

①⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

②① Numéro de dépôt: **87400418.7**

⑤① Int. Cl.4: **H 01 C 10/10**

②② Date de dépôt: **25.02.87**

③⑦ Priorité: **26.02.86 FR 8602686**

④③ Date de publication de la demande:  
**09.09.87 Bulletin 87/37**

⑥④ Etats contractants désignés:  
**CH DE FR GB LI SE**

⑦① Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**  
**31/33, rue de la Fédération**  
**F-75015 Paris (FR)**

⑦② Inventeur: **Canet, Roland**  
**30 rue de l'Estraint**  
**F-33310 Bordeaux (FR)**

**Carmona, Francois**  
**8 rue Fontaine du Forgeron**  
**F-33170 Gradignan (FR)**

**Delhaes, Pierre**  
**3 Allée de Moulereins**  
**F-33170 Gradignan (FR)**

**Pascal, Claude**  
**7 Allée de la Pinède**  
**F-33610 Cestas (FR)**

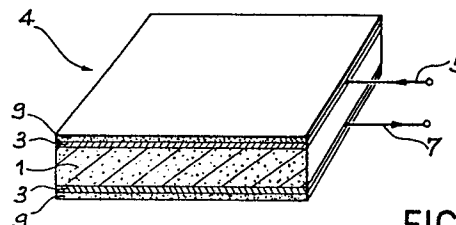
⑦④ Mandataire: **Mongrédien, André et al**  
**c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu**  
**F-75008 Paris (FR)**

⑤④ **Matériau piézorésistif utilisable pour la réalisation de sondes piézorésistives et procédé de fabrication de ce matériau.**

⑤⑦ L'invention concerne un matériau piézorésistif (1) utilisable pour la réalisation de sondes piézorésistives (4) et un procédé de fabrication de ce matériau.

Ce matériau piézorésistif (1) constitué de particules conductrices noyées dans une matrice isolante en résine polymérisée, se caractérise en ce que les particules conductrices sont des fibres orientées de façon aléatoire.

L'invention s'applique à la réalisation de sondes piézorésistives telles que des capteurs ou des jauges de contrainte sensibles à des pressions allant environ de  $10^5$  Pa à quelques  $10^8$  Pa.



**FIG. 1a**

## Description

MATERIAU PIEZORESISTIF UTILISABLE POUR LA REALISATION DE SONDES PIEZORESISTIVES ET  
PROCEDE DE FABRICATION DE CE MATERIAU

La présente invention a pour objet un matériau piézorésistif utilisable pour la réalisation de sondes piézorésistives ainsi qu'un procédé de fabrication de ce matériau.

L'effet de piézorésistance d'un matériau correspond à la variation de résistance électrique de ce matériau sous contrainte. Cette variation de résistance électrique peut être due aussi bien à une variation des dimensions du matériau qu'à une variation de conductivité électrique de ce matériau.

L'invention concerne plus particulièrement les matériaux piézorésistifs du type hétérogène comprenant des particules conductrices noyées dans une matrice isolante, l'effet de piézorésistance de ces matériaux correspondant à une variation de conductivité électrique de ces matériaux sous contrainte. Dans le reste de la description, on ne décrira que ce type de matériau piézorésistif.

L'invention s'applique à la réalisation de sondes piézorésistives telles que des capteurs ou des jauges de contraintes (pression, flexion, cisaillement, ...) sensibles à des pressions allant environ de  $10^5$  Pa à quelques  $10^8$  Pa, suivant le matériau piézorésistif utilisé.

On entend par capteur, un dispositif permettant de détecter une contrainte, et par jauge un dispositif permettant de mesurer une contrainte.

Une sonde piézorésistive comprend de façon connue un matériau piézorésistif et au moins deux contacts électriques déposés de part et d'autre du matériau piézorésistif.

La demande de brevet français n° 7 928 806 déposée le 22 novembre 1979 au nom du même demandeur décrit une sonde piézorésistive comprenant un matériau piézorésistif constitué de particules de carbone ou de graphite noyées dans une matière plastique telle qu'une résine époxyde ou une résine polyimide.

Les matériaux piézorésistifs de ce type ont l'inconvénient de ne pas présenter des sensibilités suffisantes aux pressions inférieures à environ  $5.10^7$  Pa.

On connaît par ailleurs, des sondes piézorésistives comprenant un matériau piézorésistif constitué de fibres par exemple de graphite orientées dans une matrice élastomère telle qu'un silicone ; un tel matériau est décrit dans le brevet US-A-4 210 895.

Les matériaux piézorésistifs de ce type peuvent présenter des sensibilités à des pressions inférieures à  $5.10^7$  Pa. Cependant, leur fabrication est complexe du fait de l'étape d'orientation des fibres et l'épaisseur de ces matériaux est limitée par la longueur des fibres utilisées pour permettre une conduction de part et d'autre de ces matériaux. De plus, le courant ne pouvant se déplacer que dans une direction parallèle à l'axe des fibres, les contacts électriques de ces sondes ne peuvent être placés que sur les faces des matériaux piézorésistifs perpendiculaires à l'axe des fibres, et ces matériaux ne sont sensibles qu'à des contraintes appliquées parallèlement à l'axe des fibres, c'est-à-dire parallèlement à la direction du courant.

La présente invention a pour objet des matériaux piézorésistifs permettant notamment de remédier aux inconvénients précités et présentant, en particulier, des sensibilités à des contraintes de direction quelconque dont les valeurs peuvent être inférieures à  $5.10^7$  Pa.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un matériau piézorésistif utilisable pour la réalisation de sondes piézorésistives, constitué de particules conductrices noyées dans une matrice isolante en résine polymérisée, caractérisée en ce que les particules conductrices sont des fibres orientées de façon aléatoires.

L'utilisation de fibres dans le matériau piézorésistif de l'invention est particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir une sensibilité supérieure à celle que l'on obtient avec des particules de carbone.

En effet, pour une résine donnée et pour une concentration volumique de particules conductrices donnée, les fibres ont un effet piézorésistif, autrement dit une sensibilité en pression, supérieure à celui des particules de carbone ou de graphite (noirs ou sphères de carbone ou de graphite).

Par ailleurs, l'orientation aléatoire des fibres dans la matrice permet au matériau piézorésistif conforme à l'invention d'être sensible à des contraintes de direction quelconque, de présenter une épaisseur sans lien avec la longueur des fibres, d'avoir des contacts électriques sur n'importe quelle pan de faces en regard du matériau et d'être plus facile à mettre en oeuvre.

En outre, en choisissant de façon appropriée la résine qui constitue la matrice isolante et la concentration volumique en fibres, on peut adapter la sensibilité du matériau piézorésistif de l'invention aux gammes de pression auxquelles il sera destiné.

Tous les types de résine polymérisée ainsi que des mélanges de résines polymérisées peuvent constituer la matrice isolante du matériau piézorésistif de l'invention. Cette matrice isolante peut être aussi bien rigide que souple. A titre d'exemple, on peut citer les résines thermodurcissables telles que la résine époxyde ou la résine polypropylène qui sont des matrices rigides et la résine élastomère comme le silicone ou le polyuréthane qui est une matrice souple. D'autres résines telles que des résines thermoplastiques comme le polystyrène peuvent également être utilisées.

Le choix de la matrice des matériaux piézorésistifs permet d'obtenir des sensibilités en pression différente. Plus le module d'Young E de la matrice utilisée est important, plus le matériau piézorésistif est sensible à des fortes pressions et inversement. En choisissant une matrice très souple, telle qu'un élastomère du type résine silicone de module d'Young  $E = 1,7$  MPa ou du type résine polyuréthane de module d'Young  $E = 3$  MPa, en d'autres termes de module d'Young faible, le matériau piézorésistif correspondant est sensible à des

pressions pouvant atteindre quelques  $10^5$  Pa. En revanche, en choisissant une matrice rigide telle qu'une résine époxyde de module d'Young  $E = 1500$  MPa, le matériau piézorésistif correspondant est sensible à des pressions de l'ordre de  $10^8$  Pa.

Les fibres peuvent être en n'importe quel matériau conducteur, tel que du graphite ou du métal.

La concentration volumique  $\phi$  optimale de fibres dans la matrice, autrement dit la concentration volumique en fibres qui permet la meilleure sensibilité du matériau piézorésistif de l'invention, dépend de la longueur des fibres du type de matrice et du domaine et du type de pression.

De préférence, les fibres ont des longueurs allant de 1 à 3 mm. En effet, les fibres de longueur supérieure à 3 mm sont très cassantes, de ce fait les fibres dispersées dans une matrice n'ont pas toutes la même longueur. D'autre part, couper des fibres de longueur inférieure à 1 mm n'est pas aisé.

L'invention a également pour objet une sonde piézorésistive comprenant un matériau piézorésistif constitué de fibres orientées de façon aléatoire noyées dans une matrice isolante en résine polymérisée. Lorsque la résine polymérisée comprend principalement un élastomère, la sonde piézorésistive est sensible à des pressions inférieures à  $5 \cdot 10^7$  Pa.

Par ailleurs, l'invention a pour objet un procédé de fabrication du matériau piézorésistif comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) - préparation d'un mélange homogène de fibres et de la résine polymérisable,
- b) - durcissement du mélange.

Selon un mode préféré de fabrication, on soumet à une pression le matériau piézorésistif obtenu, avant son utilisation, ladite pression étant supérieure aux pressions d'utilisation du matériau. Ce traitement en pression permet notamment de supprimer l'effet d'hystérésis correspondant à la différence de sensibilité du matériau sous contrainte entre la compression et la décompression et d'obtenir une bonne reproductibilité de la sensibilité dudit matériau.

Selon un autre mode préféré de fabrication, on effectue un recuit thermique du matériau piézorésistif obtenu, avant son utilisation, à une température comprise entre la température d'utilisation du matériau et la température de dégradation de la matrice isolante. Ce traitement thermique permet notamment de stabiliser et d'améliorer la sensibilité du matériau.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre purement illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- les figures 1a, 1b et 1c représentent schématiquement différentes sondes piézorésistives conformes à l'invention,

- les figures 2a, 2b et 2c représentent la variation de l'effet piézorésistif en fonction de la pression appliquée sur un matériau piézorésistif comportant des fibres de graphite, au cours de différents cycles de compression/décompression successifs,

- la figure 3 représente la variation de l'effet piézorésistif en fonction de la pression appliquée sur un matériau piézorésistif avant et après recuit thermique de ce matériau,

- les figures 4a et 4b représentent pour une contrainte donnée, la variation de l'effet piézorésistif en fonction de la concentration volumique en fibres de graphite dans une résine époxyde et à titre comparatif en noir de carbone dans une résine époxyde,

- les figures 5a, 5b, 5c et 5d représentent la variation de l'effet piézorésistif pour un matériau piézorésistif comprenant respectivement des fibres de graphite noyées dans une résine époxyde pour des pressions hydrostatiques ou uniaxiales, des fibres de graphite noyées dans un élastomère silicone pour des pressions hydrostatiques, des fibres de graphite noyées dans un élastomère silicone pour des pressions uniaxiales, et des fibres de graphite noyées dans un élastomère polyuréthane pour des pressions uniaxiales,

- les figures 6a, 6b et 6c représentent la variation de l'effet piézorésistif en fonction de la concentration volumique en fibres de graphite dans une résine époxyde, dans un élastomère silicone et dans un élastomère polyuréthane, pour différentes valeurs de pressions,

- les figures 7a et 7b représentent la variation de conductivité électrique en fonction de la concentration volumique en fibres de graphite dans un matériau piézorésistif comportant une résine époxyde, pour différentes longueurs de fibres de graphite et dans un matériau piézorésistif comportant une résine polyuréthane.

La figure 1a représente schématiquement une sonde piézorésistive 4 comportant un matériau piézorésistif 1 constitué de fibres de graphite noyées dans une matrice rigide du type résine époxyde ou une matrice souple du type élastomère polyuréthane, et les figures 1b et 1c une sonde piézorésistive 6, 8 comportant un matériau piézorésistif 2 constitué de fibres de graphite noyées dans une matrice souple du type élastomère silicone.

Pour réaliser un matériau piézorésistif comprenant des fibres de graphite noyées dans une matrice isolante polymérisable, on procède par exemple comme décrit ci-dessous :

On coupe les fibres suivant une longueur donnée, comprise de préférence entre 1 et 3 mm. Au-dessous d'un millimètre, il est en effet difficile de couper les fibres et au-dessus de 3 mm, les fibres étant cassantes, on ne pourrait pas avoir des fibres de longueurs homogènes dans le matériau piézorésistif.

Les fibres coupées sont mélangées avec une résine polymérisable telle qu'une résine therm durcissable (résine époxyde, élastomère du type silicone) ou thermoplastique (polystyrène) et un solvant tel que l'acétone à raison d'environ deux parties d'acétone pour une partie de résine. Ce solvant permet de disperser

convenablement les fibres dans la résine.

Le mélange fibres, résine et solvant est agité de manière à former une suspension uniforme sans casser les fibres. Ce mélange est ensuite chauffé et dégazé pour éliminer le solvant.

On introduit ensuite un durcisseur tel qu'une polyamine pour une résine époxyde ou un agent de réticulation ou de vulcanisation pour une résine élastomère du type silicone, et on disperse ce durcisseur dans le mélange fibres/résine. Le mélange obtenu est placé sur une plaque vibrante pour homogénéiser ce mélange, il est ensuite à nouveau dégazé, puis coulé dans un moule par exemple en téflon, que l'on place dans une étuve à la température de polymérisation de la résine, pendant environ 1 heure. La température de polymérisation de la résine époxyde est de l'ordre de 40°C et de la résine élastomère du type silicone de l'ordre de 100°C.

Dans certains cas, on peut aussi réaliser le durcissement à température ambiante.

Le matériau obtenu est ensuite démoulé et taillé pour obtenir des éléments piézorésistifs de dimensions souhaitées. En général, ces éléments ont la forme d'un parallélépipède de dimensions environ 8mm x 5mm x 0,6mm. Au moins deux contacts électriques comprenant par exemple des fils de Constantan® sont collés sur le parallélépipède constitué par le matériau piézorésistif, pour permettre des mesures de la résistance électrique de ce matériau piézorésistif.

Dans le cas particulier de la réalisation d'un matériau piézorésistif constitué de fibres de graphite noyées dans un élastomère du type polyuréthane, on procède différemment. En effet, la résine polyuréthane étant solide, pour mélanger les fibres au polyuréthane, on fait fondre préalablement le polyuréthane à une température de 70°C, on le mélange ensuite à un agent de vulcanisation tel que l'agent de vulcanisation ISONOL®93 à raison de 7g de durcisseur pour 100g de polyuréthane, puis on introduit et on disperse dans ce mélange les fibres de graphite. Le mélange obtenu est ensuite placé sur une plaque vibrante pour être homogénéisé, puis dégazé et coulé dans un moule que l'on place dans une étuve à environ 95°C pendant 8 heures. Les étapes finales de réalisation du matériau piézorésistif sont alors identiques à celles décrites précédemment.

Dans le cas d'un matériau piézorésistif 1 constitué de fibres de graphite noyées dans une matrice rigide telle qu'une résine époxyde ou une matrice souple telle qu'une résine polyuréthane (voir figure 1a), les deux fils de Constantan® 5, 7 sont collés directement sur le matériau piézorésistif avec une colle 3 généralement conductrice telle qu'une laque d'argent. Les contacts électriques constitués par les fils de Constantan® et la colle sont disposés sur cette figure sur les deux plus grandes faces parallèles du parallélépipède 1, mais bien entendu, ils peuvent être disposés sur d'autres faces. D'autre part, la colle 3 recouvre de façon avantageuse toute la surface des faces sur lesquelles sont situés les contacts électriques ou une partie seulement de ces faces.

De plus, pour protéger la sonde piézorésistive ainsi réalisée, les contacts formés par les fils de Constantan® 5, 7 et la colle 3 peuvent être couverts d'une fine couche 9 de résine isolante, ce revêtement n'affectant pas la résistance électrique de la sonde. Cette résine est soit une résine à prise rapide polymérisable température ambiante, soit une résine du même type que celle utilisée pour la réalisation du matériau piézorésistif, un recuit de la sonde permettant la polymérisation de cette résine.

Dans le cas d'un matériau piézorésistif 2 utilisant une matrice souple telle qu'une résine élastomère silicone, celle-ci présentant de mauvaises adhérences avec les métaux, on effectue les contacts électriques différemment.

Un premier exemple de réalisation de ces contacts est représenté figure 1b. Deux tresses de tissus de fibres 11 de graphite sont introduites avant la coulée du mélange (fibres/résine/durcisseur) dans le moule contre deux de ses parois internes opposées. On coule ensuite le mélange et on le laisse durcir comme précédemment, puis on démoule et on taille le matériau piézorésistif ainsi obtenu pour former un parallélépipède 2. Un fil de Constantan® 5, 7 est introduit à l'intérieur de chacune des tresses 11 de part et d'autre du parallélépipède 2. Une couche de colle conductrice 3, telle qu'une laque d'argent est alors déposée sur les tresses 11 et les fils de Constantan® 5, 7.

Les contacts électriques ainsi réalisés sont recouverts d'une couche protectrice isolante 9 telle qu'une résine polymérisable à température ambiante ou une résine polymérisable par un recuit thermique comme une résine élastomère silicone. Les contacts électriques élaborés de cette façon présentent une bonne résistance mécanique et une faible résistance de contact.

Un deuxième exemple de réalisation des contacts électriques sur un parallélépipède 2 constitué par un matériau piézorésistif à matrice souple, du type élastomère silicone est représenté figure 1c. Ces contacts électriques sont réalisés sur ce parallélépipède par l'intermédiaire d'une couche 13 d'un matériau piézorésistif comportant une matrice généralement du même type que celle du parallélépipède 2, mais comprenant une concentration volumique en particules de graphite (sphères ou fibres) plus élevée pour rendre cette couche très conductrice (de l'ordre de 35% pour les sphères et de quelques % pour les fibres). Cette couche 13 est déposée sur deux faces parallèles du parallélépipède. Un fil de Constantan® 5, 7 est alors collé par l'intermédiaire de la couche 13 sur chacune de ces faces, par une colle 3 telle qu'une laque d'argent. Une couche protectrice 9 en résine peut comme précédemment recouvrir l'ensemble des contacts constitués par la laque d'argent et les fils de Constantan®.

Généralement, on réalise les contacts électriques sur les deux plus grandes faces du matériau piézorésistif, comme représenté figure 1a. Cependant, si l'on veut que la résistance électrique des contacts électriques soit négligeable par rapport à celle du matériau piézorésistif, notamment dans le cas où l'on veut étudier la résistance du matériau, on pose ces contacts sur deux des faces parallèles du parallélépipède autres que ses

grandes faces (figures 1b-1c). De cette façon, la résistance électrique du matériau mesurée entre les deux contacts est plus grande. La résistance électrique des contacts électriques peut être rendue également négligeable par l'utilisation de deux contacts électriques supplémentaires tels que des fils de Constantan® disposés sur une des grandes faces du parallélépipède par exemple par une colle conductrice. De cette manière, on mesure la différence de potentiel entre les deux contacts supplémentaires lorsqu'un courant est injecté par les fils de Constantan® 5,7.

Les figures 2a, 2b et 2c représentent la variation de l'effet piézorésistif  $\Delta R/R_0$  en fonction de la pression appliquée P sur un matériau piézorésistif fibres de graphite/résine époxyde au cours de plusieurs cycles de compression et décompression réalisés successivement sur le même matériau.

L'application d'une contrainte sur un matériau piézorésistif induit une variation de la concentration volumique  $\phi$  en particules conductrices et donc une variation de la conduction électrique du matériau.

La concentration volumique  $\phi$  en particules conductrices est définie par la relation :  $\phi = V_c / (V_m + V_c)$  où  $V_c$  représente le volume occupé par les particules conductrices et  $V_m$  le volume de la matrice. L'effet piézorésistif est mesuré par le rapport :  $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ , où R représente la résistance électrique du matériau sous contrainte et  $R_0$  la résistance initiale du matériau à pression ambiante. Lorsque ce rapport est négatif, comme dans le cas de ces figures, on peut conclure que la matrice est plus compressible que les particules conductrices.

Le matériau utilisé pour ces essais est constitué de 0,35% de fibres de graphite de longueur 3 mm et d'une résine époxyde de type Araldite®.

Les courbes 21, 23, 25 représentent les trois cycles successifs de compression et décompression appliqués à ce matériau.

On constate sur ces courbes que plus la pression appliquée sur ce matériau est grande, plus l'effet piézorésistif obtenu est important jusqu'à une limite au-delà de laquelle la variation relative de résistance devient indépendante de la pression.

D'autre part, on constate sur ces courbes que le seuil de sensibilité autrement dit la sensibilité maximum du matériau piézorésistif augmente successivement au cours des premiers cycles. Il faut donc plusieurs cycles successifs de compression et décompression pour obtenir une reproductibilité du seuil de sensibilité du matériau.

De ce fait, pour ne pas avoir d'effet d'hystérésis et pour avoir une excellente reproductibilité de la sensibilité, on soumet de façon avantageuse le matériau piézorésistif de l'invention, avant son utilisation et quel que soit le type de matrice utilisé, à une pression supérieure aux pressions d'utilisation du matériau.

La figure 3 représente la variation de l'effet piézorésistif  $\Delta R/R_0$  en fonction de la pression appliquée sur un matériau piézorésistif fibres de graphite/résine époxyde du même type que celui décrit figures 2a, 2b et 2c, au cours de deux cycles (courbes 31, 33) de compression et décompression successifs, le dernier cycle (courbe 33) étant effectué après traitement thermique du matériau piézorésistif.

Ce traitement thermique consiste à soumettre le matériau piézorésistif à un recuit pendant environ 2 heures à une température comprise entre la température de fonctionnement du matériau piézorésistif et la température de dégradation de la résine, cette température étant généralement inférieure à 150°C.

On constate sur les courbes 31, 33 que ce traitement thermique a permis d'améliorer le seuil de sensibilité du matériau piézorésistif. D'autre part, ce traitement permet de stabiliser le seuil de sensibilité du matériau. En effet, lorsque l'on effectue des cycles de compression/décompression supplémentaires sur ce matériau, on retrouve la courbe 33. Par ailleurs, l'effet d'hystérésis décrit au cours du premier cycle de compression/décompression (courbe 31) a disparu au cours du deuxième cycle (courbe 33).

Ce traitement thermique peut être effectué indifféremment soit avant, soit après le traitement en pression décrit figures 2 et il est réalisé de façon avantageuse sur tous les matériaux piézorésistifs de l'invention, quelle que soit la matrice utilisée.

Les figures 4a et 4b représentent la variation de l'effet piézorésistif  $\Delta R/R_0$  en fonction de la concentration volumique en  $\phi$  fibres de graphite (courbe 41) et à titre comparatif en noir de carbone (courbe 43), dans une résine époxyde du type Araldite® une pression hydrostatique de  $10^8$  Pa. Les fibres de graphite utilisées ont une longueur de 3 mm.

On constate sur les courbes 41 et 43 qu'un matériau piézorésistif comprenant des fibres de graphite est beaucoup plus sensible qu'un matériau comprenant des noirs de carbone. En effet, pour qu'un matériau piézorésistif comprenant des noirs de carbone et un matériau piézorésistif comprenant des fibres de graphite aient la même sensibilité, il faut que la concentration volumique en noir de carbone soit très supérieure à la concentration volumique en fibres de graphite.

A titre d'exemple, pour obtenir une sensibilité  $\Delta R/R_0$  de 70% pour une pression hydrostatique de  $10^8$  Pa, il faut dans une résine époxyde une concentration volumique  $\phi$  en noir de carbone de 18% et en fibres de graphite de 0,6%.

L'utilisation de fibres de graphite dans les matériaux piézorésistifs conformes à l'invention présente donc aussi un intérêt économique.

Sur ces courbes, on peut également constater que la sensibilité des matériaux piézorésistifs augmente lorsque la concentration volumique des particules conductrices (noir de carbone, fibres de graphite) diminue jusqu'à la concentration volumique de seuil  $\phi^*$ . En-deçà de cette concentration volumique de seuil, il n'y a pas assez de particules conductrices dans le matériau piézorésistif pour assurer la continuité électrique. Pour réaliser un matériau piézorésistif, le choix de la concentration volumique en particules conductrices résulte

donc d'un compromis entre la concentration donnant la meilleure sensibilité et la concentration donnant la plus faible résistance électrique.

Par ailleurs, la sensibilité d'un matériau piézorésistif dépend également du choix de la matrice isolante polymérisable utilisée.

5 La figure 5a illustre par la courbe 51 les variations de l'effet piézorésistif d'un matériau constitué de 0,35% de fibres de graphite de longueur 3 mm et d'une résine époxyde sous pression hydrostatique. La résine époxyde utilisée est du type Araldite®.

10 Les figures 5b et 5c représentent différentes courbes 53, 55 illustrant respectivement les variations de l'effet piézorésistif d'un matériau constitué de 1,85% de fibres de graphite de longueur 1 mm et d'une résine élastomère silicone sous pression hydrostatique et d'un matériau constitué de 1,80% de fibres de graphite de longueur 1 mm et d'un élastomère silicone sous pression uniaxiale en configuration parallèle. La résine silicone utilisée est une résine commercialisée sous le nom de Rhodorsil® RTV 141.

15 La figure 5d illustre par les courbes 56 et 57 les variations de l'effet piézorésistif d'un matériau constitué de 1,3% de fibres de graphite de longueur 1 mm dans un élastomère polyuréthane sous pressions uniaxiales respectivement en configuration parallèle et en configuration perpendiculaire, et par les courbes 58 et 59 les variations de l'effet piézorésistif d'un matériau constitué de 2% de fibres de graphite de longueur 1 mm dans un élastomère polyuréthane sous pressions uniaxiales respectivement en configuration parallèle et en configuration perpendiculaire. La résine polyuréthane utilisée est un polyuréthane éther Vibrathane® B 602 produit par Uniroyal Chemical.

20 Les pressions hydrostatiques correspondent à des pressions appliquées sur l'ensemble du parallélépipède constitué par le matériau piézorésistif, par l'intermédiaire d'un fluide tel que de l'huile, tandis que les pressions uniaxiales correspondent à des pressions appliquées seulement sur une ou deux faces parallèles de ce parallélépipède, soit parallèlement, soit perpendiculairement au déplacement du courant électrique dans les fils de Constantan®.

25 Un matériau piézorésistif comportant une matrice rigide telle qu'une résine époxyde ( $E = 1500$  MPa) a le même comportement en pressions hydrostatiques qu'en pressions uniaxiales ; c'est la raison pour laquelle on n'a représenté que le comportement en pressions hydrostatiques (figure 5a) du matériau piézorésistif comportant des fibres de graphite et une résine époxyde. En revanche, un matériau piézorésistif comprenant une matrice souple telle qu'un élastomère est plus sensible aux pressions uniaxiales qu'aux pressions hydrostatiques.

30 Les variations de la concentration volumique  $\phi$  en particules conductrices dans une matrice rigide en fonction de la pression  $P$  appliquée sont régies par l'équation :

$$35 \quad \frac{1}{\phi} \left( \frac{d\phi}{dP} \right) = (1-\phi)(X_m - X_c)$$

où  $X_m$  et  $X_c$  représentent respectivement les coefficients de compressibilité de la matrice et des particules conductrices.

40 Pour un matériau piézorésistif comprenant une matrice souple telle qu'un élastomère, la variation de concentration volumique sous pression hydrostatique est régie par la même équation que ci-dessus, par contre, sous pression uniaxiale, la variation de concentration volumique dépend du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  de la matrice. (Dans le silicone  $E \approx 1,7$  MPa, et  $\nu$  de l'ordre de 0,5 et pour le polyuréthane  $E \approx 3$  MPa et  $\nu \approx 0,5$ ).

45 Les dimensions d'un matériau piézorésistif comportant une matrice souple changent sous contrainte. Aussi, suivant la direction d'application d'une contrainte  $P$  uniaxiale, c'est-à-dire perpendiculairement ou parallèlement au déplacement du courant dans les fils de Constantan®, la contribution de la déformation se déduit ou s'ajoute en valeur absolue à la variation relative de résistivité  $\rho$  du matériau piézorésistif :

$$50 \quad - \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{P}{E} \text{ en configuration perpendiculaire,}$$

$$55 \quad - \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta \rho}{\rho} - \frac{P}{E} (1+2\nu) \text{ en configuration parallèle.}$$

60

Un matériau piézorésistif à matrice souple est plus sensible à des pressions uniaxiales en configuration parallèle qu'à des pressions uniaxiales en configuration perpendiculaire. Par ailleurs, l'utilisation de sondes piézorésistives en configuration perpendiculaire se heurte à différents inconvénients tels que le décollement des contacts électriques. Aussi, quel que soit le type de matrice souple d'un matériau piézorésistif, celui-ci

n'est utilisé de façon avantageuse qu'avec des pressions uniaxiales en configuration parallèle.

Les matériaux en fibres de graphite/résine époxyde (courbe 51) et en fibres de graphite/silicone (courbes 53 et 55) présentent un rapport  $\Delta R/R_0$  négatif. Le rapport augmente en valeur absolue avec les valeurs de contrainte appliquées jusqu'à un maximum de sensibilité pour lequel quelle que soit la valeur de contrainte appliquée l'effet piézorésistif reste le même. Les courbes 51, 53 et 55, représentant  $-\Delta R/R_0$  en fonction de la pression  $P$ , atteignent respectivement leurs maximums de sensibilités à des pressions de l'ordre de  $10^8$  Pa,  $10^7$  Pa et  $10^6$  Pa.

Les matériaux en fibres de graphite/polyuréthane en pressions uniaxiales (courbes 56, 57, 58, 59) présentent un rapport  $\Delta R/R_0$  positif qui augmente très rapidement à partir d'une certaine valeur de contrainte. De ce fait pour faciliter la représentation de l'effet de piézorésistance de ces matériaux, on a représenté en ordonnées  $1 + (\Delta R/R_0)$  en coordonnées logarithmiques au lieu de  $\Delta R/R_0$  en coordonnées linéaires.

Sur les courbes 56, 57, 58 et 59 on voit donc que l'effet de piézorésistance est faible pour des valeurs de pression inférieures à un seuil de contrainte et augmente très rapidement à partir de ce seuil. Par ailleurs, on peut constater sur ces courbes que pour une concentration en fibres donnée (courbes 56 et 57 ou courbes 58 et 59) ce seuil de contrainte est plus faible pour des pressions uniaxiales en configuration parallèle que pour des pressions uniaxiales en configuration perpendiculaire.

Ainsi, les matériaux piézorésistifs comprenant une résine polyuréthane voient leur résistance électrique augmenter lorsque les pressions appliquées augmentent, contrairement aux matériaux piézorésistifs comportant une résine silicone qui voient leur résistance électrique diminuer lorsque les pressions augmentent.

Aussi, étant donné le comportement particulier des matériaux piézorésistifs comportant une résine polyuréthane, ces matériaux sont avantageusement utilisés dans des dispositifs du type "tout ou rien" tels que des interrupteurs.

Suivant la concentration volumique des fibres de graphite, le choix de la matrice utilisée (souple ou rigide), et le type de contrainte utilisé, on peut réaliser des matériaux piézorésistifs sensibles à des pressions comprises entre quelques  $10^5$  Pa et quelques  $10^8$  Pa. Les sensibilités très grandes sont obtenues avec des matériaux piézorésistifs fibres de graphite/matrice souple sous pressions uniaxiales ; à partir de tels matériaux, on peut réaliser notamment des capteurs de pressions tels que des interrupteurs ou des contacteurs sensibles à la pression d'un doigt.

Les figures 6a et 6b représentent la variation de la sensibilité de trois types de matériaux piézorésistifs en fonction de la concentration volumique en fibres de graphite contenues dans ces matériaux pour différentes valeurs de pression.

Les courbes 61, 63, 65 de la figure 6a représentent respectivement la variation de l'effet piézorésistif en  $-\Delta R/R_0$  en fonction de la concentration volumique  $\phi$  en fibres de graphite dans une résine époxyde du type Araldite® pour des pressions hydrostatiques ou uniaxiales respectivement de  $15 \cdot 10^6$  Pa,  $10^7$  Pa et  $5 \cdot 10^6$  Pa. Les fibres de graphite utilisées ont des longueurs de 3 mm.

Les courbes 67, 69 de la figure 6a représentent respectivement la variation de l'effet piézorésistif en  $-\Delta R/R_0$  en fonction de la concentration volumique  $\phi$  en fibres de graphite dans un élastomère silicone commercialisé sous le nom Rhodorsil® RTV 141 pour des pressions uniaxiales en configuration parallèle de  $10^6$  Pa et  $5 \cdot 10^5$  Pa. Les fibres de graphite utilisées ont des longueurs de 1 mm.

Les courbes 66 et 68 des figures 6b et 6c représentent respectivement la variation de l'effet piézorésistif en  $1 + (\Delta R/R_0)$  en fonction de la concentration volumique  $\phi$  en fibres de graphite dans un élastomère polyuréthane éther commercialisé sous le nom de Vibrathane® B 602 pour des pressions uniaxiales en configuration parallèle de  $1,5 \cdot 10^5$  Pa et  $3 \cdot 10^5$  Pa. Les fibres de graphite utilisées ont des longueurs de 1 mm.

Sur l'ensemble de ces courbes, on constate la variation de sensibilité des matériaux piézorésistifs en fonction de la pression appliquée. Plus les pressions appliquées sont faibles plus la sensibilité de ces matériaux est faible. Par ailleurs, comme décrit précédemment, on constate que les matériaux fibres/matrice souple (élastomère) ont une sensibilité supérieure aux matériaux fibres/matrice rigide (résine époxyde). En outre, on voit sur ces courbes l'augmentation rapide de l'effet piézorésistif lorsque la concentration volumique en fibres tend vers la concentration volumique de seuil  $\phi^*$ .

La concentration volumique de seuil  $\phi^*$  en fibres de graphite dans les différentes matrices utilisées : résines époxyde, silicone et polyuréthane, est égale respectivement à environ 0,24%, 1,2% et 1%.

Les figures 7a et 7b représentent la variation de la conduction électrique  $\sigma$  en fonction de la concentration volumique  $\phi$  en fibres de graphite d'un matériau piézorésistif, à pression atmosphérique, pour différentes longueurs de fibres de graphite utilisées. Les courbes 71, 73, 75 et 77 de la figure 7a représentent respectivement les variations de conductivité électrique pour des longueurs de fibres de 2,85 mm, 2,30 mm, 1,46 mm et 1,15 mm d'un matériau piézorésistif comprenant une matrice époxyde du type Araldite®, et la courbe 79 de la figure 7b représente la variation de conductivité électrique d'un matériau piézorésistif comprenant une matrice polyuréthane du type Vibrathane® B 602 et des fibres de graphite de longueur 1 mm.

On constate sur ces courbes, que plus les fibres sont longues, plus la concentration volumique en fibres nécessaire pour obtenir une conductivité électrique donnée est faible. La conductivité électrique exprimée en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  varie en sens inverse de l'effet de piézorésistance en valeur absolue. Par ailleurs, on voit sur ces courbes que la concentration volumique de seuil  $\phi^*$  dépend également de la longueur des fibres utilisées.

La description précédente est donnée à titre d'exemple pour des matériaux piézorésistifs comprenant des fibres de graphite, étant bien entendu que ces fibres peuvent être en d'autres matériaux conducteurs tels que

des matériaux métalliques.

En outre, les exemples de réalisation des matériaux piézorésistifs décrits précédemment ne sont pas limitatifs. En effet, ces matériaux piézorésistifs se prêtent à de nombreuses techniques de moulage, par exemple moulage sous pression, moulage de contact, injection à chaud ou injection à froid. D'autre part, il existe de nombreuses méthodes permettant la réalisation de contacts électriques sur un matériau piézorésistif.

Comme on l'a vu précédemment, en ajustant la concentration volumique en particules conductrices, en choisissant une matrice adaptée, on peut donc réaliser des matériaux piézorésistifs présentant une sensibilité souhaitée dans une gamme de contraintes désirée comprise entre quelques  $10^5$  Pa et quelques  $10^8$  Pa.

## Revendications

1. Matériau piézorésistif (1, 2) utilisable pour la réalisation de sondes piézorésistives (4, 6, 8), constitué de particules conductrices noyées dans une matrice isolante en résine polymérisée, caractérisé en ce que les particules conductrices sont des fibres orientées de façon aléatoires.
2. Matériau piézorésistif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine polymérisée comprend une résine époxyde.
3. Matériau piézorésistif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine polymérisée comprend un élastomère.
4. Matériau piézorésistif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'élastomère est une résine polyuréthane.
5. Matériau piézorésistif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'élastomère est une résine silicone.
6. Matériau piézorésistif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les fibres sont des fibres de graphite.
7. Matériau piézorésistif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les fibres ont des longueurs allant de 1 à 3 mm.
8. Sonde piézorésistive (4, 6, 8) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau piézorésistif (1,2) constitué de fibres noyées dans une matrice isolante en résine polymérisée.
9. Sonde piézorésistive (4, 6, 8) selon la revendication 8, caractérisée en ce que la résine polymérisée comprenant principalement un élastomère, ladite sonde est sensible à des pressions inférieures à  $5 \cdot 10^7$  Pa.
10. Procédé de fabrication du matériau piézorésistif (1, 2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :
  - a) - préparation d'un mélange homogène de fibres et de la résine polymérisable,
  - b) - durcissement du mélange.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on soumet à une pression le matériau piézorésistif obtenu (1, 2) avant son utilisation, ladite pression étant supérieure aux pressions d'utilisation du matériau.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que l'on effectue un recuit thermique du matériau piézorésistif obtenu (1, 2), avant son utilisation, à une température comprise entre la température d'utilisation du matériau et la température de dégradation de la matrice isolante.



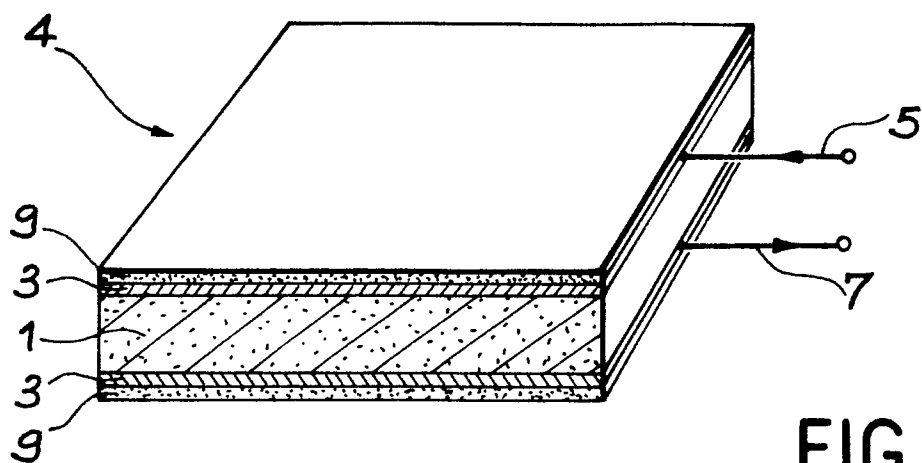


FIG. 1a

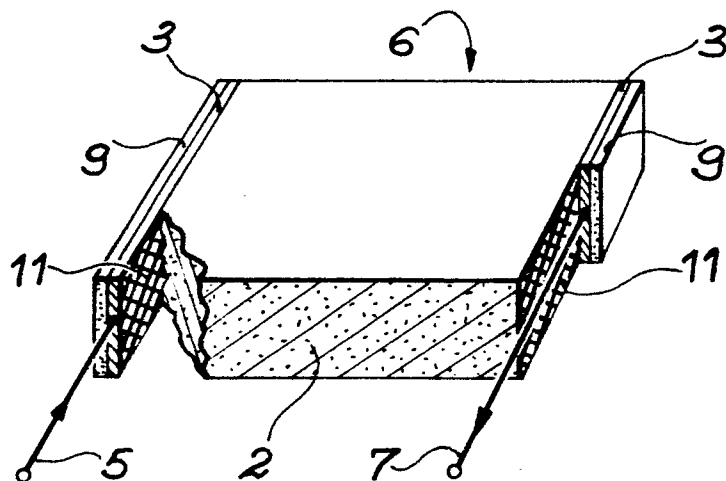


FIG. 1b

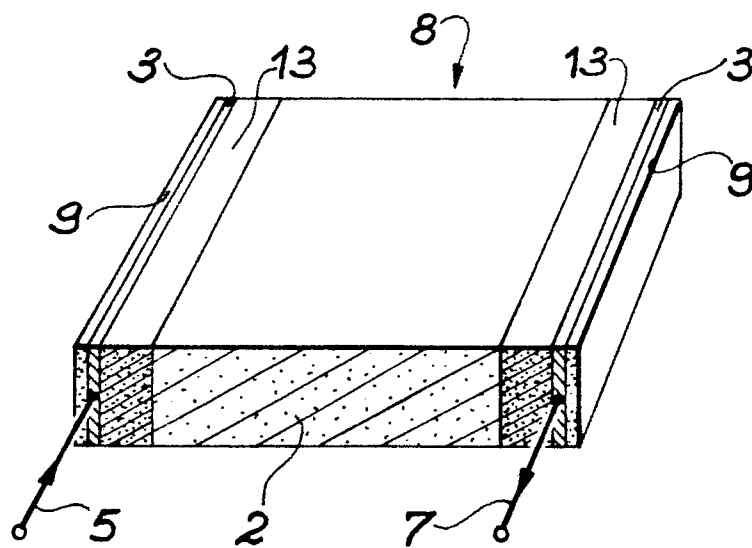
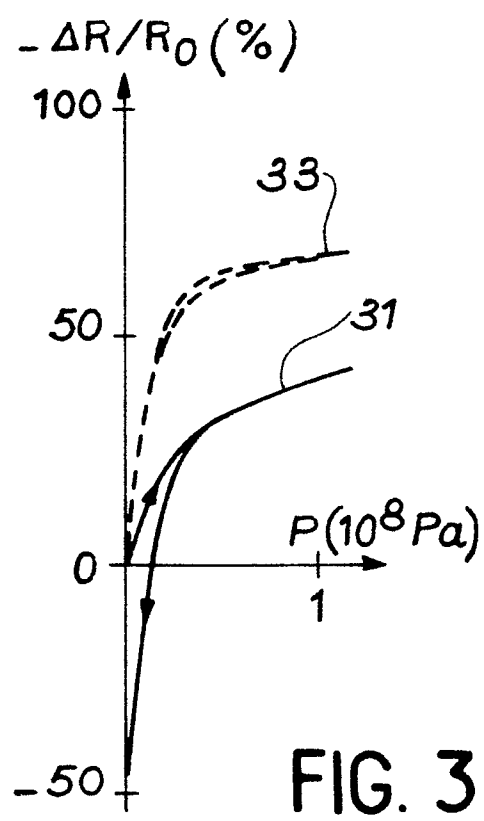
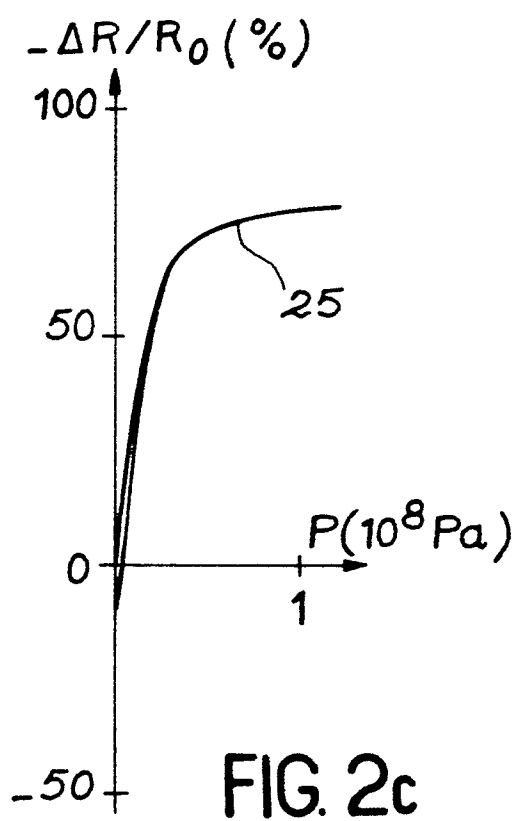
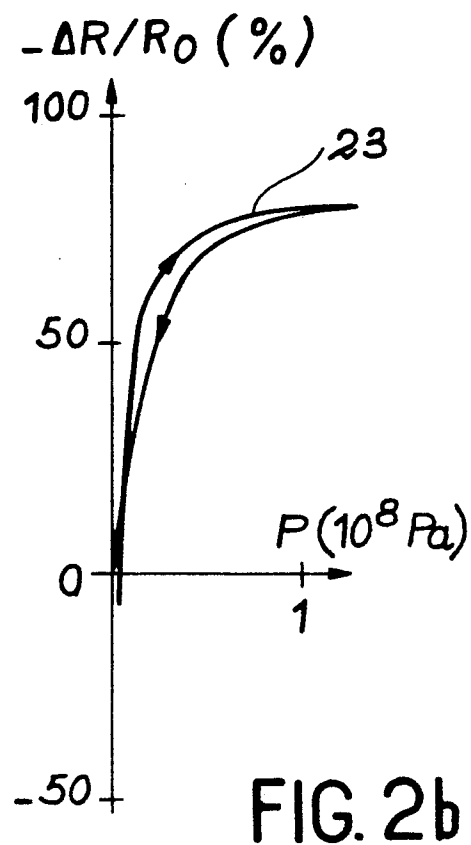
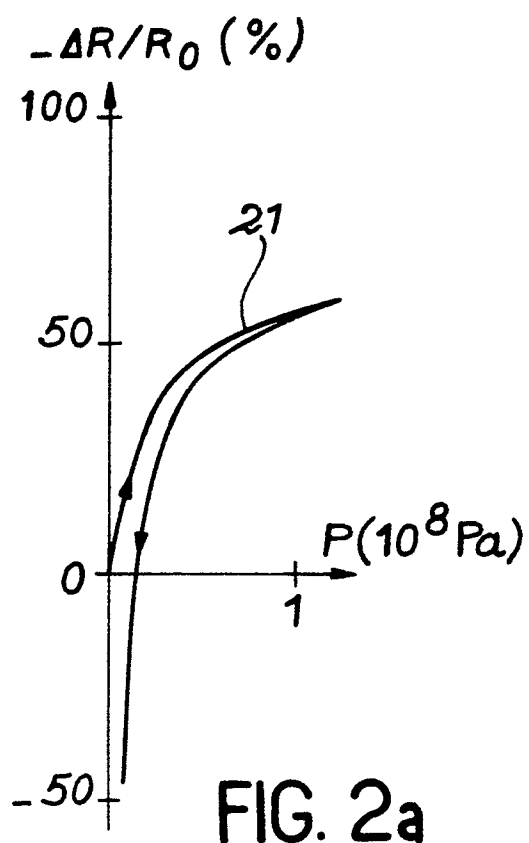
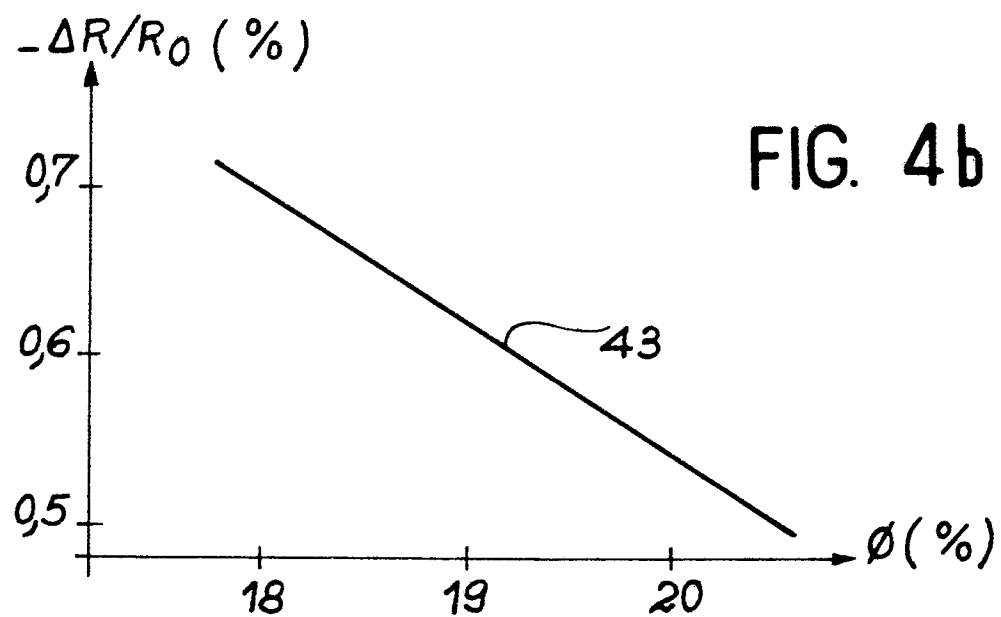
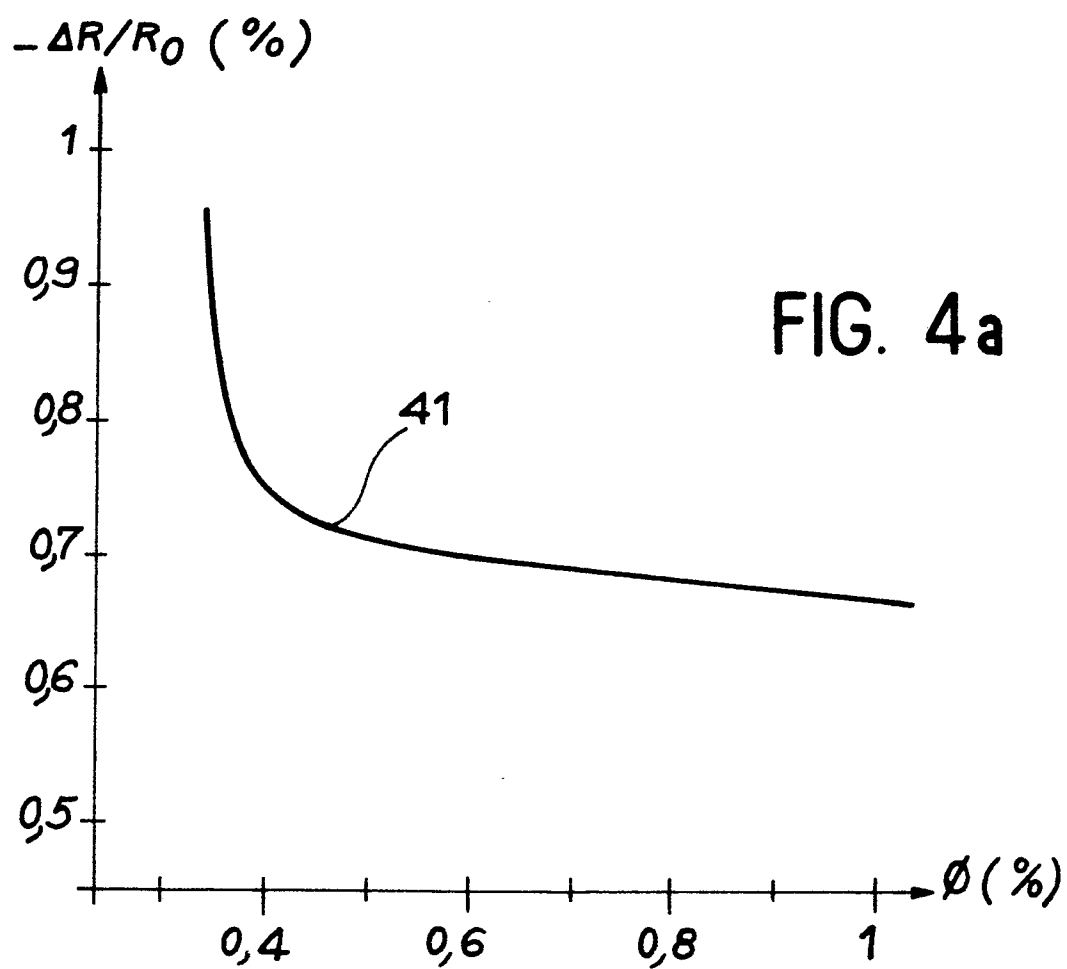


FIG. 1c





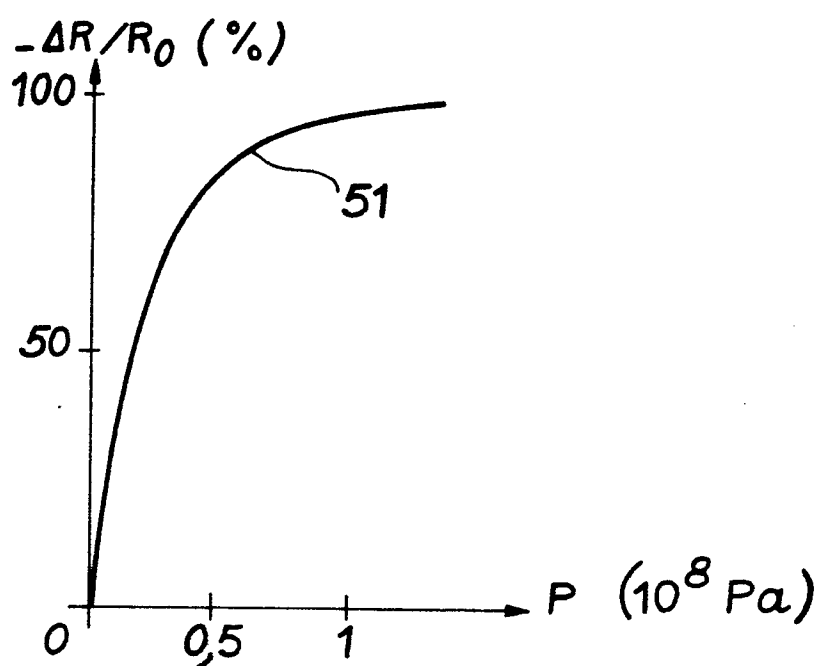


FIG. 5a

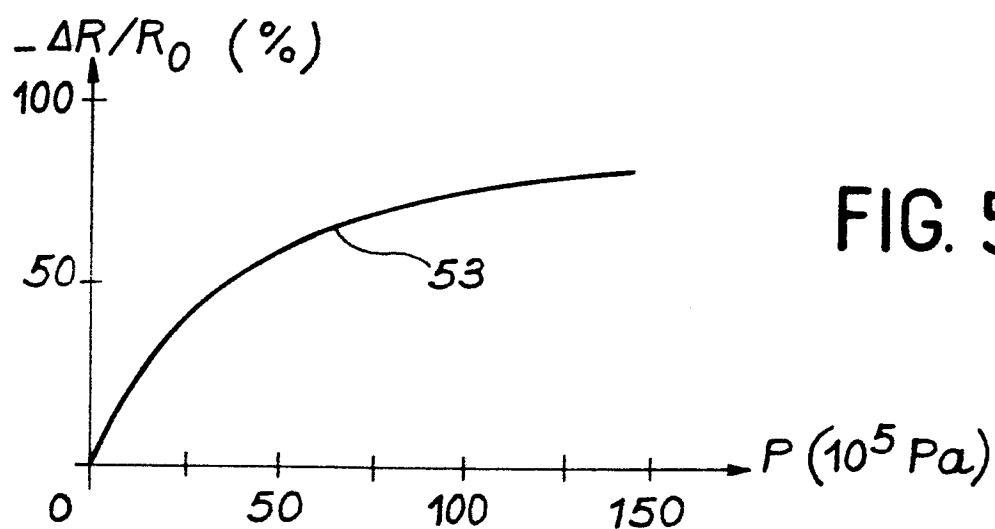


FIG. 5b

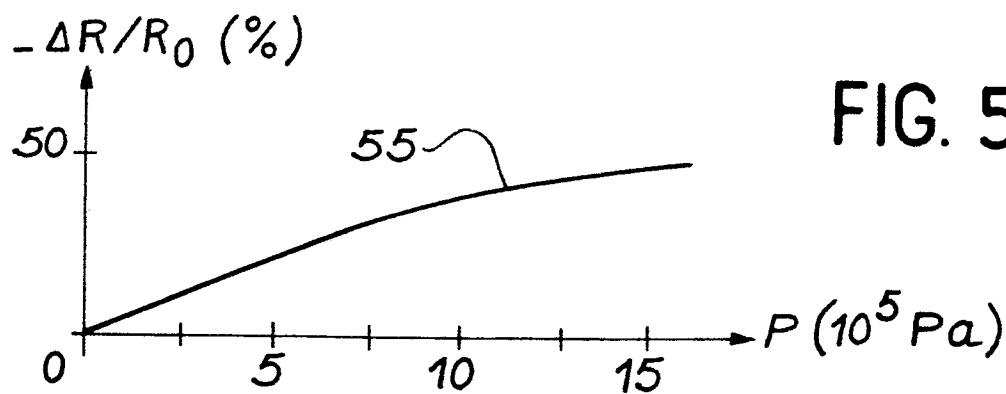
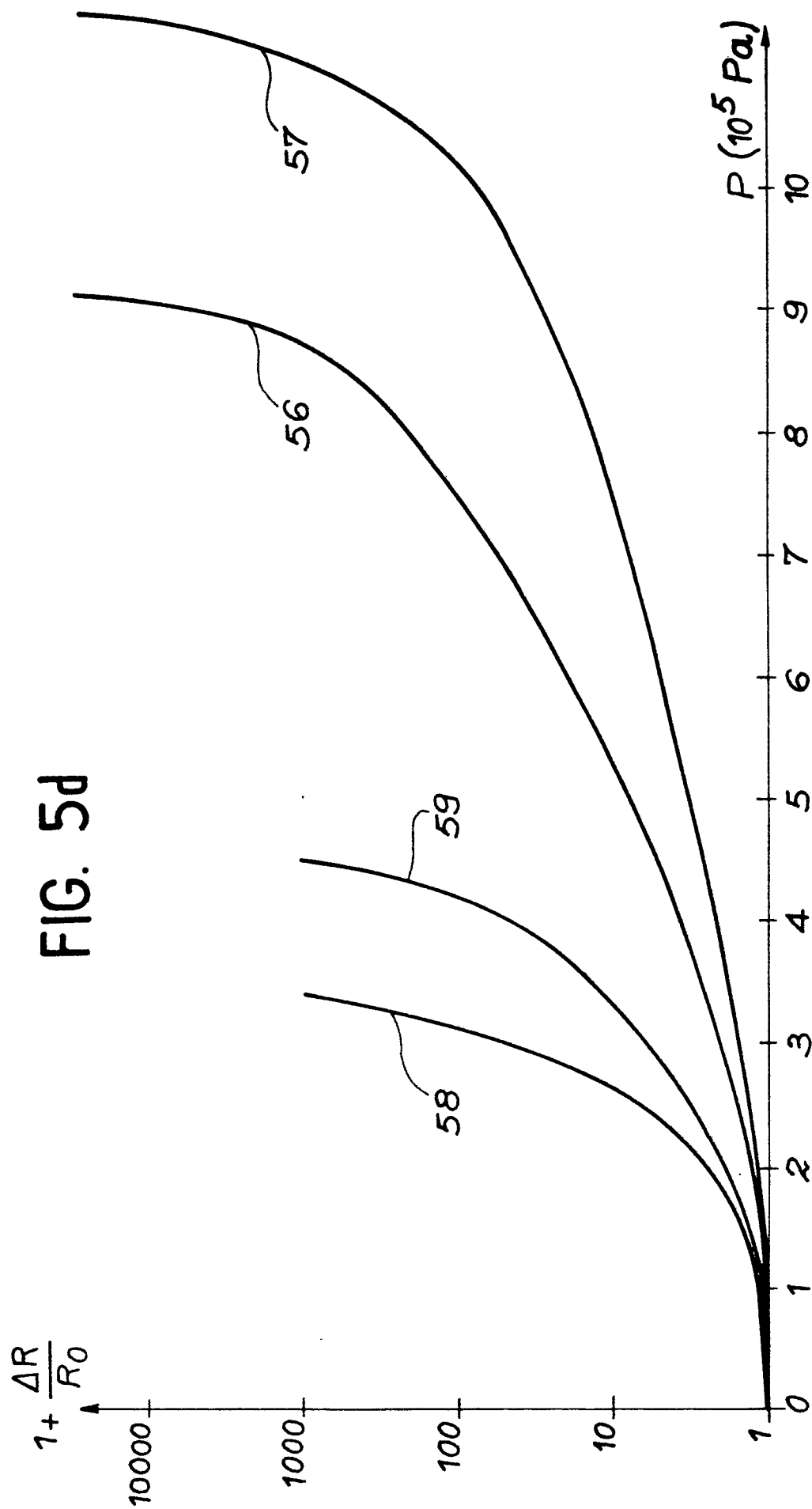


FIG. 5c



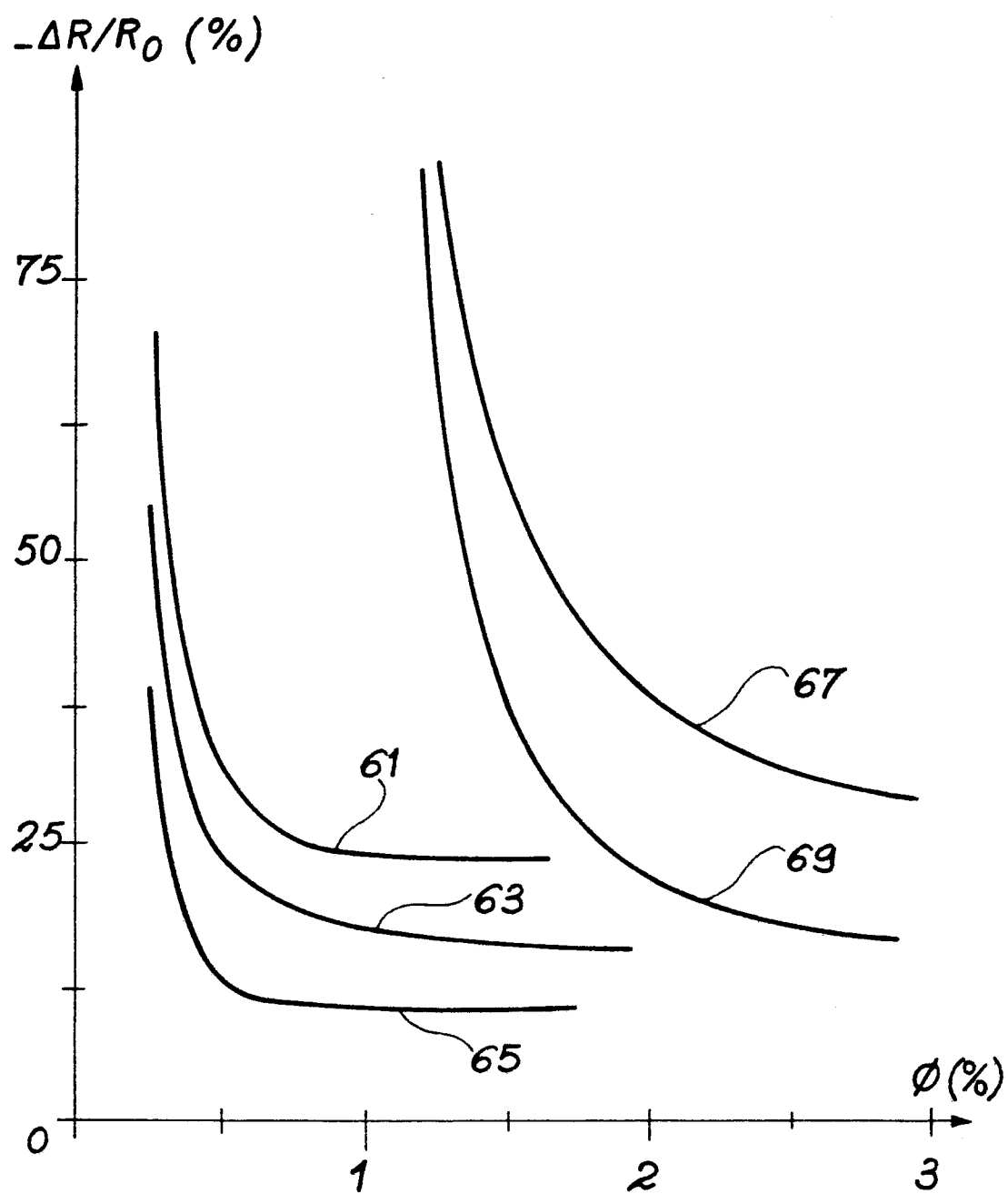


FIG. 6a

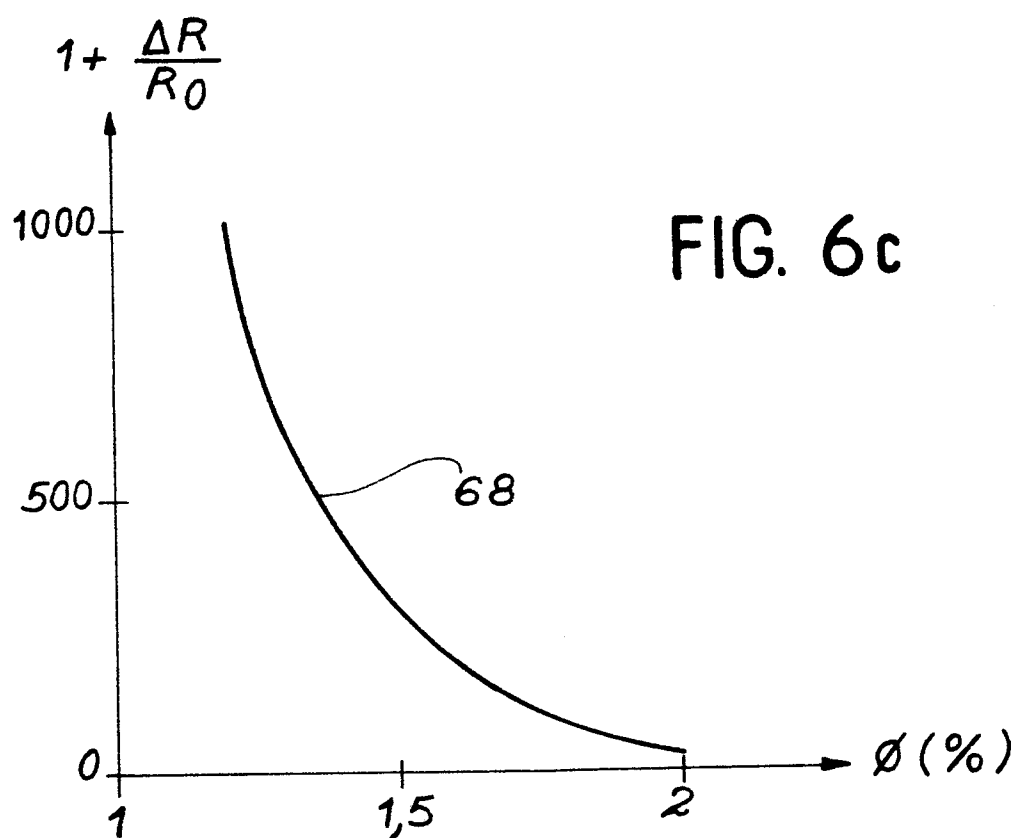
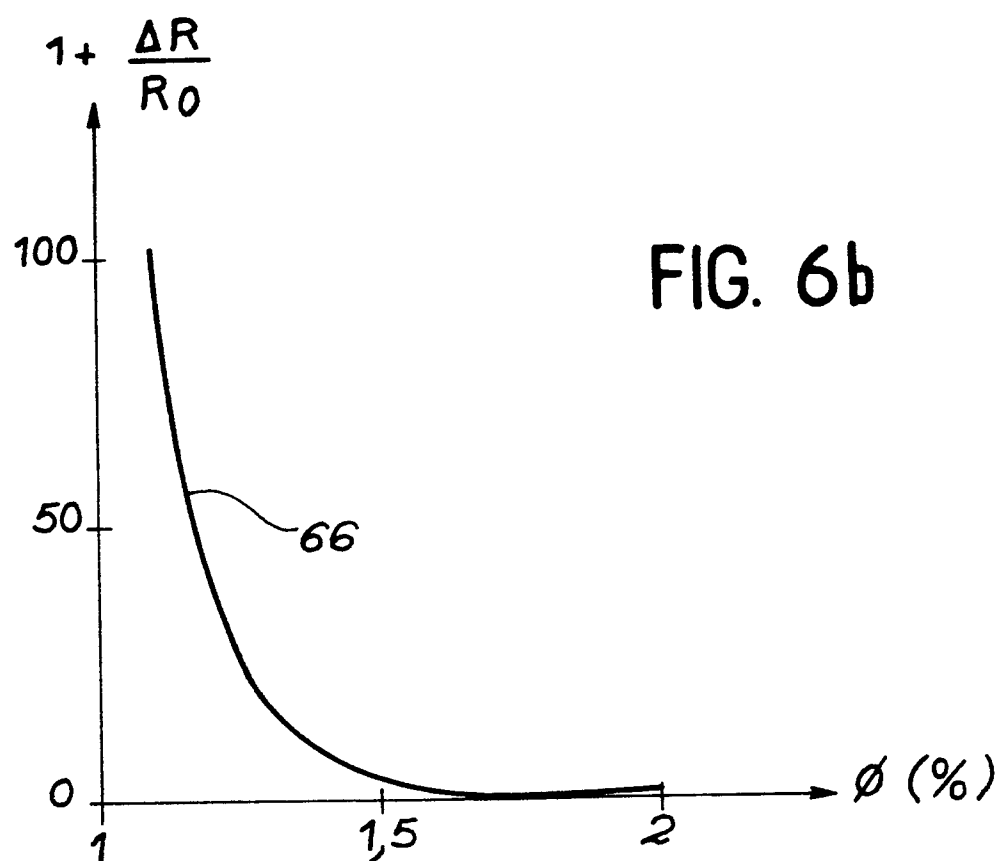


FIG. 7a

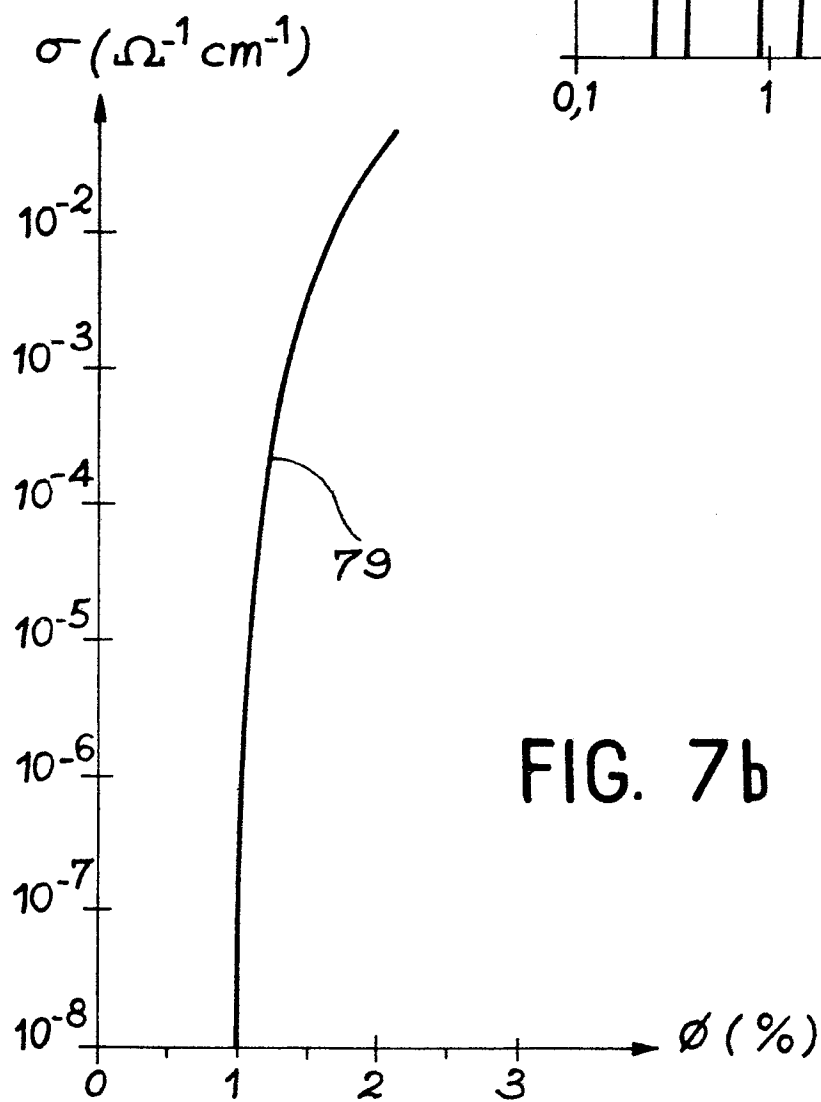
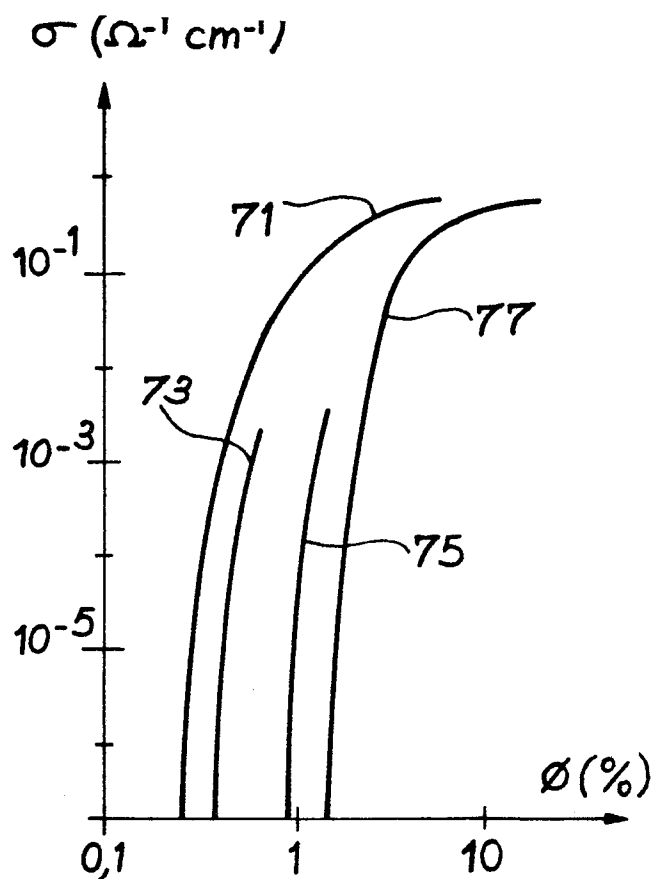


FIG. 7b





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	US-A-3 629 774 (SCIENTIFIC ADVANCES INC.) * Revendications 14,15; colonne 1, lignes 10-18; colonne 5, lignes 35-45; figure 5 *	1,3,5, 8,9	H 01 C 10/10
A	FR-A-1 146 404 (I. PEYCHES) * Résumé point 1; page 1, colonne de droite, avant-dernier alinéa *	1,4	
D,A	US-A-4 210 895 (R. SADO et al.)		
A	WO-A-8 402 611 (EDHOLM & STENBERG)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			H 01 C H 01 H
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-05-1987	Examineur DECANNIERE L. J.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			