

Conductivité thermique effective de composites chargés de sphères conductrices creuses en contact imparfait avec la matrice isolante

Antonio BOUTROS¹, Bertrand GARNIER^{1*}, Florin DANES¹, Abderrahim BOUDENNE², Laurent IBOS², Boudjemaa AGOUDJIL²

¹Laboratoire de Thermocinétique, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes
Rue C. Pauc - BP50609 - 44306 Nantes cedex 03

²Centre d'Etude et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES)- EA 3481
Université Paris 12 Val de Marne-61, avenue du Général de Gaulle- 94010 Créteil cedex

* (auteur correspondant : bertrand.garnier@univ-nantes.fr)

Résumé - L'objectif de ce travail est d'étudier l'intérêt de l'usage de particules conductrices creuses pour améliorer les transferts thermiques au sein des composites à matrice polymère. En utilisant des grandeurs réduites, une simulation par éléments finis des champs de température dans une cellule élémentaire 3D a permis de calculer la conductivité effective transversale du composite en fonction de quatre paramètres adimensionnés, liés à : la résistance de contact particule/matrice, la distance entre les particules, le rapport de conductivité thermique entre les deux phases ainsi que l'épaisseur de la paroi des particules creuses.

Nomenclature

a	rayon de la sphère, m	S, T	températures
b	hauteur de la cellule élémentaire, m	<i>Symboles grecs</i>	
B	distance réduite entre 2 sphères	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
C	résistance de contact réduite	φ	taux volumique de charge
D	conductivité matrice/conductivité charge	θ, τ	températures, K
E	conductivité effective/conductivité matrice	<i>Indices et exposants</i>	
F	épaisseur relative de la paroi des particules	m	matrice
G	masse vol. charge/masse vol. matrice	f	charge
r_c	résistance de contact, $m^2.K.W^{-1}$	eff	effective (composite)

1. Introduction

L'ajout de particules conductrices de chaleur permet d'augmenter notablement la conductivité thermique des polymères [1]. Par rapport au métal, ce type de matériau offre l'avantage de pouvoir fabriquer à moindre coût des pièces complexes, d'avoir une masse volumique plus faible et de pouvoir moduler la conductivité électrique selon les applications (boîtiers de batteries électriques ou électroniques, moule composite, éléments du circuit de refroidissement ou d'air chaud dans les véhicules, ...). Dans les travaux de la littérature, les particules métalliques de type bille, plaquette, fibre sont généralement utilisées. Elles constituent un bon compromis entre conductivité effective et coût du composite. Cependant les taux de charges nécessaires pour avoir des augmentations importantes de conductivité effective sont de l'ordre plusieurs dizaines de %. La réduction du taux de charge tout en maintenant l'augmentation de conductivité effective est un élément important pour conserver un des avantages des polymères que représente leur faible densité. Les particules métalliques creuses semblent d'excellentes candidates pour relever ce défi.

L'objectif du présent travail est, dans un premier temps, d'étudier à l'aide d'une modélisation numérique 3D, l'effet de la réduction de l'épaisseur F des parois des particules métalliques creuses sur la conductivité effective E des composites. Cette étude est réalisée en fonction d'autres facteurs liés à la microstructure du composite et aux caractéristiques thermiques du composite. Afin de simplifier les calculs sans limiter la portée des travaux, nous avons considéré un composite à deux phases avec une matrice continue remplie uniformément d'inclusions sphériques de même diamètre. Pour obtenir une conductivité E relativement importante, on a choisi des inclusions à conductivité au moins 10 fois supérieure à celle de la matrice ainsi qu'une couche de polymère (entre deux sphères successives) de faible épaisseur (typiquement 10 fois inférieure au diamètre de l'inclusion).

Dans un second temps, les calculs effectués sont comparés à de nouveaux essais expérimentaux réalisés avec des particules sphériques creuses incorporées dans une matrice thermodurcissable. Une comparaison est également proposée avec des résultats obtenus dans un précédent travail [2] avec des particules constituées de sphères isolantes métallisées incorporées dans une résine thermoplastique.

2. Modélisation de la conductivité effective

2.1. Cellule élémentaire et grandeurs réduites

On a privilégié une méthode numérique de type éléments finis pour le calcul de la conductivité effective E car les modèles classiques de prédiction de la conductivité effective sont peu adaptés aux composites lorsque leur conductivité devient plus de 3 fois supérieure à celle de la matrice [1]. L'étude numérique effectuée est similaire à celle réalisée dans un travail précédent avec des particules sphériques pleines. Pour plus de détail sur les hypothèses simplificatrices et sur le calcul de la conductivité effective, on se référera aux travaux de Filip [3].

Dans la présente étude, la cellule élémentaire est tétraogonale et contient une sphère conductrice creuse de rayons externe a et interne c centrée dans une cavité parallélépipédique de dimensions $2a \times 2a \times 2b$ (Fig. 1) avec $b \geq a > c$. Soient θ et τ , les températures respectivement dans l'inclusion et la matrice. Les faces inférieure ($z=-b$) et supérieure ($z=b$) sont isothermes avec des températures respectivement égales à τ_2 et τ_1 , les quatre faces latérales étant adiabatiques ainsi que la face interne de la sphère creuse (i.e. au rayon c).

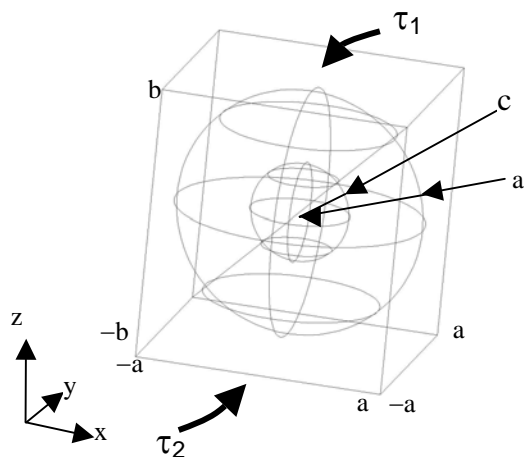


Figure 1 : Cellule élémentaire

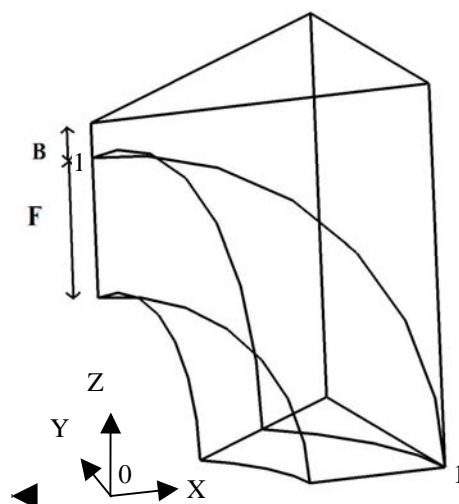


Figure 2 : Cellule élémentaire de calcul

Le choix de conditions aux limites de type température imposée provient des applications de ces composites conducteurs comme paroi séparant deux milieux fluides à températures différentes et plus ou moins constantes. Une condition adiabatique a été choisie au niveau de la paroi interne de la sphère creuse. En tenant compte des symétries, seulement 1/16^{ème} de la cellule élémentaire nécessite d'être considérée pour les calculs (Figure 2).

Soient λ_f et λ_m les conductivités respectives de la charge et de la matrice, r_c la résistance thermique de contact inclusion/matrice et λ_{eff} la conductivité effective transversale (direction-z). Les grandeurs adimensionnelles ont été définies comme suit:

- $X = x/a$; $Y = y/a$ et $Z = z/a$ pour les dimensions
- $S = \frac{2\theta - \tau_1 - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}$; $T = \frac{2\tau - \tau_1 - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}$ pour les températures de la charge et de la matrice,
- $B = \frac{b-a}{a}$ et $D = \frac{\lambda_m}{\lambda_f}$, pour la résistance conductive relative B de la couche isolante entre deux sphères consécutives dans la direction z et pour celle D de la sphère conductrice.
- $C = \frac{r_c \lambda_m}{a}$ et $E = \frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m}$, pour la résistance de contact et la conductivité effective transversale, toutes deux en grandeurs relatives.
- $F = 1 - \frac{c}{a}$, pour l'épaisseur relative de la paroi des sphères conductrices creuses

De la valeur de B , on peut en déduire le taux volumique de charge:

$$\varphi = \frac{\text{volume de matière dans la sphère creuse}}{\text{volume de la cellule}} = \frac{\pi(1-(1-F)^3)}{6(1+B)} \quad (1)$$

Finalement, l'utilisation de grandeurs réduites pour les données géométriques et physiques permet d'exprimer E en fonction des seuls paramètres B, C, D, F : $E = E(B, C, D, F)$

Le champ de température gouverné par les équations de Laplace : $\nabla^2 S = 0$, $\nabla^2 T = 0$ et par les conditions aux frontières (internes et externes) a été calculé à l'aide du code éléments finis de Comsol 3.2.a [4]. Les éléments finis sont quadratiques de type Lagrangien et le nombre de tétraèdres lors du maillage de la cellule élémentaire 3D est compris entre 49000 et 55000. Lors du post-traitement, le flux de chaleur Q (en grandeur réduite) suivant Z et traversant la cellule élémentaire est obtenu en intégrant la densité de flux relative définie en chaque point de la face supérieure ($Z=B+1$), ceci permettant de calculer la conductivité effective E du composite dans la direction longitudinale [3]:

$$E = 2 \cdot Q \cdot (1+B) \quad (2)$$

2.2. Résultats

Pour B variant de 0 à 0.1, C de 10^{-5} à 10^{-1} , D de 10^{-5} à 10^{-1} et F de 0,05 à 1, on a obtenu des valeurs de E comprises entre 0.34 et 19,96. Une partie de ces résultats est présentée dans la figure 3 et le tableau 1. Le cas des sphères pleines correspond à la valeur $F = 1$ (épaisseur de la paroi égale au rayon des sphères) et celui des sphères creuses à $F < 1$. On peut constater que la diminution de l'épaisseur F de la paroi entraîne bien une baisse de la conductivité effective et cette réduction de E est d'autant plus importante que les particules sont plus proches (faibles valeurs de B). Par ailleurs, le tableau 1 obtenu pour $B = 0$ (sphères en contact)

et $D = 10^{-3}$ montre que la réduction de conductivité effective est plus importante pour les faibles valeurs de résistance de contact C .

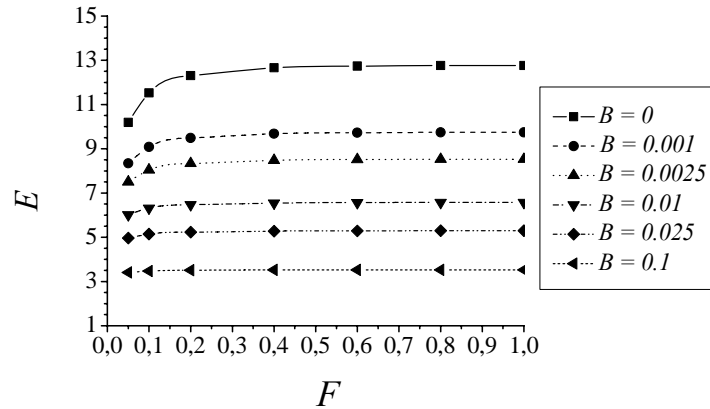


Figure 3 : Conductivité effective E vs. B et F pour C et D constants ($C=10^{-5}$, $D=10^{-3}$)

$F \downarrow C \rightarrow$	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
0.05	11,609	10,189	8,416	5,944	3,054
0.1	13,520	11,528	9,174	6,235	3,107
0.2	14,709	12,301	9,594	6,389	3,134
0.4	15,230	12,657	9,791	6,462	3,147
0.6	15,485	12,735	9,840	6,480	3,150
0.8	15,521	12,757	9,853	6,486	3,151
1	15,526	12,762	9,855	6,486	3,152

Tableau 1 : Conductivité effective E vs. C et F pour B et D constants ($B=0$, $D=10^{-3}$)

La figure 4 montre les écarts relatifs de conductivité effective entre le cas des sphères pleines et celui de sphères creuses : $\delta E/E = (E_{F=1} - E_{F<1})/E_{F=1}$. Ces écarts obtenus pour $B=0$ et $C=10^{-5}$ sont les valeurs maximales obtenues dans la plage d'étude des paramètres B et C . L'accroissement du rapport D de conductivité matrice/charge entraîne une augmentation des écarts $\delta E/E$. Pour le cas de billes en aluminium dans une matrice polymère ($D \approx 0.001$), la conductivité thermique E n'est réduite que de 5% si on utilise, à la place de billes pleines, des billes creuses avec des parois d'épaisseur au moins égales à 20% de leur rayon ($F=0,2$). Il est intéressant de mettre en parallèle l'effet de F sur la masse volumique ρ du composite (Fig. 5).

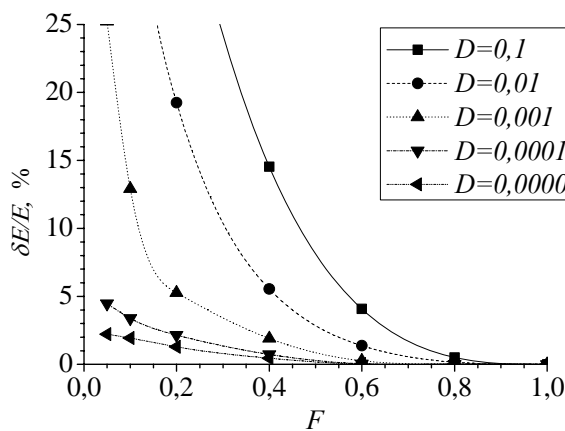


Figure 4 : Ecart relatif $\delta E/E$ de conductivité effect. entre composites à sphères pleines et creuses vs. D et F pour B et C constants ($B=0$, $C=10^{-5}$)

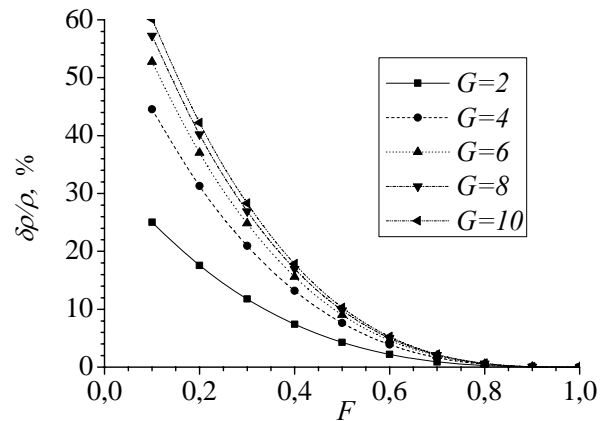


Figure 5 : Ecart relatif $\delta \rho/\rho$ de masse volumique effective entre composites à sphères pleines et creuses vs. F et G pour $B=0$

Soit G le rapport de masse volumique entre charge et matrice, l'écart relatif de masse volumique entre composite à sphère pleine ($F=1$) et à sphère creuse $F<1$ a pour expression :

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{F=1} - \rho_{F<1}}{\rho_{F=1}} = \frac{(1-F)^3}{1 + \frac{6}{\pi(G-1)}} \quad (3)$$

Dans le cas des billes creuses en aluminium dans une matrice en époxy ($G=2,4$; $D\approx 0,001$) et pour $F=0,2$, la réduction de la masse volumique du composite est alors importante (21%). Elle devient égale à 39% si on utilise des billes creuses en fer dans une matrice époxy ($G=6,9$; $D\approx 0,003$) pour le même $F=0,2$, la réduction de conductivité effective par rapport aux cas de sphères pleines étant certes un plus élevée ($\delta E/E= 13\%$).

3. Essais

3.1. Composites avec sphères métalliques creuses

Des progrès récents ont été réalisés dans la métallurgie des poudres, permettant de fabriquer des sphères métalliques creuses avec des procédés peu coûteux, ceci en vue de fabriquer après sintérisation des structures métalliques légères et absorbantes en cas de choc [5]. Ainsi les sphères métalliques creuses que nous nous sommes procurées ont été fabriquées en plongeant des billes de polystyrène expansé dans un lit constitué de poudres métalliques et d'un liant puis en effectuant un traitement thermique à température élevée pour enlever la partie organique [5]. Les figures 6 et 7 présentent un échantillon de composites bons conducteurs de chaleur réalisés par nos soins avec ces billes creuses. Ils ont été fabriqués en répartissant des sphères en fer de diamètre $2,83 \pm 0,05\text{mm}$ et d'épaisseur de paroi égale à $73\mu\text{m}$ dans un moule rempli par la suite de résine époxy à deux composants (araldite LY5052 et durcisseur de type amine HY5052 de Ciba Ceigy). Dans le tableau 2, les conductivités thermiques E_m mesurées avec un dispositif de type plaque chaude gardée sont comparées avec les valeurs E_c issues des calculs par éléments finis précédents en se basant sur les valeurs des paramètres B , D et F lors des essais et en supposant un contact parfait ($C=0$). Pour les trois échantillons de valeur B différentes, les écarts entre E calculées et mesurées restent inférieurs à 10%. Ces écarts diminuent lorsque B augmente, la maîtrise expérimentale de ce paramètre devenant alors plus facile.

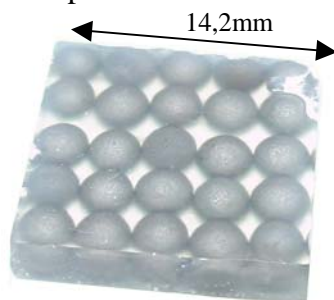


Figure 6 : Echantillon de composites sphères creuses en fer/époxy

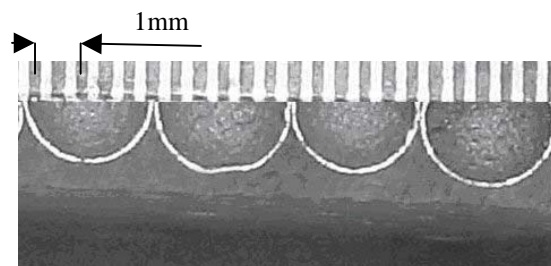


Figure 7 : Coupe de l'échantillon de la figure 6

Echantillon	épaisseur $2b$ de l'échantillon, mm	B	E_m	E_c	$(E_m - E_c)/E_c, \%$
1	3,57	0,261	2,39	2,53	5,5
2	3,43	0,212	2,58	2,81	8,1
3	3,13	0,106	3,18	3,50	9,1

Tableau 2 : Comparaison entre E calculé par élément finis et E mesuré pour des composites époxy- sphères creuses en fer ($C=0$; $D= 0,003$; $F= 0,052$)

3.2. Composites avec sphères en verre métallisées

Dans des travaux précédents [2], des composites ont été réalisés par dispersion (plutôt aléatoire) de billes de verre argentées dans une matrice de copolymère Ethylène-Acétate de Vinyle (EVA). Les billes ont un diamètre de $14\mu\text{m}$ ou de $47\mu\text{m}$ avec une épaisseur de dépôt argentique respectivement de $0,2\mu\text{m}$ et $0,5\mu\text{m}$. Pour le calcul par éléments finis des valeurs E_c de conductivité effective relative, la charge est considérée uniformément répartie. Par ailleurs, la cellule élémentaire de calcul (Figure 2) a été modifiée : la présence d'une couche de polymère de même épaisseur B a été considérée suivant les trois directions X , Y et Z au lieu de seulement Z dans les cas précédents. Les valeurs de B ont été déduites de la connaissance du taux volumique de charge métallique et des caractéristiques géométriques des billes. Par ailleurs, on a considéré les transferts de chaleur au sein du verre ainsi que des contacts parfaits aux interfaces EVA/argent et argent/verre. Les figures 8 et 9 présentent une comparaison entre les valeurs de E mesurées et les valeurs de E calculées par éléments finis. Les écarts restent inférieurs à 10%.

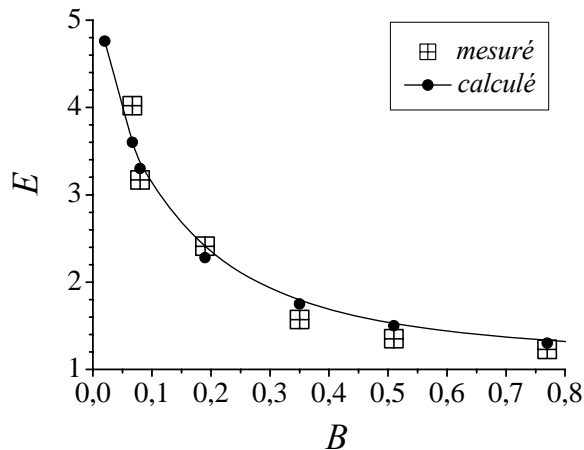


Figure 8 : Comparaison entre E mesuré et calculé vs. B – composite EVA + billes $14\mu\text{m}$

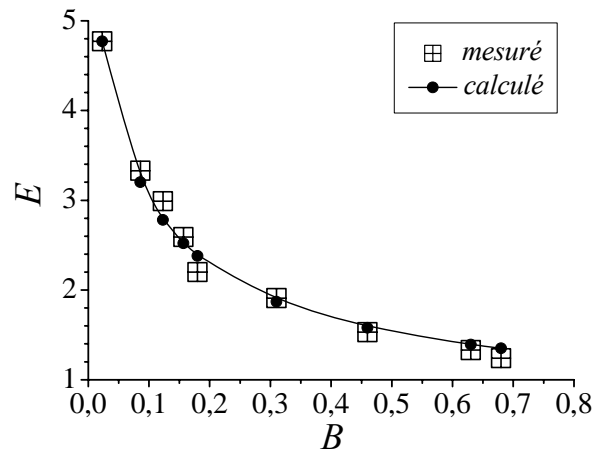


Figure 9 : Comparaison entre E mesuré et calculé vs. B – composite EVA + billes $47\mu\text{m}$

4. Conclusion

Les travaux numériques et expérimentaux ont montré que les simulations par éléments finis 3D permettent de prévoir la conductivité effective des composites chargés de sphères creuses. Par ailleurs, il est apparu que l'utilisation de billes creuses conductrices dans les composites à la place de billes pleines permet de maintenir une conductivité effective très élevée tout en réduisant notablement la masse volumique du composite.

Références

- [1] F. Danes F., B. Garnier, T. Dupuis, *Int. J. Thermophysics*, 24-3 (2003), 771-784.
- [2] B. Agoudjil, A. Boudenne, I. Krupa, L. Ibos, J-C. Majesté, *Actes Congrès SFT* (Les Ambiez, 29 mai-1 Juin 2007), 937-944.
- [3] C. Filip, B. Garnier, F. Danes, *J. Heat Transfer*, 129-12 (2007), 1617-1626.
- [4] COMSOL Multiphysics, User's guide v3.2, 2005, <http://www.comsol.com/>
- [5] O. Andersen, U. Waag, L. Schneider, G. Stephani, B. Kieback, *Adv. Eng. Mat.*, 2-4 (2000), 192-195.

Remerciements

Les auteurs remercient Hartmut Göhler de l'Institut Fraunhofer de Dresde pour la fourniture de sphères métalliques creuses.