

Université de Toulon et du Var  
Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence  
(Groupe MMI)  
UMR CNRS 61 37

**Matériaux composites "isolant-métal" :**  
**réponses électriques, percolation, dégradation.**  
**Intérêt de la**  
**Spectroscopie d'Impédance Électrique.**

Pr. J.R. Gavarri

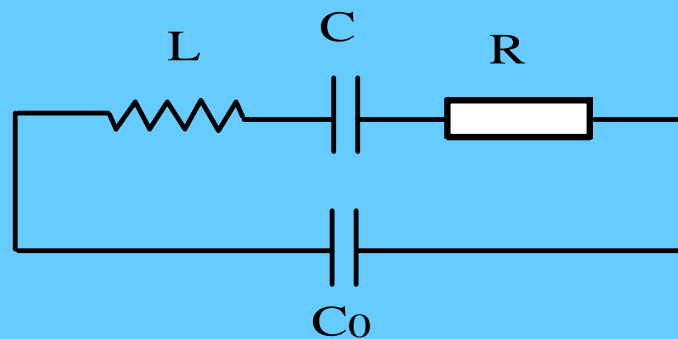
L2MP



# Plan

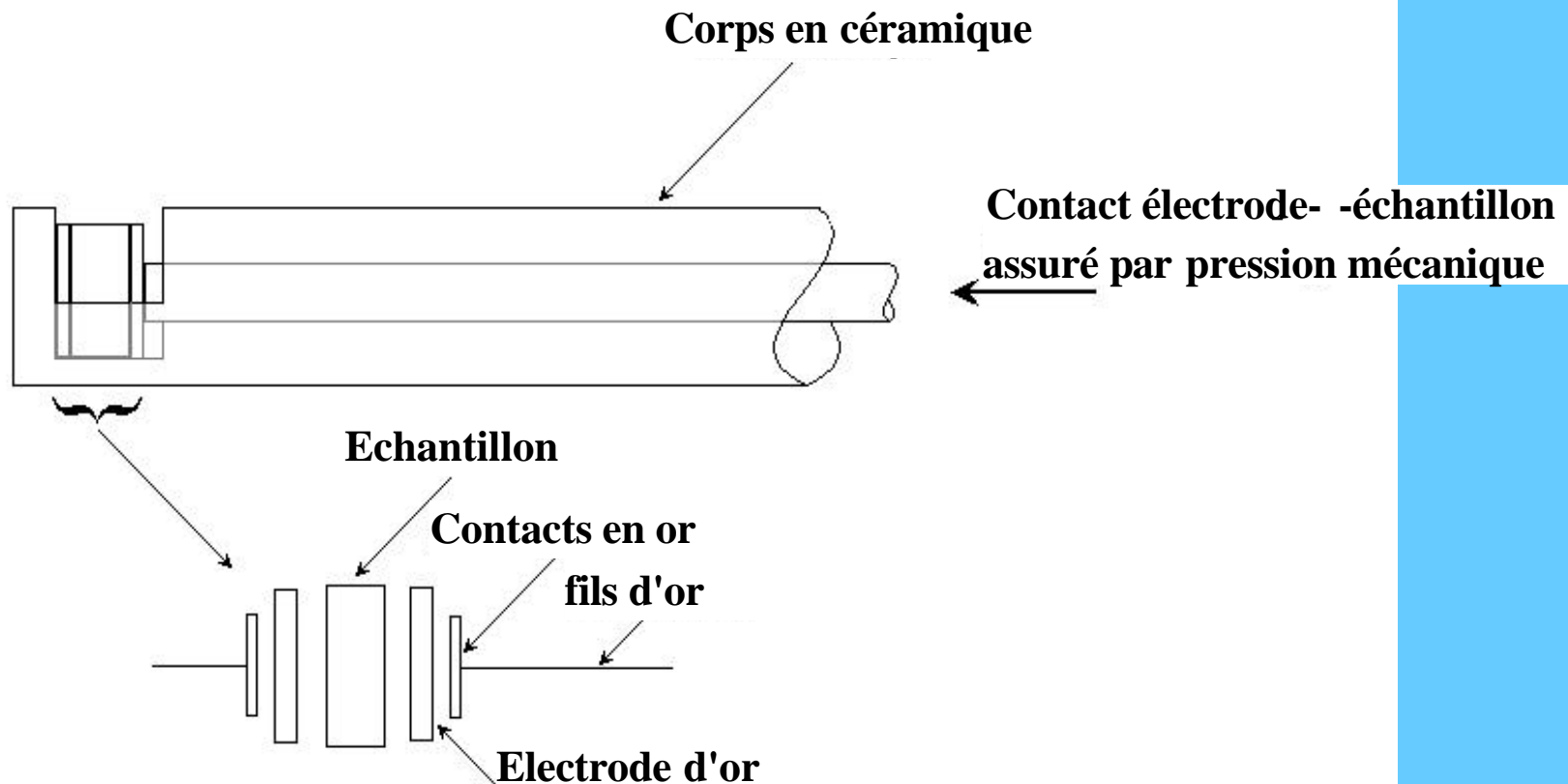
- I. Spectroscopie d'Impédance Électrique
- II. Percolation au sein de composites.
- III. Cinétiques de Dégradation-corrosion.
- IV. Frittage Réaction à haute température
- V. Transitions de phase : cérites pour capteurs gaz.
- VI. Piézoélectricité : PLZT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
- VII. Hydratation : Résidus hydrophiles/Polymère

# I. Spectroscopie d'Impédance Électrique



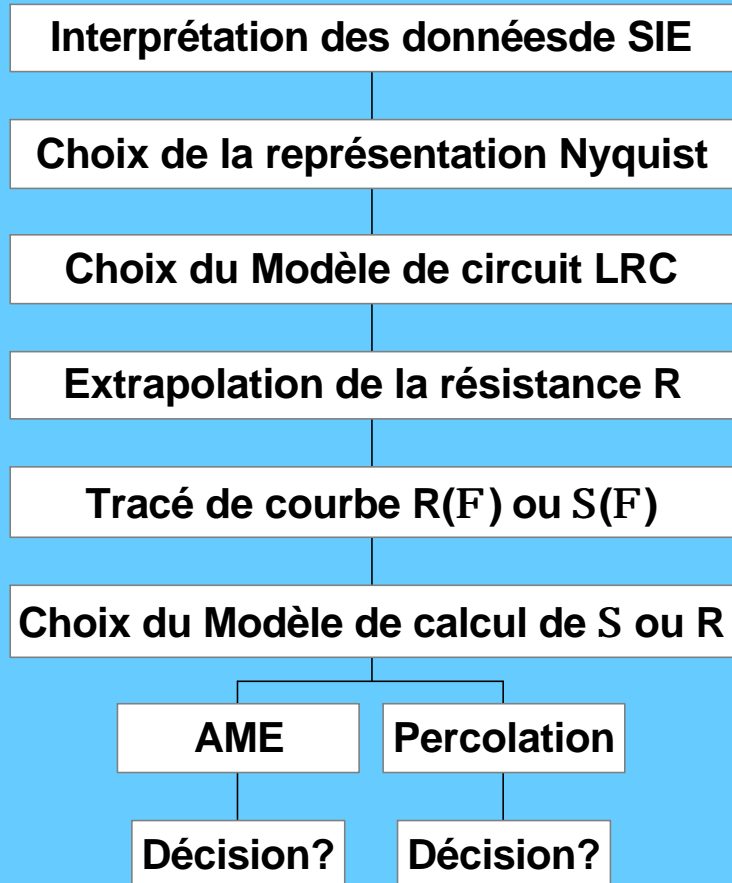
# Mesures de variations d'impédances par SIE

4 paramètres :  $T$  (K),  $F$ ,  $t$  (s),  $n$  (Hz)

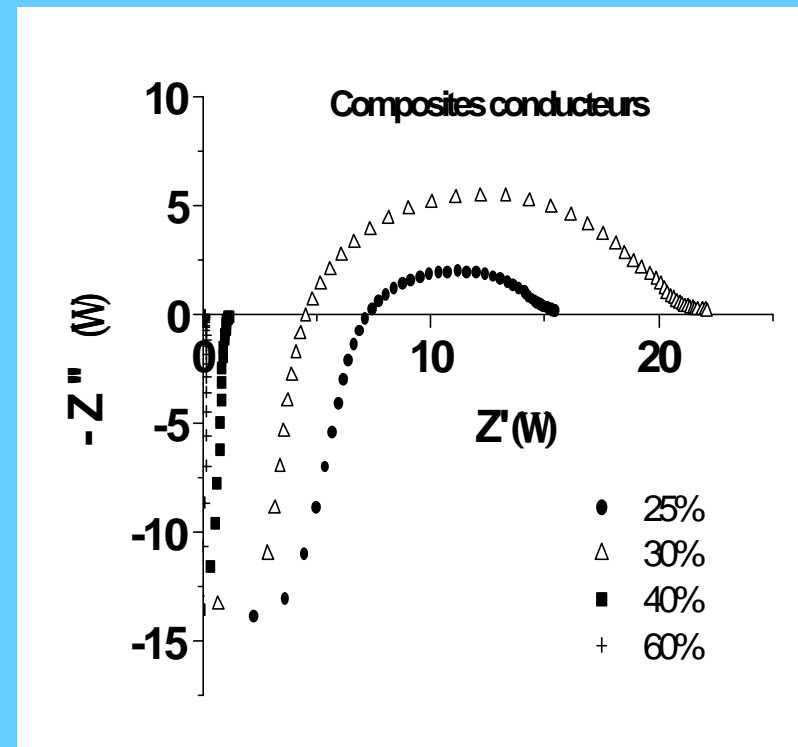
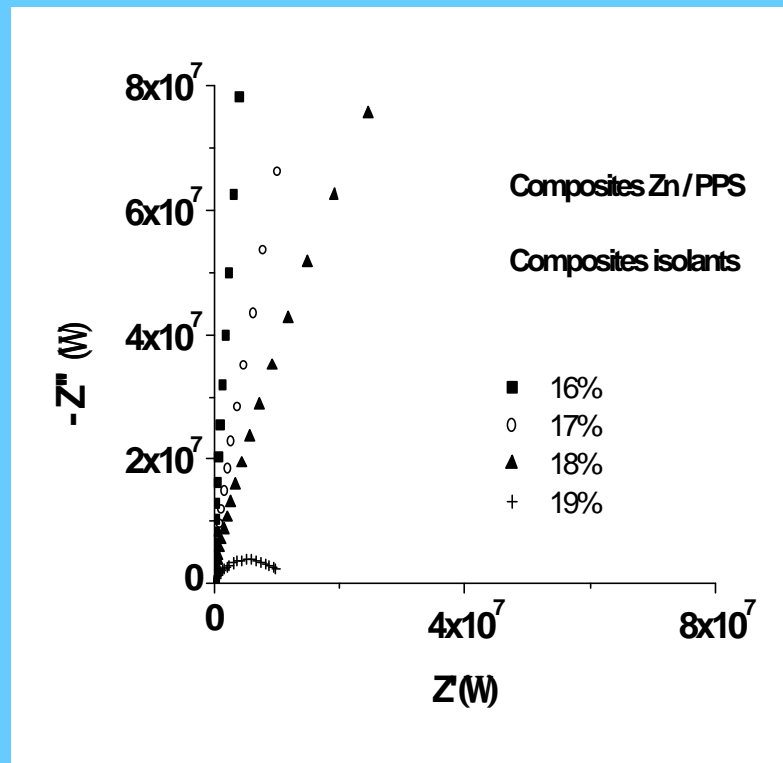


# Interprétation des données brutes

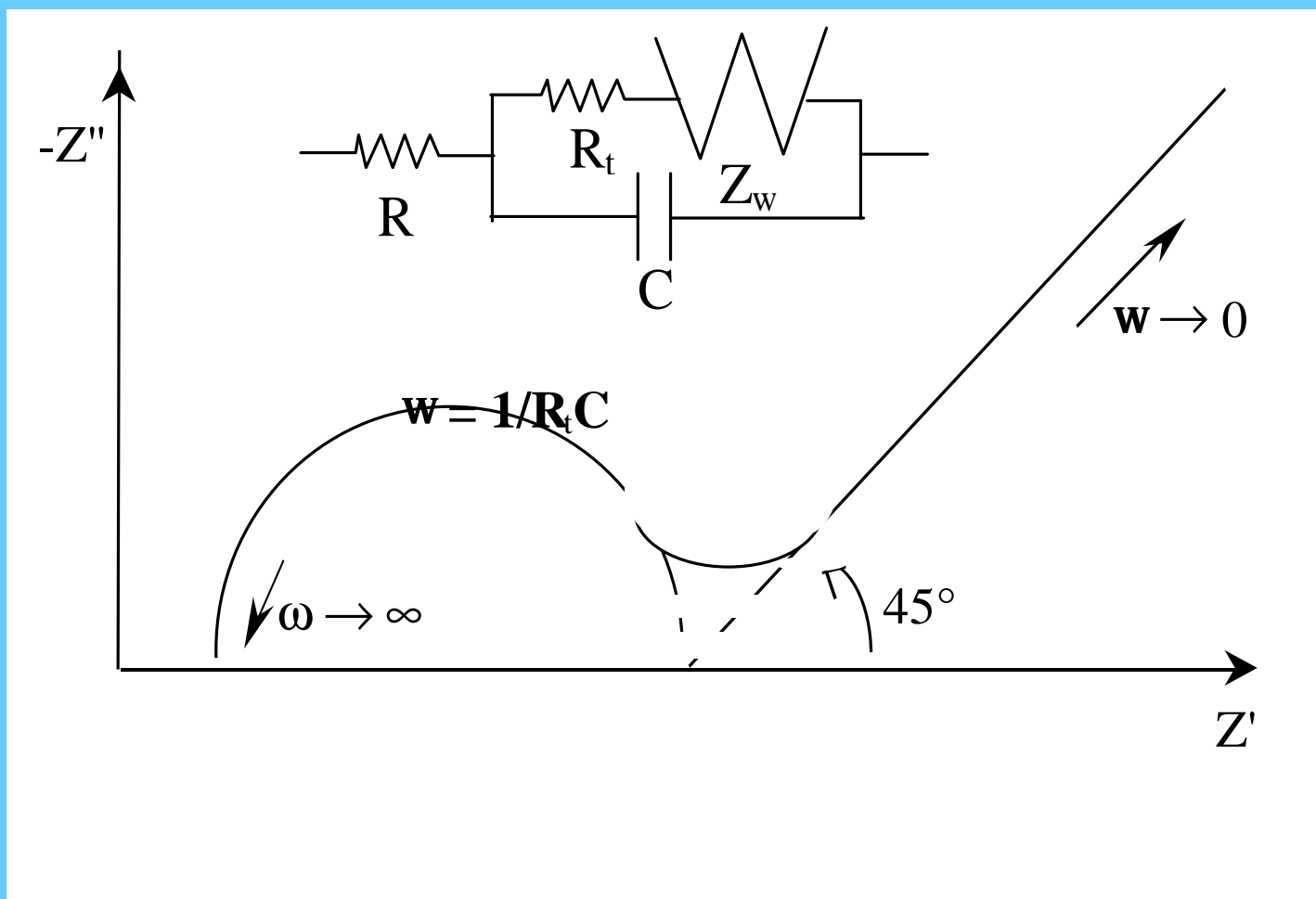
$Z$  ( $n(\text{Hz})$ ,  $F$ ,  $T(\text{K})$  ...)



# Représentations Nyquist pour des composites Métal/Polymère isolants ou conducteurs



## Modèles de circuits équivalents



# II . Percolation au sein de composites

# Interprétation des variations de la conductance S

## Approximation du Milieu Effectif (AME) modifiée

(thèse Thommerel)

- $S_i = s_i + (d_i - 1)S$
- $f_1 + f_2 + \dots + f_n = 1$

$$d_n = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} d_i \Phi_i}{\sum_{i=1}^{n-1} \Phi_i}$$

$$\frac{\Sigma - s_1}{\Sigma_1} \Phi_1 + \frac{\Sigma - s_2}{\Sigma_2} \Phi_2 + \frac{\Sigma - s_3}{\Sigma_3} \Phi_3 + \frac{\Sigma - s_p}{\Sigma_p} \Phi_p = 0$$

## Paramètres microstructuraux

- Un point d'inflexion expérimental lié à la percolation
  - 3 types de grains conducteurs
  - 3 tailles  $D_i$
  - 3 conductivités  $s_i$
  - 3 connectivités liées aux rapports de tailles  $d_i$  (métal/isolant)
- ➔ Un modèle bien relié aux tailles réelles, aux conceptions individuelles, à l'état du composite après fabrication ...

## Série Métal/Polymère : M= Al, Fe, Ni, Zn, W

### Paramètres de conductivité et connectivité affinés

	Al / PPS	Fe / PPS	Ni / PPS	W / PPS	Zn / PPS
<b>D<sub>50</sub> (mm) (a)</b>	31.4	42.9	20.7	34.8	5.5
<b>S<sub>1</sub> (W<sup>-1</sup>)</b>	52	416	1069	55.8	0.553
<b>S<sub>2</sub> (W<sup>-1</sup>)</b>	148	881	863	34.1	0.015
<b>S<sub>3</sub> (W<sup>-1</sup>)</b>	159	1063	694	11.6	0.092
<b>d<sub>1</sub></b>	2.03	4.05	2.96	4.06	5.45
<b>d<sub>2</sub></b>	1.62	2.00	2.15	2.96	3.32
<b>d<sub>3</sub></b>	1.53	1.50	1.40	1.38	1.17
<b>&lt;d&gt;=1/ F<sub>infl.</sub></b>	1.70	2.10	2.16	2.70	5.00
<b>F<sub>infl.</sub> (observed)</b>	0.588	0.474	0.463	0.370	0.200

# Théorie de la percolation : lois de puissance

## Lois de puissance

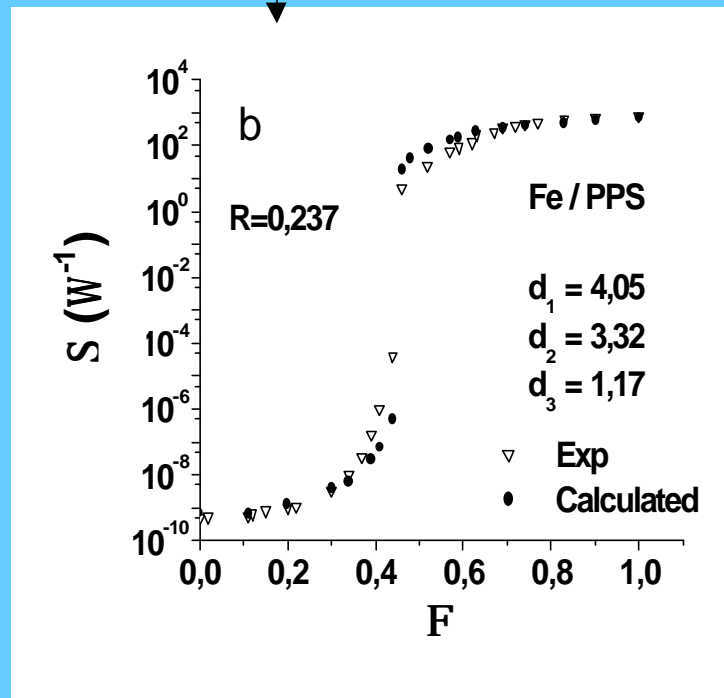
- $S = S_{\text{conductor}} [(F - F_c) / (1 - F_c)]^a$   $F > F_c$
- $S = S_{\text{insulating}} [(F_c - F) / F_c]^{-b}$   $F < F_c$

## Exposants critiques

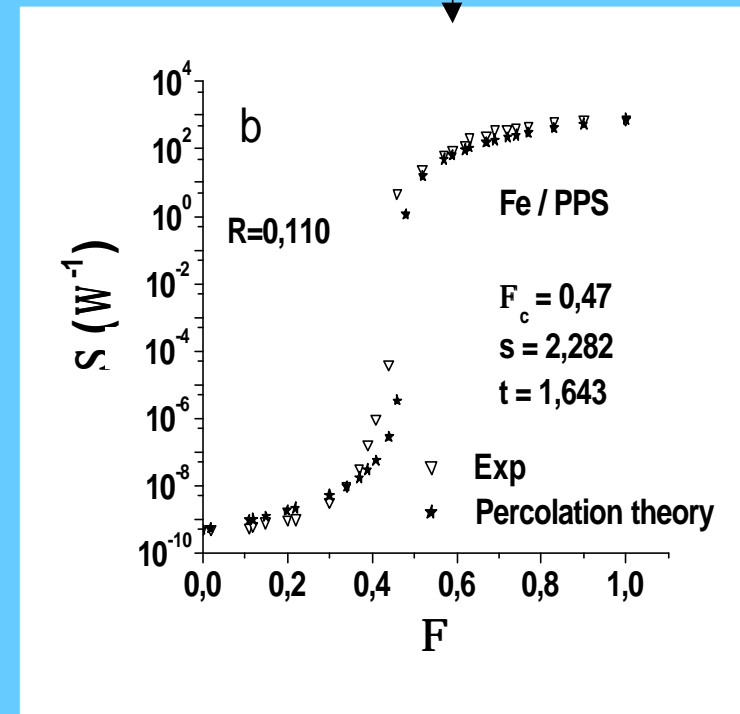
	Al / PPS	Fe / PPS	Ni / PPS	W / PPS	Zn / PPS
<b>Refined</b>	<b>0.560</b>	<b>0.467</b>	<b>0.439</b>	<b>0.370</b>	<b>0.190</b>
<b><math>F_{\text{perc}}</math></b>					
<b>a</b>	<b>1.60</b>	<b>1.64</b>	<b>1.90</b>	<b>1.14</b>	<b>1.97</b>
<b>b</b>	<b>1.03</b>	<b>2.28</b>	<b>1.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.83</b>

# Composite Fe/Polymère : modèles AME/Percolation

## AME



## Percolation



# III. Cinétiques de Dégradation-corrosion.

## **Modélisation de la corrosion en fonction du temps.**

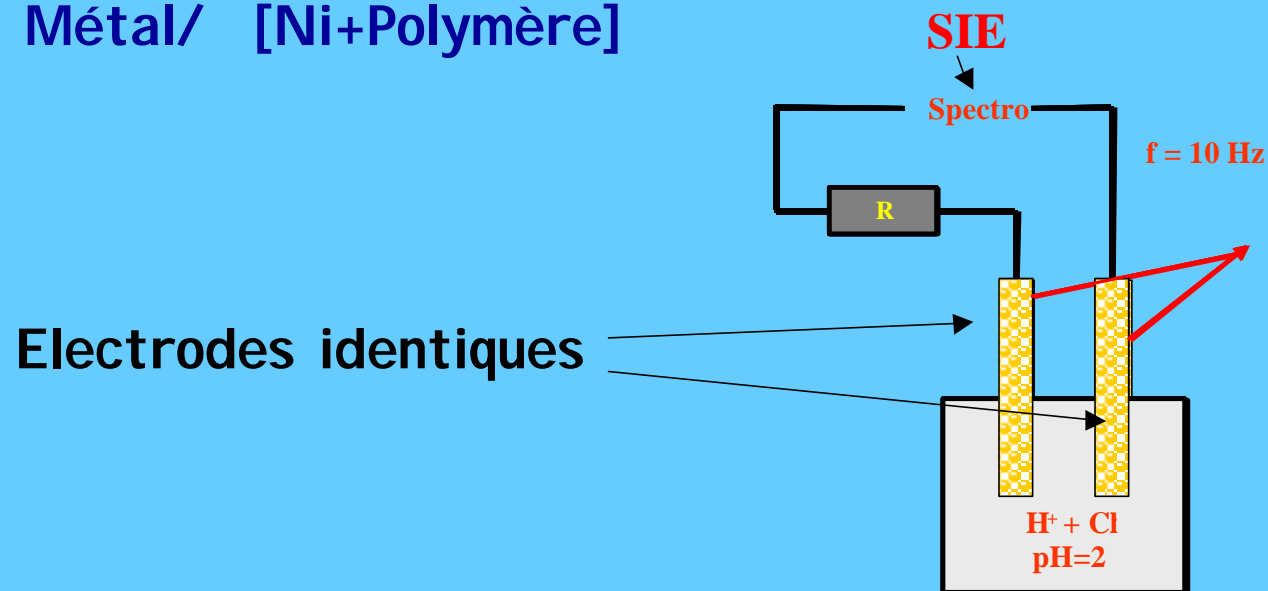
- **Accéder aux cinétiques de corrosion sous tension alternative?**
- **Rôle de la fréquence  $n$  ?**
- **Extrapoler des durées de vie : est ce possible?**

# Électrodes composites sous tension alternative

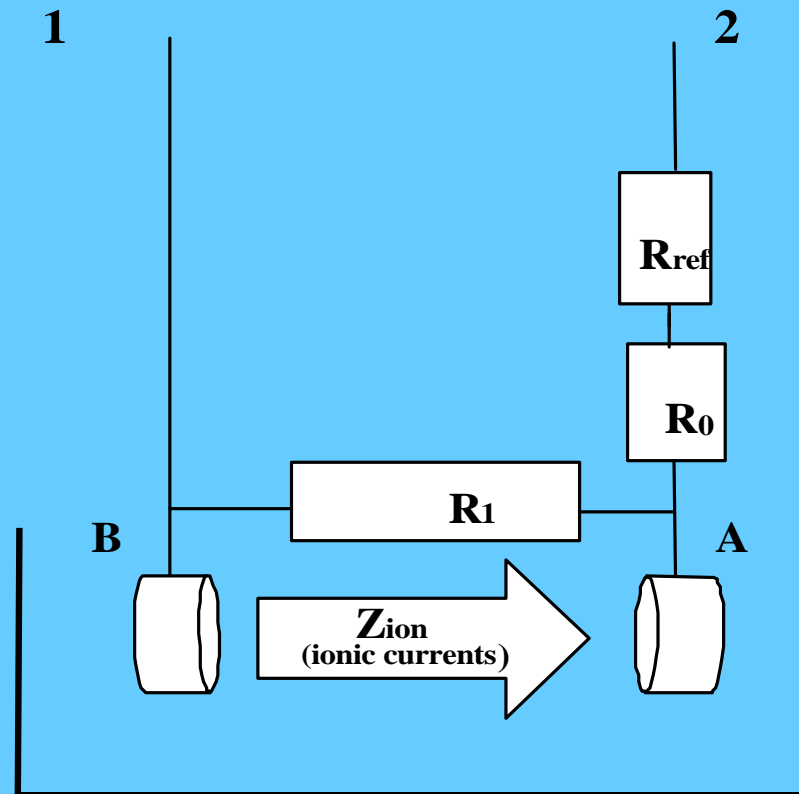
*Ref : Degradation mechanism of electrodes ...  
S. Villain et al. 2002*

Deux types de couples d'électrodes composites:

- Métal/ [Ag+Polymère]
- Métal/ [Ni+Polymère]



## Montage spécifique de corrosion : mesures de $V_{ref}$ et conduction $S$



## Corrosion-Dégradation : lois de puissance dites d'«Avrami»

Définitions :

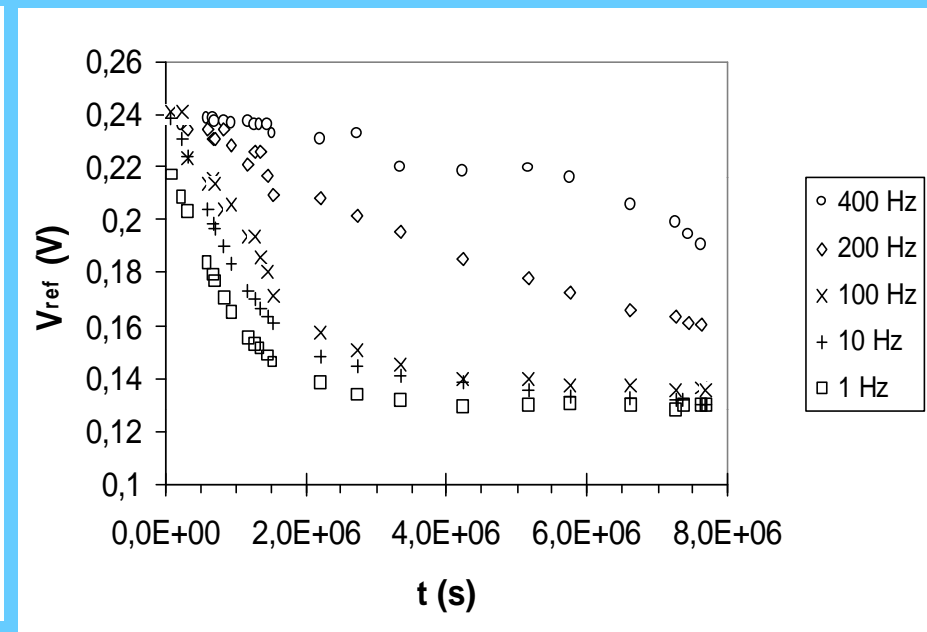
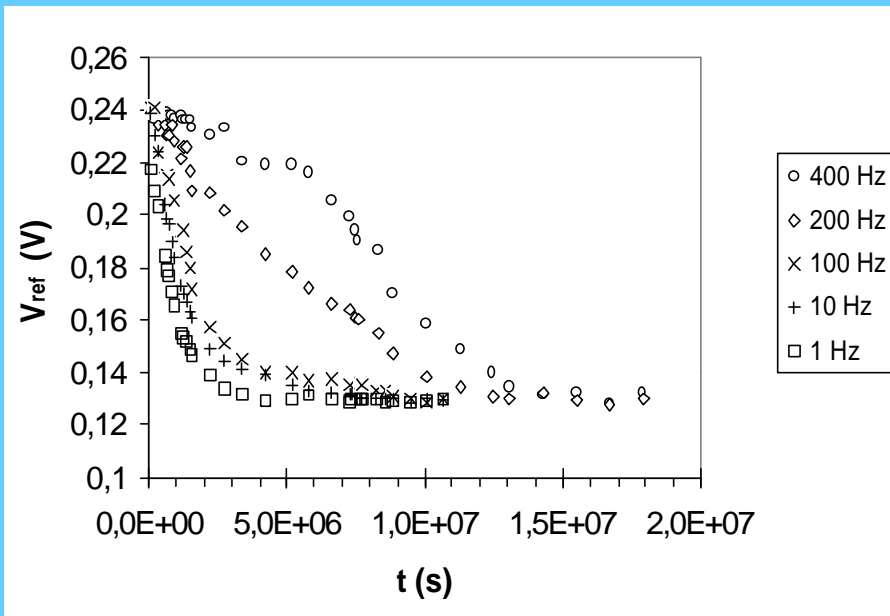
$$V_{AB}(t) = I_{ion}(t) / S(t)$$

$$d_1(t) = 1 - \exp[-K_1 t^m] = S_{(min)} / S(t).$$

Exposants  $m$  d'Avrami variables selon la fréquence !

	1 Hz	10 Hz	100 Hz	200 Hz	400 Hz
Ag(Ag/p)	1.60	1.58	1.43	1.03	1.11
Ag(Ni/p)	1.61	1.60	1.52	1.25	1.06

# Dégradation-corrosion : variation de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique



# Interprétations selon lois de puissance

Définitions :

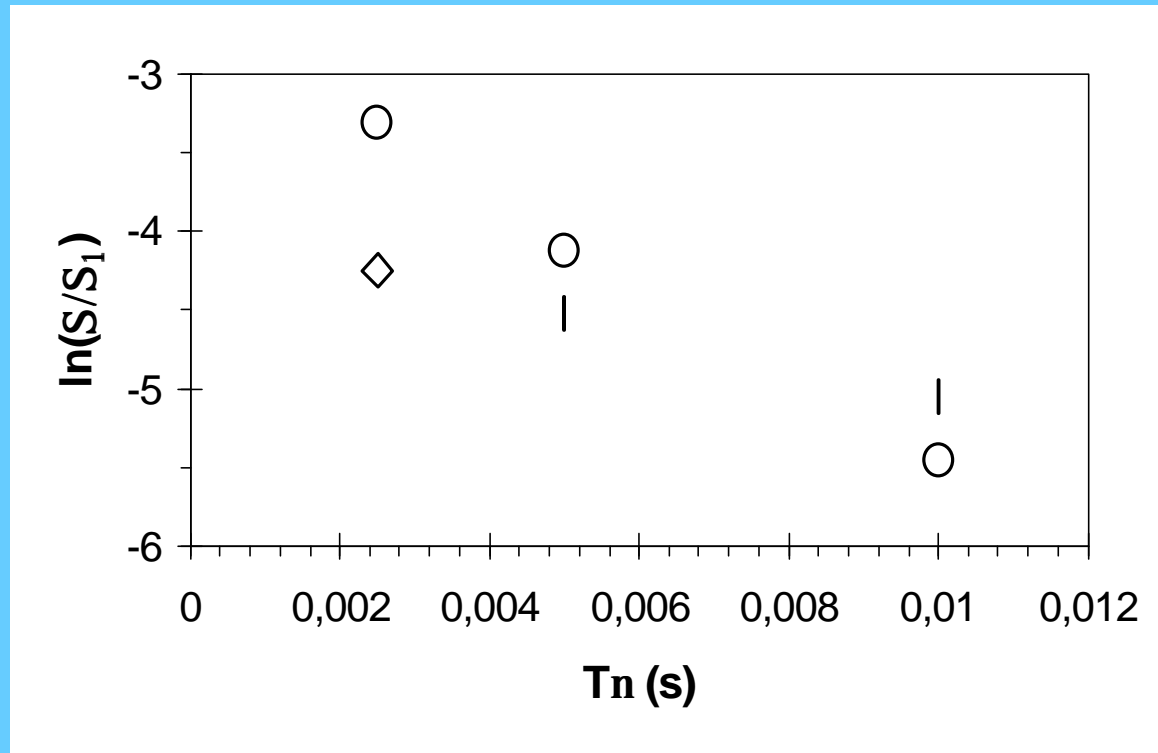
$$V_{AB}(t) = I_{ion}(t) / S(t)$$

$$d_1(t) = 1 - \exp[-K_1 t^m] = S_{(min)} / S(t)$$

Exposants  $m$  d'Avrami variables selon la fréquence !

	1 Hz	10 Hz	100 Hz	200 Hz	400 Hz
Ag(Ag/p)	1.60	1.58	1.43	1.03	1.11
Ag(Ni/p)	1.61	1.60	1.52	1.25	1.06

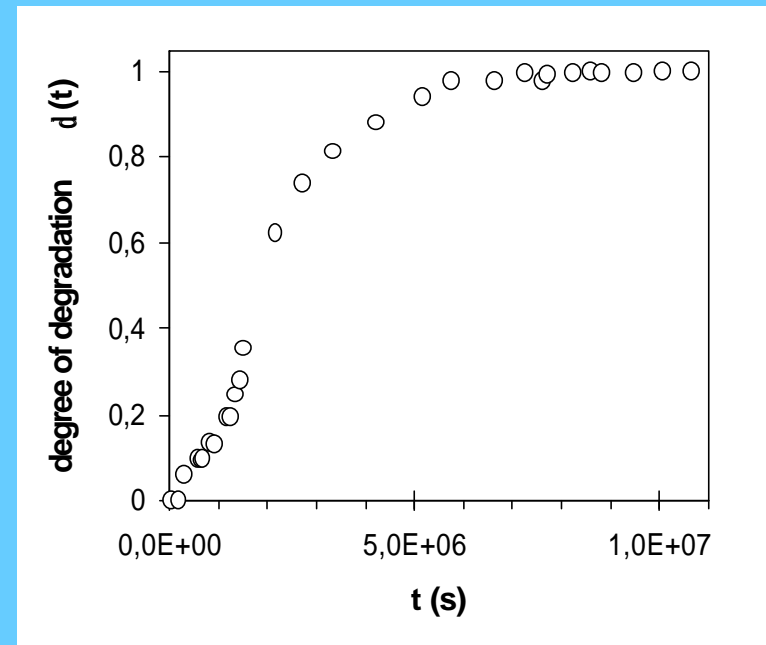
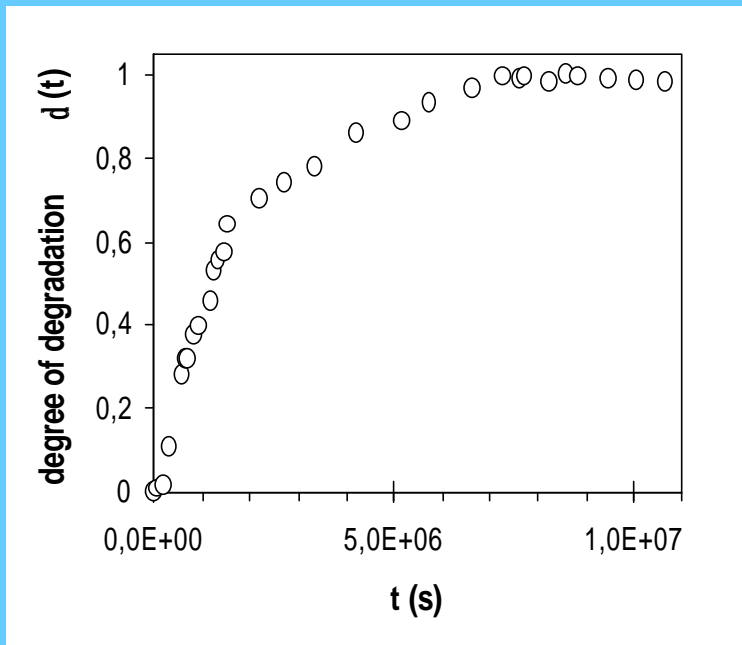
## Rôle de la période $T_n (s) = 1/n$



Représentation logarithmique :  $\ln S/S_1 = K_t (T_1 - T_n)$

## Fonction de dégradation normalisée

$$d(t) = S(\min) / S(t) = 1 - \exp [- K_1 \cdot t^m ] .$$

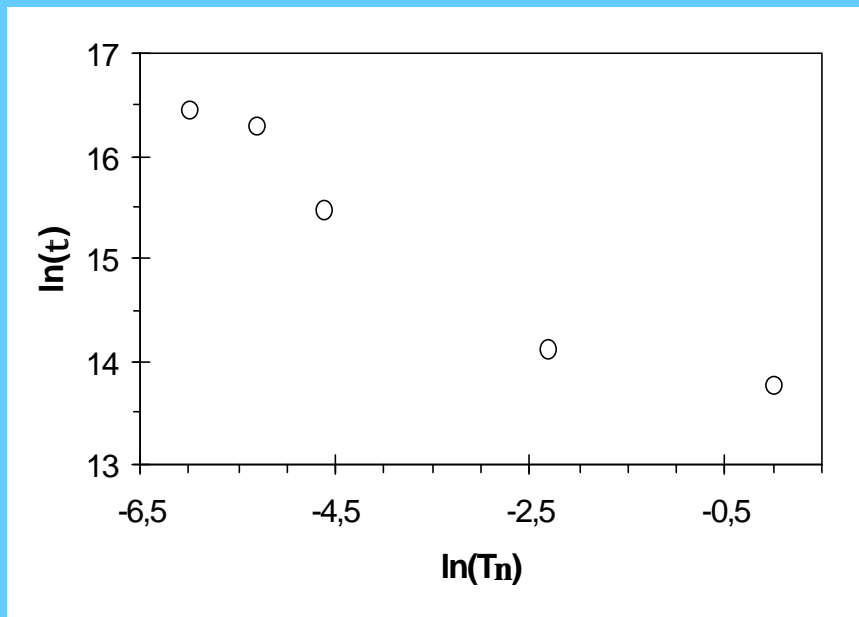


## Durée de vie $t$ et fréquence $n$ ou période $T_n$

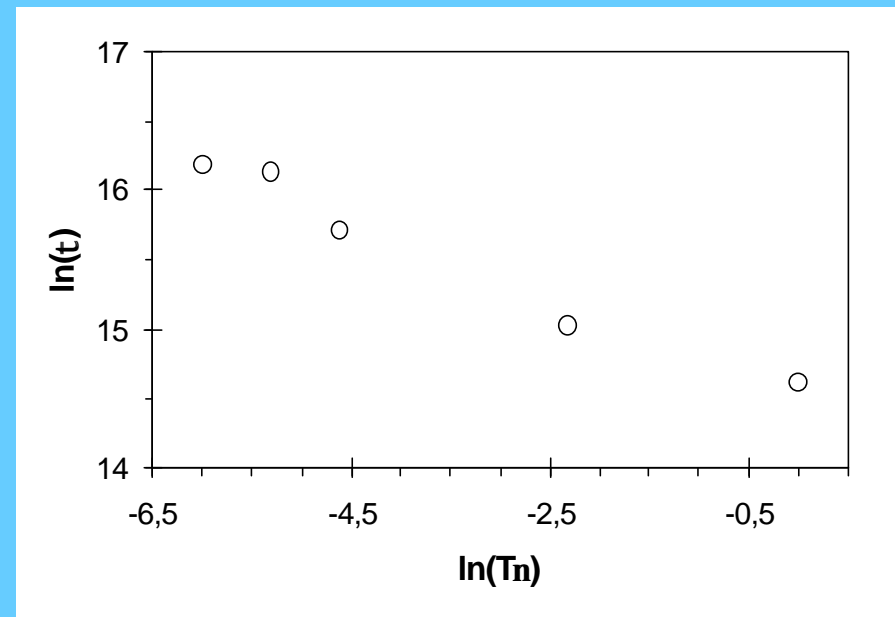
- $t=t$  pour  $d = 0.90$

$$t/t_0 = [T_0/T_n]^p$$

- Ag/Polymère  $p= 0.54$  ;

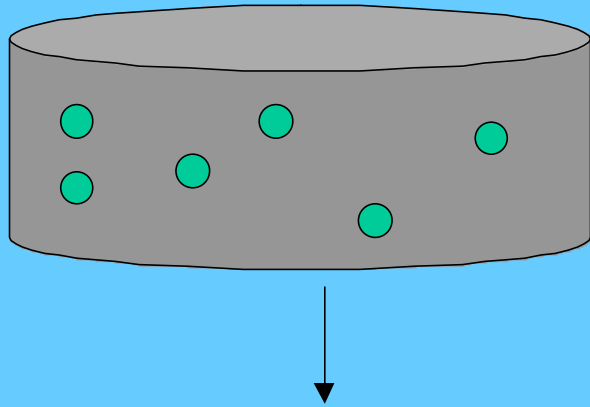


- Ni/Polymère  $p=0.31$  .

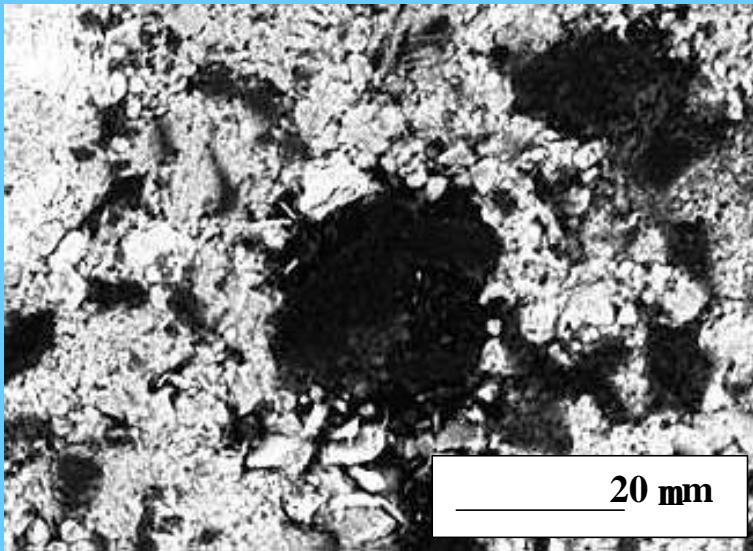


# IV. Frittage Réaction à haute température

# Dégradation à haute température de composites ferrite/supraconducteur



Insertion de grains de ferrite au sein d'une matrice céramique supraconductrice Bi-2223



Microscopie électronique à balayage de l'interface F/S et de la matrice : deux évolutions sont observables

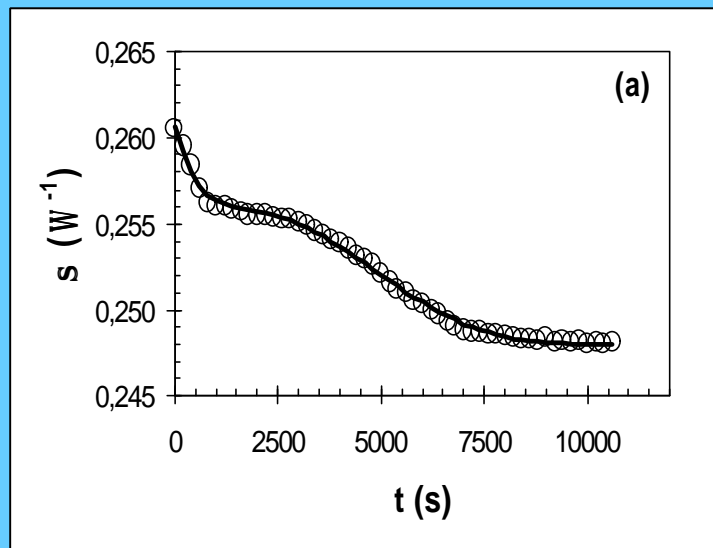
## Dégradation et lois d'Avrami

$$S(T, 0) - S(T, t) = S_1 \cdot (1 - \exp(-K_1 t^m)) + S_2 \cdot (1 - \exp(-K_2 t^{m'}))$$

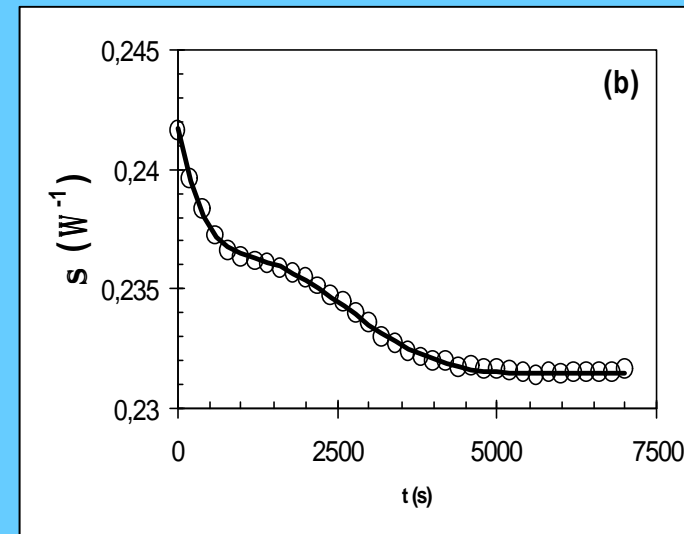
$$S_{SF}(T, t) = S_1 \cdot (1 - \exp(-K_1 t^m)), \text{ réaction S/F}$$

$$S_{SS}(T, t) = S_2 \cdot (1 - \exp(-K_2 t^{m'})), \text{ diffusion S/S}$$

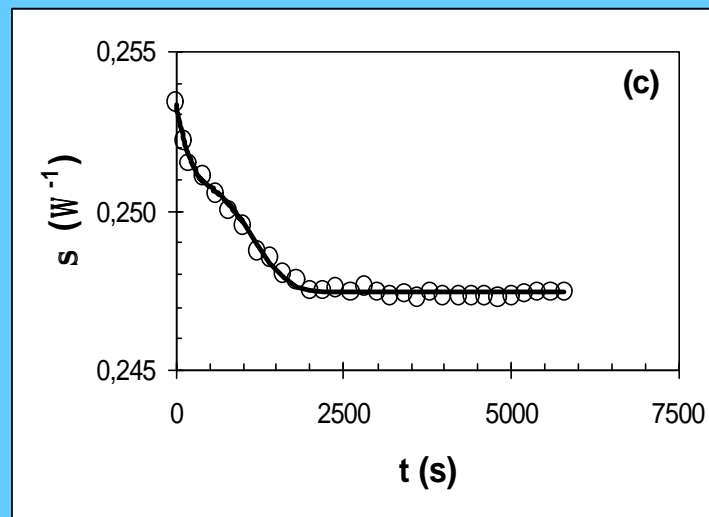
# Conductances extrapolées, à trois températures 780°C, 800°C, 820°C en fonction du temps



780°C



800°C



820°C

## Paramètres affinés : deux mécanismes réactionnels

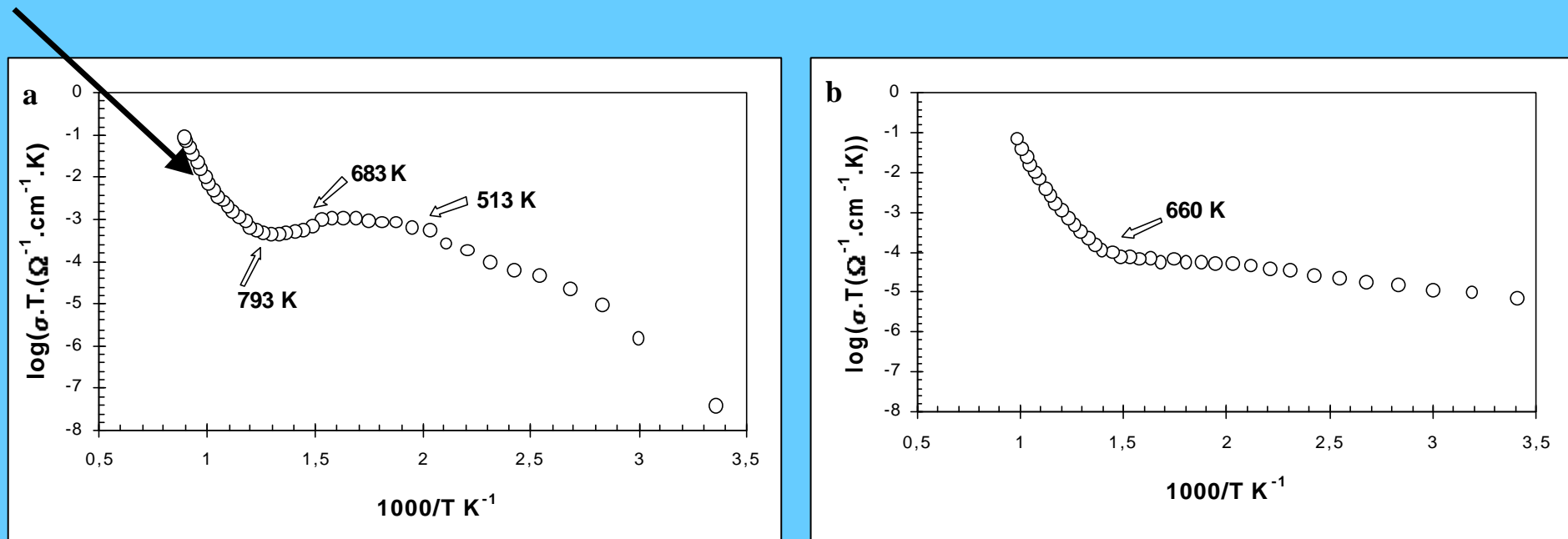
	T= 780 °C	T= 800 °C	T = 820 °C	
<b>K<sub>1</sub></b>	<b>0.7 10<sup>-3</sup></b>	<b>1.1 10<sup>-3</sup></b>	<b>1.4 10<sup>-3</sup></b>	
<b>K<sub>2</sub></b>	<b>0.6 10<sup>-11</sup></b>	<b>1.6 10<sup>-11</sup></b>	<b>6.5 10<sup>-11</sup></b>	
<b>m</b>	<b>1.19</b>	<b>1.17</b>	<b>1.22</b>	<b>m moyen = 1.2</b>
<b>m'</b>	<b>2.99</b>	<b>3.09</b>	<b>3.29</b>	<b>m' moyen = 3.1</b>

# V. Transitions de phase: cérines pour capteurs gaz.

# Détection de Non-stœchiométrie dans la cérine $\text{CeO}_{2-x}$ à partir de *SIE in situ*

a :  $x=0,010$     b : stœchiométrie ( $x$  voisin de 0)

Sol. Solide a

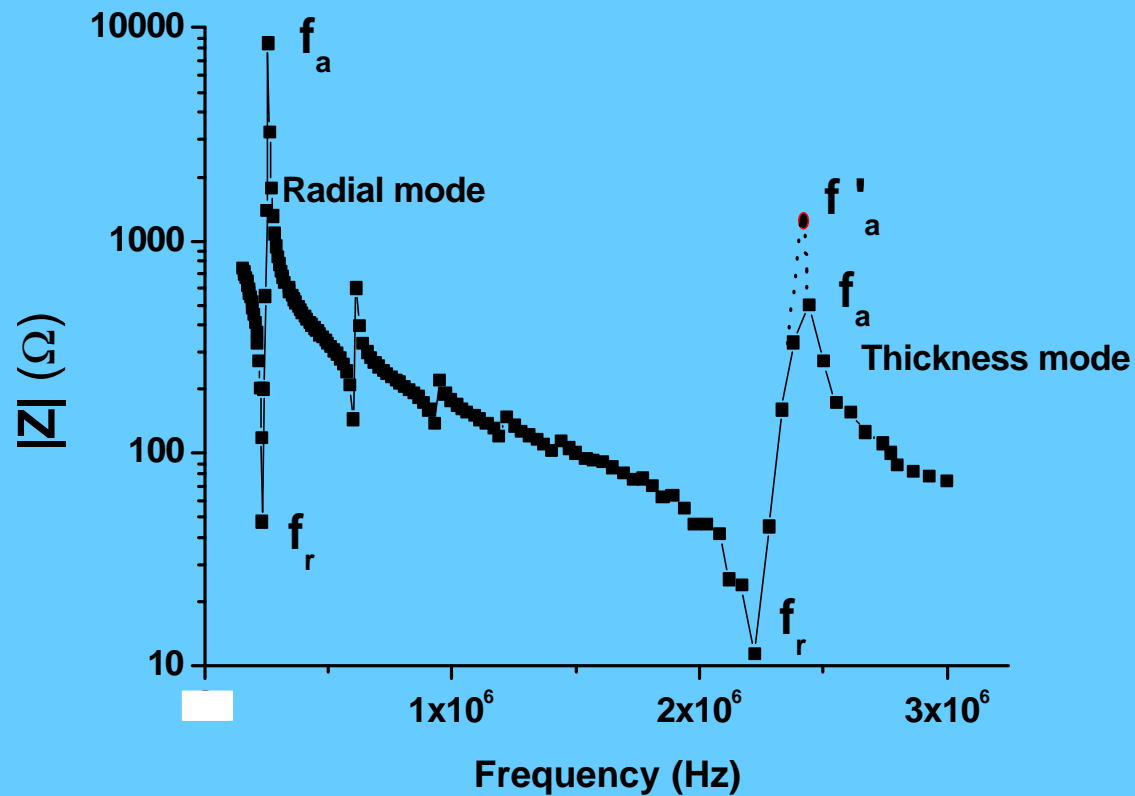


Anomalies à 660, 683 et 793 K correspondant au diagramme de phase connu

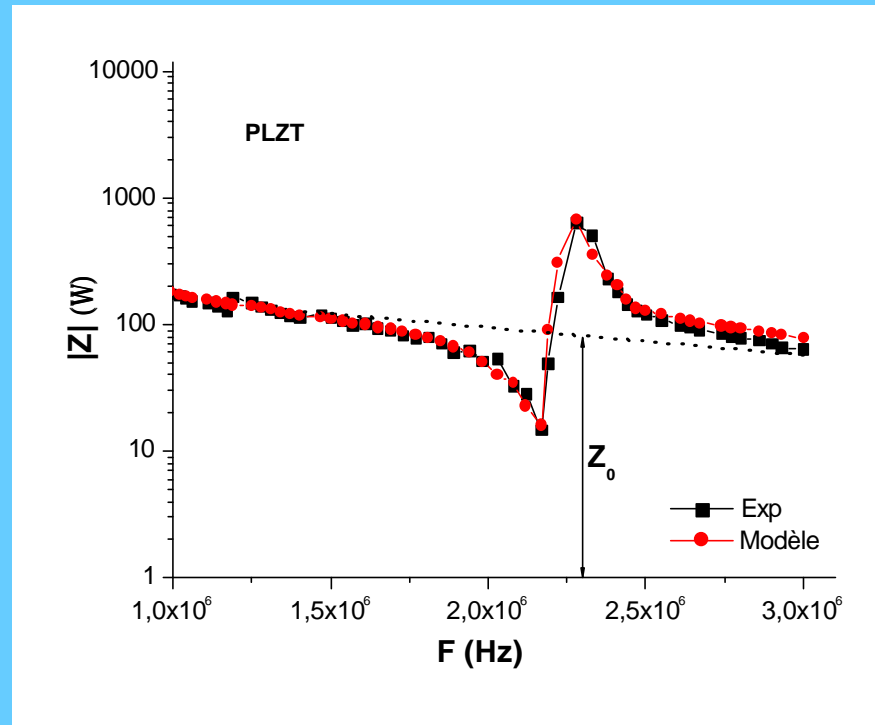
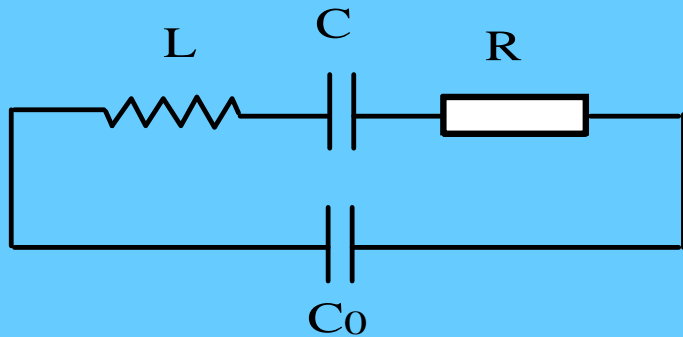
# VI. Piézoélectricité :

## PLZT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

# Mesures de résonances piézo-électriques sur composant PLZT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

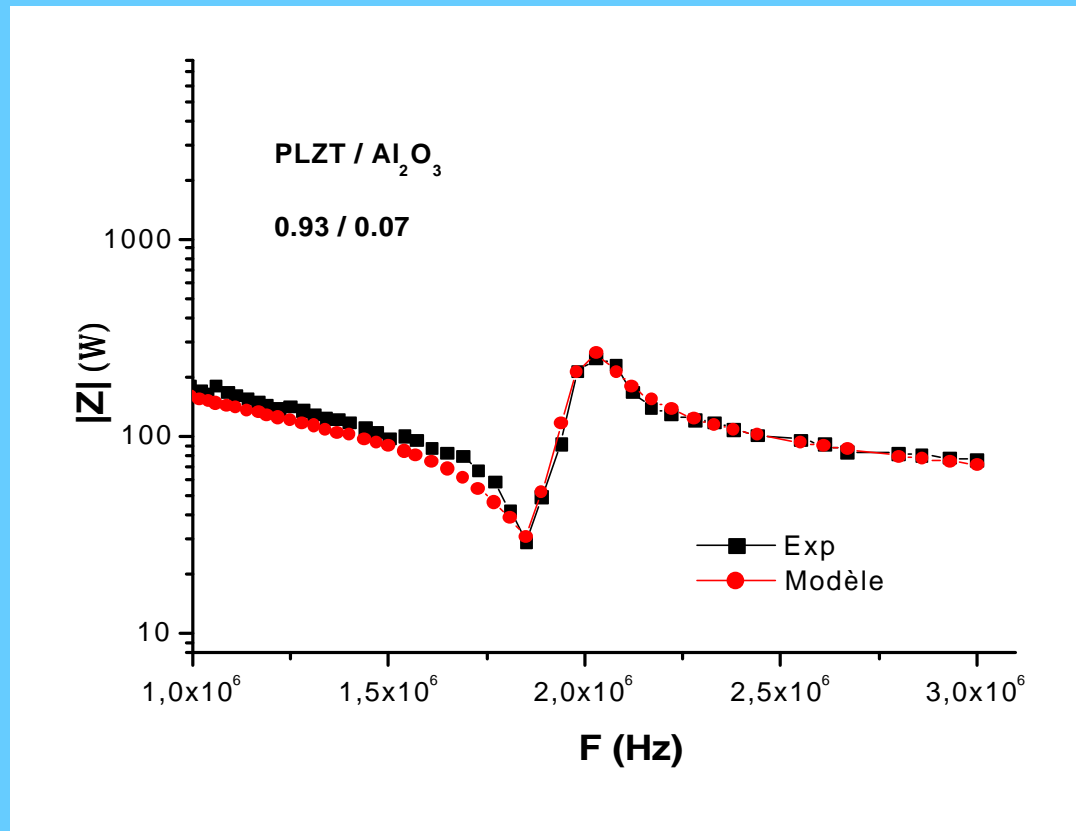


## Modélisation des courbes $Z(n, F)$ à partir de circuits équivalents



Céramique pure PLZT :  
Courbe modélisée en rouge

# Composite PLZT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ à 7% d'alumine: courbe modélisée en rouge

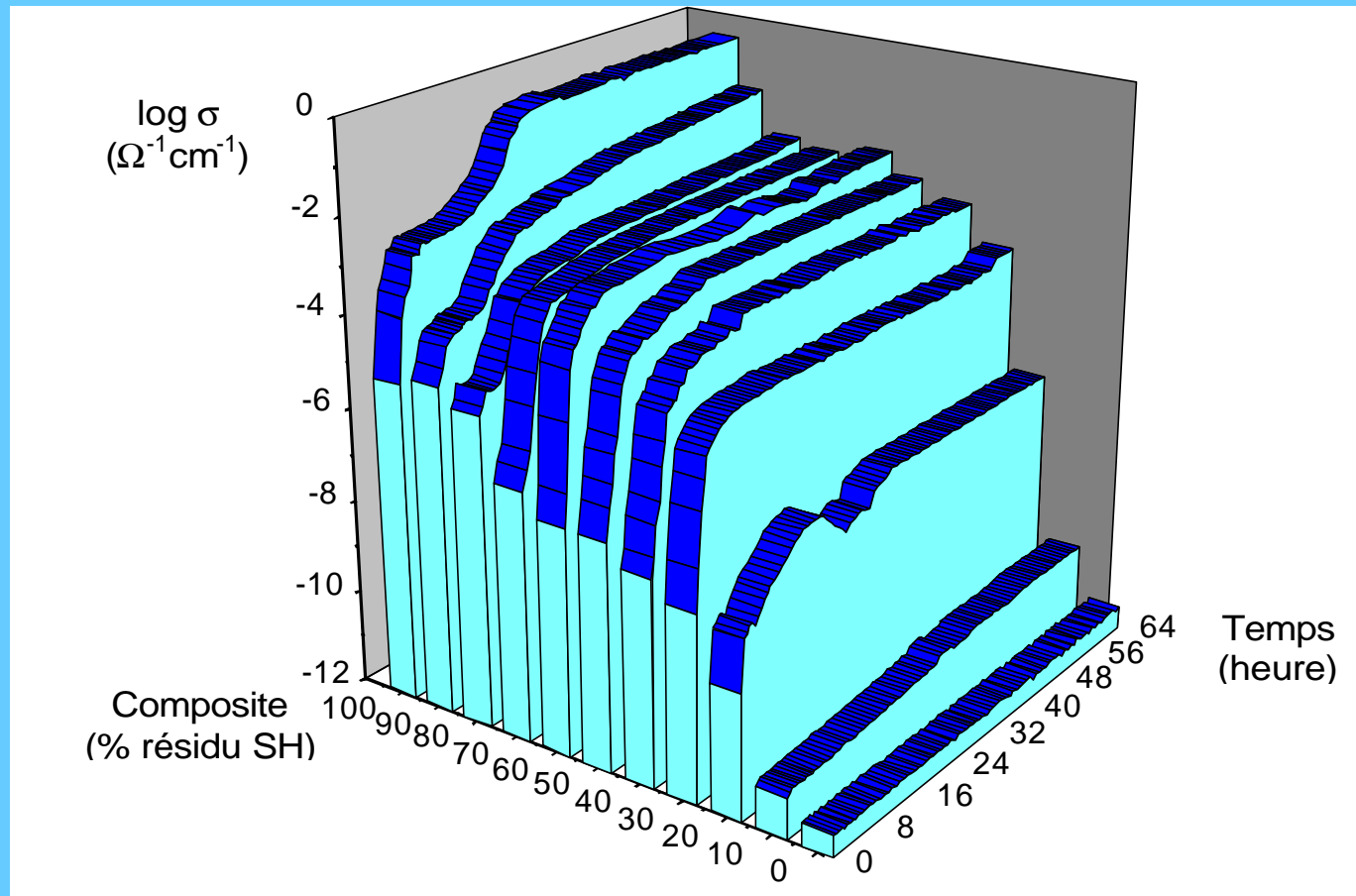


# VII. Hydratation, protection : Résidus hydrophiles / Polymère

## Protection contre l'hydratation de poudres au sein de composites à base de polymères

- Étude par SIE de pastilles compactées de mélanges poudres hydrophiles/polymère PPS
- Hydratation sous enceinte humide contrôlée
- Mesure de la variation de conductance  $S(F, t)$
- Chaque composite évolue selon une ou plusieurs lois d'Avrami, associées à plusieurs régimes de dégradation.
- On peut déterminer la composition optimale en polymère pour maintenir un certain niveau de protection ...

# Cinétique d'hydratation observée au travers de la Conductance $S(F, t)$



# CONCLUSION

- La SIE outil pratique, multifonction
- Études fondamentales ou appliquées
- Des modélisations simples et adaptées aux matériaux industriels
- Accès aux : transitions de phase, résistance à la dégradation, prédiction de durée de vie ...
- Mais indispensable ! : les études structurales et microstructurales pour ... adapter les modèles!