



Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l'efficacité de blindage électromagnétique des composites

M. Hassar, B. Lascoup, Z. Aboura, M.L. Benzeggagh

► To cite this version:

M. Hassar, B. Lascoup, Z. Aboura, M.L. Benzeggagh. Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l'efficacité de blindage électromagnétique des composites. AMAC. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.100. <hal-00598146>

HAL Id: hal-00598146

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00598146>

Submitted on 4 Jun 2011

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.

Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l'efficacité de blindage électromagnétique des composites

Effect of the carbon black nanoparticles on the electromagnetic shielding of composites

M. Hassar¹, B. Lascoup¹, Z. Aboura², M.L. Benzeggagh²

¹ESTACA Campus Ouest, Laboratoire Structures et Matériaux, Rue Georges Charpak, 53000 Laval, France

²Université de Technologie de Compiègne, Laboratoire de Mécanique Roberval UMR CNRS 6253, Dept GM, BP 20529, 60206 Compiègne Cedex, France
Mohcine.hassar@estaca.fr

Résumé

Cette étude est consacrée à la caractérisation de l'efficacité de blindage électromagnétique (SE shielding effectiveness) des matériaux composites chargés en noir de carbone. Cet article traite dans un premier temps de la problématique de la réalisation pratique d'un tel composite et notamment la diffusion de la résine chargée lors de la mise en œuvre avec les procédés classiques par voie humide (VARTM et infusion). Une technique de poudrage a été mise en place pour faciliter l'écoulement du front de résine au sein du matériau. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la résine chargée sont utilisées afin d'examiner la morphologie et la répartition des particules dans la matrice. Les mesures de la performance du blindage sont obtenues en utilisant un dispositif dérivé de la norme ATSM D4935. Ils révèlent une efficacité de l'ordre de 25dB et qui présente une atténuation de 90% du champ électromagnétique dans une gamme de fréquence variant de 10MHz à 6GHz.

Abstract

This study is devoted to the characterization of the electromagnetic shielding effectiveness (SE shielding Effectiveness) of the composite materials loaded with carbon black. This article suggests at first the problem of practical realization of such a composite: the diffusion of the loaded resin during the manufacturing with the conventional processes (VARTM and infusion). A coating process is used to improve the flow of the resin. SEM observations are used to examine the morphology and distribution of nanoparticles in the composite. Measurements of the performance of the shielding are obtained by using a device derived from the standard ATSM D4935. Results reveal effectiveness about 25dB representing an 90%attenuation of the electromagnetic field in a range of frequency varying of 10MHz with 6GHz.

Mots Clés : efficacité de blindage électromagnétique, nanocomposite, mise en œuvre, nanoparticule, noir de carbone

Keywords : electromagnetic shielding effectiveness, nanocomposite, Manufacturing, nanoparticle, carbone black

1. Introduction

L'utilisation massive de composants et de systèmes électroniques dans un très grand nombre de produits et d'équipements industriels, militaires, médicaux ou de grande consommation a conduit à l'apparition de plus en plus fréquente de phénomènes d'interférences électromagnétiques nuisibles au bon fonctionnement de ces appareils.

Par ailleurs, de nombreuses raisons de production en grande série, de diminution du poids et de facilité de conception ont contribué à la généralisation de l'utilisation dans les produits et équipements électroniques des matériaux composites transparents aux rayonnements électromagnétiques, accroissant ainsi les phénomènes de parasitage électromagnétique et de décharge électrostatique. Une approche innovante consiste à développer une structure en composite capable d'assurer le blindage électromagnétique et préserver ces atouts face à des structures métalliques.

2. Blindage électromagnétique

L'efficacité d'un système écran - habituellement exprimée en décibels (dB) - est définie comme étant le rapport entre la puissance de l'onde électromagnétique transmise et la puissance incidente, selon les expressions suivantes:

$$SE = 10\log \frac{P_I}{P_T} = 20\log \frac{E_I}{E_T} = 20\log \frac{H_I}{H_T} \quad (\text{Eq. 1})$$

En fonction de la distance séparant l'écran de blindage de la source électromagnétique, il est possible de distinguer deux régions : la région du champ lointain où la forme de l'onde électromagnétique est supposée plane au niveau de l'échantillon et celle de champ proche.

La région du champ lointain est distante d'au moins $\lambda/2\pi$ de la source, (λ est la longueur d'onde incidente) [4]. Dans cette étude nous supposons que nous nous situons dans le domaine du champ lointain car la distance entre la source et l'échantillon examiné est supérieur à la distance limite $r = \lambda/2\pi$.

L'atténuation d'une onde électromagnétique au moyen d'un écran peut se produire sous l'effet de trois mécanismes différents : adsorption, réflexion et réflexion interne multiple comme l'indique la Fig. 1.

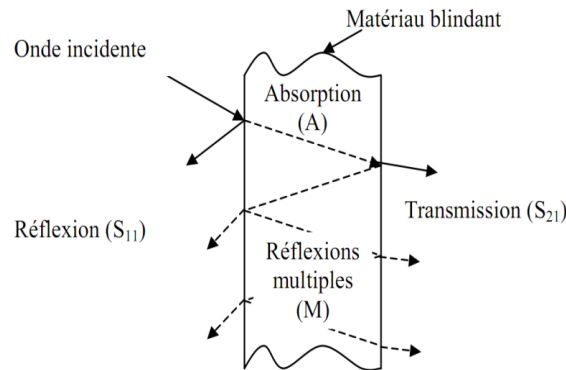


Fig. 1. Représentation du phénomène de blindage à travers une barrière homogène.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'incorporation de la fonction de protection électromagnétique dans les matériaux composites diélectriques en intégrant des charges conductrices pour modifier leurs propriétés électromagnétiques (tableau.1).

inclusions	Vol. %	SE (dB)	Référence
flocons d'Alu (15*15*0.5µm)	20	26	[1]
Fibres d'acier (1.6µm φ*30-56µm)	20	42	[1]
Fibres de carbone (10µm φ *400µm)	20	19	[1]
Particules du Nickel (1~5µm φ)	9.4	23	[2]
Fibres du Nickel (20µm φ *1µm)	19	5	[3]
Fibres du Nickel (2µm φ *2µm)	7	58	[3]
Filaments de carbone (0.1µm φ * >100µm)	7	32	[3]
Filaments du Nickel (0.4µm φ * >100µm)	7	87	[3]

Tab. 1. Efficacité de blindage électromagnétique entre 1-2GHz d'une résine polyéthersulfone chargée avec différentes charges.

L'objet de ce travail est la fabrication d'un composite à base de fibres de verres et d'une résine therm durcissable chargée avec des nanoparticules de noir de carbone par un procédé classique.

Cette étude est aussi une contribution expérimentale dans l'évaluation de l'efficacité du blindage électromagnétique de ce type de matériaux.

3. Matériaux étudiés

Les matériaux testés sont fabriqués à base d'une résine thermodurcissable vinylester (POLYLITE® PD-6184) à haute performance et faible teneur en styrène, choisie pour sa très faible viscosité. Sa conductivité électrique est de l'ordre de 10^{-14} S/m.

Cette matrice est chargée avec du noir de carbone (NC) Ensaco 250G commercialisé par (Timcal, Belgique). La particule de noir de carbone est considérée comme une sphère d'un diamètre moyen de 40 nm assemblée en agrégats dit primaires dont l'extension peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres et dépasser les micromètres. La Fig. 2 présente la morphologie de ce noir de carbone par une image effectuée avec le microscope électronique à balayage (MEB).

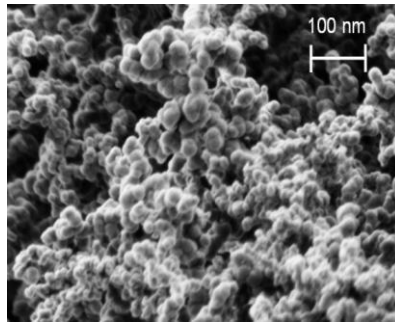


Fig. 2. Image MEB de noir de carbone ENSACO 250G

Ce noir de carbone ayant une conductivité électrique de l'ordre de 10 S/m, il se situe dans la classe des semi-conducteurs.

Pour rappel, on peut classer les matériaux par leur conductivité électrique σ et on considère comme semi-conducteurs les matériaux tels que 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^1$ S/m, comme isolants les matériaux de conductivité $\sigma < 10^{-6}$ S/m, et comme conducteurs les matériaux tels que $\sigma > 10^1$ S/m.

4. Protocole de mise en œuvre

4.1 Polymère chargé en noir de carbone

L'incorporation des particules dans la résine a été réalisée par une agitation mécanique. Les composants (noir de carbone, polymère) sont mélangés pendant 15 mn à l'aide d'une hélice tournante (Fig. 3) à une vitesse de 150 tr/min. Après l'addition du catalyseur le nouveau mélange continue à être mixé pendant 5 mn. Ensuite, la solution est versée dans un moule et placée dans un four à 40° pendant quelques heures afin de faciliter la polymérisation. Le taux de charge dans la matrice est calculé en volume par rapport la quantité de résine.

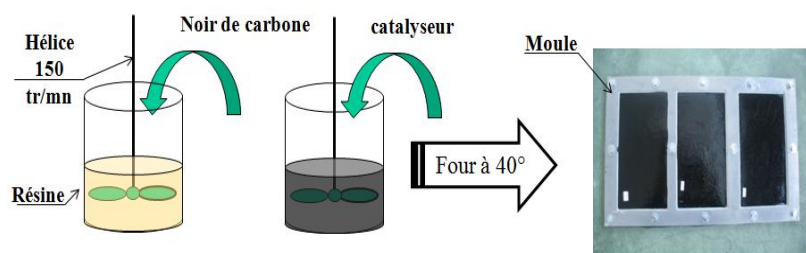


Fig. 3. Le procédé de mise en œuvre

Après polymérisation, la qualité de la dispersion des particules dans la matrice a été évaluée par microscopie électronique à balayage.

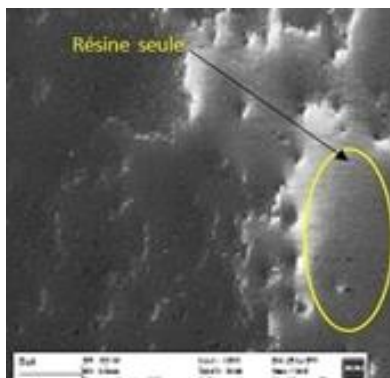


Fig.4. Observation MEB de la résine chargée avec 24.3% en volume de noir de carbone sans dispersant.

La figure 4 montre une dispersion hétérogène et aléatoire des particules dans la matrice, certaines zones sont très pauvres en noir de carbone. Il apparaît donc comme difficile de maintenir les nanoparticules en suspension et assurer une dispersion homogène juste par mélange mécanique avec une simple hélice. Selon leur nature, les particules ont plus ou moins tendance à se coller les unes aux autres sous l'action des forces de Van Der Waals (interaction électrostatique). Il se forme alors de plus gros paquets de matière, des agrégats ou des agglomérats. En outre, ces floculats risquent de décanter rapidement pendant la durée de polymérisation en accentuant davantage l'hétérogénéité de la dispersion.

Une solution issue du domaine des poudres pourrait participer à l'amélioration de ce phénomène : un agent tensioactif pourrait être adsorbé à la surface des nanoparticules pour former une sorte de barrière tentaculaire (stabilisation stérique). Cette structure complexe a tendance à limiter le rapprochement des particules à très courte distance et d'empêcher les forces cohésives de Van Der Waals en les répartissant uniformément dans la matrice comme le montre la Fig. 5 [5].

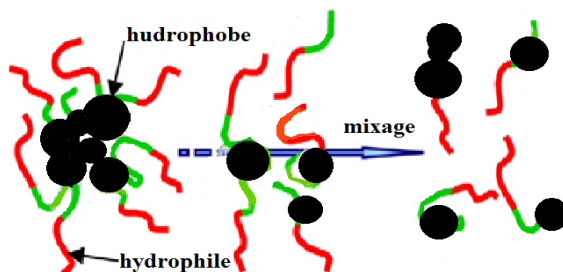


Fig. 5. Dispersion de noir de carbone avec l'agent tensioactif BYK9077

Le choix du tensioactif est crucial car il doit être adapté au système résine-particules. Il s'agit dans ce cas du BYK 9077 (dispersant) commercialisé par BYK Plastic Additives. L'efficacité d'un tel système a été mise en évidence et la figure 6 montre l'état de dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice d'un échantillon contenant une concentration volumique de 24.3% de noir de carbone.

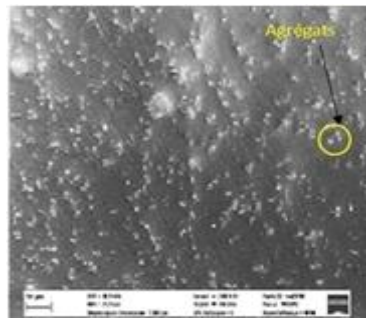


Fig.6. Observation MEB de la résine chargée avec 24.3% en volume de noir de carbone avec 30% de dispersant.

Grâce à l'agent tensioactif, on note une bonne dispersion du noir de carbone dans la matrice et une absence d'agrégats de grande taille. Il a en outre été mis en évidence que cette bonne dispersion des particules dans la matrice a tendance à favoriser la conductivité électrique [6].

4.2 Nanocomposite

- **Infusion**

La mise en œuvre de ces matériaux peut être contrariée par la difficulté d'obtenir une imprégnation optimale des renforts par la matrice chargée. Le problème de la migration de la résine chargée est principalement l'existence des agglomérats de base dans la poudre. Ces agglomérats de quelques centaines de micromètre forment un obstacle au niveau du drainant et freinent l'écoulement de la résine dans le cas de l'infusion, comme illustré sur la Figure 8. Cette méthode de mise en œuvre dans sa réalisation traditionnelle n'a pas permis la réalisation d'un composite avec un taux de charge en noir de carbone important.



Figure 7 : Fabrication des nanocomposites par infusion.

- **RTM-éco**

Avec ce procédé, il est possible d'imprégner la totalité de la préforme mais la figure 8 montre que les particules de noir de carbone ne parviennent pas à se déplacer dans la préforme. On se retrouve avec une résine complètement essorée de noir de carbone proche du point d'aspiration. De ce fait, on constate une importante hétérogénéité de chargement de noir de carbone dans la plaque.

Là aussi, des taux de charge importants accentuent ce phénomène et conduit à un blocage des particules dans les premiers centimètres de la préforme. Dès lors que la résine a perdu ses charges, elle parvient à imprégner la plaque dans sa globalité.

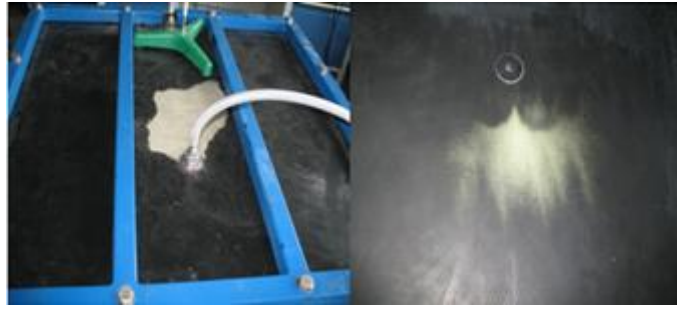


Figure 8 : Fabrication des nanocomposites par injection VARTM

- **Poudrage**

Afin de limiter l'écoulement d'une résine chargée dans une préforme et/ou un drainant, un chargement en noir de carbone des couches des fibres par une technique de poudrage a été utilisée. Cette technique consiste à distribuer les particules manuellement et d'une façon régulière entre chaque couche sèche avant la phase d'injection de la résine. Avec ce procédé, les particules sont déjà en position dans la préforme et seule la résine migre comme le montre la figure 7 a, b, et c.



Fig. 4. a),b) Technique de poudrage en infusion, c) nanocomposite chargé en noir de carbone

Ainsi, les composites utilisés dans cette étude ont été réalisés à l'aide de ce procédé de poudrage de la préforme et d'une infusion traditionnelle de résine. Les matériaux fabriqués contiennent respectivement 5.3%, 8.6% et 10.4% en volume de noir de carbone.

5. Protocole de mesure d'efficacité de blindage électromagnétique

Il existe plusieurs normes portant sur l'efficacité du blindage électromagnétique (SE) des matériaux, tels que ASTM D4935-99, ASTM E87-83 et quelques normes militaires. Traditionnellement, la norme ASTM D4935-99 est favorisée en raison de la taille de l'échantillon plus petit que ceux des normes militaires qui exigent des échantillons carrés de 460 mm. Par contre, la cellule de mesure de cette norme peut être également insatisfaisante vis-à-vis de sa limite en fréquence (50 MHz - 1.5 GHz), sa forme complexe, son poids (18 kg) et aussi la taille de l'échantillon qui reste néanmoins importante à l'échelle du laboratoire [7].

Ces points sensibles ont été récemment abordés par plusieurs auteurs tels que H.Vasquez et al [8] et Y.K.Hong et al [9] qui ont développé des cellules de mesure (SE) avec une plage de fréquence variant de 50MHz à 18GHz. Ils ont également montré qu'en réduisant les diamètres des connecteurs, la bande de fréquence pourrait être prolongée jusqu'à 18GHz dans la théorie et l'ont confirmé expérimentalement. Cette modification permet de tester des échantillons d'une taille réduite à 30 mm de diamètre au lieu de 133 mm.

La figure 7 montre un schéma et une photographie du dispositif complet. La mesure s'effectue en transmission normale au plan du matériau qui est placé entre la source et l'analyseur de signal.

L'onde rayonnée au niveau de l'échantillon est considérée comme plane. La bande de fréquence s'étend de 10MHz à 6GHz.

2 échantillons par matériaux à tester sont nécessaires afin de réaliser une mesure objective indépendante de l'épaisseur. Les échantillons sont successivement placés entre deux demi-cellules reliées à un analyseur de réseau vectoriel qui mesure directement le coefficient de transmission des ondes sur chacun des accès (ou "ports").

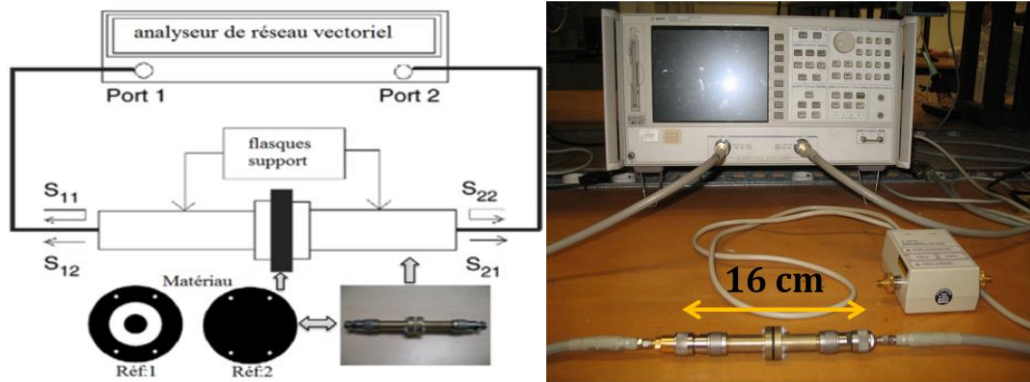


Figure 5 : Dispositif de mesure de SE

Le rapport entre les coefficients de transmission S mesurés avec l'échantillon 1 troué (réf. 1) et l'échantillon 2 plein (réf. 2) exprimés en décibels donne directement l'efficacité de blindage en transmission en appliquant la relation suivante :

$$SE = 10 \log \frac{P_{\text{Réf:1}}}{P_{\text{Réf:2}}} = 20 \log \frac{E_{(\text{Réf:1})}}{E_{(\text{Réf:2})}} = S_{21}(\text{Réf:1})_{\text{dB}} - S_{21}(\text{Réf:2})_{\text{dB}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avant de commencer les mesures de l'efficacité, un étalonnage du dispositif a été nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé un film d'argent AgHT-4 fournie par CPFilms dont les capacités de blindage sont connues dans le domaine de fréquence considéré. Les données fournisseurs donnent une efficacité qui varie de 20dB à 44dB dans une gamme de fréquence de 100MHz-1GHz.

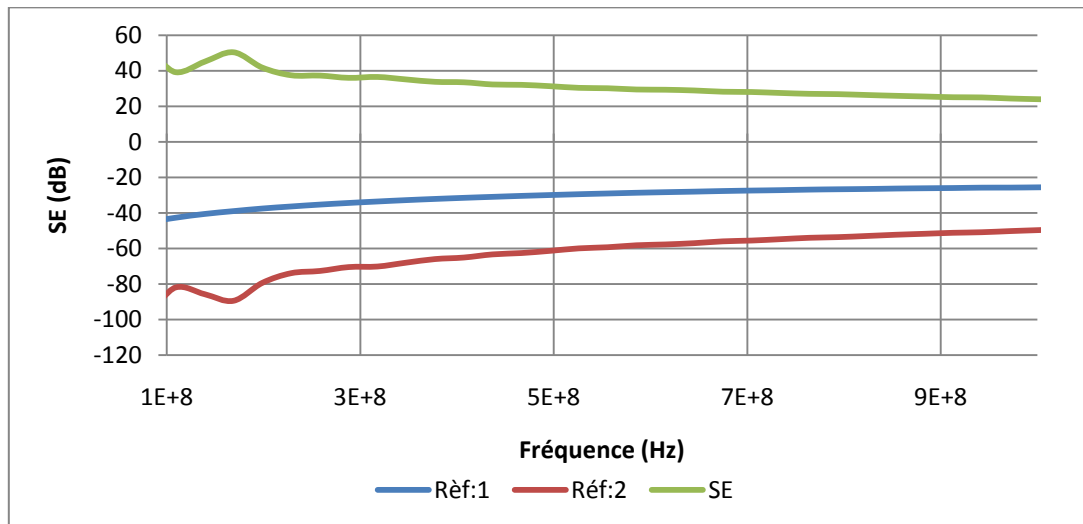


Fig.9. L'efficacité du blindage électromagnétique en transmission de film d'argent AgHT-4.

La figure 9 montre l'allure des courbes issues du dispositif expérimental (ref.1 et ref.2) avec lesquelles on définit les performances en blindage du matériau (SE). On constate que ces données expérimentales correspondent aux données de référence.

6. Résultats et discussion : Efficacité du blindage

6.1 Polymère chargé

Afin de mettre en évidence l'apport des charge sur de la résine pure, nous avons effectué des mesures de l'efficacité (SE) d'échantillons de résine seule et de résine chargée avec 24.3% en volume de noir de carbone.

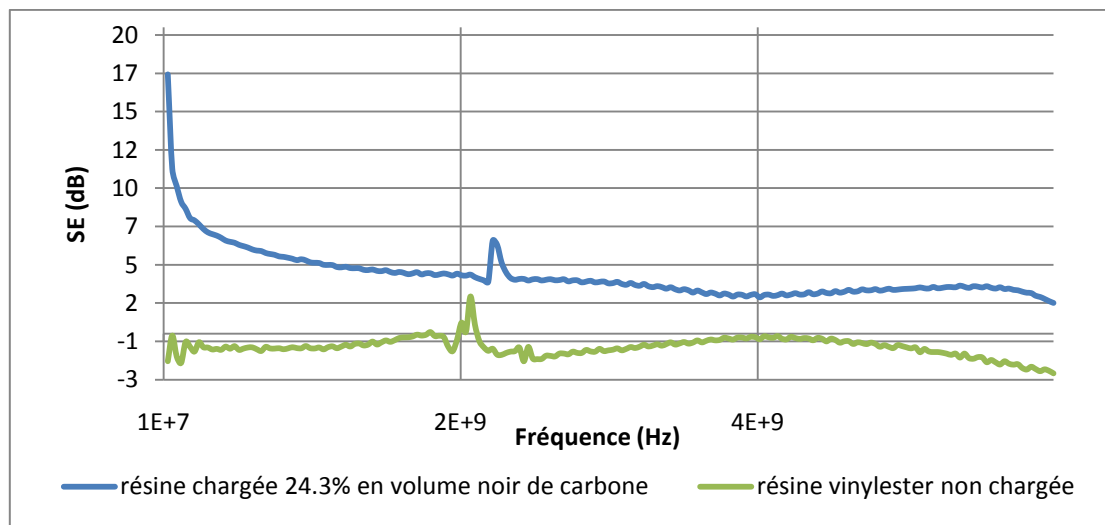


Fig.10. Variation de l'efficacité du blindage électromagnétique de polymère chargé en fonction du taux de charge.

Les résultats de la figure 10 montrent que la résine non chargée présente un écran transparent face au rayonnement électromagnétique. L'introduction des particules conductrices de noir de carbone augmente l'efficacité SE mais d'une manière légère. Cette augmentation varie entre 7dB et 2dB ce qui correspond une atténuation inférieure à 30% des ondes incidentes [10-11]. Nous observons aussi une résonance autour de 2GHz qui pourrait être attribuée à une discontinuité d'impédance à l'interface des connecteurs, déjà observées par certains auteurs [8]. Les travaux en cours portent également sur la compréhension et l'amélioration de ces phénomènes perturbatrices lors des mesures.

6.2 Nanocomposite

Des mesures de blindage ont été réalisées à partir des matériaux composites réalisés par poudrage en faisant varier le taux de charge. Ces composites sont composés de 3 couches de taffetas de verre. La figure 11 permet une comparaison directe des performances de ces matériaux. (Les épaisseurs, taux de fibres, orientations sont constantes)

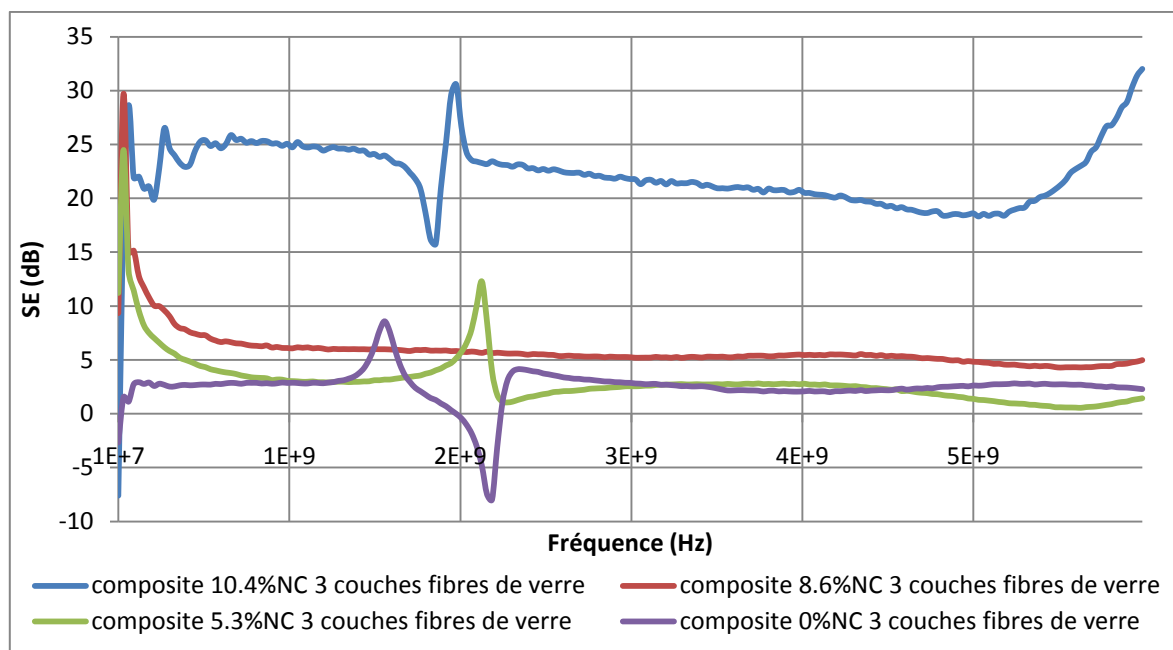


Fig.11. Variation de l'efficacité du blindage électromagnétique des nanocomposites en fonction du taux de charge.

D'abord, le composite non chargé a une efficacité limitée qui varie autour de 3dB même s'il est intrinsèquement diélectrique. Il est possible d'attribuer ce phénomène à des réflexions générées par l'existence des interfaces entre les 3 couches.

Dès qu'il y a une présence de charges, l'amélioration en termes de blindage est graduelle. On note néanmoins un effet de seuil qui se situe entre 5.3% et 8.6%. En effet, à 5.3%, il n'y a pas d'amélioration par rapport au composite non chargé alors qu'à 8.6% on note une légère augmentation de l'efficacité du blindage.

Une nette amélioration est visible avec 10.4% en noir de carbone où l'efficacité de blindage varie entre 20 et 25dB. Ces valeurs induisent une atténuation de 90% des ondes incidentes [10 -11].

Ce taux de charge de 10.4% est largement plus bas que les 24% déjà testé dans le cas de résine seule qui ne présente pourtant pas d'amélioration en termes de blindage. Des travaux en cours tentent d'expliquer ce phénomène par une répartition des particules à l'interface entre les couches de fibres. Sous forme de films, ces particules permettraient la création d'un écran performant avec un apport en charges plus important mais réparties dans les trois directions.

7. Conclusion

Dans cet article nous proposons des matériaux à base de résine therm durcissables à préforme fibreuse ou non dont l'ambition est de permettre un blindage électromagnétique satisfaisant. Des techniques expérimentales sont proposées afin de permettre la réalisation pratique de ces matériaux. Ainsi, l'emploi d'un tensioactif permet le maintien en suspension des particules pour des matériaux non fibreux et une technique permettant la réalisation pratique de ce type de composites chargés avec des nanoparticules de noir de carbone grâce à une technique de poudrage ont été explorées.

Dès lors l'action de ces particules a été mesurée à l'aide d'un dispositif spécifique et une solution composite bloquant 90% des ondes incidentes dans une gamme de fréquence de 10MHz à 6GHz est possible avec un chargement en noir de carbone suffisant. En outre, un effet de seuil a été mis en évidence expérimentalement et les travaux en cours traitent de la relation liant quantité de charge et répartition afin de proposer une morphologie optimale de ce type de matériau.

Références

- [1] Li L, Chung DDL.” Electrical and mechanical properties of electrically conductive polyethersulfone composite”. *Composites* 1994;25(3):215–24.
- [2] Li L, Chung DDL. “Effect of viscosity on the electrical properties of conducting thermoplastic composites made by compression molding of a powder mixture”. *Polym Compos* 1993;14(6):467–72.
- [3] Shui X, Chung DDL. Nickel filament polymer–matrix composites with low surface impedance and high electromagnetic interference shielding effectiveness. *J Electron Mater* 1997;26(8):928–34.
- [4] M. Hamoumi, S. khaldi. "application des polymers conducteurs composites au blindage électromagnétique". *Revue des composites et des matériaux avancés*. Volume19-n°2/2009.
- [5] J. Cho and I.M. Daniel. “Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers”. *Scripta Materialia* 58 (2008) 533–536. December 2007
- [6] M. Leboeuf "Influence des paramètres du procédé sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés de noir de carbone". *Ecole des mines de paris. These* ,2007.
- [7] N.F. COLANERI, L.W. SHACKLETTE. "Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayer films". *Instr. Meas.* ,4,pp. 291-297,1992
- [8] H. VASQUEZ, L. ESPINOZA, K. LOZANO, H.FOLZ and S.YANG. "Simple device for electromagnetic interference shielding effectiveness measurement". *Institute of Electrical and Electronics Engineers* ,,2009
- [9] Y. K. Hong, C. Y. Lee, C. K. Jeong, D. E. Lee, K. Kim, and J. Joo. "Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges". *Review of scientific instruments* ,74,p. 2, February 2003.
- [10] F.Monfort-Windels, E. Beeckman. "Rendre les polymers conducteurs état de l’art". *CETIM*.
- [11] M. Mardiguan. "Le blindage électromagnétique". *Consultant C.E.M. journal*.