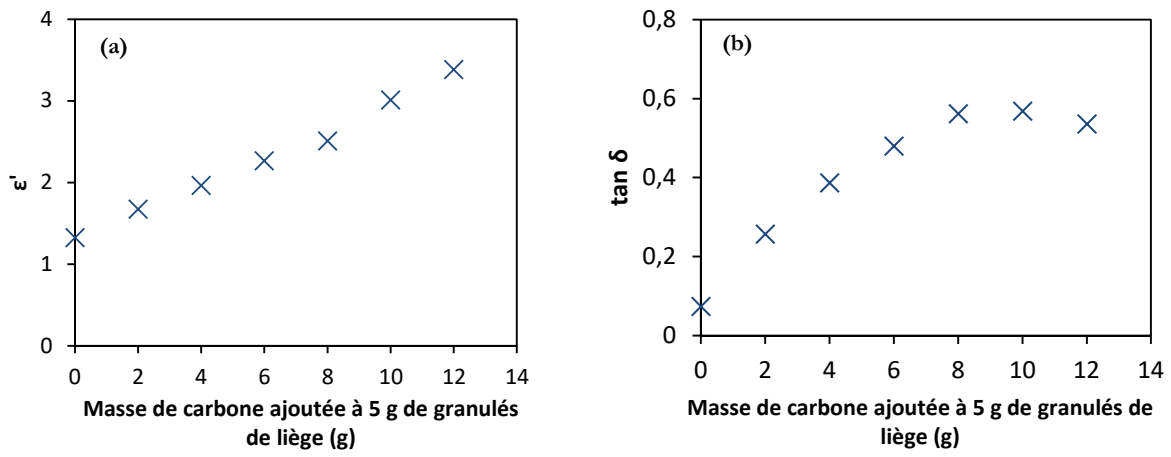


Figure 5.30. Evolution de la permittivité réelle ε' (a) et des pertes diélectriques tan δ (b) en fonction de la masse de carbone ajoutée à 5 g de granulés de liège (mesure à 10 GHz)

4.4.2. Espace libre

Nous avons également réalisé les mêmes échantillons avec les dimensions 15 cm x 15 cm x 6 cm afin de les mesurer en chambre anéchoïque. Nous avons d'abord mesuré le coefficient de réflexion de ces échantillons avec et sans plaque métallique. Les résultats obtenus sont présentés entre 2 GHz et 18 GHz sur la figure 5.31.

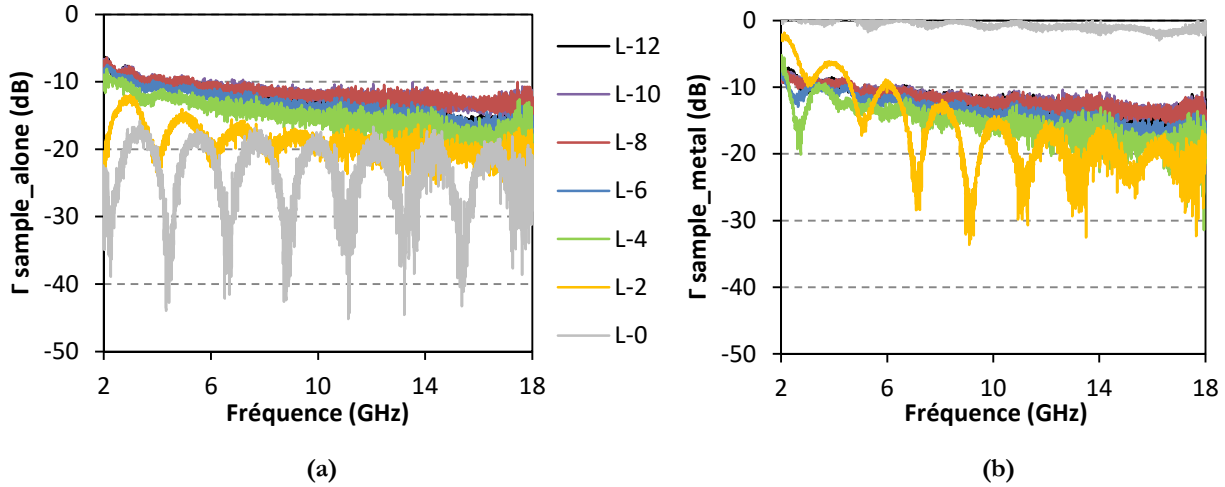


Figure 5.31. Coefficient de réflexion Γ des blocs de liège (a) sans plaque métallique et (b) avec plaque métallique

L'échantillon non chargé (L-0) possède le meilleur coefficient de réflexion lorsqu'il est mesuré sans plaque métallique (Γ =-20 dB). Ceci s'explique par sa faible permittivité qui se traduit par une faible réflexion à l'interface entre l'air et le matériau. En revanche, son coefficient de réflexion est très proche de 0 dB lorsqu'il est suivi de la plaque métallique. Ceci met clairement en évidence que ce matériau n'est pas absorbant pour les ondes électromagnétiques et que ces dernières se trouvent réfléchies par la plaque métallique vers les antennes.

Concernant les autres échantillons, le coefficient de réflexion augmente avec le taux de charge. Cependant, plus on augmente le taux de charge, plus le désaccord d'impédance entre l'espace libre et l'échantillon est important et donc plus on augmente la réflexion. L'utilisation d'une géométrie pyramidale va permettre de supprimer ce désaccord d'impédance en instaurant une transition douce avec l'espace libre. Nous ne pouvons donc pas déterminer à partir de ces mesures quelle composition est optimale pour réaliser notre prototype.

A partir de ces résultats, nous pouvons extraire la permittivité réelle et les pertes diélectriques de nos échantillons, comme expliqué dans le Chapitre 2, elles sont présentées dans la figure 5.32.

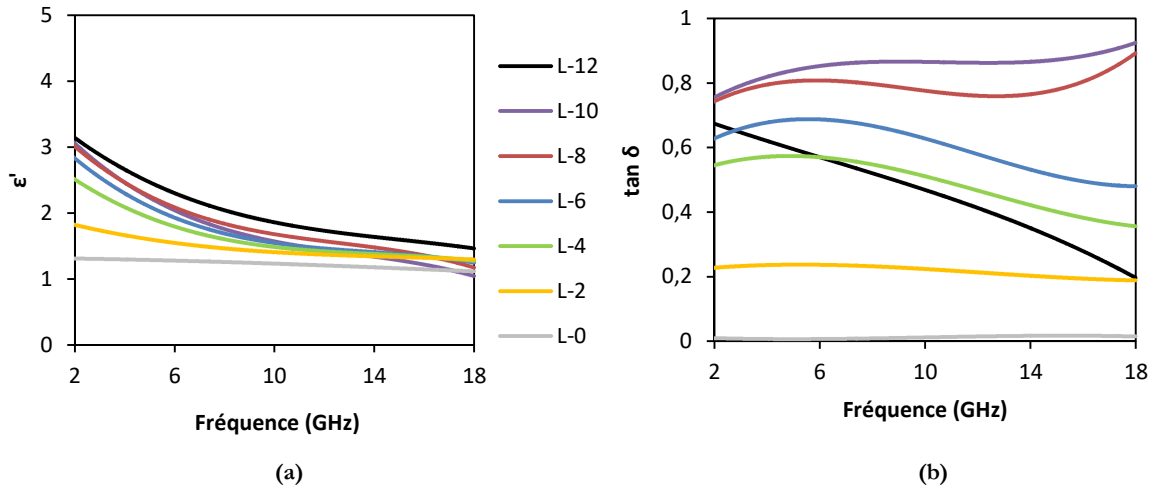


Figure 5.32. Permittivité réelle ε' (a) et pertes diélectriques tan δ (b) des blocs de liège extraites des mesures en chambre anéchoïque

Les mesures en espace libre de la figure 5.32 attribuent des permittivités réelles plus faibles et des pertes diélectriques plus élevées pour nos échantillons que la mesure avec la sonde coaxiale. La même allure des courbes est obtenue pour les deux méthodes de caractérisation. Nous observons qu'à la fois la permittivité réelle et les pertes diélectriques augmentent avec la concentration en carbone. Par exemple, à 10 GHz, la permittivité réelle et les pertes diélectriques passent de ε'= 1,40 et tan δ = 0,22 pour la composition L-2 à ε'= 1,68 et tan δ= 0,77 pour l'échantillon L-8. En revanche, le comportement des pertes diélectriques de l'échantillon L-12 est très différent des autres compositions. Nous l'expliquons de la même manière que lors de la mesure avec la sonde coaxiale. L'échantillon est trop chargé, il arbore vraisemblablement un comportement trop conducteur pour permettre la mesure de pertes diélectriques. Nous excluons toute perte de charge lors du mélange des granulés enrobés car l'allure de la courbe diffère totalement de l'allure des échantillons les moins chargés.

A partir de la permittivité réelle et des pertes diélectriques, nous allons maintenant pouvoir estimer par simulation le coefficient de réflexion de prototypes pyramidaux pour chacune des concentrations en carbone.

5. Simulation du comportement absorbant des composites à base de liège

Nous avons simulé le coefficient de réflexion d'un absorbant pyramidal de même géométrie que celle utilisée pour le prototype époxy (APM12 du commerce) à partir de la permittivité et des pertes extraites des mesures en chambre anéchoïque pour les échantillons L-0 à L-10 (l'échantillon L-12 a été écarté). Une plaque métallique a été rajoutée derrière les pyramides, dans la simulation afin de mettre en évidence le caractère absorbant de chacune des compositions. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5.33.

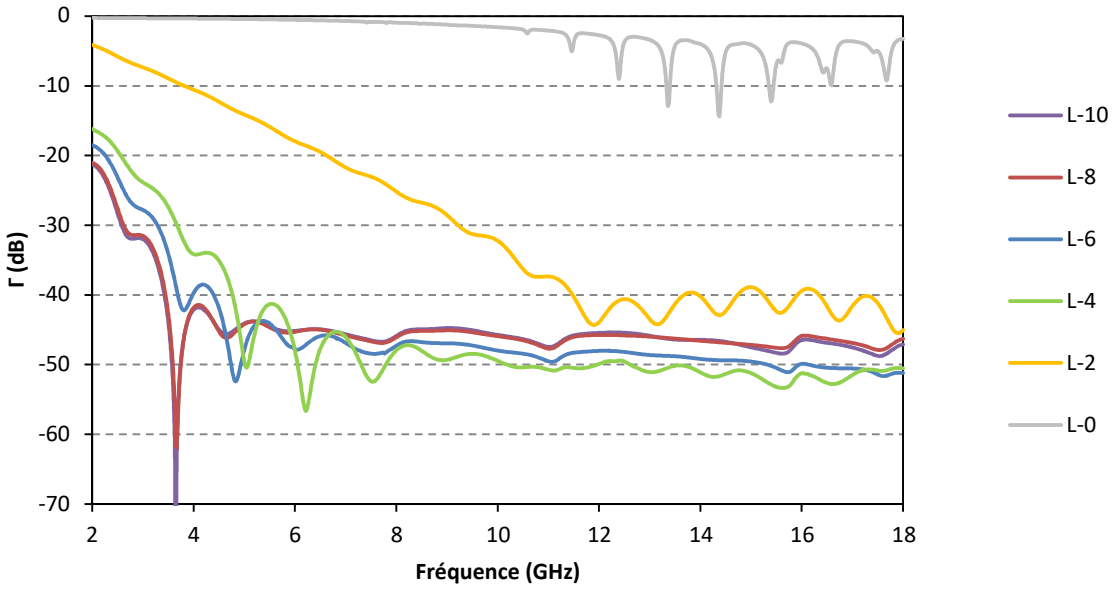


Figure 5.33. Coefficient de réflexion simulé pour un ensemble pyramidal, de géométrie APM12, à partir de la permittivité réelle et des pertes diélectriques extraites des mesures en espace libre

D'après ces résultats, nous pouvons voir que les échantillons L-0 et L-2 ont de mauvaises performances d'absorption : ils sont trop faiblement chargés ce qui confirme les conclusions faites précédemment. En revanche, les échantillons L-4 à L-10 présentent un coefficient de réflexion inférieur à – 10 dB dans toute la gamme de fréquences. Nous remarquons que les échantillons les plus chargés présentent une meilleure performance d'absorption en basses fréquences alors que les échantillons les moins chargés ont une meilleure performance d'absorption en hautes fréquences. Tous les échantillons de composition supérieure à L-4 montrent un coefficient de réflexion Γ <-45 dB pour les fréquences supérieures à 4 GHz, les

coefficients de réflexion les plus faibles sont obtenus pour les échantillons L-8 et L-10 car ils présentent une meilleure absorption en basses fréquences entre 2 GHz et 4 GHz. Entre ces deux échantillons, nous n'observons toutefois pas de différence notable. Nous privilégions alors l'échantillon le moins chargé, L-8, pour réaliser nos prototypes.

6. Réalisation et caractérisation des prototypes absorbants

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la caractérisation de deux prototypes. Le premier compte 16 pyramides et a été réalisé à partir de moules en carton. Ce prototype a pu être caractérisé dans la chambre anéchoïque de la DGA. Le deuxième prototype compte 64 pyramides et a été réalisé dans un moule rigide conçu pour cette occasion.

6.1. Prototype 1 de 16 pyramides

6.1.1. Réalisation du prototype

Pour obtenir ce prototype d'absorbant pyramidal présenté en figure 5.34, 16 pyramides ont été mises en forme. Chaque pyramide a été élaborée à partir de 9 g de liège enrobé auxquels sont ajoutés 12 g de résine polyuréthane. Le mélange est compacté dans des moules en carton réalisés manuellement aux dimensions de la géométrie APM12 commercial (pyramide à base carrée de 90 mm de hauteur et de base 38 mm x 38 mm qui surmonte un socle de hauteur 25 mm et de côté 38 mm x 38 mm).

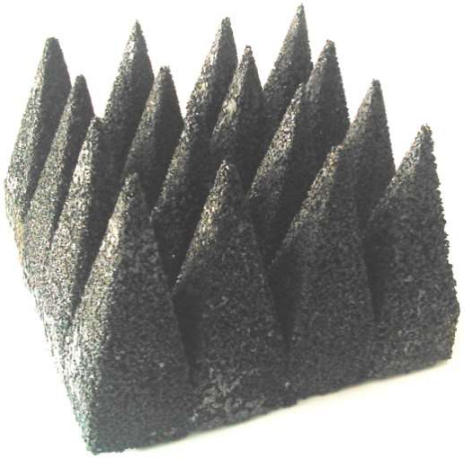


Figure 5.34. Prototype absorbant formé de 16 pyramides de liège enrobé de carbone

6.1.2. Mesure du coefficient de réflexion du prototype 1 en chambres anéchoïques

a) Chambre anéchoïque de l'IETR

Le coefficient de réflexion de ce prototype a été mesuré en chambre anéchoïque sous incidence normale et sous incidence oblique θ=30° comme présenté en figure 5.35.

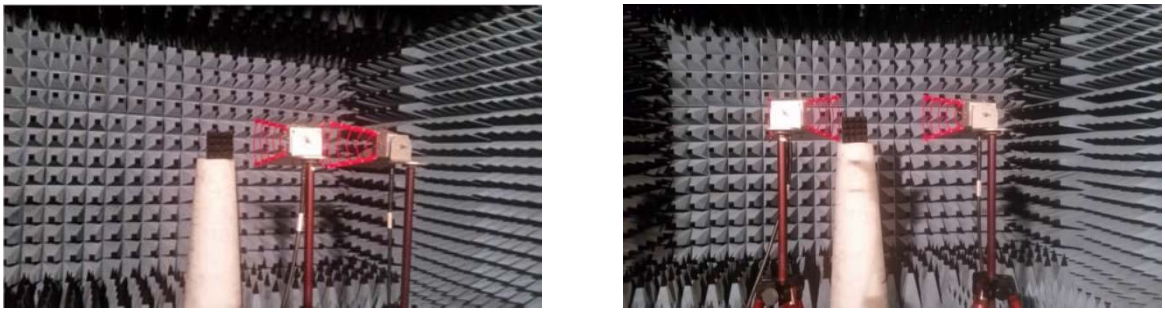
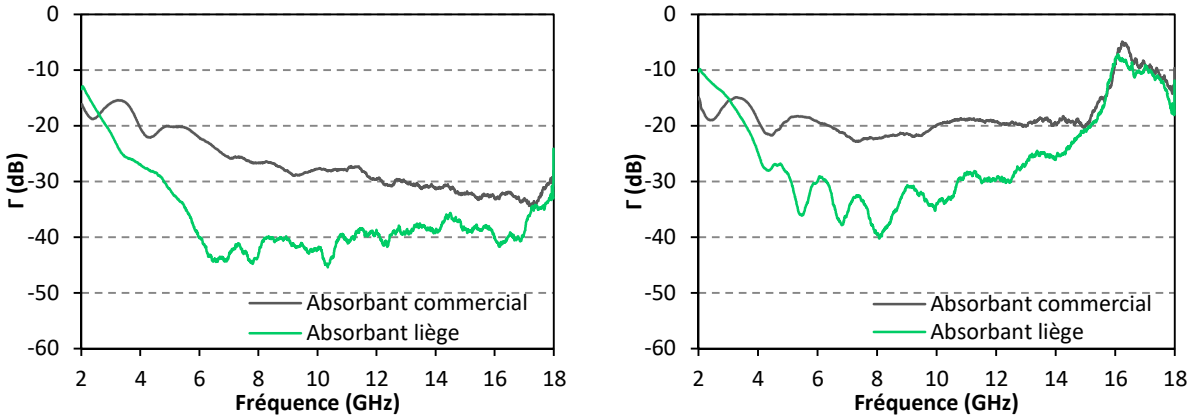


Figure 5.35. Mesure du coefficient de réflexion du bloc de 16 pyramides en incidence normale (à gauche) et en incidence oblique (à droite)

Les résultats obtenus sont comparés aux performances d'un ensemble de 16 pyramides d'absorbant commercial APM12 de chez Siepel de mêmes dimensions et de même géométrie entre 2 et 18 GHz. Ils sont présentés en incidence normale et en incidence oblique sur les figures 5.36 (a) et (b) respectivement.



(a) (b)

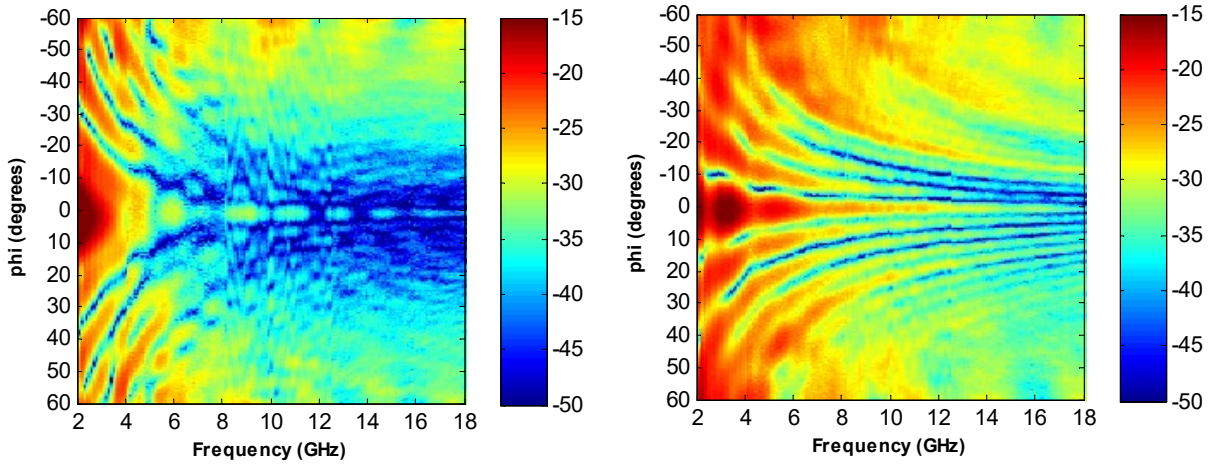
Figure 5.36. Coefficients de réflexion du prototype 1 et de l'absorbant du commerce (APM12 Siepel) mesurés en (a) incidence normale θ=0° et (b) en incidence oblique θ=30°

Les résultats de la mesure en chambre anéchoïque montrent que les performances obtenues pour l'absorbant à base de liège sont bien meilleures dans une large gamme de fréquences allant de 3 à 15 GHz quelle que soit l'angle d'incidence du rayonnement électromagnétique. Par exemple, en incidence normale, le coefficient de réflexion atteint -22 dB pour l'absorbant du commerce alors

qu'il atteint -40 dB pour l'absorbant à base de liège. De même, en incidence oblique, un coefficient de réflexion de -50 dB est mesuré à 8 GHz alors qu'il ne vaut que -23 dB pour l'absorbant du commerce.

b) Chambre anéchoïque de la DGA

Ces deux absorbants (prototype 1 à base de liège et absorbant du commerce APM12) ont également été caractérisés dans la chambre anéchoïque CHEOPS de la DGA à Bruz pour différents angles d'incidence entre -60 ° et + 60 °. Les résultats sont présentés sur la figure 5.37. Sur ces deux graphiques, un code couleur est utilisé pour présenter le coefficient de réflexion. La couleur rouge témoigne d'un coefficient de réflexion situé entre -15 dB et -20 dB tandis que plus la couleur se déplace vers le bleu, plus le coefficient de réflexion est faible (inférieur à -35 dB) et donc plus le matériau mesuré est absorbant.



(a) (b)

Figure 5.37. Coefficient de réflexion Γ mesuré à la DGA entre 2 et 18 GHz pour différents angles d'incidence pour (a) notre prototype 1 à base de liège et (b) l'absorbant du commerce

On voit nettement que la couleur bleue est dominante pour notre matériau, cela montre que les performances d'absorption de notre prototype sont meilleures que celles de l'absorbant du commerce et cela quel que soit l'angle d'incidence entre -60° et + 60° et préférentiellement à partir de 4 GHz.

6.2. Prototype 2 de 64 pyramides

Nous présentons maintenant le second prototype que nous avons réalisé avec 64 pyramides.

6.2.1. Réalisation du prototype

Le moule que nous avons utilisé pour ce prototype a été spécialement conçu pour l'élaboration d'absorbants à base de liège, il est constitué de deux parties qui s'assemblent au moyen de vis papillon. La moitié de ce moule est présentée en figure 5.38. Pour faciliter le démoulage des pyramides, nous avons utilisé une cire de démoulage professionnelle que nous avons appliqué en plusieurs couches sur les empreintes du moule avant chaque réalisation. L'utilisation du moule nous a permis de réaliser 4 pyramides en même temps. Pour obtenir le prototype 2, nous avons réalisé les pyramides en mélangeant 9 g de granulés enrobés avec 12 g de résine polyuréthane en accord avec la figure 5.27. Ces granulés ont été tassés dans le moule à empreintes pyramidales. Après 20 minutes de polymérisation, nous avons pu démouler les 4 pyramides. Cette opération a été répétée plusieurs fois afin d'obtenir les 64 pyramides.

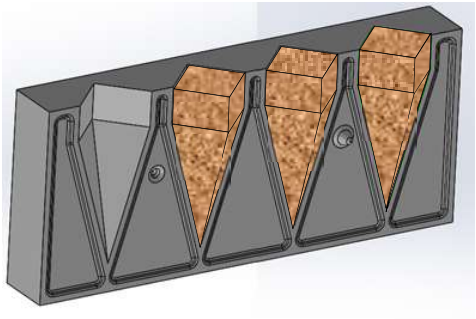


Figure 5.38. Présentation du moule utilisé

Après le démoulage des pyramides, ces dernières ont été fixées sur une plaque métallique comme montré sur la figure 5.39 (a). Cette plaque métallique permet de renvoyer vers les antennes les ondes qui n'auraient pas été absorbées par le prototype absorbant. La figure 5.39 (b) présente l'absorbant vu de face. L'aspect un peu blanchi des pyramides provient des résidus de la cire de démoulage utilisée.

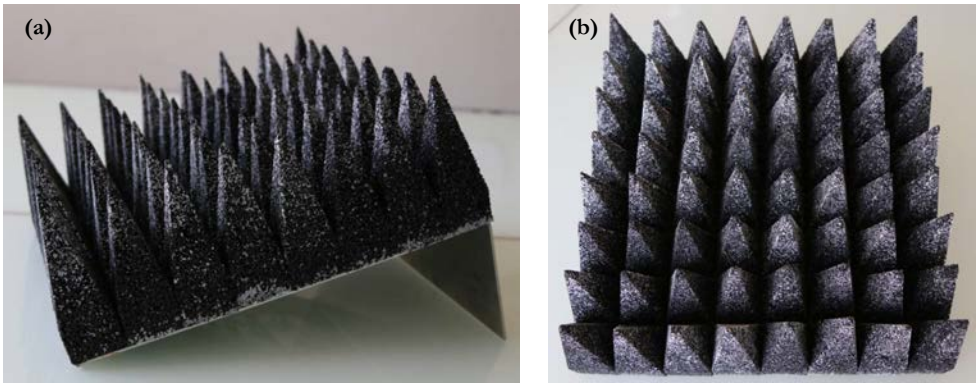


Figure 5.39. Présentation du prototype 2 d'absorbant à base de liège (a) vue de profil et (b) vue de face

6.2.2. Mesure du prototype 2 dans la chambre anéchoïque de l'IETR

Nous avons réalisé la mesure du coefficient de réflexion de notre second prototype en chambre anéchoïque. La figure 5.40 présente entre 2 et 18 GHz le coefficient de réflexion Γ de l'absorbant à base de liège et de l'absorbant du commerce (absorbant APM12 de Siepel) en incidence normale (θ≈0°). Notre absorbant présente un coefficient de réflexion inférieur à -20 dB sur toute la bande de fréquences soit entre les fréquences de 2,4 GHz et 18 GHz. Cette figure montre également que le coefficient de réflexion de notre absorbant est inférieur à celui de l'absorbant du commerce entre 2,5 GHz et 11 GHz. A la fréquence de 4,2 GHz, nous mesurons une différence maximale de 27 dB entre les deux absorbants. Au-delà de 11 GHz, les coefficients de réflexion des deux absorbants sont sensiblement les mêmes.

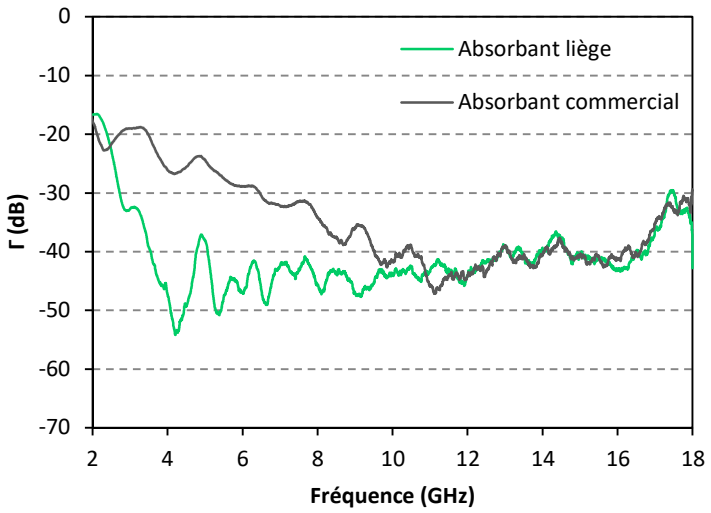


Figure 5.40. Coefficient de réflexion de l'absorbant liège et de l'absorbant commercial en incidence normale (θ≈0°)

La figure 5.41 compare entre 2 et 18 GHz la mesure de notre prototype d'absorbant avec le résultat de la simulation. Cette figure montre un très bon accord entre la simulation et la mesure, surtout entre 2 et 12 GHz. Nous pouvons observer une légère différence entre la simulation et la mesure au-delà de 12 GHz. Cette différence pourrait provenir de l'état des pointes des pyramides qui peut être légèrement différente de celui de la géométrie parfaite des pyramides utilisée pour réaliser la simulation ou aussi du fait qu'en simulation, un nombre infini de pyramides est utilisé alors qu'en réalité 64 pyramides seulement sont mesurées.

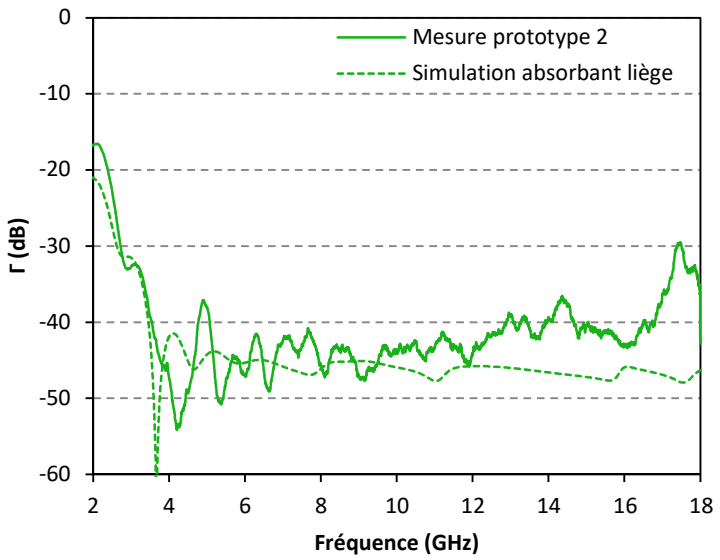


Figure 5.41. Comparaison de la simulation et de la mesure pour l'absorbant liège réalisé avec la composition L-8

La figure 5.42 présente la mesure du coefficient de réflexion du prototype 2 ainsi que l'absorbant du commerce cette fois-ci en incidence oblique (θ=30°). Cette figure montre que l'absorbant à base de liège présente un coefficient de réflexion inférieur à celui du commerce pratiquement sur toute la gamme de mesure. A la fréquence de 4,26 GHz, nous mesurons une différence maximale de 21 dB entre les deux absorbants.

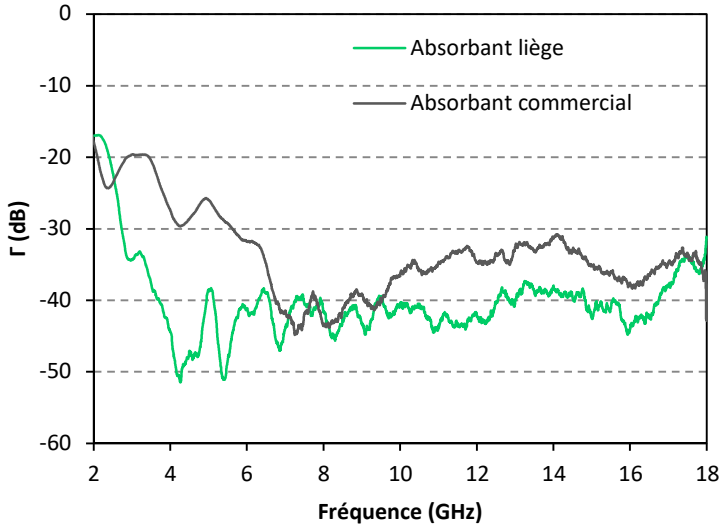


Figure 5.42. Coefficient de réflexion de l'absorbant liège et de l'absorbant commercial en incidence oblique (θ=30°)

Nous pouvons conclure qu'il est possible de réaliser un absorbant pyramidal à partir du composite à base de liège que nous avons développé. Nous avons montré qu'il permet d'obtenir d'excellentes performances d'absorption, meilleures que celles du matériau du commerce, et cela en incidence normale et en incidence oblique dans de larges gammes de fréquences.

7. Conclusion et perspectives

Ce chapitre a présenté l'élaboration d'un nouveau matériau absorbant à partir d'une matrice de liège. La réalisation de ce matériau a été motivée par le souhait de réaliser un absorbant « vert » qui serait composé avec un minimum de matériaux issus de l'industrie pétrochimique.

En premier lieu, une étude de faisabilité a porté sur la réalisation d'une charge absorbante totalement biosourcée. Pour cela, nous avons réalisé une poudre d'algues carbonisée à partir d'algues vertes récoltées sur une plage de la baie de Saint-Brieuc. Cette poudre d'algues n'a pas montré des pertes diélectriques suffisantes pour envisager de l'utiliser pour absorber les ondes électromagnétiques. Le noir de carbone a donc été choisi en tant que charge absorbante pour nos matériaux.

Nous avons ensuite développé une solution liquide qui contient le noir de carbone afin d'enrober aisément les granulés de liège. Pour cette solution, nous avons choisi l'eau comme solvant (le plus écologique et le moins coûteux des solvants) et nous avons également ajouté de la gomme arabique. Cet additif d'origine naturelle a montré son intérêt pour stabiliser la suspension des particules de noir de carbone dans l'eau. La gomme arabique nous a également permis de fixer le noir de carbone sur les granulés de liège et éviter ainsi l'utilisation d'une peinture acrylique généralement utilisée comme liant. Les ultrasons ont également été utilisés sur la solution carbonée afin de garantir l'homogénéité et la stabilité de celle-ci

Des échantillons ont ensuite été réalisés en ajoutant différentes quantités de la solution carbonée aux granulés de liège ce qui nous a permis d'obtenir des échantillons avec une concentration croissante en carbone. Après séchage des granulés enrobés de solution, ces granulés ont été liés par l'ajout de résine polyuréthane. Nous avons caractérisé ces matériaux avec la sonde coaxiale et en espace libre. A partir des mesures en espace libre, nous avons simulé le coefficient de réflexion d'un absorbant pyramidal (de même géométrie que l'absorbant APM12 de Siepel) réalisé avec les différentes compositions. Nous avons sélectionné la composition L-8 (8 g de solution carbonée pour 5 g de granulés de liège) pour réaliser nos prototypes de 16 et de 64 pyramides car elle a montré les meilleures performances (tan δ = 0,77 à 10 GHz).

Les coefficients de réflexion de nos prototypes ont été mesurés et ont été comparés à celui d'un absorbant du commerce de même géométrie et de mêmes dimensions. Les prototypes ont montré d'excellentes performances avec par exemple un Γ <-40 dB entre 3,5 GHz et 17 GHz à la fois en incidence normale et en incidence oblique pour le prototype 2. Les performances de ce dernier sont meilleures que celles de l'absorbant du commerce entre 2,5 GHz et 11 GHz en

incidence normale et entre 2,4 GHz et 7 GHz ainsi qu'entre 9,4 GHz et 17 GHz en incidence oblique. Nous avons observé un très bon accord entre la simulation et la mesure.

Pour résumer, nous voulions dans ce chapitre proposer un matériau absorbant réalisé à partir de matières premières biosourcées et renouvelables et nous avons réalisé un matériau qui répond à cette volonté et qui présente en plus des propriétés comparables voire meilleures que celles d'un absorbant de mêmes dimensions utilisé aujourd'hui dans le commerce. De plus, ce matériau que nous avons développé présente un grand potentiel d'optimisation. En effet, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser une résine d'époxy biosourcée à la place de la résine polyuréthane. Cette résine trouve un intérêt tout particulier dans le fait qu'elle est réalisée en partie à partir de matières premières non issues du pétrole. Nous avons également réfléchi à une solution qui permettrait de se passer totalement de la résine pour lier les granulés entre eux. Cette solution consisterait à libérer, sous l'effet de la chaleur et d'une forte pression de vapeur d'eau, la résine présente naturellement dans le liège : la subérine. Cette technique est très utilisée dans l'industrie des panneaux d'isolants thermiques et permet également de diminuer la masse volumique des matériaux car le liège s'expanse également par ce mode opératoire. Toutes ces solutions méritent d'être étudiées dans l'avenir.

Par ailleurs, nous pouvons imaginer l'association du liège avec d'autres types de charges comme des fibres de carbone ou du graphène par exemple et la réalisation de matériaux avec d'autres mises en formes comme des plaques pour élargir le champ des applications possibles…

Références

[1] Institut Méditerranéen du Liège, Institut Méditerranéen du Liège, (n.d.). http://www.institutduliege.com/index.php (accessed August 25, 2016).

[2] Armorim, Les familles de bouchons, (2016). http://www.amorimfrance.fr/le-liege/article/les-familles-de-bouchons.

[3] R. Piazzeta, Réhabilitation des suberaies incendiées: Quelles perspectives pour l'utilisation du liège brûlé en bouchonnerie, in: Colloque Vivexpo 2004:'Le Chêne-Liège Face Au Feu, 2004. http://www.institutduliege.com/colloque2004/Renaud_Piazzetta.pdf (accessed October 19, 2015).

[4] Agence régionale du développement durable, Fiche matériau : Liège, (2008). https://www.arpe-mip.com/files/EXPO_ECOMAT2008/MA13_fiche_materiau_liege.pdf.

[5] T. Karbowiak, R.D. Gougeon, J.-B. Alinc, L. Brachais, F. Debeaufort, A. Voilley, D. Chassagne, Wine Oxidation and the Role of Cork, Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 50 (2009) 20–52. doi:10.1080/10408390802248585.

[6] Aliénatur, Panneaux de liège expansé pur, (2015). http://www.alienatur.com/article/fiche_article/50/panneau-liege-expanse-pur-snic.html?gclid=Cj0KEQiAv5-zBRCAzfWGu-2jo70BEiQAj_F8oHmacmOt8attcDv8bhr9GwIYdSYDllC7ZUPCYKufZzoaAsjn8P8HAQ (accessed December 9, 2015).

[7] Alsacork, Granulat de liège naturel (liège en vrac, billes de liège), (2015).

[8] K. Ling, M. Yoo, S. Lim, Frequency Tunable Metamaterial Absorber Using Hygroscopicity of Nature Cork, IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters. 14 (2015) 1598–1601. doi:10.1109/LAWP.2015.2413939.

[9] R. Goncalves, S. Rima, R. Magueta, P. Pinho, A. Collado, A. Georgiadis, J. Hester, N.B. Carvalho, M.M. Tentzeris, RFID-Based Wireless Passive Sensors Utilizing Cork Materials, IEEE Sensors Journal. 15 (2015) 7242–7251. doi:10.1109/JSEN.2015.2472980.

[10] Z.S. Farhany, F. Malek, H. Nornikman, N. Affendi, L. Mohamed, N. Saudin, A.A. Ali, Potential of dried banana leaves for pyramidal microwave absorber design, in: Wireless Technology and Applications (ISWTA), 2012 IEEE Symposium On, IEEE, 2012: pp. 60–65. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6373878 (accessed August 26, 2015).

[11] I.R.M. Noordin, H.A. Idris, M.N. Taib, J.M. Sharif, A.D. Rosli, A. Zanal, A.T. Abdullah, Investigation of oil palm ash microwave absorber for broadband application, in: Signal Processing and Its Applications (CSPA), 2012 IEEE 8th International Colloquium On, IEEE, 2012: pp. 232–235. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6194724 (accessed August 26, 2015).

[12] Michel Merceron, Marées vertes en Bretagne : état actuel des connaissances, in: 1999. http://envlit.ifremer.fr/ (accessed May 15, 2017).

[13] Ouest-France, Algues vertes. Quatre plages fermées au public dans la baie de Saint-Brieuc, Ouest-France.Fr. (2017). http://www.ouest-france.fr/bretagne/hillion-22120/algues-vertes-une-plage-interdite-au-public-hillion-5096087 (accessed September 6, 2017).

[14] Le Pays de Saint-Brieuc, Algues vertes, (n.d.). http://www.pays-de-saintbrieuc.org/c/214/p/5090291d84a5841ed0e83ca6209a3522/Pays-de-Saint-Brieuc-Algues-vertes.html (accessed July 2, 2017).

[15] S.D. Gupta, S.S. Bhagwat, Adsorption of Surfactants on Carbon Black-Water Interface, Journal of Dispersion Science and Technology. 26 (2005) 111–120. doi:10.1081/DIS-200042721.

[16] Y. Geng, M.Y. Liu, J. Li, X.M. Shi, J.K. Kim, Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 39 (2008) 1876–1883. doi:10.1016/j.compositesa.2008.09.009.
[17] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties, Polymers. 4 (2012) 275–295. doi:10.3390/polym4010275.
[18] H. Yu, S. Hermann, S.E. Schulz, T. Gessner, Z. Dong, W.J. Li, Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes, Chemical Physics. 408 (2012) 11–16. doi:10.1016/j.chemphys.2012.08.020.
[19] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions, Nano Lett. 2 (2002) 25–28. doi:10.1021/nl010065f.
[20] A. Sevin, F. Brochard-Wyart, C. Dezarnaud-Dandine, S. Griveau, R. Portier, F. Volatron, Chimie générale - Tout le cours en fiches (+ site compagnon): Licence, PAES, CAPES, Dunod, 2012.
[21] Kama Pigments, Solution de gomme arabique - Recettes de Médiums et de Vernis pour la peinture. - Kama Pigments Matériel d'Artistes, (n.d.). http://www.kamapigment.com/fr/recettes/print_recipe04.html (accessed May 10, 2017).
[22] C. Daniele, T.E. Asmar, F. Riccioli, Analyse des potentialités de la commercialisation de la gomme arabique (Acacia senegal) sur les marchés Italiens et Européens, Journal of Agriculture and Environment for International Development (JAEID). 105 (2011) 3–24.
[23] J.-B. Donnet, Carbon Black: Science and Technology, Second Edition, CRC Press, 1993.
[24] D. Verbeken, S. Dierckx, K. Dewettinck, Exudate gums: occurrence, production, and applications, Appl Microbiol Biotechnol. 63 (2003) 10–21. doi:10.1007/s00253-003-1354-z.
[25] P. Robichon, Noble Philippe, R. Pernod, Method for Making a Composition for Producing Corks, Composition and Cork Comprising Same, EP0991510 (A1) Zusammenfassung der korrespondierenden Patentschrift FR2765138 (A1), 2000.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'élaboration de nouveaux matériaux absorbants pour des applications en chambre anéchoïque. Pour obtenir des matériaux avec de meilleures performances d'absorption, deux méthodes sont généralement utilisées : il est possible de jouer sur la géométrie de l'absorbant ou bien sur la composition du matériau en lui-même. C'est cette deuxième voie que nous avons choisie de suivre dans ces travaux de thèse.

Le premier chapitre a introduit les principes de l'absorption électromagnétique ainsi que les différentes catégories d'absorbants étudiées dans la littérature. Nous avons présenté quelques absorbants pour les chambres anéchoïques proposés actuellement dans le commerce. Nous avons également listé les conditions que doivent remplir de tels matériaux comme notamment leur tenue au feu, leur légèreté…

Le deuxième chapitre de cette thèse détaille la méthode de mise en œuvre de composites absorbants à base de mousses époxy chargées qui ont fait l'objet des chapitres 3 et 4. Ce chapitre présente aussi les différentes méthodes de caractérisation morphologiques utilisées pour ces travaux de thèse : microscope optique, loupe binoculaire et MEB ainsi que les deux méthodes de caractérisation électromagnétiques employées : la sonde coaxiale et la mesure en espace libre.

Les trois chapitres suivants ont porté sur l'étude de trois matériaux absorbants innovants. Les chapitres 3 et 4 présentent deux types de matériaux réalisés à partir d'une matrice de mousse époxy combinés avec des particules de carbone ou avec des fibres de carbone. Cette matrice n'avait jusqu'à présent jamais été utilisée pour réaliser des absorbants électromagnétiques. Le chapitre 5 montre quant à lui un absorbant réalisé avec une nouvelle matrice d'origine naturelle : le liège. Ce matériau n'a lui non plus jamais été utilisé pour réaliser des absorbants.

Nous avons commencé par étudier des matériaux combinant une mousse époxy avec des particules de carbone (noir de carbone et graphite). Ces matériaux, contenant différents taux de charges en particules de carbone, ont montré de faibles pertes diélectriques, insuffisantes pour pouvoir obtenir de bons absorbants, même pour les taux de charge les plus élevés. Nous nous sommes demandé si la nature de la matrice pouvait jouer un rôle sur les faibles pertes diélectriques obtenues. En effet, en comparant deux matrices de nature différente (résine époxy et résine polyester) chargées en noir de carbone, nous avons mis en évidence une grande

différence entre leurs valeurs de permittivité réelle et des pertes diélectriques. Des mesures de la conductivité électrique sont venues corroborer l'hypothèse d'une réaction chimique entre la matrice et les particules de noir de carbone. Celle-ci s'établirait vraisemblablement entre les groupements amines du durcisseur de la mousse époxy et les liaisons π à la surface des particules de noir de carbone. La destruction des liaisons π ainsi que le greffage de groupements chimiques à la surface des particules de noir de carbone aboutiraient alors à la baisse de la conductivité électrique du composite et par conséquent à la baisse des pertes diélectriques. En revanche, nous avons montré que la présence d'un réseau percolant de charges carbonées (situé à un taux de charge proche de 1,2 %wt) n'avait pas d'impact sur les propriétés diélectriques en hautes fréquences des mousses époxy chargées en noir de carbone.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié les propriétés diélectriques des mousses époxy chargées avec des fibres de carbone ayant des longueurs comprises entre 100 µm et 12 mm. Les fibres de longueur inférieure à 3 mm ont montré des pertes diélectriques très faibles, non compatibles avec une application en tant qu'absorbant. En revanche, l'utilisation de fibres de carbone de 3 mm de longueur a permis d'obtenir d'excellents résultats. Deux prototypes réalisés avec un taux de charge de seulement 0,5 %wt ont été réalisés. Le prototype de géométrie pyramidale a montré d'excellentes performances d'absorption entre 2 et 18 GHz avec un coefficient de réflexion proche, voire meilleur que celui d'un absorbant du commerce de même géométrie pour certaines fréquences. Le prototype de géométrie complexe a quant à lui montré de meilleures performances avec un écart important de 15 dB avec l'absorbant du commerce relevé entre 10 et 15 GHz.

Nous avons ensuite cherché à améliorer les performances d'absorption en basses fréquences (en dessous de 4 GHz) en utilisant des fibres de 6 mm et 12 mm. Pour utiliser ces fibres, nous avons d'abord développé une méthode pour homogénéiser nos matériaux. En effet, nous avons observé des problèmes d'hétérogénéité de la structure de la mousse et de distribution de fibres dans la matrice dès que la longueur de fibres dépassait les 3 mm. Nous avons donc développé une méthode de mélange par cisaillement pour disperser ces fibres dans la matrice époxy. Cette méthode a permis d'obtenir une bonne dispersion des fibres dans la mousse époxy mais elle a abouti à la casse des fibres de carbone qui est d'autant plus importante que le temps de mélange est long. Des mesures en espace libre ont révélé que cette casse a tendance à dégrader les performances d'absorption en dessous de 4 GHz tandis qu'elle a plutôt tendance à les améliorer au-delà de 6 GHz. Nous avons ainsi mis en évidence que les fibres de 3 mm et plus permettaient d'obtenir de meilleures performances d'absorption en basses fréquences tandis que les fibres

inférieures à 3 mm étaient plus performantes en hautes fréquences. Comme nous souhaitions améliorer les performances d'absorption en basses fréquences, nous avons cherché à améliorer davantage la dispersion des fibres de 6 mm et de 12 mm de longueur tout en évitant au maximum leur casse. D'autres études ont donc été réalisées pour optimiser ce matériau, et l'utilisation des ultrasons pour disperser les fibres de carbone a été testée. Les premiers résultats obtenus avec cette méthode de dispersion ont montré qu'elle cassait beaucoup moins les fibres de carbone. Des échantillons hybrides, combinant à la fois des fibres courtes (3 mm) et des fibres longues (6 mm et 12 mm) réalisés par mélange aux ultrasons, ont permis d'obtenir de meilleures performances d'absorption en basses fréquences, confirmant ainsi notre hypothèse de l'influence de la longueur des fibres sur la gamme de fréquence d'absorption. Néanmoins une étude complémentaire visant à optimiser l'homogénéisation de ces composites (temps de mélange, paramètres de la sonde à ultrasons…) reste nécessaire pour envisager la réalisation d'un prototype. L'association mousse époxy-fibres de carbone s'est présentée ici comme une alternative extrêmement prometteuse aux absorbants du commerce du point de vue des performances d'absorption électromagnétique qu'il est possible d'améliorer en donnant des formes très complexes aux absorbants. L'utilisation de fibres de carbone a montré qu'avec un faible taux de charge millimétriques, il est possible d'obtenir des absorbants autant voire plus performants qu'avec des absorbants chargés avec des charges nanométriques tout en évitant tout risque lié à l'usage de ces dernières. Enfin, une infinité de compositions (longueur et pourcentage de fibres de carbone) reste à explorer dans l'objectif de proposer de nouveaux prototypes encore plus performants.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous avons présenté l'élaboration d'un matériau absorbant innovant à partir d'une matrice de liège et de particules de noir de carbone. La réalisation de ce matériau a été motivée par le souhait de réaliser un absorbant « vert » qui serait composé avec un minimum de matériaux issus de l'industrie pétrochimique. Ce matériau a été réalisé par l'enrobage de granulés de liège avec des particules de carbone. Les granulés enrobés ont été liés avec une résine puis moulés pour donner la géométrie finale à l'absorbant. Pour enrober facilement les granulés de liège, nous avons développé une solution contenant un solvant (eau), des particules de carbone (noir de carbone) et de la gomme arabique (comme liant et dispersant). Cet additif, d'origine naturelle, a permis de stabiliser la suspension des particules de noir de carbone dans l'eau et également permis de fixer le noir de carbone sur les granulés de liège. La caractérisation des matériaux, réalisés avec différentes concentrations en carbone, avec la sonde coaxiale et en espace libre a été réalisée et leurs résultats ont été utilisés pour simuler le coefficient de réflexion

d'un absorbant pyramidal. La composition L-8 (8 g de solution carbonée pour 5 g de granulés de liège) a montré des propriétés prometteuses et a été utilisée pour réaliser nos prototypes de 16 et de 64 pyramides. Nous avons enfin mesuré le coefficient de réflexion de nos prototypes que nous avons comparés à celui d'un absorbant du commerce de même géométrie et de mêmes dimensions. Nos prototypes ont montré d'excellentes performances avec un Γ<-40 dB entre 3,5 GHz et 17 GHz pour le prototype 2 à la fois en incidence normale et en incidence oblique. Les performances de ce prototype sont meilleures que celles de l'absorbant du commerce entre 2,5 GHz et 11 GHz en incidence normale et entre 2,4 GHz et 7 GHz ainsi qu'entre 9,4 GHz et 17 GHz en incidence oblique. A ce jour, et à notre connaissance, ce matériau est l'absorbant réalisé avec des matières premières biosourcées qui présente les meilleures performances d'absorption parmi celles reportées dans la littérature. Dans ce chapitre, nous avons également montré la possibilité d'utiliser une résine d'époxy biosourcée à la place de la résine polyuréthane. Cette résine est très intéressante car elle est réalisée, en partie, à partir de matières premières qui ne sont pas issues du pétrole. Le dépôt d'un brevet sur ce matériau a permis de montrer le caractère innovant de ces travaux de thèse. Nous avons également réfléchi à une solution qui permettrait de se passer totalement de la résine pour lier les granulés entre eux. Cette solution consisterait à libérer, sous l'effet de la chaleur et d'une forte pression de vapeur d'eau, la résine présente naturellement dans le liège : la subérine. Cette technique est très utilisée dans l'industrie des panneaux d'isolants thermiques et permet également de diminuer la masse volumique des matériaux car le liège s'expanse par ce mode opératoire. Ces différentes pistes constituent une perspective prometteuse à ce travail pour améliorer, voire rendre totalement biosourcé ce nouveau matériau absorbant.

Liste des communications

Brevet :

- C. Méjean, R.Benzerga, A. Sharaiha
Réf : FR1652428 (2016)
Nouveaux matériaux absorbant les ondes électromagnétiques pour applications diverses.

Articles à comité de lectures

- **C. Méjean**, L. Pometcu, R. Benzerga, A. Sharaiha, C. Le Paven, M. Badard, P. Pouliguen. Electromagnetic absorber composite made of carbon fibers loaded epoxy foam for anechoic chamber application. Materials Science and Engineering B, Volume 220 (2017) pp 59–65

- **C. Méjean**, M. Badard, R. Benzerga, C. Le Paven, A. Sharaiha. Rigid composite materials for anechoic chamber application. Materials Research Bulletin 2017. Volume 96 part 2 (2017) pp 94 – 99

- L. Pometcu, **C. Méjean**, R. Benzerga, A. Sharaiha, P. Pouliguen, C. Le Paven. On the choice of the dielectric characterization method for foam composite absorber material. Materials Research Bulletin, Volume 96 part 2 (2017) pp 107 – 114

- Participations à des congrès :

Internationaux :

- L. Pometcu, **C. Méjean**, A. Sharaiha, R. Benzerga, P. Pouliguen. New electromagnetic absorber material made of epoxy foam loaded with carbon fibers. 2016 Loughborough Antennas & Propagation Conference (LAPC2016), 14 et 15 novembre **2016**, Loughborough, UK

- R. Benzerga, L. Pometcu, **C. Méjean**, A. Sharaiha, C. Le Paven-Thivet, P. Pouliguen, M. Badard. Optimization of electromagnetic absorber materials for anechoic chamber application. Microwave Materials and Their Applications 2016 (MMA 2016), 3-6 juillet **2016**, Seoul, Korea

- **C. Méjean**, L. Pometcu, R. Benzerga, A. Sharaiha, C. Le Paven-Thivet, M. Badard, P. Pouliguen. Carbon fiber loaded epoxy foam composites for electromagnetic absorption. Microwave Materials and Their Applications 2016 (MMA 2016), 3-6 juillet **2016,** Seoul, Korea

- C. Méjean, M. Badard, R. Benzerga, C. Le Paven-Thivet, A. Sharaiha. Rigid composite materials for anechoic chamber application. Microwave Materials and Their Applications 2016 (MMA 2016), 3-6 juillet **2016**, Seoul, Korea.

Nationaux

- C. Méjean, L. Pometcu, R. Benzerga, A. Sharaiha, M. Badard, C. Le Paven-Thivet, P. Pouliguen. Nouveau matériau absorbant optimisé pour les chambres anéchoïques. JNM 2017 "20èmes Journées Nationales Microondes", 17-19 mai **2017** - Rennes, France

- C. Méjean, L. Pometcu, R. Benzerga, A. Sharaiha, C. Le Paven-Thivet, P. Pouliguen, M. Badard. Matériaux absorbants à base de mousse époxy et de fibres de carbone pour les chambres anéchoïques. 18ème Colloque International et Exposition sur la Compatibilité Electromagnétique (CEM 2016), 11-13 juillet **2016**, Rennes, France

- C. Méjean, L. Pometcu, R. Benzerga, A. Sharaiha, M. Badard, C. Le Paven-Thivet, P. Pouliguen. Nouveaux matériaux absorbants à base de mousse époxy et de fibres de carbone JCMM2016, 14èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, 23–25 mars **2016**, Calais, France

- L. Pometcu, A. Sharaiha, R. Benzerga, **C. Méjean**, P. Pouliguen, G. Dun. Amélioration des performances des absorbants pyramidaux par l'utilisation de métamatériaux. JCMM2016, 14èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, 23–25 mars **2016**, Calais, France

- C. Méjean, M. Badard, R. Benzerga, C. Le Paven-Thivet, A. Sharaiha. Nouveaux matériaux composites rigides pour les chambres anéchoïques. JCMM2016, 14èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, 23–25 mars **2016**, Calais, France
Prix de la meilleure présentation par affiche

- L. Pometcu, A. Sharaiha, R. Benzerga, **C. Mejean**, P. Pouliguen. Optimisation de la géométrie d'absorbants de forme "dièdre" pour une meilleure performance en incidence normale et oblique, JNM 2015 "19èmes Journées Nationales Microondes", 3-5 juin **2015** - Bordeaux, France

Résumé de la thèse

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude de nouveaux matériaux pour l'absorption électromagnétique en chambre anéchoïque. Ce sujet a été imaginé à partir de l'étude d'une nouvelle matrice jusqu'alors jamais utilisée pour les absorbants électromagnétiques : la mousse époxy. Cette dernière présente en effet de nombreux avantages par rapport aux matrices habituellement utilisées dans le commerce : possibilité de réaliser des formes complexes, piégeage de la charge au cœur du matériau… Nous avons associé cette matrice avec différentes charges carbonées (noir de carbone, graphite et des fibres longues de carbone). L'association de la mousse époxy avec des fibres de carbone millimétriques a montré d'excellentes performances d'absorption pour un taux de charge très faibles : 0,5 %wt ($\Gamma \approx$ -40 dB entre 4 et 18 GHz en incidences normale et oblique). En variant la longueur des fibres de carbone, nous avons mis en évidence qu'il était possible d'améliorer les performances d'absorption en basses fréquences en utilisant des fibres plus longues. Enfin, nous avons dirigé nos recherches sur la réalisation d'un matériau absorbant 'Vert' à partir d'une matrice de liège. Ces nouveaux matériaux, réalisés à partir de matières biosourcées, ont montré de meilleures performances d'absorption qu'un absorbant du commerce de mêmes dimensions en incidence normale (Γ = -53 dB et Γ = - 27 dB respectivement à 4,2 GHz) et en incidence oblique (Γ = -50 dB et Γ = -30 dB respectivement à 4,2 GHz) et constituent donc des candidats potentiels pour le remplacement des matériaux absorbants du commerce actuels.

Mots clés : *absorption électromagnétique, chambre anéchoïque, mousse époxy, noir de carbone, fibres de carbone, liège, biosourcé, composites*

Thesis summary

This thesis work focused on the study of new materials for electromagnetic absorption in anechoic chambers. This subject arose from the study of a new matrix which was never used for electromagnetic absorbers until then: the epoxy foam. This foam has many advantages compared to the matrices usually used in the trade like the possibility of cutting complex shapes out of them or trapping the charge in the core of the absorber...This matrix was associated to different carbonaceous load (carbon black, graphite and carbon fibers). The combination of epoxy foam with millimeter carbon fibers has shown better absorption performance at very low loading rates: 0.5 %wt ($\Gamma \approx$ -40 dB between 4 and 18 GHz under normal and oblique incidences). The use of different fiber lengths showed that it is possible to improve absorption performance at low frequencies using long carbon fibers. Finally, we directed our work on the creation of an absorbent material from a cork matrix. These new materials, made from bio-based materials, have shown better absorption performance than a commercial absorber, with the same dimensions in normal incidence (Γ = -54 dB and Γ = - 27 dB respectively at 4.26 GHz) and oblique incidence (Γ = -51 dB and Γ = -30 dB respectively at 4.26 GHz) and are therefore potential candidates for the replacement of existing commercial absorbent materials.

Key words: *electromagnetic absorption, anechoic chamber, epoxy foam, carbon black, carbon fibres, cork, bio-sourced, composites*