

# Optimisation des propriétés d'absorption microonde d'un matériau composite chargé en magnétite par impression 3D d'architecture en nid d'abeilles.

T. Gaudisson<sup>1</sup>, M. Bertrand<sup>1</sup>, P. Le Bouteiller<sup>1</sup>

<sup>1</sup> HYMAG'IN, Saint-Martin-d'Hères, France  
thomas.gaudisson@hymagin.com

**Résumé** – Des particules d'oxyde de fer magnétique  $Fe_3O_4$  ont été élaborées par une méthode de chimie douce puis incorporées dans une matrice polymère pour former un matériau composite absorbant. Les propriétés électromagnétiques de ce matériau sous forme de plaques ont été étudiées en espace libre entre 8 et 15 GHz. L'extrusion de ce matériau pour la fabrication additive par dépôt de fil fondu a permis de réaliser des architectures en nids d'abeilles à parois de section trapézoïdale isocèle. La caractérisation de ces structures en incidence directe et avec un angle de  $36^\circ$  à la normale met en avant une amélioration drastique des pertes en réflexion à la fréquence ciblée. Grâce à l'impression 3D, la réalisation du nid d'abeille permet d'augmenter les pertes en réflexion de 38 dB et de diminuer le poids de l'absorbant d'un facteur 2,5. Comparée à un composite polyuréthane thermoplastique chargé avec des particules de fer carbonyle, la charge oxyde de fer présente une augmentation de 10 dB des pertes en réflexion. Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives sur l'exploitation et l'amélioration des structures architecturées étudiées.

## 1. Introduction

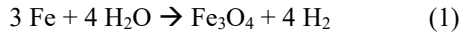
Le développement des technologies électroniques actuelles s'accompagne d'une multiplication des sources de pollutions électromagnétiques. De nombreux domaines d'applications sont confrontés à ce problème, comme les télécommunications, la défense, l'aérospatial. Dans le cas de l'électronique embarquée, des contraintes de poids importantes peuvent limiter l'utilisation de certains matériaux. Le développement de matériaux fonctionnels pouvant couvrir une gamme de fréquence ciblée avec des performances remarquables pour un poids limité s'inscrit dans ce domaine de recherche. Traditionnellement, les matériaux absorbants composites sont réalisés à partir d'une matrice polymère dans laquelle est dispersée une charge. Ces charges peuvent être conductrices, telles que le carbone (noir de carbone, nanotubes, graphène, ...), pour apporter des pertes diélectriques. Alternativement, des charges magnétiques suscitent des pertes magnétiques. Dans ce travail, nous nous intéressons au cas des matériaux ferrites, qui du fait de leur faible anisotropie magnéto-cristalline peuvent être utilisés comme charges magnétiques dans la bande basse des GHz [1]. Traditionnellement, les ferrites sont élaborés par réaction à l'état solide. Ce processus nécessite une étape de broyage et de frittage, requérant une quantité de temps et d'énergie importante. Dans une étude précédente, des poudres ultrafines de ferrites élaborées par un procédé

alternatif de chimie douce en une étape et à basse température ont été étudiées : Les valeurs de perméabilité magnétique et de permittivité diélectrique ont été mesurées sur des matériaux composites chargés par ces poudres de type magnétite  $Fe_3O_4$  et ferrite de manganèse  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ , montrant un fort potentiel en absorption [2]. Il a été montré qu'il était possible d'optimiser la permittivité et la perméabilité de ces matériaux en ajustant la composition et la concentration en charges. Un moyen complémentaire pour améliorer les performances électromagnétiques de tels matériaux consiste à mettre en forme les composites de façon optimisée pour que l'architecture renforce les phénomènes électromagnétiques. Le cas particulier des architectures en nid d'abeilles des matériaux composites a été mis en évidence dans le cas de charges conductrices de carbone ou de fer carbonyle [3,4]. Cette architecture permet de régler le pic d'absorption autour d'une fréquence cible et d'augmenter l'adaptation d'impédance par l'adaptation de la géométrie des parois. Dans ce travail, nous utilisons ces concepts pour illustrer l'amélioration significative des performances d'absorption apportée par l'impression 3D dans le cas d'un composite élaboré par extrusion d'une matrice polymère diélectrique chargée en magnétite à un taux de 70% massique. Ce matériau a pour intérêt de présenter une faible conductivité (comportement semi-conducteur), permettant d'obtenir de fort taux de charges, couplée à de fortes pertes magnétiques. L'influence de l'angle d'incidence du rayonnement électromagnétique sur les pertes en réflexion est également étudiée, en menant des mesures en incidence normale d'une part, et avec un angle de  $36^\circ$  par rapport à la normale d'autre part. Dans la suite, est décrit le procédé de synthèse chimique des poudres magnétiques, puis les propriétés électromagnétiques des composites associés, et enfin la mise en forme de matériaux architecturés et leurs performances en réflectivité.

## 2. Synthèse de poudres magnétiques

La synthèse de poudres magnétiques a mis en œuvre le procédé breveté par HYMAG'IN [5]. Ce procédé repose sur une réaction en condition hydrothermale. Les précurseurs métalliques sont dispersés dans le solvant aqueux, légèrement acide, et insérés dans une enceinte fermée. Ceci permet de mener des réactions en phase liquide à des températures jusque  $200^\circ C$  par la

conservation de la pression. L'équation bilan de réaction est décrite comme suit (1) :



La réaction a lieu en une seule étape, par dissolution du fer en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et oxydation partielle en  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces ions précipitent en phase d'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la magnétite. S'en suit une étape de croissance, permettant le contrôle de la taille finale des particules. Il est possible d'atteindre des dimensions de 100 nm à 5  $\mu\text{m}$  en adaptant les conditions de réaction et la morphologie des précurseurs.

### 3. Caractérisations électromagnétiques

Afin de caractériser la permittivité et la perméabilité de ces poudres magnétiques, des plaques composites de dimension 200 x 200 mm et une épaisseur de 1,5 mm ont été réalisées dans une matrice polymère chargée à 70 % en masse par les poudres de magnétite. L'étude des propriétés électromagnétiques a été effectuée par des mesures en espace libre.

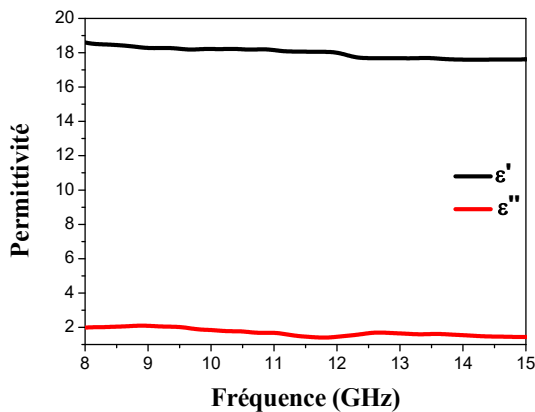


Figure 1. Permittivité du matériau composite chargé à 70 %m en fonction de la fréquence à partir d'un montage en espace libre.

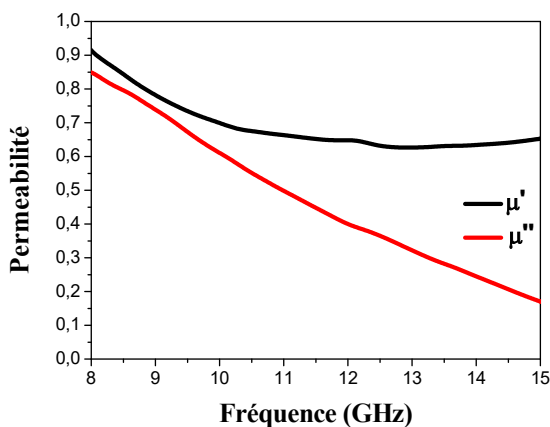


Figure 2. Perméabilité du matériau composite chargé à 70 %m en fonction de la fréquence à partir d'un montage en espace libre.

Le matériau étant disposé entre deux antennes, les coefficients de réflexion et de transmission collectés par

un analyseur de réseau permettent d'extraire les valeurs de perméabilité et de permittivité par une méthode NRW [6]. Les mesures ont été réalisées sur une gamme de fréquence de 8 à 15 GHz.

L'évolution de la permittivité complexe  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  est illustrée figure 1. Dans la gamme de fréquence étudiée, les valeurs réelles et imaginaires diminuent de façon continue de 18,60 à 17,51 et de 2 à 1,44 respectivement. La perméabilité complexe  $\mu = \mu' + i\mu''$  quant à elle est illustrée figure 2. Nous observons une évolution de la partie réelle de 0,91 à 0,69 en passant par un minimum à environ 12,9 GHz pour une valeur de perméabilité de 0,63, alors que la partie imaginaire décroît de façon régulière de 0,85 à 0,11.

### 4. Impression et étude de matériaux architecturés

Les matériaux architecturés étudiés dans la suite ont été imprimés par la technologie de dépôt de fil fondu (FDM). Pour cela, un fil composite polymère chargé à 70 % en masse avec les poudres synthétisées précédemment a été extrudé puis utilisé sur une imprimante PRUSA i3 MK3S+ pour réaliser une architecture en nid d'abeilles. La forme et les dimensions des alvéoles ont été choisies de façon à améliorer l'adaptation d'impédance en réalisant des parois inclinées, comme proposé dans les travaux de Y. Zheng et al. portants sur des composites chargés en particules de fer carbonyles [3]. La paroi basse de l'alvéole ( $p_2$ ) est plus large que la paroi haute ( $p_1$ ) avec des dimensions de 3 mm et 1 mm respectivement, et une hauteur de paroi  $h$  de 3 mm. La section forme donc un trapèze isocèle. Quant au diamètre intérieur des alvéoles, il a été fixé à 15 mm. Une représentation schématique d'une alvéole est visible figure 3.

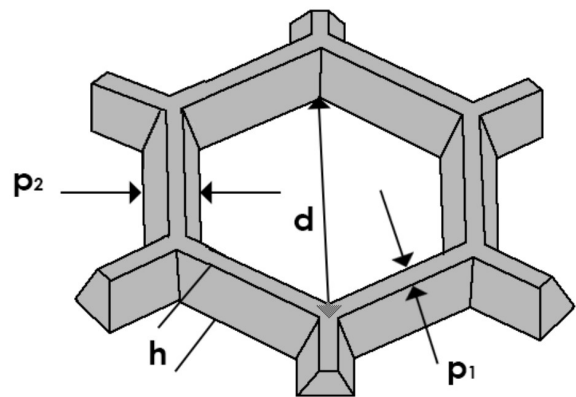
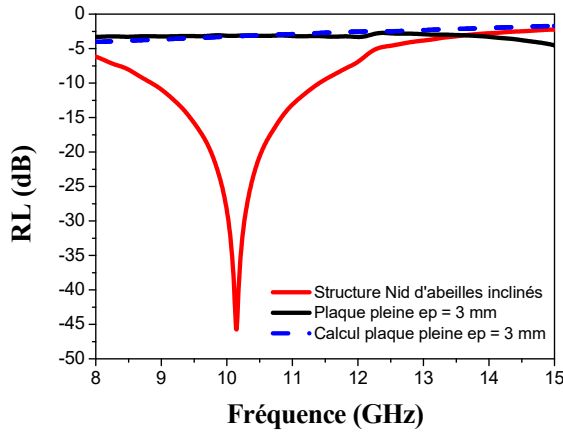


Figure 3. Illustration schématique d'une alvéole des nids d'abeilles imprimés avec  $d$  = diamètre intérieur de l'alvéole,  $h$  = hauteur de paroi,  $p_1$  = épaisseur de paroi haute,  $p_2$  = épaisseur de paroi basse.

Le diamètre des alvéoles a été déterminé en s'inspirant des travaux de V. Laur et al, étudiant l'influence des dimensions des alvéoles sur des composites chargés en particules diélectriques de carbone [4]. Ces matériaux exhibent une résonance lorsque l'épaisseur est égale au quart de la longueur d'onde, le milieu ayant alors le

comportement d'un écran de Dällenbach. Cette architecture spécifique permet la réalisation de multiples résonances intérieures aux alvéoles. Ici, les alvéoles ont été confectionnées pour obtenir une résonance à 10 GHz.

Ces matériaux architecturés ont été mesurés en réflectivité. Le matériau est placé sur un réflecteur parfait métallique. L'antenne est disposée face au plan pour obtenir une incidence normale, jouant le rôle d'émetteur et de récepteur, et permet d'extraire la réflectivité du milieu. La dépendance de la réflectivité en fonction de la fréquence entre 8 et 15 GHz peut être observée figure 4.



**Figure 4. RL mesuré sur la gamme de fréquence 8 GHz à 15 GHz de la structure nid d'abeilles (rouge) et sur une plaque pleine d'épaisseur 3 mm (noir). RL calculé sur une plaque pleine d'épaisseur 3 mm (bleu pointillé).**

On observe un minimum de perte en réflexion (RL) pour une fréquence de 10,14 GHz avec une valeur significative de -45,67 dB. La bande passante à -20 dB de ce pic vaut 0,76 GHz. Ainsi, les mesures démontrent que la structuration du matériau a permis de régler la position du pic de résonance en fréquence. De plus, la profondeur importante du pic de RL peut être attribuée à l'adaptation d'impédance apportée par les parois inclinées.

Pour confirmer l'intérêt de l'architecture du matériau par impression 3D, des mesures et calculs comparatifs ont été réalisés avec des plaques pleines non architecturées. La mesure sur une telle plaque d'épaisseur similaire au matériau architecturé, soit 3 mm fournit des valeurs de RL autour de -3 dB, avec un petit décrochement à partir de 13 GHz et une diminution progressive jusqu'à -4,5 dB.

Ces résultats ont été comparés à des RL calculés à partir des données présentées en section 3. Les jeux de valeurs de permittivité et perméabilité de la figure 1 et 2 ont été utilisés comme base de calcul de pertes en réflexion. Dans le cadre d'un modèle d'une couche simple d'absorbant électromagnétique proposé par Naito et Suetake [7], l'impédance d'entrée ( $Z_{in}$ ) à l'interface air/absorbant est définie comme (2)

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left( j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu \cdot \epsilon} \right) \quad (2)$$

Avec  $Z_0$  l'impédance de l'espace libre (équation (3)),  $c$  la célérité de la lumière dans le vide =  $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>,  $f$  la fréquence et  $d$  l'épaisseur.

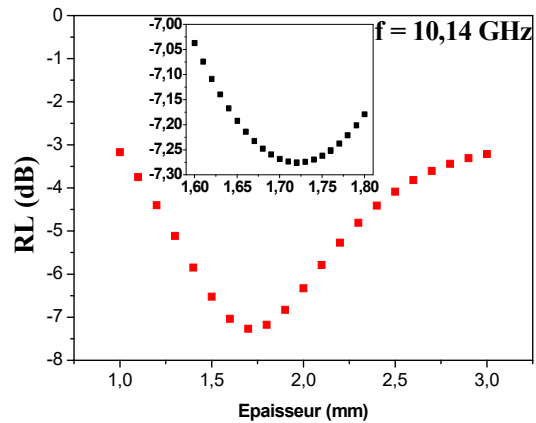
$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (3)$$

Ainsi, la perte en réflexion est calculée par (4)

$$RL(dB) = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1} \right| \quad (4)$$

En utilisant la formule (4) avec les données  $\epsilon$  et  $\mu$  issues de la figure 1, les valeurs de RL calculées pour une épaisseur de 3 mm croissent progressivement de -4,03 à -1,55 dB entre 8 et 15 GHz (figure 4., bleu pointillé). On constate donc que la plaque pleine d'épaisseur 3 mm ne présente pas de pic d'absorption pour des fréquences autour de 10 GHz.

En utilisant les mêmes formules que précédemment, le calcul du RL sur différentes épaisseurs de plaques pleines permet de rechercher l'épaisseur théorique optimale pour obtenir les pertes en réflexion les plus fortes autour de 10 GHz. En balayant une gamme d'épaisseur de 1,0 mm à 3,0 mm avec un pas de 0,1 mm, une zone d'intérêt se détache autour de 1,7 mm. Dans un deuxième temps, un pas plus petit de 0,01 mm a été utilisé pour affiner l'étude. L'extraction de la valeur de RL à 10,14 GHz en fonction de l'épaisseur de la plaque pleine est affichée figure 5. L'évolution du RL en fonction de l'épaisseur présente un minimum pour une épaisseur de 1,72 mm. La valeur de RL obtenue atteint -7,28 dB.

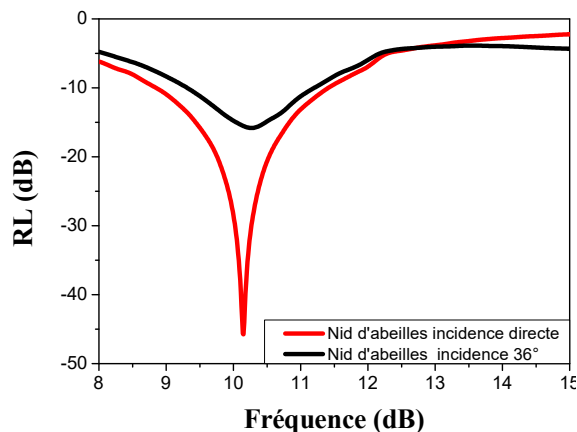


**Figure 5. Résultat de calcul de RL à 10,14 GHz pour des épaisseurs de 1,0 mm à 3,0 mm avec un pas de 0,1 mm. En insert un zoom sur des épaisseurs de 1,60 mm à 1,80 mm avec un pas de 0,01 mm.**

En conclusion, l'impression d'une plaque architecturée a permis d'obtenir des pertes en réflexion de -45,67 dB, alors que le calcul pour une plaque pleine nous a permis d'obtenir une valeur maximale de 7,28 dB. L'architecture apporte donc une amélioration significative de 38,39 dB. De plus, à surface d'absorbant équivalente, la plaque architecturée en nid d'abeilles d'épaisseur 3 mm est 2,5 fois plus légère qu'une plaque pleine d'épaisseur 1,72 mm. Ceci met en évidence l'intérêt significatif de l'impression 3D pour la réalisation

de tels absorbants avec le meilleur compromis performance / poids.

La robustesse de l'absorption pour des incidences obliques a été évaluée par une mesure en réflectivité dans laquelle deux antennes décrivent un angle de  $36^\circ$  de part et d'autre de la normale. Une antenne joue le rôle d'émetteur et l'autre de récepteur. Le résultat de cette mesure sur le nid d'abeilles comparé à l'incidence normale est illustré figure 6.



**Figure 6.** RL sur la gamme de fréquence 8 GHz à 15 GHz de la structure nid d'abeilles en incidence normale (rouge) et avec un angle d'incidence de  $36^\circ$  (noir)

Avec un angle de  $36^\circ$  par rapport à la normale, nous observons des résultats de RL encore très notables à -15,82 dB, avec un léger décalage en fréquence du minimum à 10,27 GHz.

## 5. Conclusions

Dans ce travail, il a été montré que la structuration de matériaux composites magnétiques par l'utilisation de l'impression 3D permet une amélioration drastique des propriétés de pertes en réflexion. La mise en forme particulière de la structure en nid d'abeilles permet d'obtenir un minimum de réflectivité à une fréquence donnée tout en réduisant nettement le poids final du matériau. Par la suite, les résultats de cette étude pourront être confrontés à résultats synthétiques obtenus par simulations numériques. Si les résultats expérimentaux sont confortés, ceci ouvrira de nombreuses perspectives : La modification de la taille des alvéoles devrait permettre d'ajuster la fréquence de résonance, en cherchant notamment à abaisser les fréquences cibles pour favoriser l'utilisation de charges magnétiques. La modification du taux de charge de la matrice composite devrait également permettre de jouer sur la perméabilité du matériau et donc d'optimiser les pertes en réflexion du matériau. L'exploration d'autres types d'architectures est également une piste à l'étude.

## 6. Remerciements

Nous tenons à remercier Thomas Pasquet, Valérie Bertrand et Emmanuel Perrin pour les mesures électromagnétiques au sein de CISTEME et les discussions autour des résultats.

## Références

- [1] A. Houbi, et al. "Microwave Absorbing Properties of Ferrites and their Composites: A Review" *JMMM*, vol. 59, pp. 167839, 2021.
- [2] P. Le Bouteiller, et al. "Élaboration de matériaux magnétiques ultrafins par voie hydrothermale et caractérisation microondes" Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, JCMM, Tours, France, Avril 2023.
- [3] Y. Zheng et al. « *Electromagnetic-Wave Absorption Properties of 3D-Printed Thermoplastic Polyurethane/Carbonyl Iron Powder Composites* » *Polymers*, vol 14, n°22, 4960, 2022.
- [4] V. Laur et al. "Three-dimensional Printing of Honeycomb Microwave Absorbers: Feasibility and Innovative Multiscale Topologies" *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* vol. 63, n°2, pp. 390-397, 2021
- [5] F. Brunet et al. "Procédé de préparation de nanomagnétite," Institut National de la Propriété Industrielle, Brevet n° 3 052 160, 2016.
- [6] S. Guelmami, et al. "Conception d'un banc de caractérisation des matériaux en bande W". Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, JCMM, Toulouse, France, Novembre 2020.
- [7] Y. Naito et al., "Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics" *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. MTT-19, no. 1, pp. 65–72, 1971.