

Etude numérique avec comparaison expérimentale des propriétés thermophysiques de composites conducteurs à matrice polymère.

Mustapha KARKRI^{1*}, Bertrand GARNIER², Abderrahim BOUDENNE¹, Laurent IBOS¹, Yves CANDAU¹

¹Centre d'Etude et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) - EA 3481 Université Paris-Est. 61, avenue du Général de Gaulle- 94010 Créteil, cedex.

²Laboratoire de Thermocinétique, UMR CNRS 6607, Université de Nantes, BP50609, 44306 Nantes.

* (auteur correspondant : mustapha.karkri@univ-paris12.fr)

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude numérique et expérimentale des propriétés thermiques de composites constitués d'inclusion de sphères métalliques dans une matrice polymère. La conductivité thermique effective de trois arrangements élémentaires représentant le composite a été calculée par éléments finis. L'influence du rapport de conductivités thermiques entre phases, la distance entre les inclusions et la résistance de contact (inclusion/matrice) sur la conductivité effective du composite est prise en compte dans les simulations numériques. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures pour différents échantillons correspondants aux trois arrangements élémentaires évoqués.

Nomenclature :

| | | | |
|-----------------------|---|-----------------------------|--------------------------|
| b | hauteur de la cellule élémentaire, m | ϕ | taux volumique de charge |
| B | distance réduite entre deux sphères | σ, τ | températures, K |
| C | résistance de contact réduite | <i>Indices et exposants</i> | |
| D | conductivité matrice/conductivité charge | eff | effective (composite) |
| E | conductivité effective/conductivité matrice | m | matrice, mesures |
| r | rayon de la sphère, m | f | charge |
| r_c | résistance de contact, $m^2.K.W^{-1}$ | c | calcul |
| S, T | températures | ex | expérience |
| <i>Symboles grecs</i> | | CC | cubique centré |
| λ | conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$ | CS | cubique simple |
| α | diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$ | | |

1. Introduction

En ajoutant des particules conductrices de chaleur dans des matrices polymères, la conductivité thermique de ces matériaux peut être augmentée d'un ordre de grandeur [1]. Des progrès supplémentaires dans l'accroissement de la conductivité effective des composites sont indispensables pour justifier l'emploi de ces matériaux dans la fabrication de dispositifs sièges de transferts thermiques (échangeurs de chaleur, électronique, moule composite...). Une bonne connaissance de leur conductivité thermique est primordiale pour déterminer les conditions optimales de fabrication des composites et analyser le mécanisme de transfert thermique dans les applications industrielles précitées [2]. En effet, dans la littérature, des études théoriques et expérimentales ont été réalisées pour prévoir la conductivité thermique effective des composites. Les modèles théoriques donnent de bons résultats, mais leur domaine de validité est souvent limité car les paramètres utilisés ne sont pas ou insuffisamment liés aux paramètres caractérisant le composite (distribution, propriétés thermiques des matériaux, état de surface, etc....). Expérimentalement, des matériaux

conducteurs sont conçus en combinant les matrices polymères comme par exemple les thermoplastiques (polyéthylène, polypropylène, polyamide, etc.), les caoutchoucs ou les résines thermodurcissables (polyuréthane et époxyde) et les charges conductrices (fibres, billes.....) pour prévoir la conductivité thermique effective. Ces travaux ont conduit à de bons résultats [3-7]. Le présent travail porte sur l'étude numérique et expérimentale des propriétés thermiques de composites constitués d'inclusions de sphères métalliques dans une matrice polymère. La conductivité thermique effective de trois arrangements élémentaires (cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées) représentant le composite a été calculée par éléments finis. Les calculs effectués sont comparés à des mesures de conductivité thermique. Ainsi, nous avons réalisé des composites avec un motif élémentaire de type cubique simple et hexagonal compact avec des sphères en laiton de diamètres 3.18mm et 6.35mm incluses dans une matrice en résine époxy.

2. Modèle Mathématique

Afin de modéliser le transfert conductif au sein du composite, nous considérons trois cellules élémentaires correspondant aux trois arrangements (cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées). La figure 1 présente le modèle cubique simple : au centre de la cavité cubique de dimension $(2 \times b)^3$ se place une sphère conductrice de rayon r avec $b \geq r$. Soient σ et τ , les températures respectivement dans l'inclusion et dans 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 faces latérales étant adiabatiques. Soit λ_m la conductivité thermique de la matrice et λ_f la conductivité thermique des inclusions. Afin de simplifier le calcul de la conductivité thermique effective, les mêmes conditions aux limites sont conservées pour les trois cellules élémentaires (figures 2, 3 et 4). Les équations mathématiques représentant le modèle physique, sont données par le système (1-7). On y distingue l'équation de la chaleur dans la matrice couplée à celle dans la sphère, les conditions aux limites et interfaciales. Dans ce modèle 3D, nous étudions le régime stationnaire en prenant en compte la résistance thermique de contact matrice/inclusion, le rapport de conductivité thermique entre phases et la microstructure du composite.

| | |
|---|---|
| <i>Matrice :</i> | <i>Sphère :</i> |
| $\nabla(\lambda_m \nabla \tau) = 0$ | (1) $\nabla(\lambda_f \nabla \sigma) = 0$ |
| $\tau = \tau_1, z = +b$ et $\tau = \tau_2, z = -b$ | (2) |
| $\tau = (\tau_1 + \tau_2)/2, z = 0$ | (3) $-\lambda_f \frac{\partial \sigma}{\partial n} = (\tau - \sigma)/r_c, \text{ matrice} \cap \text{sphère}$ |
| $-\lambda_m \frac{\partial \tau}{\partial n} = (\sigma - \tau)/r_c, \text{ matrice} \cap \text{sphère}$ | (4) |
| $-\lambda_m \frac{\partial \tau}{\partial n} = 0, \text{ surface latérale}$ | (5) |

Pour simplifier le problème et diminuer le temps de calcul, nous étudions seulement 1/16^{ème} de la cellule élémentaire (figures 2, 3 et 4). Les grandeurs adimensionnelles ont été définies comme suit [1]:

- $X = x/r$; $Y = y/r$ et $Z = z/r$ pour les dimensions,
- $S = (2\sigma - \tau_1 - \tau_2)/(\tau_1 - \tau_2)$; $T = (2\tau - \tau_1 - \tau_2)/(\tau_1 - \tau_2)$ pour les températures de la charge et de la matrice,
- $B = (2b - 2r)/2r$ pour la résistance conductive relative de la couche isolante entre deux sphères consécutives,
- $D = \lambda_m / \lambda_f$ pour le rapport de la conductivité de la matrice et celle du composite.

- $C = r_c \lambda_m / r$ et $E = \lambda_{eff} / \lambda_m$, pour la résistance de contact et la conductivité effective, toutes deux en grandeurs relatives.

Calcul de flux thermique : D'après la figure 2, l'expression du flux total adimensionnel traversant la face supérieure en $Z=B+1$ est donnée par : $Q = \int_0^1 \left(\int_0^{Y=X} \frac{\partial T}{\partial Z} \Big|_{Z=B+1} dY \right) dX$.

L'expression de la conductivité thermique effective de la cellule est : $E = 2Q/(1+B)$

3. Résultats et discussion

3.1. Mise en œuvre des composites

La fabrication des échantillons est relativement simple. Les billes en laiton de 3.18mm et de 6.35mm de diamètre sont placées dans un moule ($45 \times 45mm^2$) avant sa fermeture. La matrice utilisée est une résine époxy de la société VANTICO. Il s'agit d'un bi-composant Araldite® LY5052 et amorceur Aradur® 5052 qui permet d'initier la réaction chimique de polymérisation. Ces deux composants sont mélangés en proportion 100g/38g placés sous vide pour retirer les bulles d'air (figure 5) avant l'injection. Cette résine, qui se caractérise par une faible viscosité (0.8Pa.s à 23°C), est alors injectée au centre d'une paroi du moule à température ambiante et sous pression constante pour imprégner les billes. Ensuite vient la phase de maintien durant laquelle l'échantillon est mis sous pression dans le moule et en injectant plus de matière afin de compenser le retrait. Trois échantillons ont été réalisés avec ces mêmes conditions: les deux premiers sont présentés dans la figure 6. Cette configuration est un arrangement cubique simple et un arrangement hexagonal compact avec des billes de 3.18mm et de 6.35mm de diamètre, respectivement. Le troisième échantillon est un empilement de trois couches de billes de diamètre 6.35mm qui représente un modèle cubique centré pour sa partie centrale (figure 7).

3.2. Principe et dispositif de mesure

Le banc de mesure DICO permettant la caractérisation simultanée de l'ensemble des propriétés thermophysiques (conductivité thermique, diffusivité thermique et capacité thermique massique) à température ambiante a été utilisé [8]. Le principe de la méthode de mesure est basé sur une excitation thermique en régime périodique de l'échantillon à caractériser. Ce dernier est assimilé à un matériau homogène et les caractéristiques du champ thermique périodique sont supposées constantes au cours du temps et indépendantes de l'état initial. Les valeurs de conductivité E_{ex} et de diffusivité thermique α_{ex} sont obtenues par méthode inverse. La caractérisation de ces composites est menée parallèlement aux simulations numériques en vue de confronter les résultats.

3.3. Etude numérique et expérimentale

3.3.1. Etude numérique.

Dans ce paragraphe, le problème de transfert thermique dans les composites est étudié numériquement. On s'intéresse à l'influence de différents paramètres (distance entre les inclusions B , taux volumique de charge ϕ , résistance de contact inclusion/matrice C , rapport de conductivité thermique entre les deux phases D) sur l'évolution de la conductivité thermique effective. Les résultats obtenus sont reportés dans les figures 8, 9 et 10 pour les trois modèles. La variabilité de la conductivité thermique effective est quasiment négligeable pour les faibles valeurs de la résistance thermique de contact. Ceci montre que toute

diminution de $C \in [10^{-5}, 10^{-3}]$ favorise le transfert thermique entre la matrice et les inclusions et mène à un accroissement de la conductivité effective du composite. On observe aussi, pour le cubique simple ($D = 10^{-5}$), quand B augmente, la conductivité effective E diminue. Nous pouvons dire que cela est dû à la présence d'une couche polymère isolante entre deux sphères consécutives. Nous avons présenté sur la figure 11 un exemple de comparaison entre trois arrangements : cubiques simple, centré et à faces centrées portant sur l'évolution de E pour un taux volumique de charge $\phi = 52\%$. Comme attendu, pour un même taux de charge au sein de la cellule élémentaire, la conductivité augmente lorsque l'on considère successivement une structure de type CFC, CC et CS. Par ailleurs, au-delà de $D = 10^{-3}$, il apparaît que la conductivité thermique augmente très peu, ce qui montre le peu d'intérêt de choisir une charge plus conductrice. Ainsi, typiquement pour un polymère de conductivité environ $0.2 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, le laiton et l'aluminium semblent être des matériaux idéaux de ce point de vue. Il est ensuite intéressant de suivre les variations de la conductivité effective en fonction de ϕ . Cet effet peut être vu clairement sur la figure 12, pour les deux arrangements choisis (CFC et CC). L'examen de ces résultats numériques montre que l'écart entre ces deux configurations est compris entre 1% et 23% pour le cas $D = 10^{-3}$ et de l'ordre de 18% pour le cas $D = 10^{-1}$. On constate que la conductivité effective croît légèrement de 1.1 à 2.29 pour $\phi \leq 30\%$. En revanche, un taux croissant des inclusions $30\% \leq \phi \leq 60\%$ induit une augmentation plus importante de la conductivité effective E (par exemple de 2.29 à 6.33 pour le modèle CC). Nous constatons aussi que les modèles de prédiction théorique de la conductivité effective sont valables pour prédire le comportement de E d'un matériau composite pour des faibles concentrations $\phi \leq 30\%$. Ceci confirme les études expérimentales de la littérature [9].

3.3.2. Etude expérimentale.

Les échantillons ont été caractérisés en terme de conductivité et diffusivité thermique. De manière à illustrer les différences existantes entre conductivités effectives calculées E_c par éléments finis et mesurées E_{ex} , les valeurs ont été reportées dans le tableau 1. Pour le calcul de E_c , on a considéré une résistance de contact négligeable ($C=10^{-5}$). La valeur de la résistance de contact peut être estimée pour des mesures additionnelles [10]. Les incertitudes relatives sur les mesures de la diffusivité thermique des différents composites varient entre 0.6% et 6.25%. La conductivité thermique de la matrice ($\lambda_{m_{ex}} = 0.205 \pm 0.004 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) est proche de celle fournie par le fabricant $\lambda_m = 0.21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Les résultats montrent que l'écart entre E_{ex} et E_c est inférieur à 10%. Pour le troisième échantillon il est de l'ordre de 6.25%. Il est intéressant de constater que le paramètre B apparaît comme une grandeur essentielle. Elle contribue au transfert de chaleur entre la matrice et les inclusions et influe donc grandement sur la valeur de la conductivité effective. Les écarts entre E_{ex} et E_c diminuent quand B diminue, c'est-à-dire quand ϕ diminue. Donc, il semble que l'écart mesures-modèles soit plus faible à faible fraction volumique en charges. La maîtrise de ce paramètre s'avère prépondérante pour la maîtrise de la conductivité thermique des composites.

| Modèle | Diamètre des billes (mm) | Epaisseur de l'échantillon (mm) | α_{ex} ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) | ϕ_{ex} (%) | B | E_{ex} | E_c | $(E_{ex}-E_c)/E_c$ (%) |
|-----------------|--------------------------|---------------------------------|---|-----------------|-------|----------|-------|------------------------|
| Echantillon (a) | 6.35 | 6.55 | 4.21 ± 0.21 | 49 | 0.034 | 4.93 | 4.96 | 0.6 |
| Echantillon (b) | 3.18 | 3.25 | 2.93 ± 0.12 | 55 | 0.022 | 5.85 | 6.04 | 3.14 |
| Echantillon (c) | 6.35 | 15.2 | 11.97 ± 0.66 | 57 | 0.2 | 13.5 | 14.4 | 6.25 |

Tableau 1 : Comparaison entre E_c et E_{ex} pour des composites époxy-laiton ($C = 10^{-5}$; $D = 0.00168$)

4. Conclusions et perspectives

La caractérisation thermophysique de composites peut se faire numériquement. Nous avons développé dans cet article une modélisation numérique qui a permis d'obtenir la conductivité thermique effective. Ce modèle est validé par la comparaison à des résultats expérimentaux pour deux arrangements (cubique simple et cubique centré). Ceci permet, d'une part, de mettre en évidence l'influence des paramètres prépondérants (B , C et D) et d'autre part, l'utilité des billes conductrices sur la conductivité effective du composite. Des mesures de conductivité effective pour le modèle cubique à faces centrées vont être réalisées et comparées à celles précédemment calculées par éléments finis.

5. Références

- [1] C. Flip, B. Garnier, F. Danes, *J. Heat Transfer*, 129 (12), pp. 1627-1637, (2007).
- [2] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling, *Applied Thermal Engineering*, 23 (3), pp. 251-283, (2003).
- [3] H. Cheng and S. Torquato, *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 453, pp. 145-161, (1997).
- [4] H. Hatta, T. Takei, and M. Taya, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 285, pp. 99-110, (2000).
- [5] H. Hatta and M. Taya, *J. Appl. Phys.*, Vol. 58, p 2478, (1985).
- [6] Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p 3125, (1962).
- [7] R. L. Hamilton and O. K. Crosser, *Ind. Engr. Chem. Fund.*, Vol. 1, p 187, (1962).
- [8] A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, Y. Candau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 pp.132-139, (2004).
- [9] Y. K. Godovsky, V. P. Privalko, *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin (1995).
- [10] E. Chapelle, *Analyse de la résistance thermique d'interface entre inclusion et matrice dans les matériaux composites bons conducteurs de chaleur*, Thèse de doctorat, Nantes, (2008).

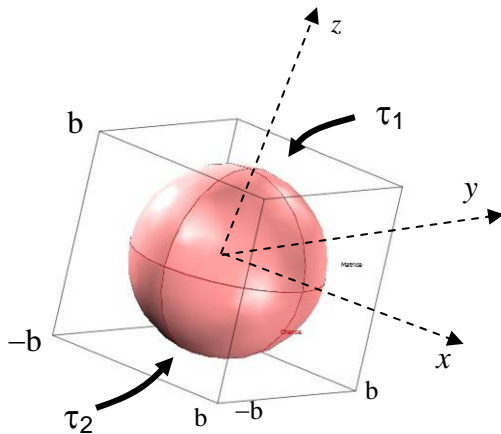


Figure 1 : Modèle cubique simple (CS)

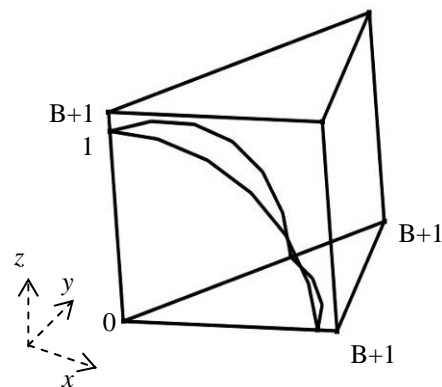


Figure 2: Cellule élémentaire : Cubique simple

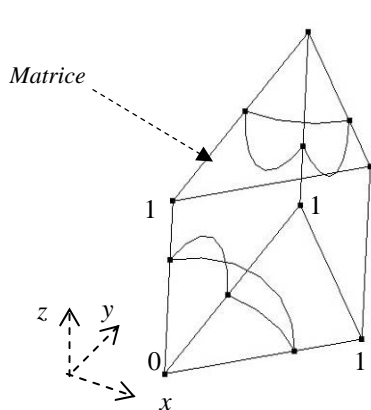


Figure 3: Cellule élémentaire : Cubique centré (CC)

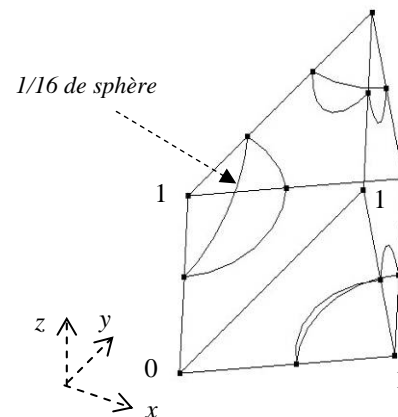


Figure 4: Cellule élémentaire : Cubique à faces centrées (CFC)



Figure 5 : Evacuation sous vide des bulles d'air avant l'injection



Figure 7: Echantillon (c): résine époxy + billes en laiton de 6.35mm de diamètre.

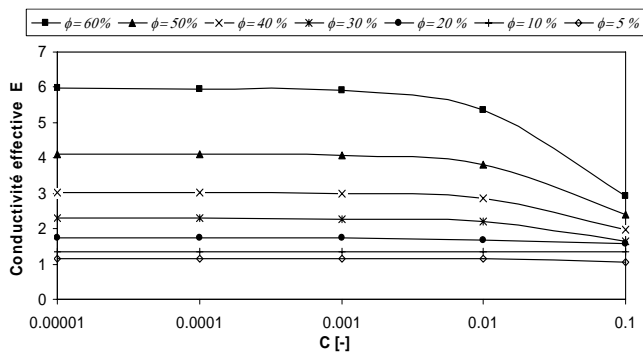


Figure 9 : Effet de la résistance de contact sur l'évolution de la conductivité effective E (modèle cubique à faces centrées - CFC-, $D = 10^{-5}$).

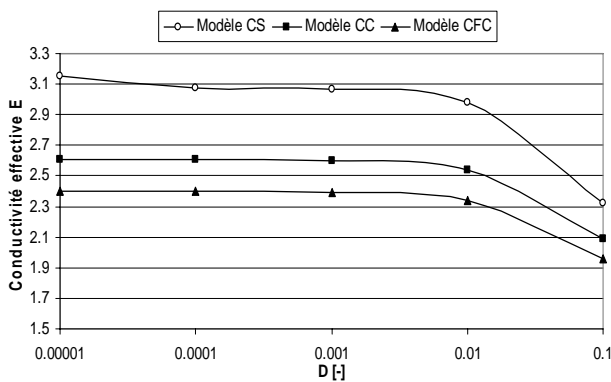


Figure 11 : Conductivité effective en fonction de D ($C = 0.1, \phi = 52\%$)

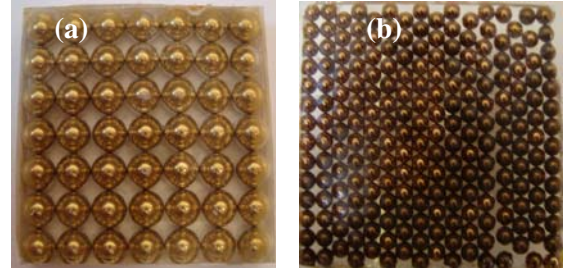


Figure 6: Echantillons (a) et (b), résine + billes en laiton de diamètres 6.35mm (a) et 3.18mm (b)

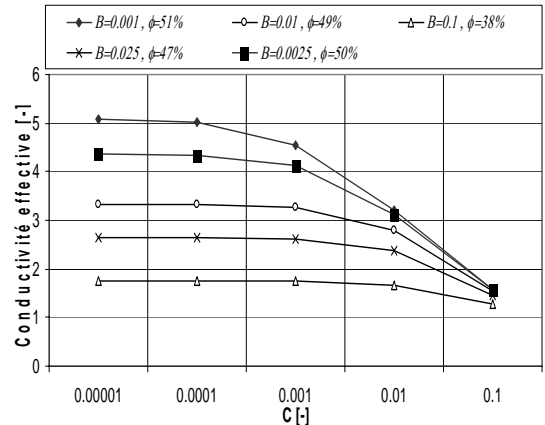


Figure 8 : Evolution de la conductivité effective en fonction de C et B, modèle CS ($D = 10^{-5}$)

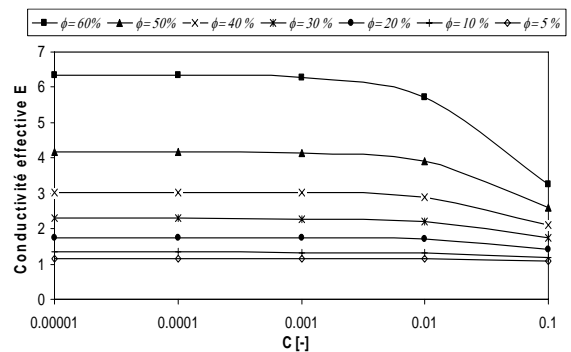


Figure 10 : Effet de la résistance de contact sur l'évolution de la conductivité effective E (modèle cubique centré -CC-, $D = 10^{-5}$).

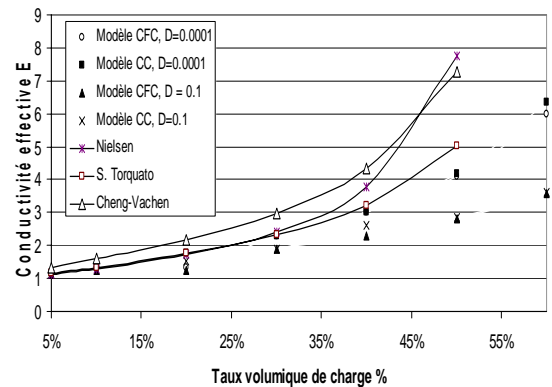


Figure 12 : Conductivité effective en fonction de ϕ ($C = 10^{-5}$)